



Diphosphines à phosphore asymétrique : Synthèse et évaluation en catalyse énantiosélective.

Magali Siutkowski

► To cite this version:

Magali Siutkowski. Diphosphines à phosphore asymétrique : Synthèse et évaluation en catalyse énantiosélective.. Catalyse. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT : . pastel-00001441

HAL Id: pastel-00001441

<https://pastel.hal.science/pastel-00001441>

Submitted on 27 Jul 2010

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.



Palaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Magali Siutkowski

« Diphosphines à phosphore asymétrique :
Synthèse et évaluation en catalyse
énantiosélective »

Jury

J.-M. Paris	Ingénieur de Recherche, RHODIA (CR-Lyon)	Président
A. Marinetti	Directeur de Recherche au CNRS (ICSN, Gif-sur-Yvette)	Rapporteur
O. Riant	Professeur à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique)	Rapporteur
F. Mercier	Directeur de Recherche au CNRS (Ecole Polytechnique)	

Soutenue le 30 septembre 2005, à l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, France

Ce manuscrit rassemble les résultats obtenus lors de la thèse que j'ai effectuée au laboratoire DCPH entre octobre 2002 et septembre 2005. Il est le fruit d'un travail rendu possible grâce à l'aide de nombreuses personnes, auxquelles je souhaite rendre hommage par ces quelques lignes.

*Pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire lors de mon arrivée, je remercie vivement **François Mathey**.*

*A **Pascal Le Floch**, j'exprime ma reconnaissance pour toutes les nombreuses et fructueuses discussions, ainsi que pour son aide précieuse sur les questions théoriques.*

*A **M. Jean-Marc Paris**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse, à **Mme Angela Marinetti** et à **M. Olivier Riant**, qui ont accepté d'examiner ce travail, j'adresse mes plus chaleureux remerciements.*

*Pour la direction du travail de thèse et la relecture attentive de ce manuscrit, je remercie **François Mercier**.*

*Je dois une fière chandelle à **Louis Ricard**, qui est venu à bout des cristaux les plus coriaces !*

*Que ne soient pas oubliés **Clément Sanchez et Frédéric Goettmann** (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée), ainsi que **Fabienne Warmont** (Service de Microscopie Electronique) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) qui m'ont accompagnée sur le chemin des nanoparticules...*

*Ce travail n'aurait pas été possible sans le support financier du **CNRS**, de l'**Ecole Polytechnique** et de la société **Rhodia**.*

*Bien sûr, je ne saurais finir sans évoquer les **membres du laboratoire DCPH**, à la fois pour leurs précieux conseils scientifiques, leur bonne humeur et leur assiduité sportive...*

*J'ai pris un réel plaisir à travailler (et à courir après les perdrix sur le plateau) à vos côtés. Un petit clin d'oeil amical, un peu particulier, à **Eliane** et **Bernard Deschamps** pour l'accompagnement musical de cette thèse ! Merci à tous pour ces trois ans !*

Enfin, je souhaite remercier du plus profond de mon coeur ma famille et mes amis, qui m'ont fait l'immense bonheur me soutenir jusqu'au bout... Je voudrais ici pouvoir leur dire à quel point je fus émue de leur présence à mes côtés...

*Un grand merci à mes compagnons de DEA, à mes chers TS2 et aux zouaves choletais, ainsi qu'à la petite bande de Chimie Paris. Merci également à **Bernard Monot**, véritable boute-en-train d'avant soutenance. Je n'oublie pas mes « seniors » préférés : **Jacques Machefer** et **Serge Lecolier**.*

*Pour **Fabien, Maman, Papa et Thomas, Flora, Colette et Yves-Marie, Jean-Christophe, Maryse et Patrick, Jean-Jacques, Mémé Monique, Ginou, Laï et Justin, Nelly, Fred et Quentin, Chantal, Jacques, Alexis et Jan, Mémé Zina**...*

Pour mes grands-pères.

Liste des abréviations

Ac : acétyle
acac : acétylacétonate
***o*-An** : *ortho*-Anisyle
APTS : acide *para*-toluènesulfonique
Ar : aryle
ATG : analyse thermogravimétrique
BArF : tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate
Bn : benzyle
BSA : N,O-bis-(triméthylsilyl)acétamide
COD : cycloocta-1,5-diène
CPG : chromatographie en phase gazeuse
dba : dibenzylidèneacétone
DBTA : acide dibenzoyltartrique
DME : diméthoxyéthane
DMPP : 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole
DPEN : diphényléthylènediamine
EI : impact électronique
e.e. : excès énantiomérique
HOMO : plus haute orbitale occupée
HPLC : chromatographie liquide haute pression
LDA : Diisopropylamidure de lithium
LUMO : plus basse orbitale vacante
Mes : mésyle (méthanesulfonyle)
NBO : Natural Bond Orbital
Nu : nucléophile
OM : orbitale moléculaire
P : pression
Ph : phényle
Piv : pivalate
PNBD : phosphanorbornadiène
T : température
TEM : microscopie électronique à transmission
Tf : triflyle (trifluorométhanesulfonyle)
THF : tétrahydrofurane
TPP : 1,2,5-triphénylphosphole
t_R : temps de réaction
Ts : tosyle (*para*-toluènesulfonyle)
tof : turn-over frequency

Sommaire

Sommaire	1
Introduction	5
Etude bibliographique : Diphosphines Chirales à Phosphore asymétrique	9
P.1 : Pourquoi avoir des structures P-stéréogéniques ?	12
P.2 : Obtention d'un phosphore stéréogène énantio pur : quelles stratégies ?	12
P.3 : Obtention de mono-phosphines énantio pures	13
P.4 : Méthodes basées sur le dédoublement de la diphosphine	15
P.4.1 : Dédoublement par un complexe de palladium chiral	16
P.4.2 : Dédoublement par formation de sels d'acide tartrique chiraux	17
P.4.3 : Dédoublement par HPLC chirale semi-préparative	18
P.5 : Méthode de Jugé : les oxazaphospholidines boranes	19
P.6 : Déprotonation énantiosélective de phosphines boranes	21
P.7 : Méthodes diverses	25
P.8 : Un phosphore non racémisable : la structure 1-PNBD	25
P.9 : Utilisation en catalyse asymétrique des diphosphines P-chirales	29
P.9.1 : Hydrogénation asymétrique des oléfines fonctionnelles	29
P.9.1.1 : <i>Déhydroaminoacides et dérivés</i>	29
P.9.1.2 : <i>Acide itaconique et dérivés</i>	31
P.9.1.3 : <i>Enamides</i>	31
P.9.2 : Hydrogénation asymétrique des cétones par des complexes de ruthénium	31
P.9.3 : Alkylation allylique asymétrique	32
P.9.4 : Hydrosilylation	33
P.10 : Conclusion	34
Bibliographie	35
 1^{ère} Partie : Synthèse de diphosphines mixtes 1-phosphanorbornadiène/phosphine et évaluation en catalyse asymétrique	 39
I.1 : Rappel sur la synthèse des 1-phosphanorbornadiènes énantio purs	41
I.2 : Stratégies de synthèse des nouveaux ligands bidentes PNBD-phosphine	42
I.2.1 : Stratégies de synthèse	43
I.2.2 : Travail préliminaire de synthèse	44
I.2.2.1 : <i>Exploration de la voie « nucléophile »</i>	44
I.2.2.2 : <i>Exploration de la voie « électrophile »</i>	45
I.2.3 : Autre voie de synthèse	47
I.3 : Validation de la méthode : synthèse de la diphosphine I.7	48
I.3.1 : Synthèse de la tert-butylphénylphosphine	48
I.3.2 : Synthèse de la diphosphine I.6	49
I.3.3 : Synthèse de la diphosphine I.7 en version énantio pure	49
I.4 : Evaluation catalytique de la diphosphine I.7	51
I.5 : Conclusion	52
Bibliographie de la 1 ^{ère} Partie	53

2^{ème} Partie : Synthèse de ligands bis-1-phosphanorbornadiènes par couplage de MacMurry et évaluation en catalyse énantiosélective 55

II.1 : Le couplage de McMurry	55
II.2 : Mise en oeuvre du couplage de McMurry sur les unités 1-PNBD-2-carboxaldéhydes	57
II.2.1 : A partir de la brique I.A (issue du DMPP)	58
II.2.1.1 : Couplage à basse température	58
II.2.1.2 : Couplage au reflux	61
II.2.2 : A partir de la brique I.A' (issue du TPP)	62
II.3 : Utilisation en catalyse énantiosélective du ligand bis-diol, II.1	63
II.3.1 : Réactions d'hydrogénation	63
II.3.1.1 : Oléfines fonctionnelles	63
II.3.1.2 : Oléfines non fonctionnelles	64
II.3.1.3 : Carbonyles	66
II.3.1.4 : Hydrogénation d'imines	70
II.3.2 : Réactions de couplage	72
II.3.2.1 : Couplage de Tsuji-Trost	72
II.3.2.2 : Couplage de Heck asymétrique	73
II.3.3 : Conclusion	75
II.4 : Les dérivés dioxolannes issus du ligand bis-diol, II.1	75
II.4.1 : Synthèse des ligands dioxolannes	76
II.4.1.1 : Synthèse en version « symétrique »	76
II.4.1.2 : Synthèse en version « dissymétrique »	76
II.4.2 : Evaluation catalytique et influence des groupements fonctionnels	77
II.4.2.1 : Hydrogénation de carbonyles	77
II.4.2.2 : Hydrogénation des oléfines fonctionnelles	78
II.4.2.3 : Couplage de Heck asymétrique	79
II.5 : Utilisation en catalyse énantiosélective de l'oléfine cis issue du DMPP, II.6	80
II.5.1 : Hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamidocinnamique	80
II.5.2 : Irradiation UV	80
II.6 : Valorisation des oléfines <i>trans</i> par réduction de la double liaison centrale	81
II.6.1 : Systèmes à base de métaux de transition	82
II.6.2 : Réduction par le diimide	83
II.6.3 : Réduction par les hydrures	83
II.6.4 : Conclusion	85
II.7 : Conclusion	86
Bibliographie de la 2 ^{ème} Partie	87

3^{ème} Partie : Nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand bis-diol II.1 et utilisation en couplage de Tsuji-Trost 91

III.1 : Des nanoparticules : comment et pourquoi faire ?	92
III.1.1 : Les différents modes de synthèse des nanoparticules	92
III.1.2 : Utilisation de nanoparticules métalliques en catalyse homogène	93
III.2 : Préparation des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand optiquement pur, bis-Diol II.1	94
III.2.1 : Synthèse	94
III.2.2 : Caractérisation des nanoparticules de palladium formées	95
III.2.3 : Récapitulation	98
III.3 : Evaluation catalytique en substitution allylique des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand bis-Diol II.1	98
III.3.1 : Résultats catalytiques	98
III.3.2 : Recyclage des nanoparticules	101
III.4 : Conclusion	103

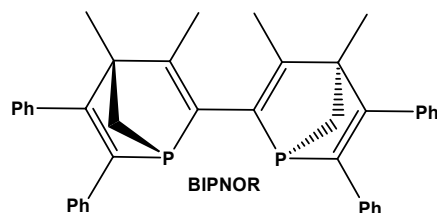
Bibliographie de la 3 ^{ème} Partie	104
4^{ème} Partie : Vers la structure 1-phosphanorbornane	107
IV.1 : Rappel bibliographique	107
IV.2 : Travaux préliminaires sur des systèmes modèles	108
IV.2.1 : Travail préliminaire sur IV.A	108
IV.2.2 : Travail préliminaire sur IV.B	113
IV.2.3 : Réduction de la <i>méso</i> -BIPNOR-oxyde	115
IV.2.4 : Conclusion	116
IV.3 : Synthèse de nouveaux dérivés 1-phosphanorbornènes et -norbornanes	116
IV.4 : Etude de la basicité	119
IV.4.1 : Pourquoi et comment étudier les propriétés stéréoelectroniques ?	119
IV.4.2 : Etude expérimentale	121
IV.4.2.1 : <i>Etudes des paramètres cristallographiques</i>	123
IV.4.2.2 : <i>Etude de la coordination</i>	124
IV.4.3 : Etude théorique	127
IV.5 : Conclusion	128
Bibliographie de la 4 ^{ème} Partie	130
Conclusions et Perspectives	133
Partie expérimentale	135
Synthèse et Caractérisation des composés décrits dans la 1 ^{ère} Partie	136
Synthèse et Caractérisation des composés décrits dans la 2 ^{ème} Partie	139
Synthèse et Caractérisation des composés décrits dans la 3 ^{ème} Partie	145
Synthèse et Caractérisation des composés décrits dans la 4 ^{ème} Partie	147
Annexe 1 : Modes opératoires catalyse homogène	156
Annexe 2 : Procédure générale de déprotection des phosphines oxydes	160
Annexe 3 : Synthèse des complexes	160
Annexe 4 : Calculs théoriques relatifs aux parties 2 et 4	161
Annexe 5 : Données RX	173
Annexe 6 : Récapitulatif des composés synthétisés	202

Introduction

La synthèse de ligands phosphorés et leurs applications en catalyse se sont considérablement développées depuis les travaux de Wilkinson en 1965.^[1] Les grands progrès incluent l'utilisation de ligands optiquement actifs pour la préparation de molécules chirales de façon énantiosélective, via la catalyse homogène asymétrique, qui s'est imposée comme une méthode incontournable. Cette dernière a pris son essor avec les travaux de Kagan, qui a développé le ligand **DIOP**.^[2] Depuis, un très grand nombre de ligands phosphorés optiquement actifs ont été développés et utilisés en milieu industriel (**BINAP**, **Dipamp**, **DuPhos**...). Parmi ceux-ci, la **Dipamp** tient une place particulière : il s'agit du premier ligand utilisé industriellement dont la chiralité est portée par les atomes de phosphore.

La famille des **1-phosphanorbornadiènes**, découverte et étudiée au laboratoire, possède cette même propriété : la chiralité est portée par l'atome de phosphore. Cette famille est caractérisée par sa géométrie particulière : un phosphore non inversible en tête de pont d'une structure bicyclique contrainte, assurant ainsi la rigidité du squelette et une certaine résistance à l'oxydation.^[3]

La **BIPNOR**, développée en partenariat avec la société **RHODIA**, en est un des meilleurs représentants. Cette structure, facile d'accès, produite à l'échelle de la centaine de grammes en pilote, a démontré son efficacité dans une large gamme de réactions de catalyse asymétrique : hydrogénation d'oléfines, de cétones, carbonylation, alkylation allylique, isomérisation de double liaison...^[4-7]



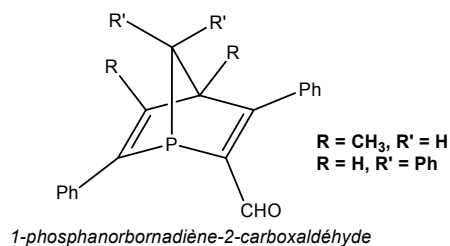
Mais son coût de production est un obstacle à son utilisation industrielle. Celui-ci résulte :

- de l'emploi du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène dans la synthèse du phosphole.
- de la formation majoritaire du composé méso (70%).
- du rendement global de 5% pour chacun des énantiomères.

Pour remédier à ces inconvénients, des solutions ont déjà été envisagées au laboratoire :

- **utiliser l'isoprène en remplacement du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène**, mais la dissymétrie engendrée conduit globalement à des résultats peu satisfaisants.
- proposer une stratégie de synthèse qui **ne produit pas de composé méso**.

C'est dans cet objectif qu'a été mise au point au laboratoire la synthèse d'une unité 1-phosphanorbornadiène optiquement pure porteuse d'une fonction aldéhyde en α .^[8, 9]



La fonctionnalisation de l'aldéhyde a permis de créer des ligands bidentes mixtes **P,N** et **P,O** dont les résultats en catalyse de C- et N-alkylation allylique énantiosélective rivalisent en terme d'activité et d'énantiosélectivité avec ceux de la littérature.^[10]

L'objet du présent travail a été d'élargir cette famille aux composés bidentes **P,P** dans lesquels les deux atomes de phosphore sont porteurs d'un centre de chiralité et de tester ces nouveaux ligands en catalyse asymétrique.

Un **préambule bibliographique** présentera les différentes structures de *diphosphines P-chirales* existantes ainsi que leurs performances catalytiques.

La **1^{ère} partie** du manuscrit est consacrée à la synthèse de composés mixtes *l-phosphanorbornadiène-phosphine*.

La **2^{ème} partie** expose les résultats obtenus avec de nouvelles structures *bis-l-phosphanorbornadiène* à symétrie C_2 .

La **3^{ème} partie** du manuscrit présente l'étude réalisée autour d'une suspension de *nanoparticules de palladium* stabilisées par un ligand bis-1-phosphanorbornadiène (décrit dans la 2^{ème} partie) avec comme objectif le recyclage du catalyseur.

Enfin, la **4^{ème} partie** propose une nouvelle voie d'accès aux ligands *l-phosphanorbornanes*, ainsi que l'étude de leur basicité comparée.

Bibliographie de l'introduction

- [1] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [2] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [3] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595.
- [4] F. Mathey, F. Mercier, F. Robin, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 117.
- [5] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem.-Eur. J.* **1997**, *3*, 1365.
- [6] T. Faitg, J. Soulie, J. Y. Lallemand, F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 101.
- [7] V. Mouries, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C* **1998**, *1*, 791.
- [8] S. Lelievre, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2001**.
- [9] S. Lelievre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **2000**, *11*, 4601.
- [10] F. Mercier, F. Brebion, R. Dupont, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **2003**, *14*, 3137.

Etude bibliographique : Diphosphines chirales à phosphore asymétrique

La catalyse en phase homogène, en laboratoire ou en milieu industriel, fait appel aux ligands phosphorés depuis plus de quarante ans. Depuis les travaux pionniers de Kagan sur l'hydrogénation asymétrique des énamides prochiraux par un complexe de Rh(I)-DIOP,^[1, 2] les phosphines bidentes, optiquement actives, ont joué un rôle prédominant dans nombre de transformations catalytiques énantiosélectives.

Le succès de la catalyse asymétrique a contribué au développement de nouveaux ligands chiraux pour la principale raison que le ligand universel n'existe pas, même si les ligands développés ces dernières décennies ont un spectre d'utilisation relativement large (substrats ou réactions). Le développement de nouvelles phosphines chirales (monodentes ou non), ainsi que l'étude de leurs applications en catalyse homogène énantiosélective restent donc très étudiés.^[3, 4]

Parmi ces ligands, les **diphosphines chirales** jouent un rôle prédominant. Ceci peut s'expliquer comme l'a démontré Kagan^[5] par le fait qu'un ligand **chélatant**, dans la sphère de coordination du métal, permet de rigidifier la structure de l'état de transition de l'étape stéréodéterminante. La règle des quadrants énoncée par Knowles,^[6] et reformulée par Imamoto^[7, 8] permet alors d'expliquer en faisant intervenir les **contraintes stéréoélectroniques** de la diphosphine la formation prédominante d'un énantiomère.

Les diphosphines optiquement actives peuvent être classées en trois familles selon la façon dont l'environnement chiral autour du centre métallique est créé.^[9-11] On distingue ainsi :

- Les diphosphines dont la chiralité est portée par le **squelette carboné** (*classe 1*)
- Les diphosphines à **chiralité plane** ou **axiale** (*classe 2*)
- Les diphosphines dont la chiralité est portée par l'atome de phosphore : ce sont les diphosphines à **phosphore asymétrique** (*classe 3*).

Il existe de nombreux exemples de ligands dans les deux premières classes ; les plus célèbres représentants sont rassemblés dans les **Figure P-1** (*classe 1*) et **Figure P-2** (*classe 2*).

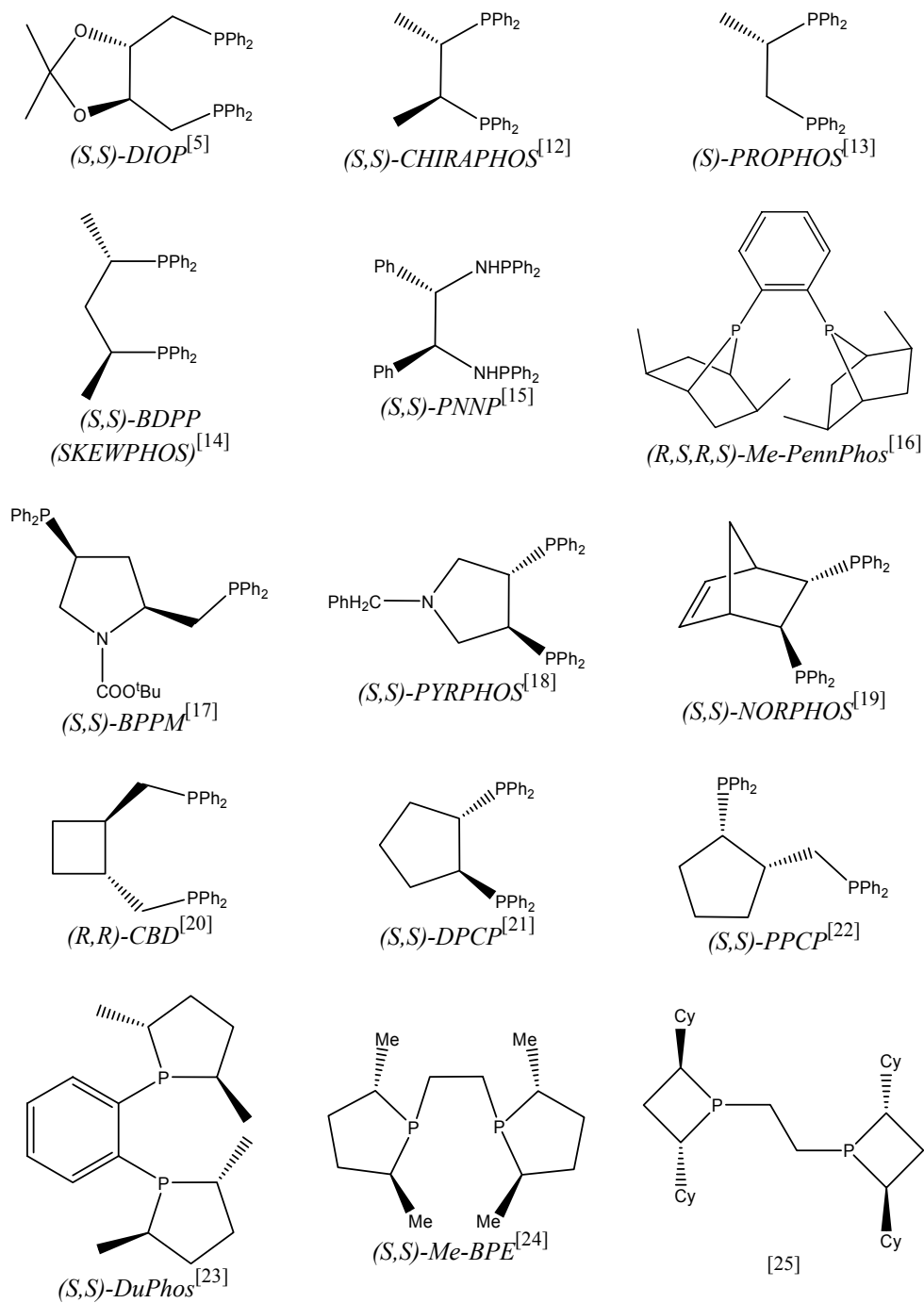


Figure P-1

Quelques exemples de diphosphines chirales dont la chiralité est portée par le squelette carboné

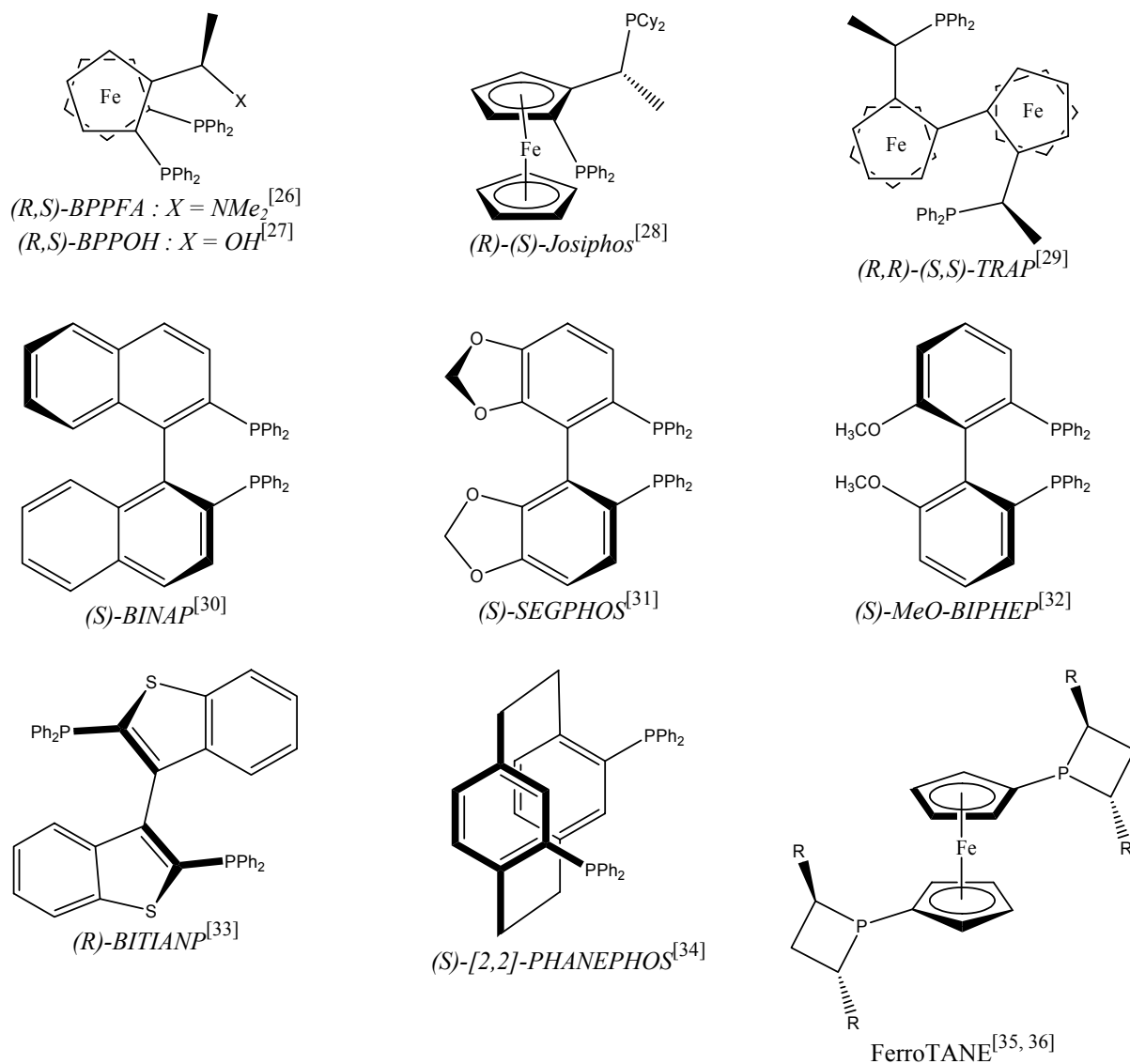


Figure P-2

Quelques exemples de diphosphines à chiralité planaire ou axiale

En dépit du succès de la Dipamp (**Figure P-3**), développée par Knowles^[37, 38] dans les années soixante-dix, et utilisée très tôt industriellement dans l'hydrogénation énantiosélective d'un précurseur de la L-Dopa,^[6] la *classe 3* (diphosphines à phosphore stéréogénique) regroupe comparativement peu de structures, même si la plupart des diphosphines efficaces en catalyse développées ces dernières années possède au moins un phosphore asymétrique.

Il faut en chercher les raisons dans les **difficultés synthétiques** et les procédures délicates de **dédoublément** des phosphores optiquement actifs. Ce n'est qu'au début des années quatre-vingt-dix que certaines approches élégantes ont ouvert des voies d'accès viables à de telles structures.

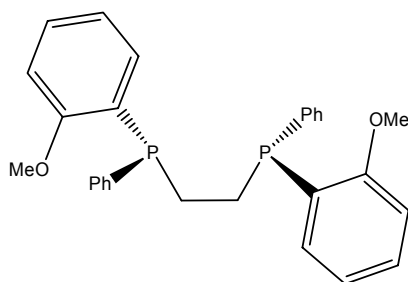


Figure P-3 : la (R,R)-Dipamp

C'est une vue d'ensemble sur ces diphosphines à phosphore stéréogénique que l'on souhaite présenter ici. Pour ce faire, nous avons choisi, dans une première partie, une classification qui tient compte des stratégies mises en oeuvre pour leur **synthèse**. Dans une seconde partie, les principaux **résultats catalytiques** obtenus avec ces ligands seront abordés.

P.1 : Pourquoi avoir des structures P-stéréogéniques ?

Les phosphines optiquement actives (BINAP, DIOP...) ont joué un rôle-clé en catalyse énantiosélective. Le centre chiral de la plupart de ces phosphines optiquement actives réside sur le squelette carboné du ligand, et la chiralité est transférée à la sphère de coordination du métal via les groupements aryles portés par le phosphore. C'est la correcte orientation de ces substituants dans la sphère de coordination qui a été identifiée comme le paramètre stéréochimique déterminant.^[39]

Dans le cas de ligands P-stéréogéniques, le centre chiral est directement lié au centre métallique. Ce facteur, qui élimine les transferts inefficaces de chiralité depuis le squelette carboné, permet de construire un environnement chiral beaucoup plus efficace là où l'énantiosélection a lieu.

Bien que la meilleure preuve de cette efficacité fut apportée en 1975 par Knowles, avec la préparation de la Dipamp, le développement de nouvelles structures P-stéréogéniques fut extrêmement lent et fastidieux.^[40-42]

P.2 : Obtention d'un phosphore stéréogène énantipur : quelles stratégies ?

L'obtention de mono-phosphines énantipures fut historiquement l'événement déclencheur du développement de diphosphines à phosphore stéréogénique. Mais une des avancées majeures fut sans conteste le travail réalisé par divers groupes sur les phosphines boranes, qui ont stimulé les récents développements de puissantes méthodes synthétiques stéréosélectives.

Il existe plusieurs stratégies de synthèse qui conduisent à l'obtention d'une diphosphine à phosphore stéréogénique :

- Obtention de **mono-phosphines énantipures** par réaction avec un agent chiral puis **couplage oxydant** (méthode « historique » mise en oeuvre pour la synthèse de la Dipamp)

- Synthèse de la diphosphine à partir du mélange **racémique** de mono-phosphine, **séparation** des deux couples *méso* et *dl* formés, puis **dédoublément** du couple optiquement actif par un agent chiral
- Méthode basée sur les **oxazaphospholidines boranes** diastéromériquement pures (méthode développée par **Jugé**)
- **Déprotonation énantiosélective** de phosphines boranes (diverses méthodes développées par **Evans**, **Livinghouse** et **Imamoto**)
- Méthodes diverses (hydrophosphination asymétrique des oléfines, métathèse...)

Le dernier chapitre présentera enfin la structure **1-phosphanorbornadiène** (1-PNBD), découverte au laboratoire. Ce type de structure, à phosphore stéréogénique par construction, et qui repose sur une stratégie de synthèse originale, a permis le développement d'une grande famille de ligands (dont plusieurs diphosphines comportant deux motifs 1-PNBD) aux multiples applications catalytiques.

P.3 : Obtention de mono-phosphines énantipures

La méthode « historique », mise en oeuvre pour la synthèse de la Dipamp, repose sur la production de mono-phosphines chirales énantipures par le (-)-menthol, développée par Mislow.^[43, 44] La condensation d'un oxyde de chlorophosphine et du (-)-menthol produit deux diastéréoisomères séparés par cristallisation. Un traitement ultérieur par un organomagnésien conduit après inversion de configuration (puis réduction stéréospécifique classique au trichlorosilane) à une phosphine optiquement pure (**Figure P-4**).

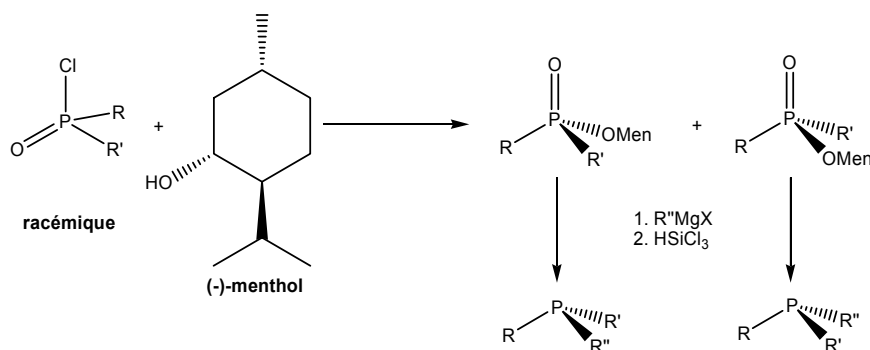
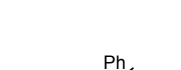


Figure P-4

Cette technique a été utilisée par Knowles : la réaction du (R)-menthylméthylphénylphosphinate avec le bromure de *o*-méthoxyphénylmagnésium produit l'oxyde de (R)-(o-méthoxyphényl)méthylphénylphosphine. Le couplage oxydant (sels de cuivre + LDA) puis la réduction en présence de HSiCl₃ / tributylamine (avec inversion de configuration) conduit finalement à la (R,R)-Dipamp (**Figure P-5**).



(S,S)-1,2-Bis-[(o-éthylphényl)phénylphosphino]éthane

Figure P-6

Figure P-7

Cette même étude démontre l'efficacité du disulfide de (+)-(R,R)-bis-(tert-butylphénylphosphinoyle, dont la préparation fait appel à un autre agent chiral, un sel d'ammonium chiral (**Figure P-8**).^[48]

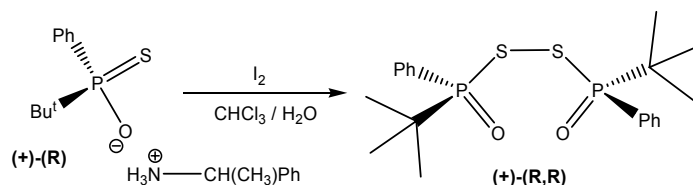


Figure P-8

P.4 : Méthodes basées sur le dédoublement de la diphosphine

La méthode précédente, assez lourde en nombre d'étapes de synthèse, mais relativement efficace, est pourtant limitée, car le composé initial est une chlorophosphine. La méthode que l'on détaille ci-dessous a l'avantage théorique d'être applicable à toutes les diphosphines.

La tactique consiste à synthétiser la diphosphine voulue à partir du mélange **racémique** de mono-phosphine, puis à **séparer** les deux couples diastéréoisomères *méso* et *dl* formés (généralement par voie classique : cristallisation ou chromatographie), avant de tenter le **dédoublé**ment du couple optiquement actif par un agent chiral. Les deux diastéréoisomères formés sont alors séparés, puis la déprotection conduit aux deux énantiomères de la diphosphine optiquement purs (**Figure P-9**).

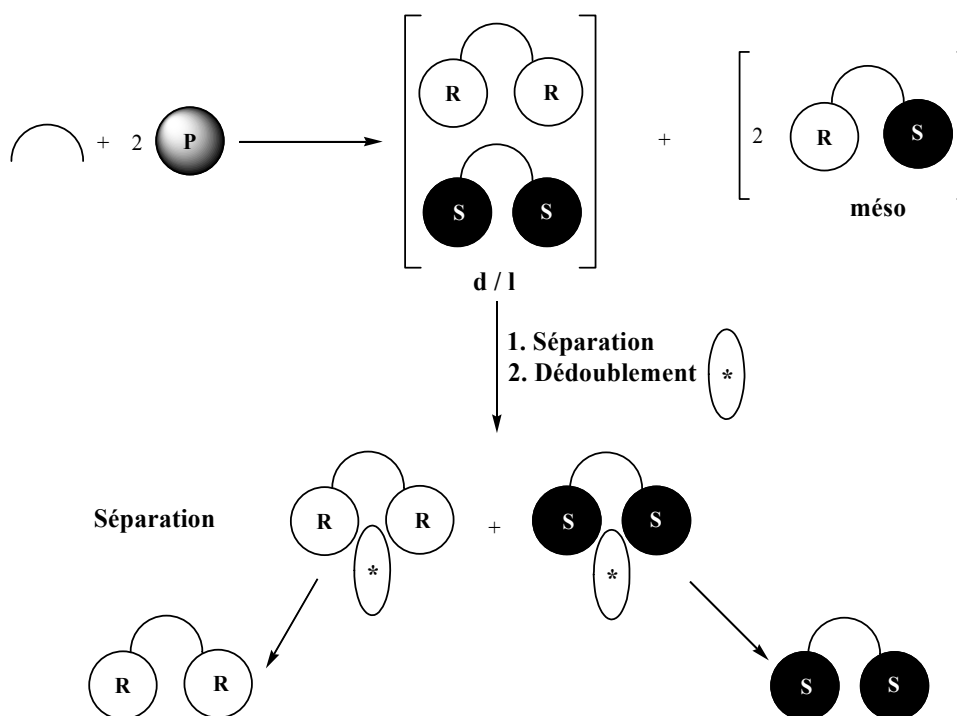


Figure P-9

Dans certains cas, ce processus est facilité si la diphosphine synthétisée possède également une chiralité fixée sur son squelette carboné : dans ce cas, la synthèse produit directement trois composés diastéréoisomères qui pourront être séparés par les techniques usuelles. Nagel les sépare ainsi par exemple par chromatographie, via leur complexe de palladium (**Figure P-10**).^[49]

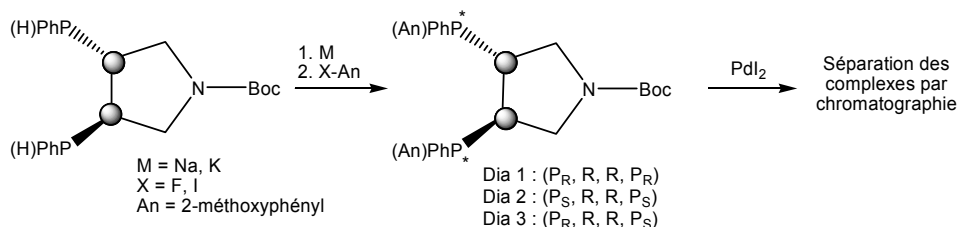


Figure P-10

Il arrive malheureusement quelquefois que la séparation des couples *méso* et *dl* soit délicate, ou que le couple optiquement actif *dl* ne soit pas dédoublable (cas des ligands *bis(tropp)* de Grützmacher, **Figure P-11**).^[50]

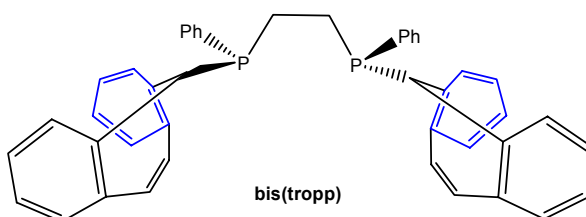
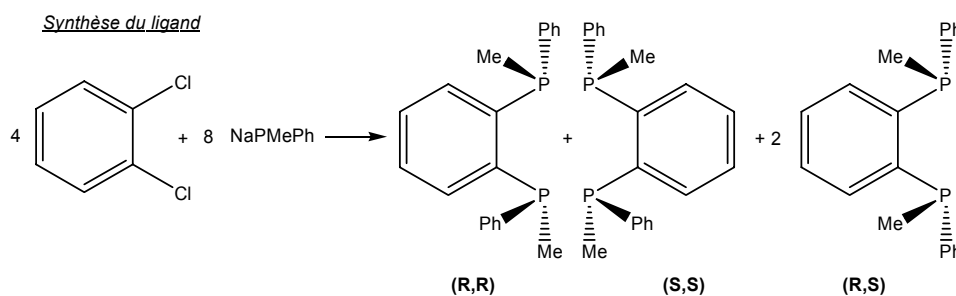


Figure P-11

Détaillons les différentes solutions envisagées pour dédoubler les deux énantiomères du couple optiquement actif.

P.4.1 : Dédoublement par un complexe de palladium chiral

Cette technique (complexe chiral de palladium préparé généralement à partir d'une amine optiquement pure) est largement employée.^[51] La BIPNOR, développée au laboratoire, fut dédoublée selon cette méthode.^[52] Wild l'utilisait déjà en 1979 pour le dédoublement (délicat) de l'*o*-phénylènebis(méthylphénylphosphine) (**Figure P-12**).^[53]



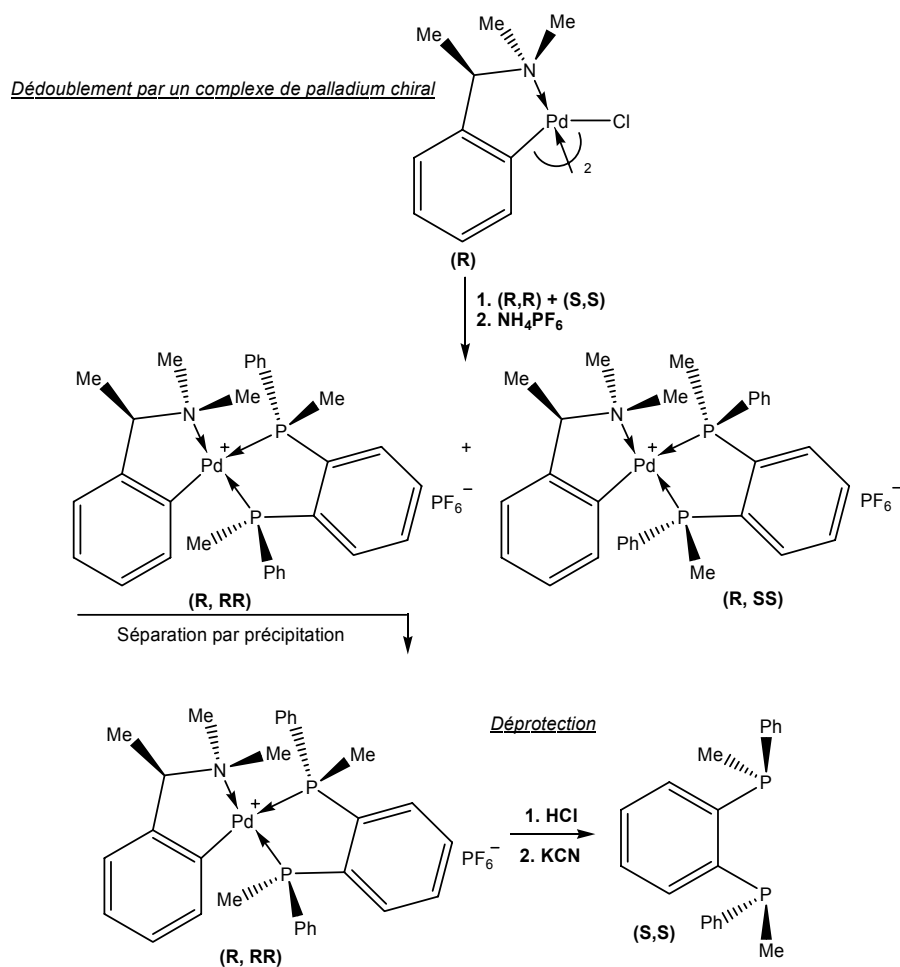


Figure P-12

P.4.2 : Dédoublément par formation de sels d'acide tartrique chiraux sur les oxydes

Plusieurs exemples sont reportés dans la littérature. Dahlenburg,^[54] puis Hamada^[55] ont utilisé cette technique (Figure P-13), ainsi qu'Imamoto^[56, 57] (Figure P-14).

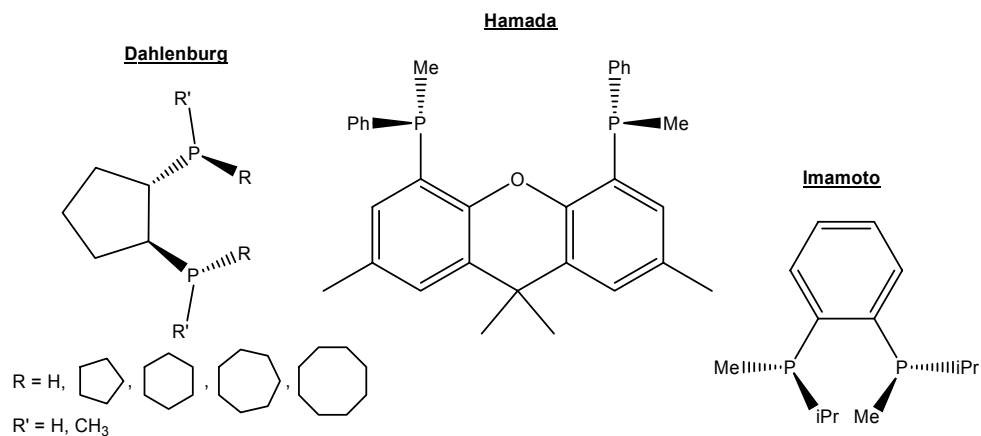


Figure P-13

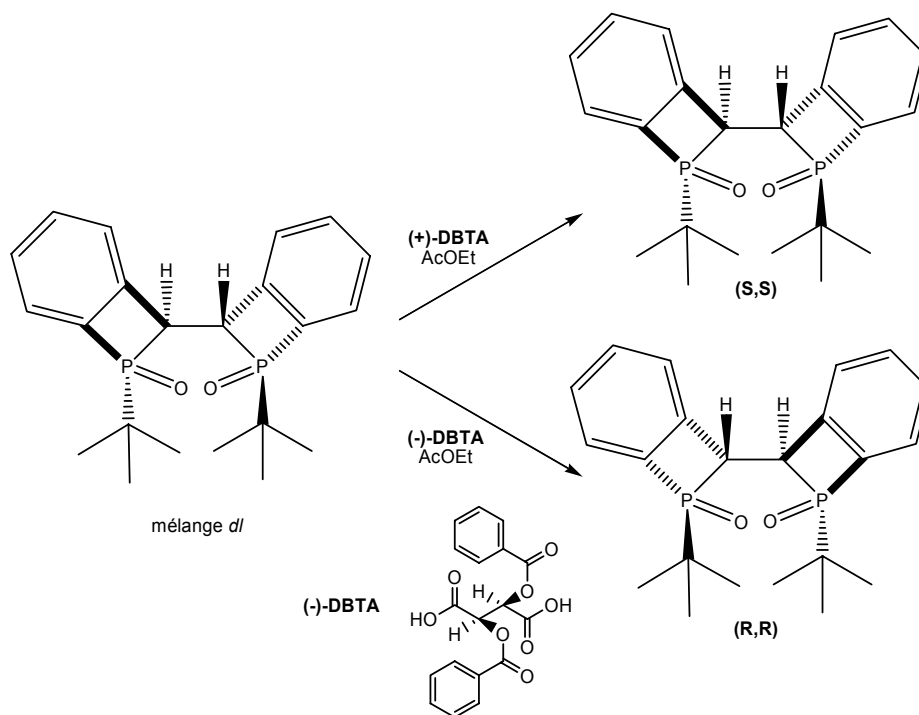


Figure P-14

P.4.3 : Dédoublément par HPLC Chirale Semi-Préparative

Cette technique, moins répandue, a pourtant été employée avec succès par Imamoto pour le dédoublement du 1,1'-bis[(*tert*-butyl)méthylphosphino]ferrocène (quantité: 200 mg) (**Figure P-15**).^[58]

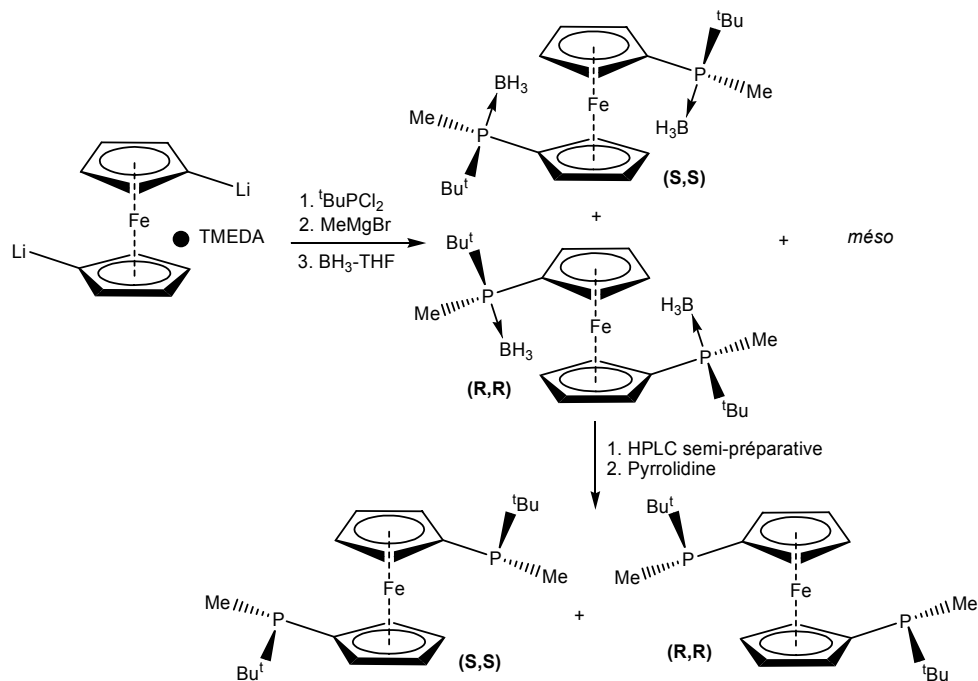


Figure P-15

En pratique, le nombre d'étapes avant l'obtention du composé énantiopur en procédant de cette façon reste élevé. De nombreux ligands ont toutefois été préparés selon cette stratégie. Une des plus grandes avancées pour la synthèse rationnelle de diphosphines P-chirales fut sans conteste l'utilisation des oxazaphospholidines boranes de Jugé.

P.5 : Les oxazaphospholidines boranes

La **synthèse asymétrique** de diphosphines chirales a fait un progrès énorme grâce au travail réalisé sur les phosphines boranes. Ces composés sont d'un intérêt particulier en chimie organométallique : en plus d'une réactivité intéressante, ils ne présentent aucun problème de manipulation ou stockage. Le groupement protecteur BH₃ peut en outre être retiré sans entraîner de racémisation de la phosphine.

Le groupe de S. Jugé a développé une méthode efficace de synthèse asymétrique de mono- et diphosphines à phosphore stéréogénique, basée sur **l'ouverture stéréosélective** d'un cycle **oxazaphospholidine** dérivé de la (+)- ou (-)-éphédrine.^[59]

L'oxazaphospholidine borane, préparée en une étape à partir de l'éphédrine, réagit avec les aryl- et alkylolithiens et conduit de façon régio- et stéréosélective à un dérivé aminophosphine borane. La méthanolyse acide de ce dernier produit un dérivé phosphinite borane utilisé pour la préparation de mono- and diphosphine boranes. Il est intéressant de noter que ce procédé permet le recyclage de l'éphédrine. Les phosphines sont récupérées sous forme trivalente en fin de processus par décomplexation (**Figure P-16**).

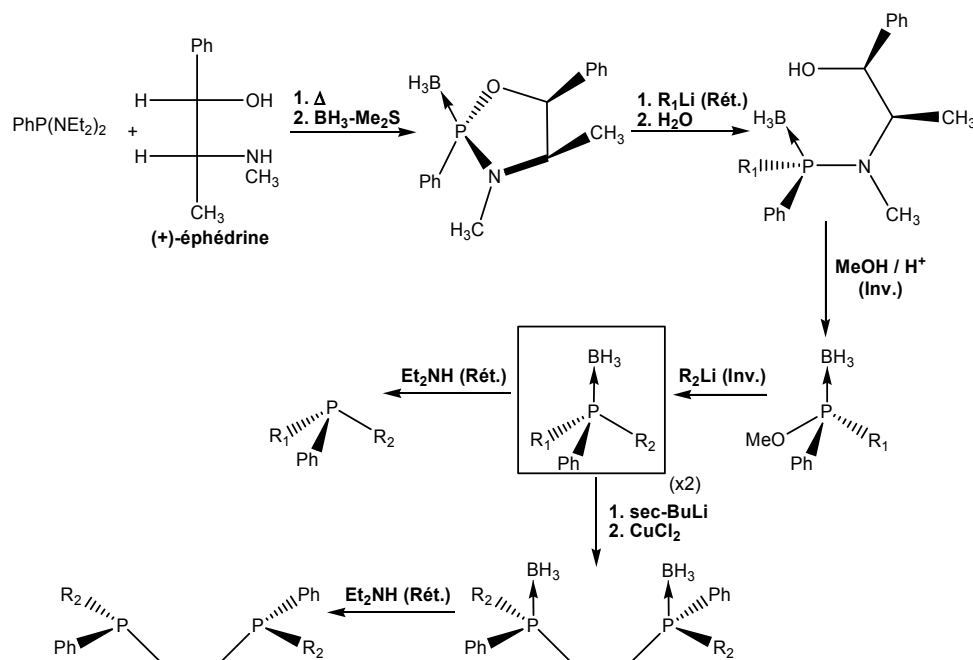


Figure P-16

Cette stratégie a été reprise par plusieurs autres groupes. La figure suivante rassemble quelques ligands dont la synthèse fait appel à cette voie (**Figure P-17**). Cependant, trois ou quatre étapes restent nécessaires avant l'obtention de la phosphine énantiopure.

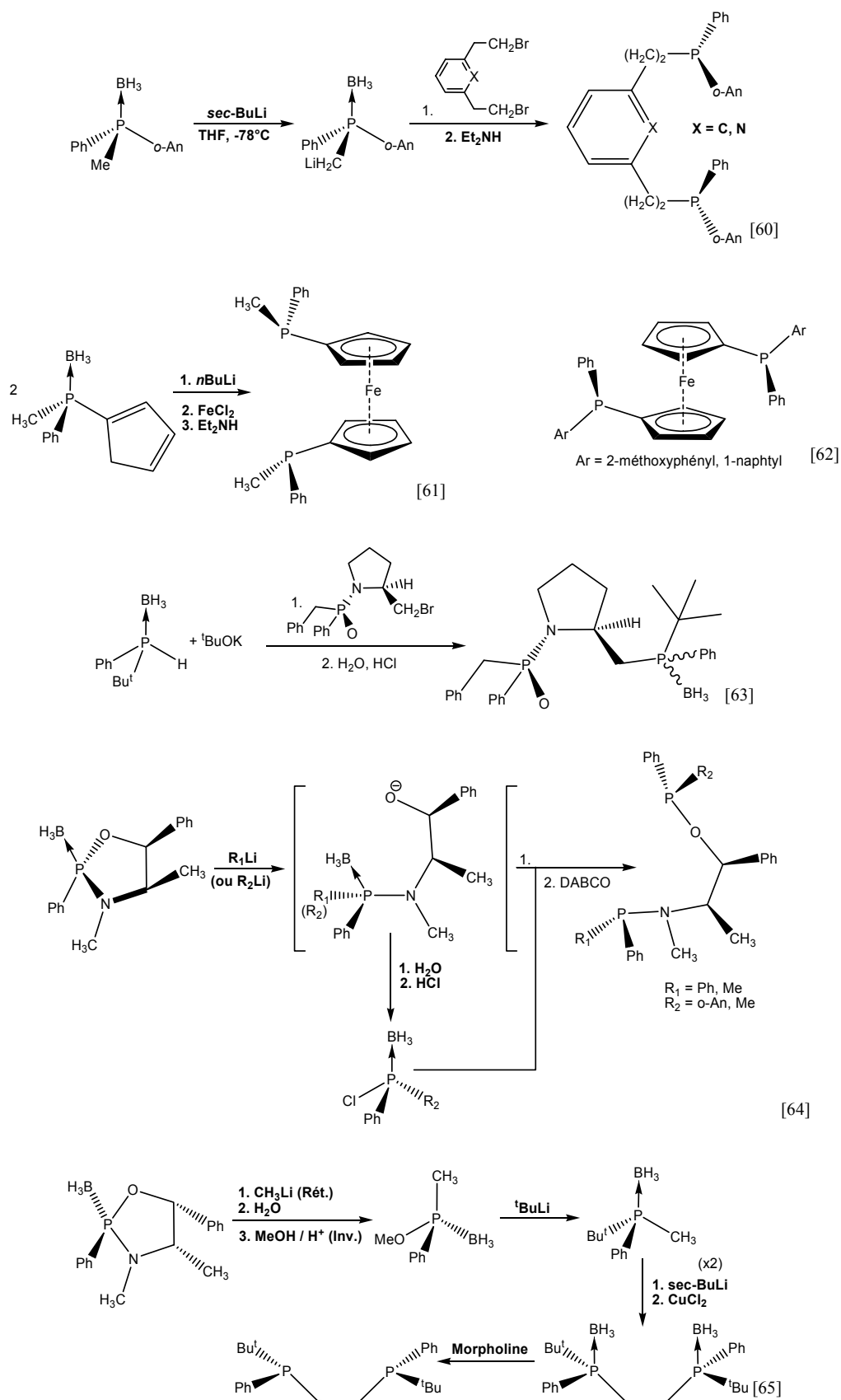
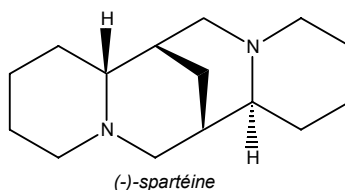


Figure P-17

P.6 : Déprotonation énantiosélective de phosphines boranes

La synthèse asymétrique de diphosphines P-stéréogéniques doit également beaucoup aux travaux successifs d'Evans,^[66] de Livinghouse^[67] et d'Imamoto^[68-70] sur la déprotonation énantiosélective de phosphines boranes.

En effet, les travaux pionniers d'Evans, repris par Imamoto, dont la **(-)-spartéine** (commerciale et peu onéreuse) est la clé de voûte, ont permis à ce dernier de développer ses deux célèbres ligands, la **BisP*** puis la **MiniPHOS**, dont l'efficacité en catalyse a largement été démontrée.



Evans a mis au point les conditions optimales de déprotonation énantiosélective de plusieurs **aryldiméthylphosphines boranes**, avant d'étudier leur homocouplage : les composés désirés, de symétrie C_2 , sont obtenus avec de bons rendements (70 % en moyenne) ; le composé *méso* correspondant étant lui formé en quantité minoritaire. Toutes les bis-phosphines boranes ainsi synthétisées sont ensuite purifiées par chromatographie flash, et une recristallisation unique permet d'atteindre d'excellentes puretés énantiomériques (96-99%) (**Figure P-18**).^[66]

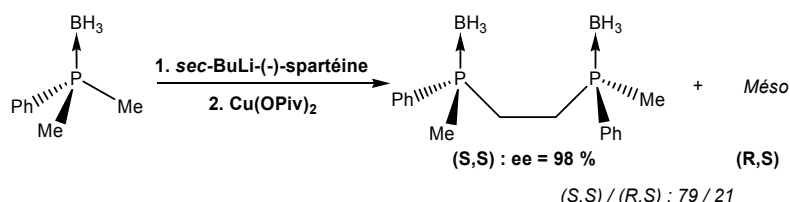


Figure P-18

Evans a également étudié d'autres types de couplage (**Figure P-19**).

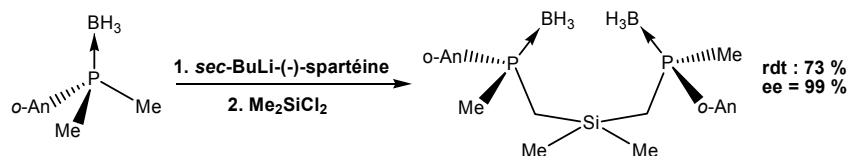


Figure P-19

Livinghouse propose d'utiliser la **(-)-spartéine** comme **agent de résolution cinétique** de la *tert*-butylphénylphosphine-borane lithiée. Il met en évidence l'importance des conditions expérimentales pour l'obtention d'excès énantiomériques élevés (**Figure P-20**).^[67]

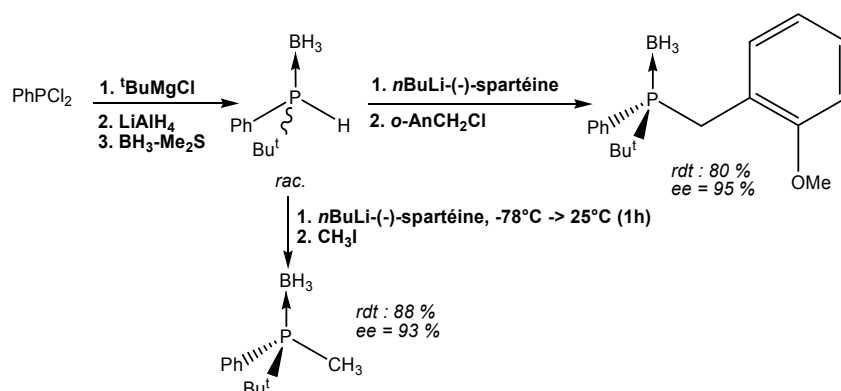


Figure P-20

Imamoto utilise la déprotonation énantiosélective de façon quasi-systématique pour la synthèse de ses ligands. Il applique ainsi la même démarche qu'Evans aux **alkyldiméthylphosphines boranes**, synthétisés en un pot à partir de PCl_3 (rdt : 40-94 %). Il synthétise ainsi une nouvelle classe de ligands, les 1,2-bis(alkylméthylphosphino)éthanés, avec d'excellents excès énantiomériques (très proches de 99 %), connus désormais sous l'abréviation **BisP*** (Figure P-21).^[68]

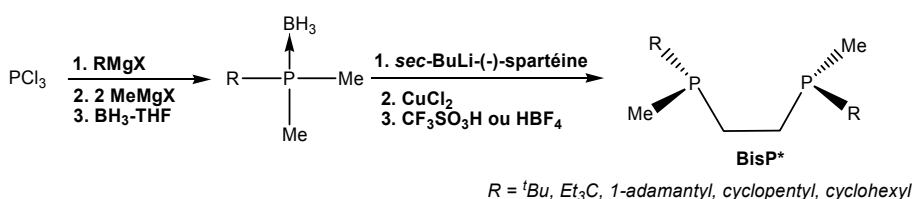


Figure P-21

Dans le même esprit (mais de façon plus sophistiquée), il a mis au point récemment une nouvelle voie d'accès aux ligands **bisP* non symétriques** (à symétrie C_1). Les rendements varient fortement selon les substituants, mais la pureté énantiomérique des ligands ainsi synthétisés est excellente ($>97\%$) (Figure P-22).^[69]

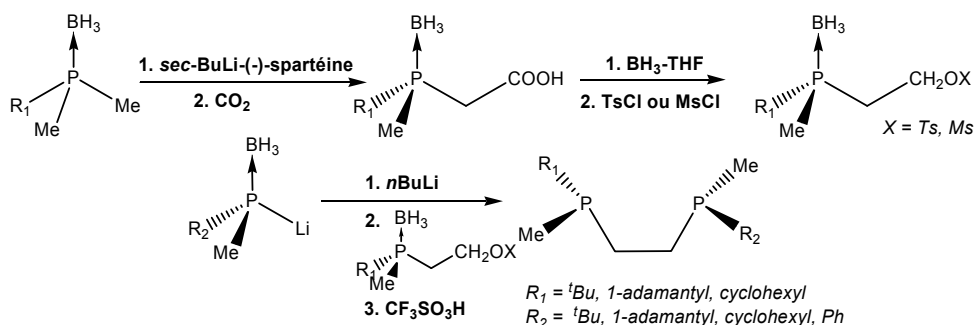


Figure P-22

Cette technique est également à l'origine de la fabrication de la **MiniPHOS** (en 3 étapes seulement à partir de PCl_3). La synthèse produit par contre la forme *méso* de la MiniPHOS qui doit être éliminée par recristallisation (**Figure P-23**).^[70]

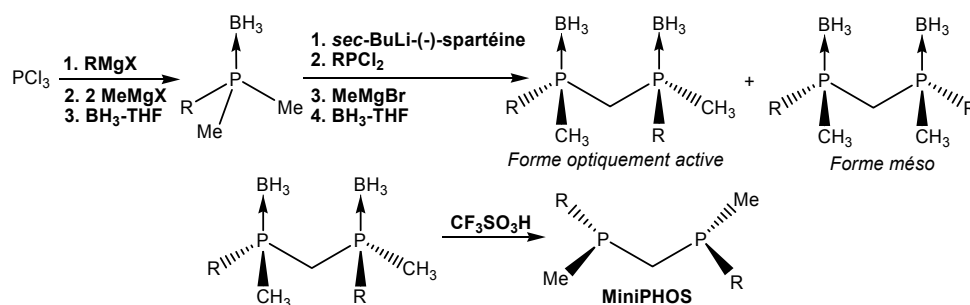


Figure P-23

D'autres structures, toujours par le groupe d'Imamoto, ont été préparées, telles que les formes « protégées » (sels de phosphonium^[71] ou protection par le catécholborane^[72]) des formes les plus actives en catalyse énantiosélective, *t*Bu-BisP* et *t*Bu-MiniPHOS, ou un ligand dérivé du ferrocène (**Figure P-24**).

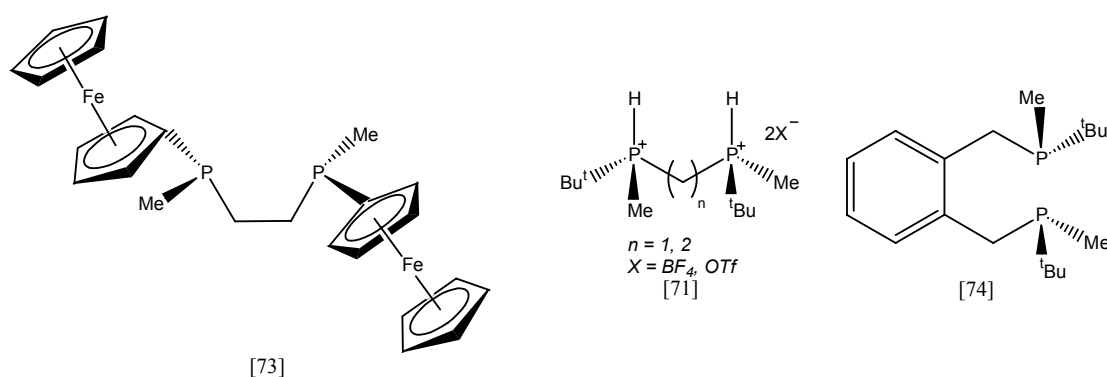


Figure P-24

Mezzetti adopte lui aussi cette approche (déprotonation énantiosélective puis homocouplage au CuCl_2) pour la synthèse de ligands structurellement très proches de la BisP*, possédant des substituants aryles à symétrie C_2 (ou plus), mais sans atteindre cependant de bonnes puretés énantiomériques (**Figure P-25**).^[65]

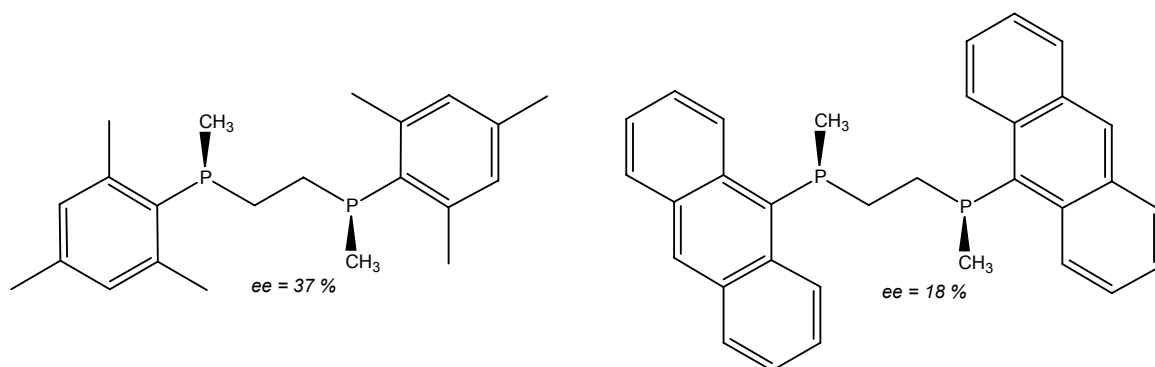


Figure P-25

La préparation du ligand TangPhos repose également sur cette puissante technique (Figure P-26).^[75]

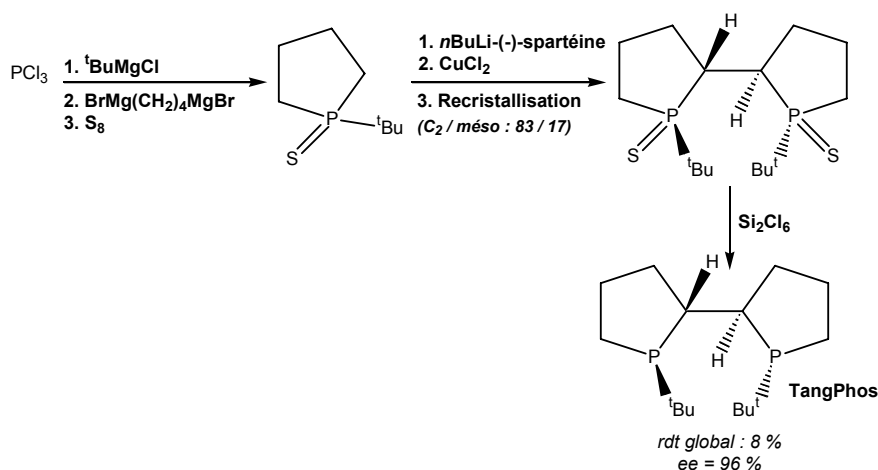


Figure P-26

La technique de déprotonation énantiosélective par un complexe lithium-(-)-sparteine est devenue incontournable pour la synthèse asymétrique rationnelle de diphosphines à phosphore stéréogénique. Très modulable, aisée d'utilisation au laboratoire, produisant relativement peu de composé *méso*, cette stratégie reste cependant assez décevante dans certains cas précis.^[65]

Une des limitations de cette méthode reste que la (+)-**sparteine** est très difficile d'accès. Très récemment, le groupe de Kann, en se fondant sur de précédents travaux, a publié l'utilisation de dérivés de la (-)-**cytisine** comme agent chiral. Ces dérivés permettent la fabrication des énantiomères opposés à ceux obtenus en utilisant la (-)-sparteine (Figure P-27).^[76]

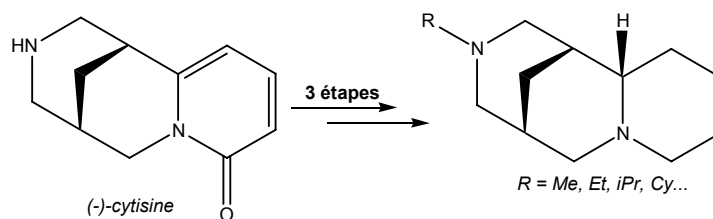


Figure P-27

P.7 : Méthodes diverses

En dehors des méthodes présentées précédemment, il a récemment été reporté dans la littérature deux exemples de synthèse de mono-phosphines P-stéréogéniques originaux. Si pour l'instant seul un exemple de diphosphine P-stéréogénique a été obtenu via ces stratégies, ces approches sont suffisamment novatrices pour être signalées. Il s'agit de l'hydrophosphination asymétrique^[77] et de la métathèse croisée des oléfines (**Figure P-28**).^[78]

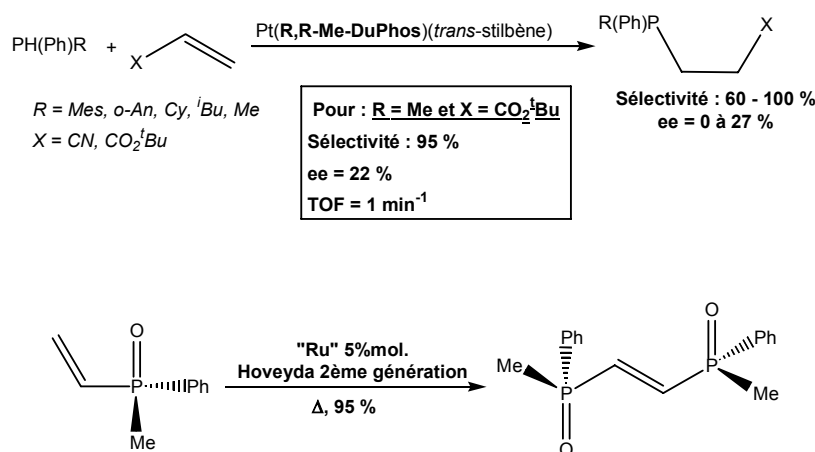


Figure P-28

P.8 : Un phosphore non racémisable : la structure 1-PNBD

La structure **1-phosphanorbornadiène (1-PNBD)**, développée depuis de longues années au laboratoire, est largement étudiée pour ses applications catalytiques. La particularité du phosphore, dans ce type de ligand, est de se trouver en **tête de pont** d'une structure **bicyclique contrainte**, qui interdit tout mécanisme de racémisation : le phosphore est donc, par construction, non **inversible**. Par ailleurs, la fermeture de l'angle dièdre autour du phosphore ralentit la formation de l'oxyde.

La synthèse des 1-PNBD repose sur une réaction de Diels-Alder entre une molécule de phosphole-[2H] et un alcyne.^[79] La molécule de phosphole possède une géométrie pyramidale qui limite le recouvrement de la paire libre du phosphore avec la partie diénique. A haute température, le groupe porté par le phosphore subit une **migration sigmatropique [1,5]**

conduisant à différents tautomères du phosphole. La nature de ce groupe et le degré de substitution du phosphole influent sur la température de migration.

A 140°C, le 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole (**DMPP**) subit une série de sigmatropies du groupe phényle, conduisant à un dimère de phosphole. En présence d'un alcyne, la forme la plus réactive, le phosphole-[2H], s'additionne par une réaction de **cycloaddition [4+2]** pour conduire à un mono 1-phosphanorbornadiène. Si l'alcyne est dissymétrique se pose le problème de la régiosélectivité de l'addition (**Figure P-29**).

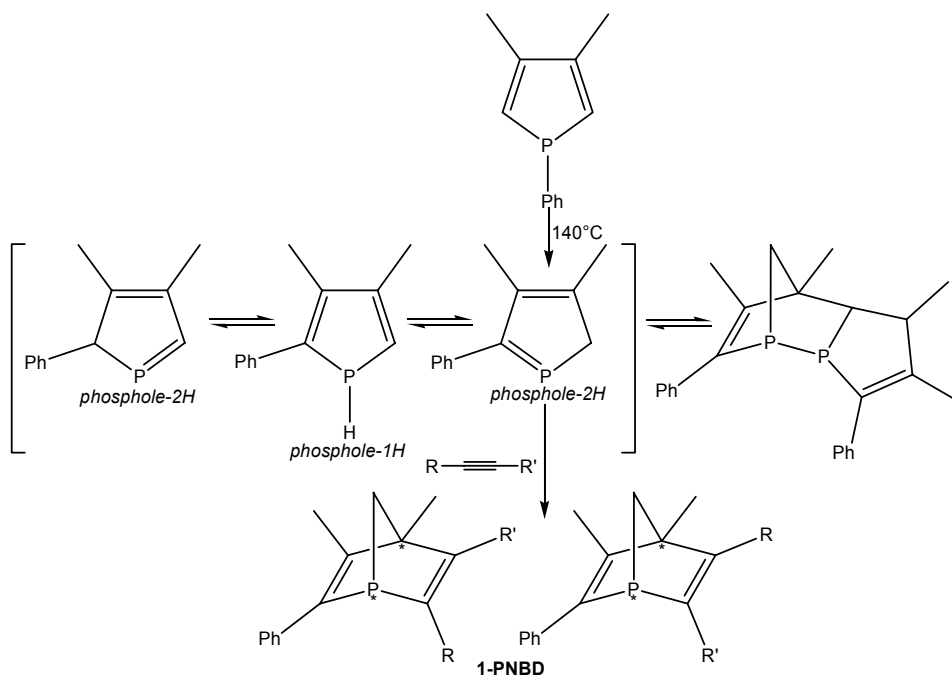


Figure P-29

D'autres phospholes peuvent conduire à la formation de 1-PNBD, pour peu que le groupe porté par le phosphore puisse subir une sigmatropie. C'est le cas du groupe phosphino : cette propriété est à l'origine de la synthèse de la **BIPNOR** (**Figure P-30**).^[52]

La synthèse se fait en un pot à partir du DMPP. La coupure de la liaison P-Ph suivie d'un couplage oxydant à l'iode conduit au 1,1'-bisphospholyle. La thermolyse de ce dernier en présence de toluène conduit directement au mélange des deux couples de diastéréoisomères *méso* et *dl* de la BIPNOR, avec un rendement global de 26%. Ils sont ensuite séparés par chromatographie via leur oxyde. Après réduction, le couple *dl* est dédoublé via le complexe de palladium chiral déjà utilisé par Wild et présenté plus haut (**Figure P-30**). Le rendement global en BIPNOR énantio pure par rapport au DMPP est assez faible, de l'ordre de 5 % pour chaque énantiomère.

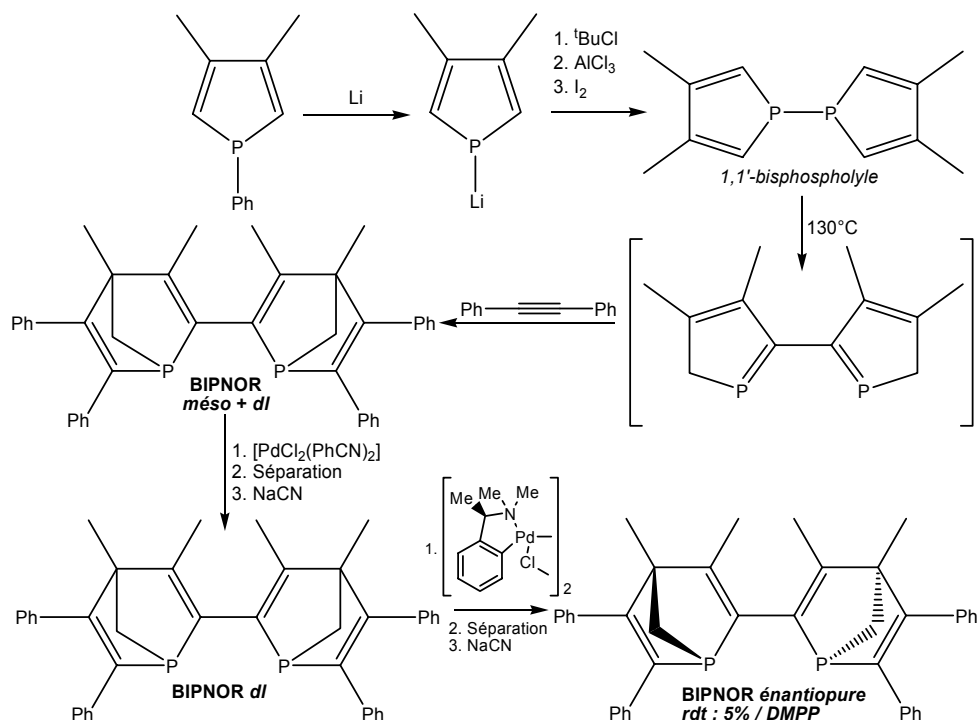


Figure P-30

Un analogue de la BIPNOR à ferrocène « pontant » a également été synthétisé par une approche classique. Après séparation du couple *méso*, le couple *dl* a été dédoublé par l'utilisation du même complexe de palladium chiral (**Figure P-31**). Malheureusement, les tests catalytiques préliminaires sont décevants (ee faibles en hydrogénation asymétrique et substitution allylique).^[80]

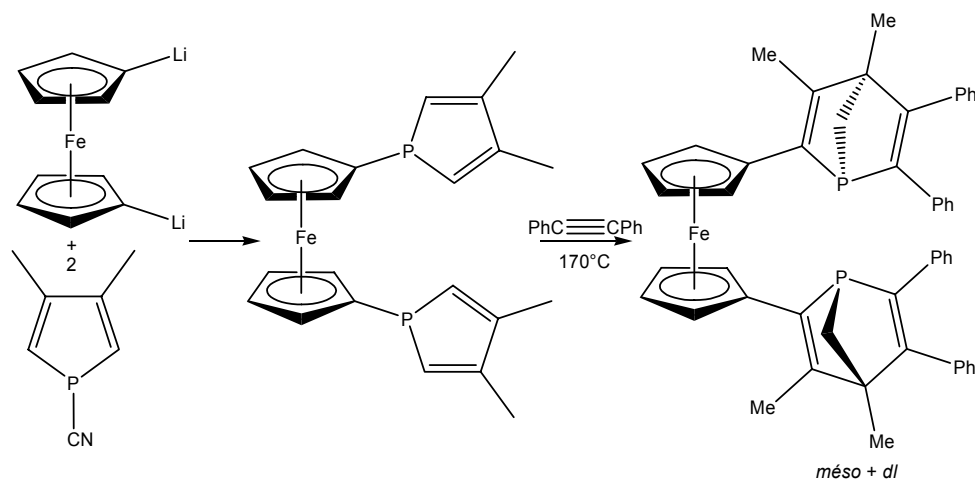


Figure P-31

Très récemment, une nouvelle diphosphine chirale possédant deux motifs 1-PNBD a été reportée. Sa synthèse repose sur l'utilisation du (R)-2-formyl-1-phosphanorbornadiène.^[81] L'intérêt de ce composé, véritable brique chirale à l'origine de nombreux composés, sera évoqué dans les 1^{ère} et 2^{ème} parties du manuscrit. La **résolution cinétique** qui a lieu permet

d'obtenir la diimine (S,S) facilement (la condensation sur la diamine (R,R) est stoppée à la monophosphine). Les études catalytiques sont en cours (**Figure P-32**).

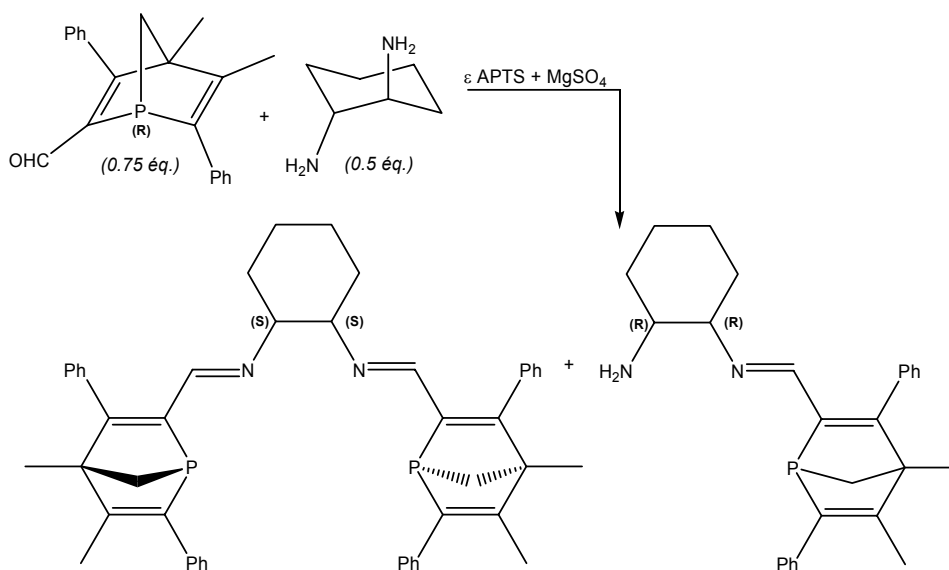


Figure P-32

Notons enfin le couplage diastéréospécifique de deux unités phosphole qui conduit après dédoublement à une diphosphine bisphospholène dont la structure est proche de celle de la TangPHOS (**Figure P-33**). Les excès énantiomériques obtenus dans l'hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique restent moyens (jusqu'à 75%).^[82]

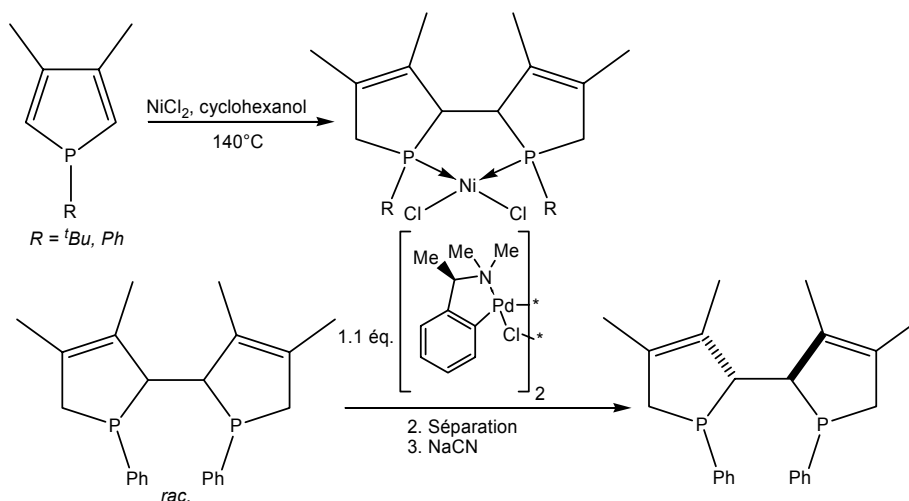


Figure P-33

P.9 : Utilisation en catalyse asymétrique des diphosphines P-stéréogéniques

Le pool des diphosphines à phosphore stéréogénique s'est donc renforcé en une quinzaine d'années, en grande partie grâce aux considérables progrès réalisés dans leur synthèse. On peut cependant s'étonner que ces ligands, que l'on a présentés précédemment (TangPhos, MiniPhos, BisP*...), fassent l'objet d'un nombre moindre de résultats concernant leurs applications en catalyse énantiosélective. En particulier, relativement peu d'études concernent d'autres types d'applications catalytiques que l'hydrogénation énantiosélective par des complexes de rhodium. La possible racémisation de ces ligands est peut-être à l'origine de cette observation. Seuls les ligands BisP*, MiniPHOS et BIPNOR ont fait l'objet d'une étude plus poussée.

L'objet de cette partie est de présenter de façon succincte (conditions, énantiosélectivité) les performances de ces ligands sur certains types de réactions catalytiques.

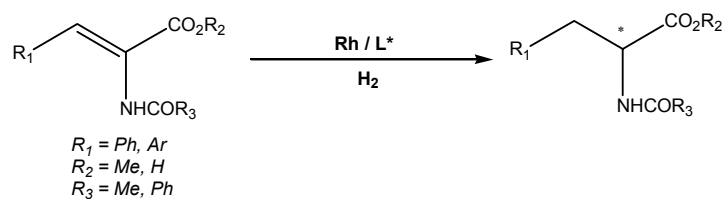
P.9.1 : Hydrogénation asymétrique des oléfines fonctionnelles

L'emploi des diphosphines à phosphore stéréogénique dans ce type de catalyse a fait l'objet d'une revue récente par Imamoto.^[8]

P.9.1.1 : Déhydroaminoacides et dérivés

L'hydrogénation asymétrique des déhydroaminoacides est devenu un test de routine afin d'évaluer rapidement l'efficacité d'un ligand nouvellement synthétisé. Cette méthode est également l'une des méthodes les plus puissantes et économiques pour la fabrication d'aminoacides énantio-purs. Les conditions sont généralement douces ($t_R = 1-2$ h, température ambiante, 1-5 bars de H_2).

Quelques résultats représentatifs sont ainsi rassemblés ci-dessous (**Tableau P-1**) :



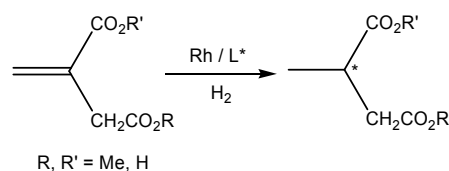
<i>Ligand</i>		<i>ee (%)</i>
^tBu-bisP* ^[68]		99.9
^tBu-MiniPHOS ^[70]		99
TangPHOS ^[83]		> 99
Jugé ^[64]		99
Nagel ^[84]		99
BIPNOR ^[52]		> 98
Imamoto ^[56]		98
Mezzetti ^[85]		96

Tableau P-1

Les ligands ^tBu-MiniPHOS (ee = 94-97 %), Cy-bisP* ou AdCy-bisP* (ee = 91-98 %) ont prouvé être parmi les plus efficaces dans l'hydrogénation des déhydroaminoacides β-substitués.^[86] Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus avec la Me-DuPHOS (ee = 99.4 %),^[87] la Dipamp (ee = 55 %)^[88] ou la [2,2]-PHANEPHOS (ee = 51%).^[34]

P.9.1.2 : Acide itaconique et dérivés

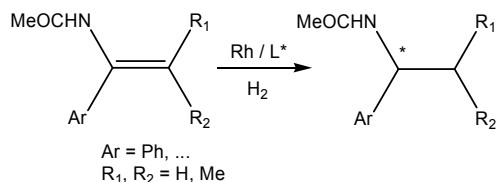
Des excès énantiomériques moindres sont très souvent reportés dans le cas de l'hydrogénation asymétrique des dérivés de l'acide itaconique. Contrairement à d'autres, certaines diphosphines donnent d'excellents résultats (**Tableau P-2**).



Ligand	ee (%)
^tBu- ou Ad-bisP*^[68]	99.6
^tBu-MiniPHOS ^[70]	99.9
BIPNOR ^[52]	93
TangPHOS ^[89]	99

Tableau P-2

P.9.1.3 : Enamides

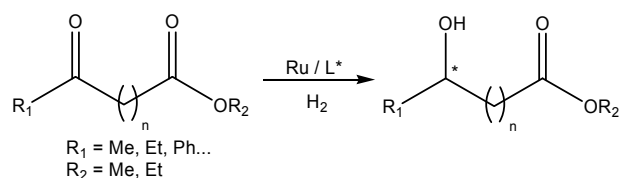


Ligand	ee (%)
^tBu-BisP*^[90]	99
TangPHOS ^[83]	99.8

Tableau P-3

P.9.2 : Hydrogénation asymétrique des cétones par des complexes de ruthénium

Peu d'exemples donnant des excès énantiomériques satisfaisants sont reportés dans la littérature. Les exemples les plus significatifs (les conditions restent assez dures : 50-80 bars H₂, T = 50-70°C) sont rassemblés ci-dessous (**Tableau P-4**).



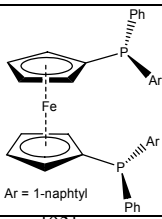
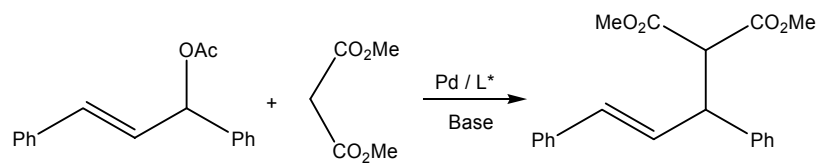
<i>Ligand</i>		<i>ee (%)</i>
^tBu-BisP* ^[91]		98
Mezzetti ^[92]	 Ar = 1-naphthyl	52.6
(R)-BINAP ^[93]		99

Tableau P-4

Dans le cas de la réduction des cétones non fonctionnalisées (comme l'acétophénone ou l'acétonaphtanone), peu d'exemples probants : seule la BIPNOR atteint des excès très honorables (74-95 %).^[52]

P.9.3 : Alkylation allylique asymétrique

Quelques exemples ont été reportés sur la réaction modèle couramment utilisée (**Tableau P-5**).

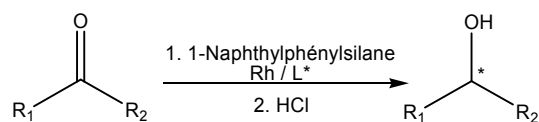


	<i>Ligand</i>	<i>ee (%)</i>
Zhang ^[60]		75
van Leeuwen ^[62]		73
Hamada ^[55]		85
Imamoto ^[73]		95
BIPNOR ^[94]		78

Tableau P-5

P.9.4 : Hydrosilylation

Seuls deux exemples ont été reportés par Imamoto (**Tableau P-6**).



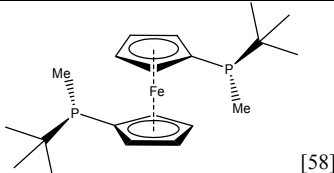
Ligand	ee (%)
 [58]	92
^t Bu-MiniPHOS ^[70]	97

Tableau P-6

P.10 : Conclusion

Si la Dipamp a été développée il y a plus de trente ans, il est raisonnable de dire qu'en nombre de ligands synthétisés et d'applications catalytiques, l'histoire des diphosphines à phosphore stéréogénique n'est vieille que d'une dizaine d'années. Ces diphosphines présentent donc un intérêt grandissant et toujours d'actualité : d'une part, parce que l'on maîtrise désormais beaucoup mieux la synthèse de phosphores énantiopurs ; d'autre part parce que leur champ d'application en catalyse énantiosélective est peu exploré.

En effet, outre le fait que les structures réellement efficaces ne soient pas toujours synthétisées de façon rationnelle (passage par un composé *méso* non valorisable en catalyse, cycles multiples de protection/déprotection, composés sensibles, rendements faibles...), de gros progrès doivent encore être réalisés en catalyse, où seule l'hydrogénation d'acides aminés a été étudiée de façon systématique.

Développer de nouvelles stratégies de synthèse de diphosphines à phosphore asymétrique, faciles d'accès, apparaît donc comme une solution séduisante. Nous nous sommes par conséquent fixés deux objectifs, possédant comme point commun la synthèse de diphosphines chélatantes à phosphore stéréogénique possédant une ou deux unités 1-phosphanorbornadiène :

- Développer des structures « hybrides » **1-phosphanorbornadiène-phosphine**, de symétrie C^1 , dont les deux atomes de phosphore seraient asymétriques.
- Proposer la synthèse de nouvelles structures **bis-1-phosphanorbornadiène chélatantes à symétrie C^2** (comme la BIPNOR) mais sans production de composé *méso*.

La présentation de ces deux voies fait l'objet des 1^{ère} et 2^{ème} parties du manuscrit : pour chacune, les stratégies de synthèse, la coordination, ainsi que les applications en catalyse asymétrique des ligands nouvellement développés sont détaillées.

Bibliographie du préambule

- [1] D. Sinou, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 325.
- [2] H. B. Kagan, N. Langlois, T. P. Dang, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 353.
- [3] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [4] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, New York, **1994**.
- [5] H. B. Kagan, T. P. Dang, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [6] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- [7] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183.
- [8] K. V. L. Crepy, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 79.
- [9] M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857.
- [10] M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125.
- [11] B. M. Trost, D. L. Vanvraken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
- [12] M. B. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
- [13] M. B. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491.
- [14] J. Bakos, I. Toth, L. Marko, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5427.
- [15] M. Fiorini, G. M. Giongo, *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 303.
- [16] Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1100.
- [17] K. Achima, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8265.
- [18] U. Nagel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 435.
- [19] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1137.
- [20] S. A. Rhône Poulenc, France, **1974**.
- [21] D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 895.
- [22] K. Inoguchi, K. Achiwa, *Synlett* **1991**, 49.
- [23] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1462.
- [24] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653.
- [25] A. Marinetti, S. Jus, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8365.
- [26] T. Hayashi, T. Mise, S. Mitachi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1133.
- [27] T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4351.
- [28] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- [29] M. Sawamura, H. Hamashima, M. Sugawara, N. Kuwano, Y. Ito, *Organometallics* **1995**, *14*, 4549.
- [30] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- [31] T. Saito, T. Yokozawa, T. Ishizaki, T. Moroi, N. Sayo, T. Miura, H. Kumobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 264.
- [32] R. Schmid, J. Foricher, M. Cereghetti, P. Schönholzer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 870.
- [33] T. Benincori, E. Brenna, F. Sanniccolo, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 685.

- [34] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207.
- [35] A. Marinetti, F. Labrue, J.-P. Genêt, *Synlett* **1999**, 1975.
- [36] U. Berens, M. J. Burk, A. Gerlach, W. Hems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1981.
- [37] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- [38] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
- [39] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Ed. L. H. Pingolet, New York, **1983**.
- [40] K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.
- [41] O. I. Kolodiazny, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1279.
- [42] M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391.
- [43] O. Korpiun, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4784.
- [44] O. Korpiun, R. A. Lewis, J. Chickos, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4842.
- [45] T. Imamoto, H. Tsuruta, Y. Wada, H. Masuda, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8271.
- [46] A. Lopusinski, L. Luczak, J. Michalski, A. E. Koziol, M. Gdaniec, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1991**, 889.
- [47] W. Perlikowska, M. Gouygou, M. Mikolajczyk, J. C. Daran, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3519.
- [48] M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 326.
- [49] U. Nagel, T. Krink, *Chem. Ber.-Recl.* **1993**, *126*, 1091.
- [50] U. Laporte, C. Bohler, H. Schonberg, H. Grutzmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 227.
- [51] J. Albert, J. M. Cadena, J. Granell, *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, *8*, 991.
- [52] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1365.
- [53] N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6254.
- [54] C. Eckert, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1004.
- [55] Y. Hamada, F. Matsuura, M. Oku, K. Hatano, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8961.
- [56] T. Miura, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4833.
- [57] T. Imamoto, N. Oohara, H. Takahashi, *Synthesis* **2004**, 1353.
- [58] H. Tsuruta, T. Imamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 877.
- [59] S. Juge, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357.
- [60] G. X. Zhu, M. Terry, X. M. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4475.
- [61] E. B. Kaloun, R. Merdes, J. P. Genet, J. Uziel, S. Juge, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 455.
- [62] U. Nettekoven, M. Widhalm, P. C. J. Kamer, P. vanLeeuwen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3185.
- [63] B. Faure, O. Pardigon, G. Buono, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11577.
- [64] D. Moulin, C. Darcel, S. Juge, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4729.
- [65] F. Maienza, F. Spindler, M. Thommen, B. Pugin, C. Malan, A. Mezzetti, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5239.
- [66] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075.
- [67] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116.
- [68] T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1635.
- [69] A. Ohashi, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1099.

- [70] Y. Yamanoi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2988.
- [71] H. Danjo, W. Sasaki, T. Miyazaki, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3467.
- [72] T. Miyazaki, M. Sugawara, H. Danjo, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9341.
- [73] N. Oohara, K. Katagiri, T. Imamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2171.
- [74] I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *Organometallics* **2001**, *20*, 4542.
- [75] W. J. Tang, X. M. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1612.
- [76] M. J. Johansson, L. Schwartz, M. Amedjkouh, N. Kann, *Tetrahedron : Asymmetry* **2004**, *15*, 3531.
- [77] I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950.
- [78] O. M. Demchuk, K. M. Pietrusiewicz, A. Michrowska, K. Grela, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3217.
- [79] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595.
- [80] G. Frison, F. Brebion, R. Dupont, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 245.
- [81] S. Lelièvre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **2000**, *11*, 4601.
- [82] F. Bienewald, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **1999**, *10*, 4701.
- [83] W. Tang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1682.
- [84] U. Nagel, T. Krink, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 1052.
- [85] F. Maienza, M. Worle, P. Steffanut, A. Mezzetti, F. Spindler, *Organometallics* **1999**, *18*, 1041.
- [86] I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 118.
- [87] M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375.
- [88] J. W. Scott, D. D. Keith, G. J. Nix, D. R. Parrish, S. Remington, G. P. Roth, J. M. Townsend, D. J. Valentine, R. Yang, *J. Org. Chem.* **1981**, 5086.
- [89] W. J. Tang, D. Liu, X. M. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 205.
- [90] I. D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268.
- [91] T. Yamano, N. Taya, H. Kawada, T. Huang, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2577.
- [92] F. Maienza, F. Santoro, F. Spindler, C. Malan, A. Mezzetti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1817.
- [93] R. Noyori, T. Ohkuma, M. J. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856.
- [94] F. Robin, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **1997**.

1^{ère} Partie : Synthèse de diphosphines mixtes 1-phosphanorbornadiène / phosphine et évaluation en catalyse asymétrique

Les **ligands mixtes phosphore-hétéroatome (P,N, P,O ou P,S)** ont pris une importance considérable en catalyse énantiosélective. L'incorporation d'un hétéroatome à proximité de l'atome de phosphore apporte une dissymétrie électronique largement exploitée en catalyse asymétrique.

Ainsi, les ligands **P,N** comptent parmi les plus représentatifs de la littérature (la chimie des fonctions azotées étant très accessible), même si la chiralité dans ce type de structure est souvent portée par la chaîne carbonée, la partie phosphorée se limitant au groupement -PPh₂.^[1] La plus célèbre famille est celle des **phosphine-oxazolines (PHOX)**, publiées simultanément en 1993 par Pfaltz, Helmchen et Williams.^[2-5] Quelques exemples de structures **P,N** sont rassemblées ci-dessous (**Figure I-1**).

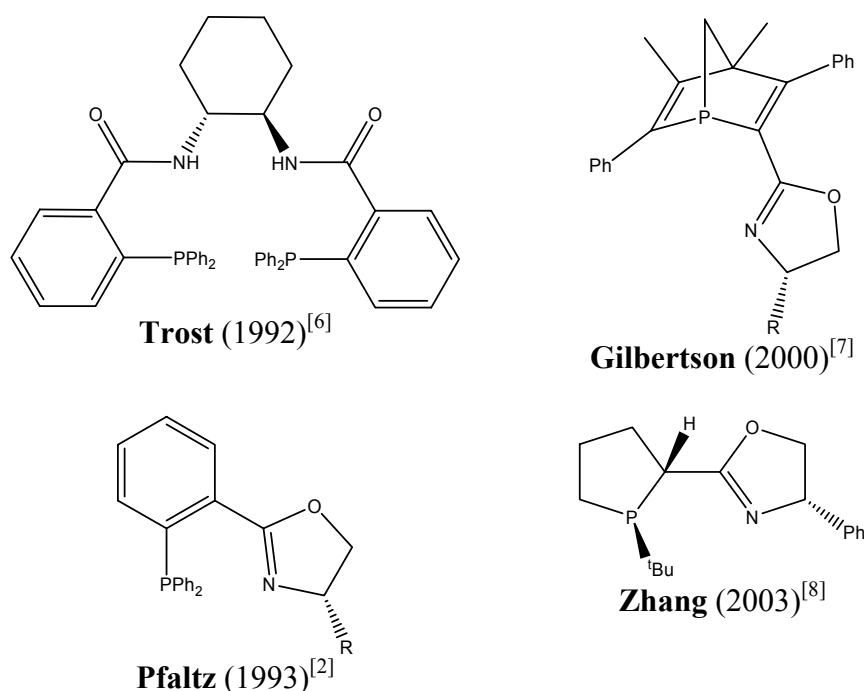


Figure I-1

Le caractère **hémilabile** des ligands **P,O**, qui a pu être mis en évidence par certaines études de coordination, a été exploité en catalyse homogène. Certains d'entre eux sont utilisés avec succès en catalyse énantiosélective. Ci-dessous, un exemple récent, utilisé en réaction de Heck asymétrique (**Figure I-2**).^[9-13]

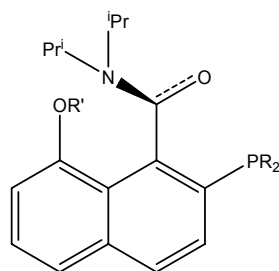


Figure I-2

En comparaison, l'utilisation en catalyse de ligands mixtes **P,S** reste relativement peu explorée,^[14, 15] en dépit d'une riche chimie de coordination et d'une propriété pourtant intéressante en catalyse énantiosélective : par complexation, l'atome de soufre devient asymétrique et crée un environnement chiral proche du centre métallique (**Figure I-3**).^[16]

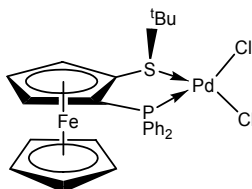


Figure I-3

Les diphosphines mixtes **P,P**, dont les deux groupements phosphorés sont électroniquement différents, peuvent être rattachées à cette classe de ligands. Les phosphines-phosphites, actives en hydrogénation d'oléfines et en hydroformylation, en font par exemple partie (**Figure I-4**).^[17-23]

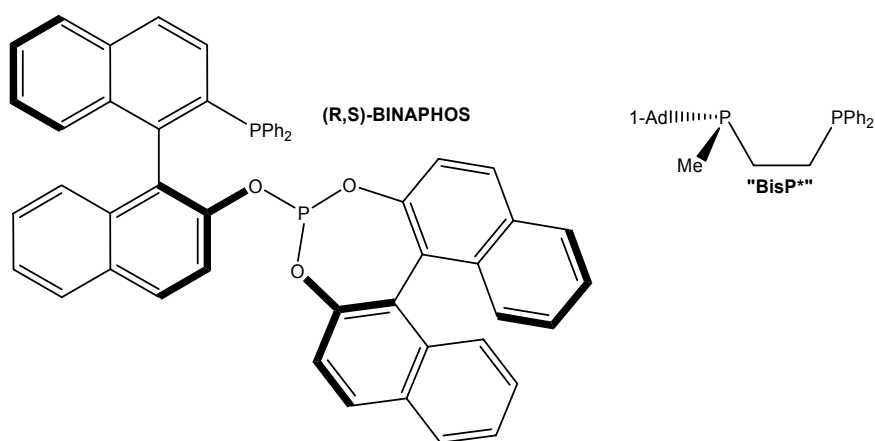


Figure I-4

La préparation récente au laboratoire de 1-phosphanorbornadiènes optiquement purs porteurs d'une fonction aldéhyde en α a engendré une famille de nouveaux ligands mixtes **P,O** et **P,N** à phosphore stéréogène (**Figure I-5**). Certains de ces ligands mixtes se sont avérés très performants aussi bien en terme d'activité que d'énantiosélectivité.

Le dérivé dioxolanne est très performant en terme d'activité et donne des énantiosélectivités acceptables en hydrogénation d'oléfines ou de carbonyles. Les tests en hydroformylation du styrène sont encourageants.^[24] Pour les réactions de couplage C-C ou C-N avec des complexes de palladium, ce sont les phosphines imines qui sont très efficaces. On obtient avec ces ligands des excès énantiomériques s'approchant des meilleurs ligands de la littérature.^[25]

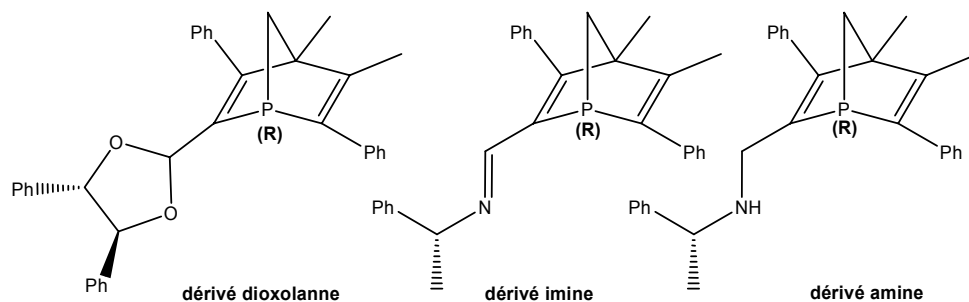


Figure I-5

La facilité d'accès et les résultats encourageants obtenus en catalyse avec ce type de structure nous ont conduit à agrandir la famille en l'étendant aux **ligands mixtes P,P**.

Compte tenu du caractère π -accepteur du groupement PNBD (cf. partie 4), nous nous proposons de lui associer un groupement phosphine **énantiopur** plutôt σ -donneur. Cette structure dissymétrique électroniquement a l'avantage supplémentaire de pouvoir posséder **deux centres optiquement purs** proches du centre métallique (non réalisable avec des ligands mixtes classiques P,N ou P,O). A notre connaissance, il n'y a pas d'exemples de ce type dans la littérature.

I.1 : Rappel sur la synthèse des 1-phosphanorbornadiènes énantio-purs

Pour accéder à ces ligands mixtes P,P, nous avons privilégié une voie de synthèse qui s'est déjà révélée efficace pour synthétiser les ligands **1-PNBD,N** et **1-PNBD,O**. Le point-clé est un **mono-1-phosphanorbornadiène-2-carboxaldéhyde énantio-pur** dont nous rappelons ici la synthèse.^[26] Celle-ci se fait en trois étapes à partir du phosphole :

- **Cycloaddition régiospécifique [4+2]** de l'acétal diéthylique de l'aldéhyde phénylpropargylique sur le phosphole-2H (**Figure I-6**) :

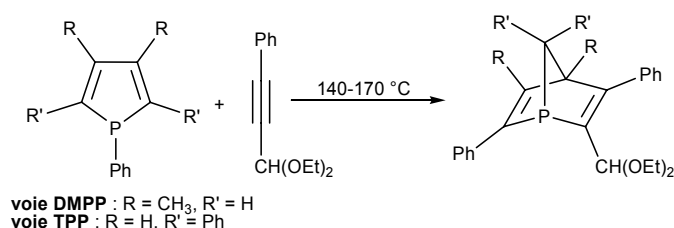


Figure I-6

- **Transacétalisation et séparation des deux diastéréoisomères par recristallisation (Figure I-7) :**

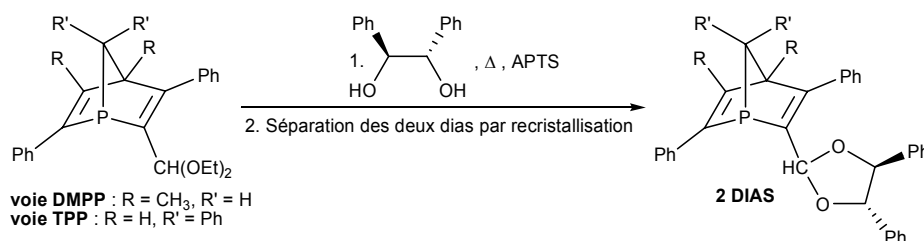


Figure I-7

- **Déprotection acide en aldéhyde (Figure I-8) :**

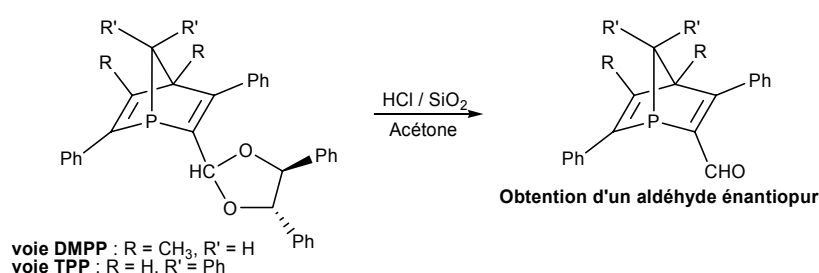


Figure I-8

Ce processus relativement simple à mettre en oeuvre sur de grandes quantités (jusqu'à 30g au laboratoire) a été mis au point avec le 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole (**voie DMPP**) et le 1,2,5-triphénylphosphole (**voie TPP**). Dans le premier cas, chaque énantiomère pur est obtenu avec un rendement proche de **30%** par rapport au phosphole ; dans le second cas avec un rendement de seulement **15%** à cause des conditions d'accès plus difficiles au phosphole-2H (**Figure I-9**).

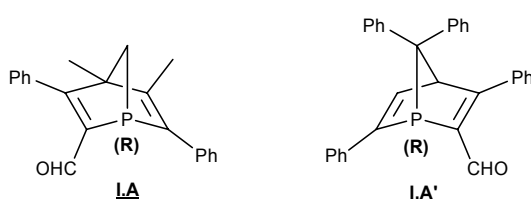


Figure I-9

I.2 : Stratégies de synthèse des nouveaux ligands bidentes PNBD-phosphine

Disposant du synthon **LA** à l'échelle de plusieurs grammes au laboratoire, notre première idée, pour préparer la structure bidente présentée **Figure I-10**, avec deux atomes de phosphore optiquement purs et différents, a été de nous inspirer de travaux réalisés au laboratoire.

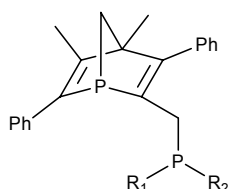


Figure I-10

Ces derniers consistent à partir du dérivé bromé **I.C** qui est préparé en deux étapes à partir de l'aldéhyde **I.A** (Figure I-11).

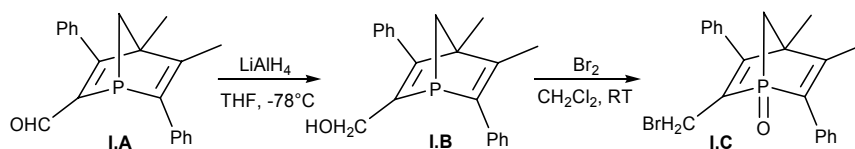


Figure I-11

I.2.1 : Stratégies de synthèse

En partant de l'oxyde bromé **I.C**, deux stratégies s'offrent à nous pour l'introduction d'un deuxième groupement phosphoré optiquement pur. En effet, on peut considérer **I.C** soit comme réactif « électrophile », soit comme réactif « nucléophile » via sa transformation en magnésien (Figure I-12).

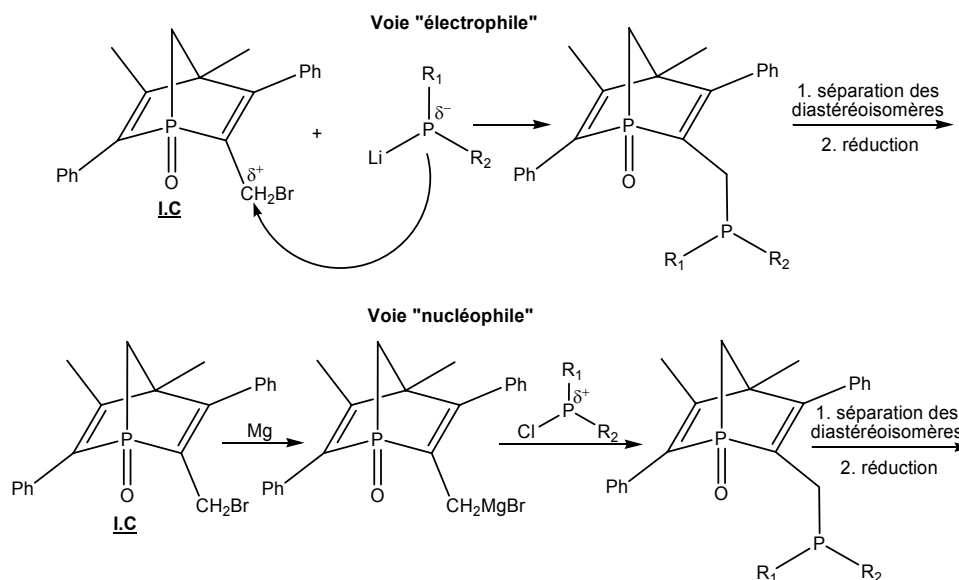


Figure I-12

Les deux voies sont globalement équivalentes en nombres d'étapes. Dans la première voie, il faut préalablement préparer le lithien de la phosphine, puis effectuer la réaction de couplage. Dans la seconde voie, il faut par contre préparer préalablement le magnésien de **I.C**,

puis le faire réagir sur la chlorophosphine désirée. On peut ensuite envisager une séparation des deux diastéréoisomères avant l'ultime étape de réduction.

I.2.2 : Travail préliminaire de synthèse

Dans un premier temps, afin de sélectionner la meilleure voie de synthèse pour ces structures, nous avons travaillé sur la préparation de la structure **I.5** qui met en oeuvre l'aldéhyde en version racémique et des dérivés de la chlorodiphénylphosphine (**Figure I-13**).

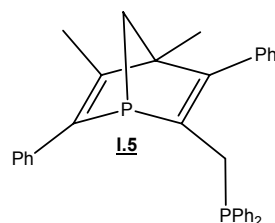


Figure I-13

I.2.2.1 : Exploration de la voie « nucléophile »

Nous avons débuté les essais de synthèse par la voie « nucléophile ». Cette voie avait été explorée sans succès par S. Lelièvre au laboratoire pour la préparation de la diphosphine **I.D.**^[27] Comme il s'agissait dans ce cas d'une réaction de couplage et que cette approche nous semblait malgré tout la plus rationnelle, nous avons voulu vérifier sa faisabilité, en préparant le dérivé magnésien de **I.C** (**Figure I-14**).

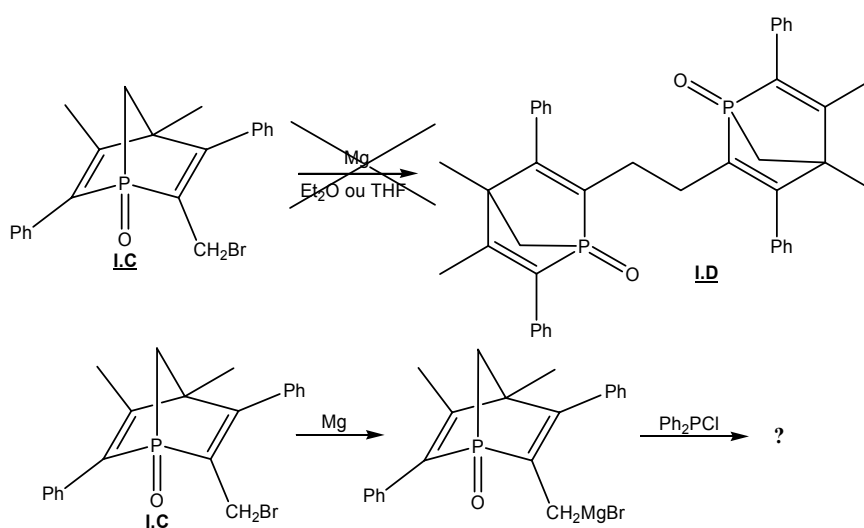


Figure I-14

Le suivi de la réaction met en évidence l'apparition d'une solution laiteuse aussi bien dans l'éther que dans le THF. Le suivi en RMN ³¹P montre un déplacement chimique qui passe de 42 ppm à un pic large à 57 ppm. L'addition d'une solution de Ph₂PCl ne provoque

aucune réaction même après chauffage. L'hydrolyse donne en outre les produits d'hydrolyse de Ph_2PCl ainsi qu'un nouveau signal à 50 ppm (dans le brut réactionnel) distinct du produit de départ qui pourrait être le produit de réduction du bromé (48 ppm, produit isolé) (**Figure I-15**).

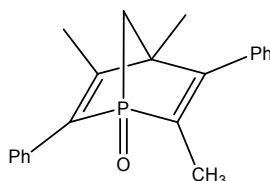


Figure I-15

Pour expliquer ce manque de réactivité du magnésien, on peut incriminer la proximité de la fonction $\text{P}=\text{O}$ qui peut coordonner le magnésium et le désactiver. Cette coordination n'existe plus lorsqu'on travaille avec la version sulfurée de **I.C**.

Mais le passage par un dérivé sulfuré nous a semblé trop lourd à mettre en oeuvre compte tenu des étapes de sulfuration/réduction.

I.2.2.2 : Exploration de la voie « électrophile »

Nous nous sommes ensuite tournés vers la seconde voie, la voie « électrophile », qui repose sur la réaction de couplage entre le composé bromé **I.C** et le lithien de la chlorodiphénylphosphine (**Figure I-16**).

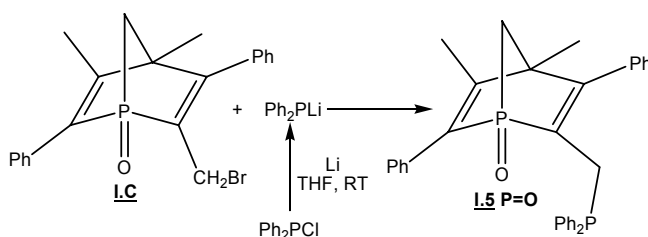


Figure I-16

Cette approche avait déjà été expérimentée avec succès au laboratoire pour préparer le composé **I.E** (**Figure I-17**).^[27]

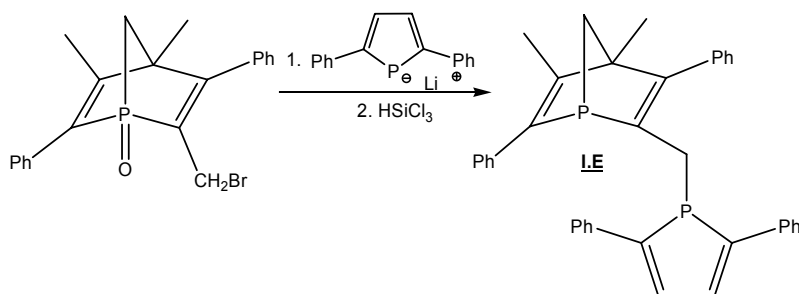


Figure I-17

Pourtant, contrairement à ce que l'on observe dans le cas du phospholure de lithium, la réaction de couplage est ici assez capricieuse : le sens, la température et même la vitesse d'addition semblent jouer un rôle important. Il a été difficile de rationaliser et de reproduire les essais de synthèse effectués ; aucun produit de réaction n'a pu être isolé proprement. Il apparaît cependant que :

- L'addition doit être plutôt lente, et menée à froid.
- Une fois l'addition terminée, il faut laisser le bain froid remonter à température ambiante et réchauffer ainsi lentement le milieu.
- Lorsqu'on travaille avec l'oxyde **I.C**, le milieu réactionnel se dégrade rapidement après hydrolyse (nombreux pics observés en RMN ^{31}P autour de la zone des oxydes), sans que l'on ait vraiment pu mettre en évidence la formation de la diphosphine attendue.

Une fois encore, la proximité du centre électrophile et de la fonction $\text{P}=\text{O}$ peut être évoquée pour expliquer les difficultés rencontrées. Pour en avoir confirmation, le composé bromé a été réduit par HSiCl_3 et la réaction a été réalisée dans les mêmes conditions. Cette fois, l'addition de **I.C** sous forme P^{III} sur le lithien de la chlorodiphénylphosphine semble conduire à la diphosphine attendue plus facilement : le spectre RMN ^{31}P montre la formation d'un produit sortant sous la forme d'un système AB (-11.7 ppm, -18.2 ppm, $J_{\text{P-P}} = 44.3 \text{ Hz}$) (**Figure I-18**).

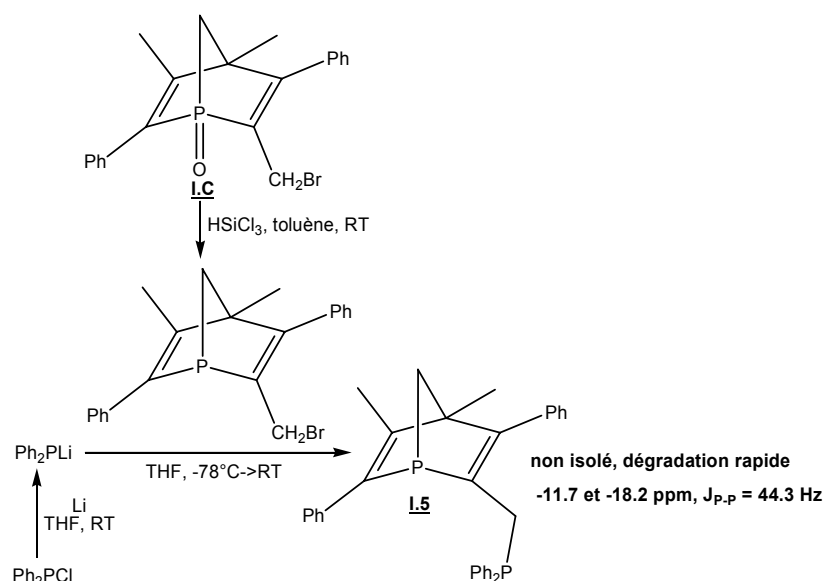


Figure I-18

Après traitement usuel, nous observons une dégradation rapide du produit qui ne permet pas de l'isoler proprement. Notons de plus que la forme P^{III} de **I.C** est extrêmement réactive et se dégrade rapidement, pour conduire à un produit majoritaire supposé être un ion phosphonium $[\text{P}]^+[\text{Br}]^-$ qui doit résulter de l'attaque du bromé sur lui-même. Cette approche ne semble donc pas viable d'un point de vue préparatif.

I.2.3 : Autre voie de synthèse

Cette dernière approche nous a cependant conduit à la réflexion que, dans l'espoir d'aboutir à notre objectif, il fallait partir non pas d'un oxyde mais d'une forme trivalente du phosphore et qu'il fallait ralentir ou empêcher l'attaque du bromé sur lui-même. La solution pouvait alors provenir de l'utilisation d'un dérivé « mésylate ». Ce dernier peut être obtenu directement de l'alcool **I.B**, précurseur du bromé. Etant fabriqué sous forme P^{III} , on s'affranchit ainsi de tout problème lié à la fonction $P=O$ (coordination éventuelle, réduction ultérieure), tout en raccourcissant le schéma réactionnel.

L'alcool **I.B** est déprotonné par 3 équivalents de triéthylamine, dans l'éther, à température ambiante. La déprotonation est immédiate. A 0°C, on ajoute goutte à goutte au milieu réactionnel une solution de chlorure de méthanesulfonyle dans l'éther. Un précipité blanc apparaît. Le milieu réactionnel est ensuite simplement filtré (**Figure I-19**).

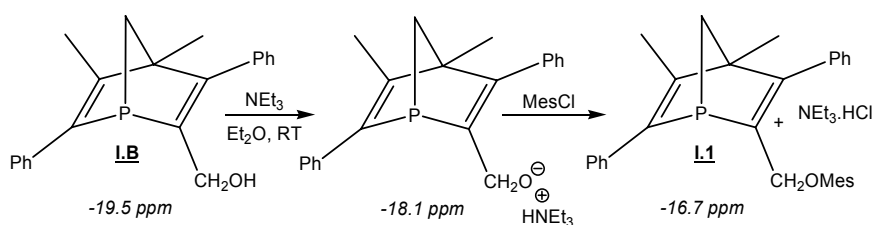


Figure I-19

Il nous restait à vérifier que le composé **I.1** est réactif vis-à-vis du lithien de la chlorodiphénylphosphine. Fort heureusement, la réaction de couplage est ici rapide, totale et propre et conduit, à -78°C, à la disphosphine **I.5**. Celle-ci est extrêmement sensible et s'oxyde très rapidement, d'abord par la moitié $-PPh_2$, puis par le phosphore du 1-PNBD. La formation quasi-exclusive de la disphosphine di-oxydée s'accompagne en outre d'une dégradation rapide du milieu, rendant tout traitement d'extraction et/ou de purification vain (**Figure I-20**).

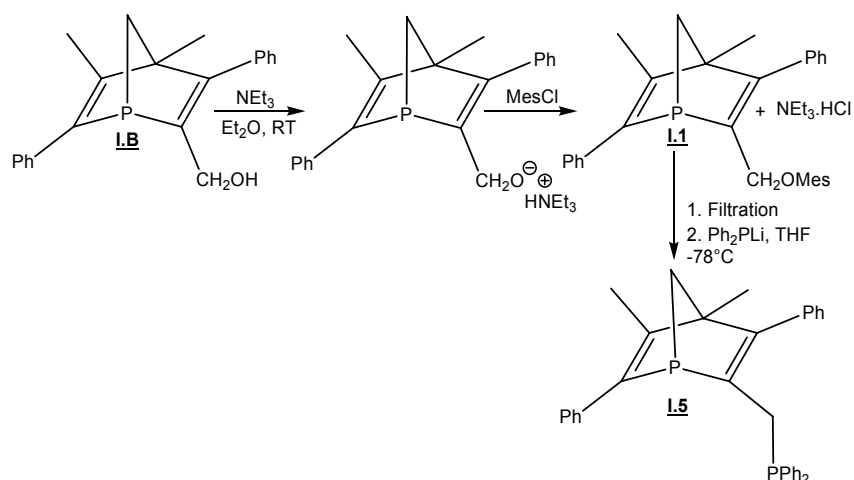


Figure I-20

I.1 n'a pas pu être isolé en raison de sa grande réactivité, il est cependant stable en solution dans l'éther pendant 12 h, après filtration des sels d'ammonium quaternaire. Il faut noter que l'on peut désormais travailler en un pot, sans devoir isoler et purifier **I.1**. C'est l'énorme avantage de celui-ci par rapport à l'oxyde **I.C**. En effet, il suffit désormais d'ajouter à basse température la solution de phosphine lithiée sur la solution de **I.1** fraîchement synthétisée. Le couplage est propre et rapide.

En conclusion, le travail de mise au point des conditions de réaction nous a permis de valider une nouvelle méthode de couplage dont le point-clé est la fonctionnalisation de l'alcool **I.B** en dérivé **I.1**. Autre intérêt, cette méthode simplifiée (**I.B** est purifié par simple filtration sur silice, alors que l'oxyde **I.C** doit être filtré puis recristallisé) permet de travailler avec un 1-PNBD directement sous forme P^{III} , ce qui n'était pas le cas avec **I.C**. On évite ainsi une étape de réduction.

I.3 : Validation de la méthode : synthèse de la diphosphine I.7

La validation de la méthode a d'abord été réalisée en synthétisant la diphosphine **I.7** en version racémique, à partir de **I.1** et de la tert-butylphénylphosphine (**Figure I-21**) :

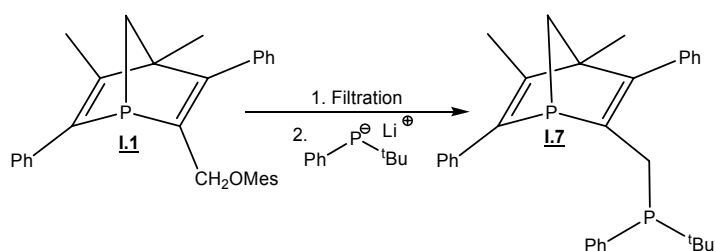


Figure I-21

I.3.1 : Synthèse de la tert-butylphénylphosphine

La tert-butylchlorophénylphosphine est une phosphine sensible à l'oxydation. C'est pourquoi elle est protégée, après synthèse, sous sa forme borane. La réduction par $LiAlH_4$ (synthèse en un pot sur une dizaine de grammes) permet l'accès à la phosphine-borane lithiée **I.3**. La protection par BH_3 permet de pouvoir travailler ultérieurement sur la synthèse de la diphosphine en toute tranquillité (**Figure I-22**).

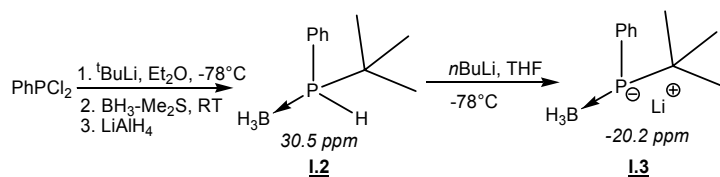


Figure I-22

I.3.2 : Synthèse de la diphosphine I.6

I.6 est obtenue par couplage de **I.1** et **I.3**. **I.1** est synthétisé, filtré et laissé en solution dans l'éther. Le lithien **I.3** y est additionné goutte à goutte à -78°C . La réaction de couplage, très propre, conduit au mélange des deux diastéréoisomères en proportions quasi-identiques (**I.2** a été synthétisé de façon racémique). Ils sont extraits du milieu réactionnel et sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2 / Hexane : 50/50, rdt : 70 à 80 % par rapport à l'alcool **I.B**). Les deux diastéréoisomères n'ont malheureusement pas pu être séparés sous leur forme borane (**Figure I-23**). La déprotection par la morpholine conduit avec un rendement de 80% à la diphosphine désirée, **I.7**.^[28] Les conditions étant désormais fixées, nous nous sommes penchés sur la synthèse de **I.7** en version optiquement pure, qui résoud l'obstacle de la séparation des deux diastéréoisomères.

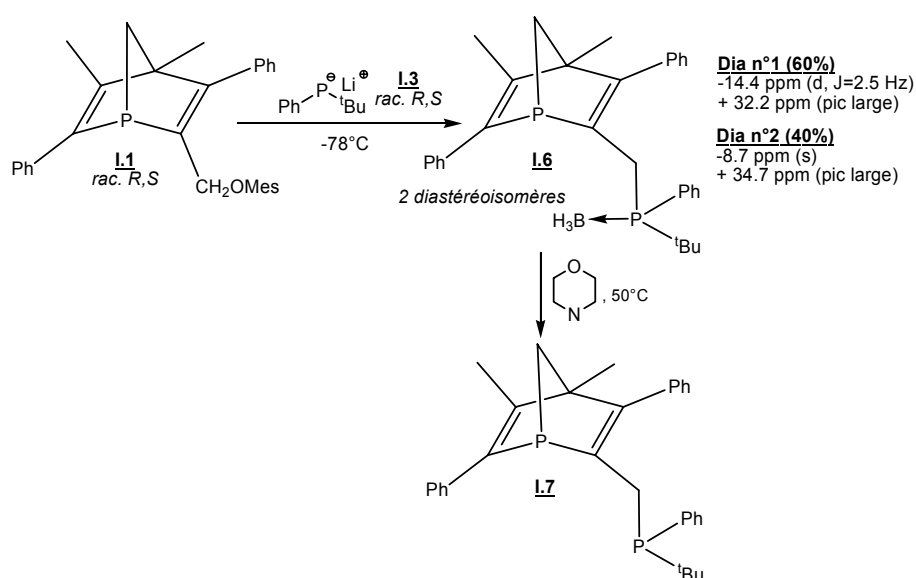


Figure I-23

I.3.3 : Synthèse de la diphosphine I.7 en version énantiopure

L'obtention de **I.1** en version énantiopure ne pose aucun problème puisqu'il suffit de démarrer la synthèse à partir de l'aldéhyde énantiopur de configuration (**R**) **I.A** (**Figure I-24**).

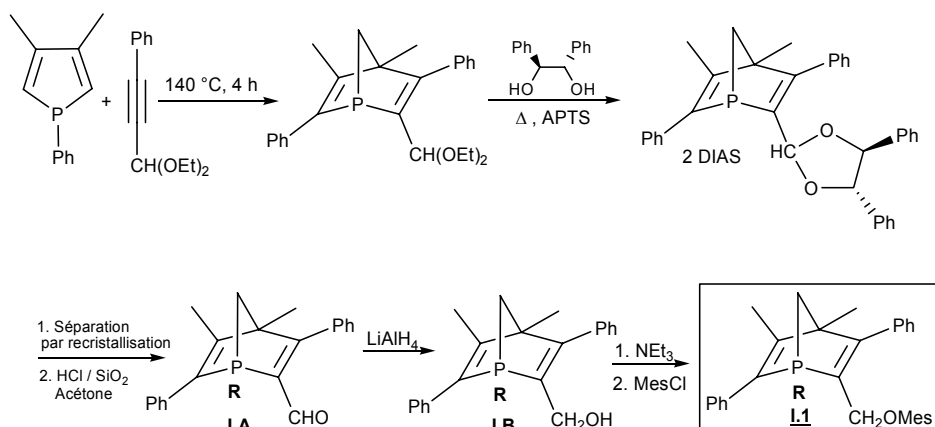


Figure I-24

Il ne reste qu'à synthétiser **I.3** en version énantiopure : **I.4**. La synthèse a été réalisée selon le protocole décrit par Livinghouse.^[29] Le sens de l'induction a été prouvé comme étant (**R**) (Figure I-25).

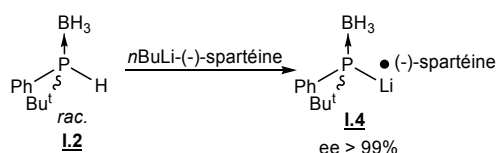


Figure I-25

L'addition lente de **I.1** sur **I.4** à -78°C, puis la déprotection fournit la diphosphine souhaitée **I.7**, de configuration attendue (**R_P**, **R_P**), avec un rendement global de 15-20 % par rapport à l'alcool **I.B** (Figure I-26).

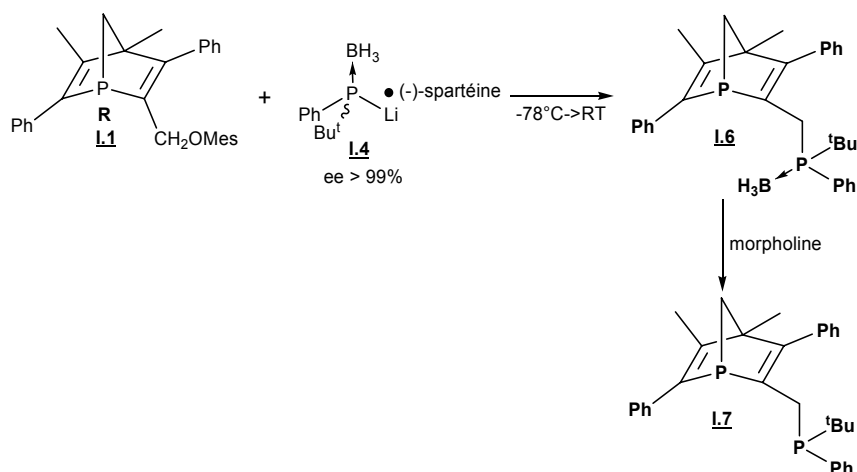


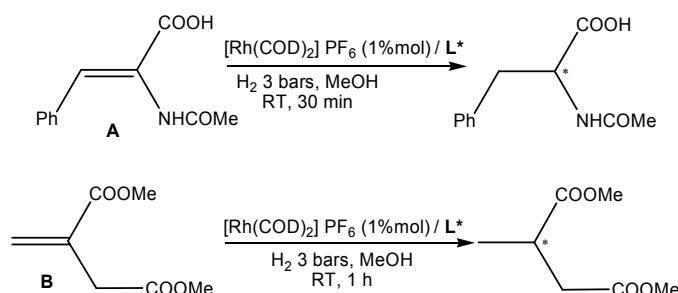
Figure I-26

Disposant du ligand sous sa forme énantiopure, nous avons procédé aux premiers essais catalytiques en hydrogénation d'oléfines.

I.4 : Evaluation catalytique de la diphosphine **I.7**

Comme on a pu l'observer au cours de l'étude bibliographique, les réactions d'hydrogénation d'oléfinnes fonctionnelles sont le moyen le plus rapide de se faire une première idée de l'efficacité d'une nouvelle structure.

Le précatalyseur utilisé dans nos tests est un complexe cationique de rhodium (I), préparé à partir du précurseur cationique $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{PF}_6^-$. La coordination du ligand **I.7** sur ce précurseur est aisée et conduit au complexe **I.7-Rh** ($\delta = 68.9, 59.2$ ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 142.0$ Hz, $J_{\text{Rh-P}} = 160.0$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 20.1$ Hz). La conversion est complète, mais les excès énantiomériques n'atteignent pas ceux de la BIPNOR (**Tableau I-1**).

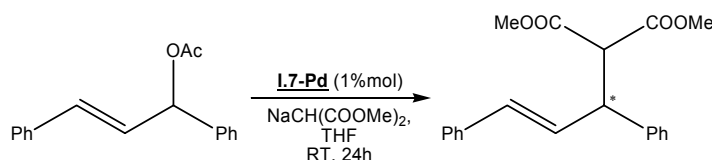


Entrée	Substrat	Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	acide α-acétamidocinnamique A	I.7	100	80 (R)
2	acide α-acétamidocinnamique A	BIPNOR ^[30]	100	98
3	diméthyl itaconate B	I.7	100	89 (S)
4	diméthyl itaconate B	BIPNOR ^[30]	100	93 (S)

^a : évalué par RMN¹H

Tableau I-1

Nous avons également réalisé un test catalytique en couplage de Tsuji-Trost. Le précurseur catalytique a été préparé à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. La coordination du ligand **I.7** est aisée et conduit au complexe **I.7-Pd** ($\delta = 77.3, 49.8$ ppm). La conversion est complète, contrairement à la BIPNOR, mais l'énantiosélectivité est modeste (**Tableau I-2**).



Entrée	Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	I.7	100	40 (S)
2	(+)-BIPNOR ^[31]	50	78 (S)

^a : évalué par RMN¹H

Tableau I-2

I.5 : Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, reporté le travail de *mise au point* effectué pour la *validation* d'une méthode de synthèse de ligands mixtes **P,P 1-PNBD-phosphine**, *dissymétriques électroniquement*, et dont les **deux** atomes de phosphore sont **optiquement purs**. La voie de synthèse choisie repose sur un **mono-1-phosphanorbornadiène-2-carboxaldéhyde énantipur**, synthon disponible à l'échelle de plusieurs grammes au laboratoire, et qui fut déjà à l'origine de la synthèse des ligands mixtes 1-PNBD,N et 1-PNBD,O.

L'accès à ces nouveaux ligands mixtes **P,P 1-PNBD-phosphine** repose sur des techniques de synthèse relativement simples, aisément utilisables au laboratoire. Mais l'accès à des structures **1-PNBD-phosphine** variées reste toutefois tributaire de l'obtention de groupements « phosphine » énantipurs (et donc des difficultés de dédoublement qui y sont liées).

La mise en oeuvre industrielle de notre stratégie de synthèse pourrait s'avérer plus délicate : l'emploi de certains réactifs ainsi que le nombre relativement élevé d'étapes de synthèse est problématique. Le rendement global reste de plus assez faible (4-5% par rapport au DMPP, identique à la BIPNOR). Ceci ne nous a pas poussé à continuer plus avant l'étude des performances catalytiques du ligand **I.7**, même si la méthode de synthèse mise au point reste intéressante d'un point de vue académique.

Nous avons alors décidé de nous tourner vers l'étude de la réaction de McMurry sur le 1-phosphanorbornadiène-2-carboxaldéhyde **I.A**. L'ensemble de cette étude est présentée dans la partie suivante.

Bibliographie de la 1^{ère} partie

- [1] K. N. Gavrilov, A. I. Polosukhin, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 661.
- [2] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 566.
- [3] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769.
- [4] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3149.
- [5] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336.
- [6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 355.
- [7] S. R. Gilbertson, D. G. Genov, A. L. Rheingold, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2885.
- [8] W. Tang, W. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 943.
- [9] W. M. Dai, K. K. Y. Yeung, Y. Q. Wang, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4425.
- [10] S. R. Gilbertson, P. Lan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2237.
- [11] P. Braunstein, B. T. Heaton, C. Jacob, L. Manzi, X. Morise, *Dalton Trans.* **2003**, 1396.
- [12] X. H. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6797.
- [13] J. S. Sun, C. E. Uzelmeier, D. L. Ward, K. R. Dunbar, *Polyhedron* **1998**, 17, 2049.
- [14] J. R. Dilworth, N. Wheatley, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 89.
- [15] J. Carles Bayon, C. Claver, A. M. Masdeu-Bulto, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 73.
- [16] S. Cabrera, R. Gomez Arrayas, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 3944.
- [17] Y. J. Yan, Y. X. Chi, X. M. Zhang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 2173.
- [18] M. Jia, X. S. Li, W. S. Lam, S. H. L. Kok, L. J. Xu, G. Lu, C. H. Yeung, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 2273.
- [19] L. Dahlenburg, A. Wuhr, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9279.
- [20] O. Pamies, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8364.
- [21] S. Deerenberg, O. Pamies, M. Dieguez, C. Claver, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7626.
- [22] S. Deerenberg, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* **2000**, 19, 2065.
- [23] K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413.
- [24] F. Mercier, *résultats non publiés* **2002**.
- [25] F. Mercier, F. Brebion, R. Dupont, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **2003**, 14, 3137.
- [26] S. Lelièvre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron : Asymmetry* **2000**, 11, 4601.
- [27] S. Lelièvre, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2001**.
- [28] F. Maienza, F. Spindler, M. Thommen, B. Pugin, C. Malan, A. Mezzetti, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5239.
- [29] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5116.
- [30] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1365.
- [31] F. Robin, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **1997**.

2^{ème} Partie : Synthèse de ligands bis-1-phosphanorbornadiènes par couplage de MacMurry et évaluation en catalyse énantiosélective

Les résultats du chapitre précédent complètent une gamme de phosphines chélatantes optiquement actives dont la structure générale **1-PNBD-CH₂-X** (**X = O, N, P***) (**Figure II-1**) est susceptible de se substituer en terme d'activité et d'énantiosélectivité à la BIPNOR.

Ces phosphines, porteuses d'une seule unité 1-phosphanorbornadiène, sont facilement accessibles à partir du synthon aldéhyde **1-PNBD-CHO** (**Figure II-1**), ce qui constituait un de nos objectifs.

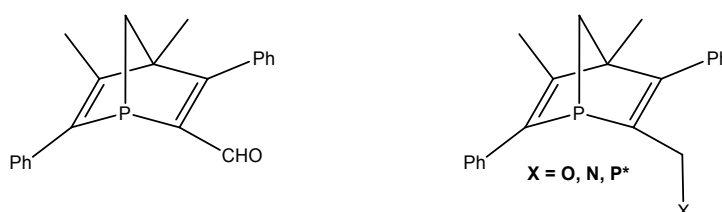


Figure II-1

Une autre méthodologie, évoquée dans notre introduction, consiste à construire une bis-phosphine chélatante à deux unités 1-phosphanorbornadiènes qui ne génère pas de composé *méso*. Ce but pourrait être atteint par la mise en oeuvre d'une réaction de type McMurry en partant encore une fois du synthon **1-PNBD-CHO** optiquement pur.

II.1 : Le couplage de MacMurry

La réaction de couplage réducteur de 2 cétones (connue désormais sous le nom de réaction de McMurry) a été simultanément décrite par 3 groupes différents,^[1-3] au début des années 70, à l'aide d'un système à base de titane à un bas degré d'oxydation obtenu par réaction d'un sel de titane (TiCl₃ ou TiCl₄) avec un réducteur métallique (par exemple Zn, Li, Na, K, LiAlH₄). En fonction de la température, le couplage conduit alternativement au diol ou à l'alcène correspondant (**Figure II-2**).^[4]

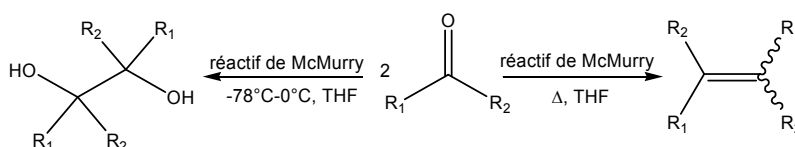


Figure II-2

L'immense potentiel de la réaction de McMurry a été exploité depuis la synthèse de pinacols et d'oléfines jusqu'à la construction d'un macrocycle intermédiaire à huit chaînons dans l'une des étapes-clé de la synthèse totale du *Taxol*.^[5]

La nature et le mécanisme d'action de l'espèce active restent l'objet de controverses. Le mécanisme classiquement et longtemps admis fait intervenir un intermédiaire **métalpinacolate** provenant de la dimérisation d'un **radical anion**. Si la réaction est réalisée à température plus élevée, une **désoxygénation du pinacolate** se produit et l'**alcène** correspondant est obtenu (**Figure II-3**).^[4]

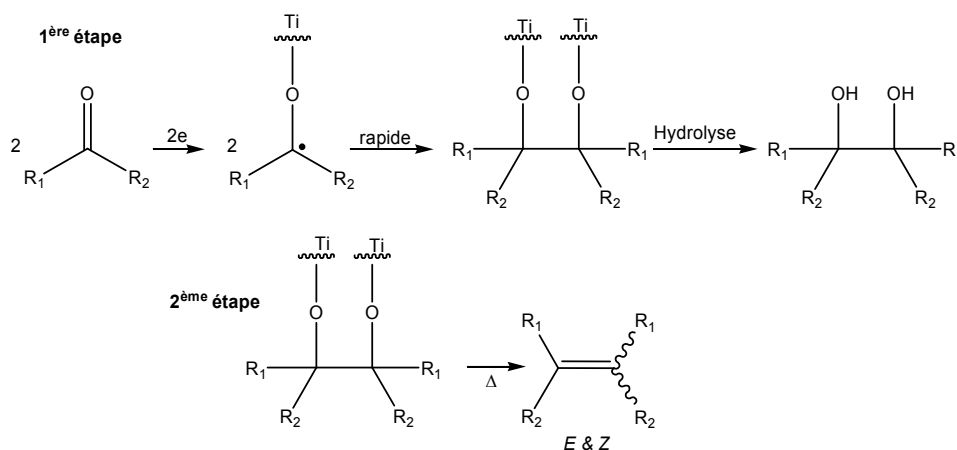


Figure II-3

Des études plus récentes ont amené Bogdanovic à proposer un intermédiaire actif de formule brute $[\text{HTiCl}(\text{THF})_n]_x$ et un mécanisme faisant intervenir un **titanaoxirane**.^[6, 7] Ces travaux ont été confortés par les calculs DFT réalisés par Frenking (**Figure II-4**).^[8]

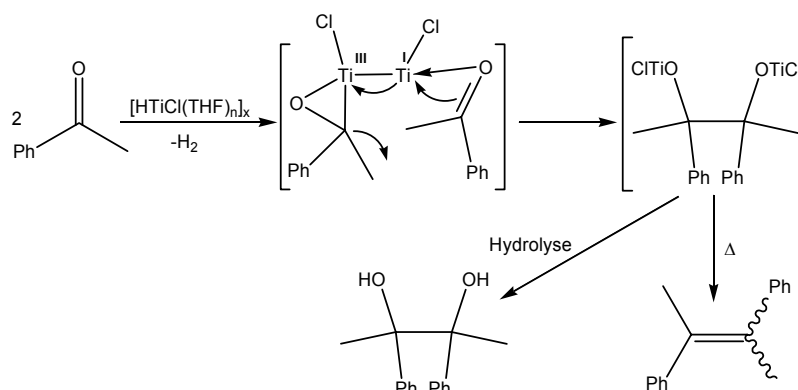


Figure II-4

Enfin, Ephretikhine propose, dans le cas de cétones stériquement encombrées, une compétition entre un intermédiaire pinacolique et un **intermédiaire carbénoïde**.^[9, 10]

En plus des aspects mécanistique, la réaction de McMurry est intéressante d'un point de vue stéréochimique. En effet, l'**alcène** peut être obtenu sous la forme de ses deux isomères (*Z*) ou (*E*), tandis que dans le cas du **couplage pinacolique**, deux couples diastéréoisomères (*méso* et *racémique*) peuvent être formés.

Si le couplage est réalisé à partir d'un aldéhyde porteur d'un centre chiral, ce sont théoriquement **10 stéréomères** qui sont formés : **2 formes méso** et **4 paires d'énantiomères**. On comprend donc tout l'intérêt de travailler, dans notre cas, à partir d'un aldéhyde énantiopur, de façon à limiter le nombre de stéréomères formés et à augmenter ainsi le rendement final en diol énantiopur.

A partir de l'aldéhyde énantiopur **(R)-I.A**, trois diols diastéréoisomères peuvent donc être théoriquement formés :

- 2 stéréoisomères *thréo*, de symétrie C_2 : (R_P , R , R , R_P) et (R_P , S , S , R_P).
- 1 stéréoisomère *érythro*, de symétrie C_1 : (R_P , R , S , R_P).

II.2 : Mise en oeuvre du couplage de MacMurry sur les unités 1-PNBD-2-carboxaldéhydes

Plusieurs exemples reportent l'emploi de la réaction de McMurry pour la synthèse de composés contenant des fragments phosphorés. Kagan,^[11] Coe^[12] et Mathey^[13] produisent l'oléfine (*trans* de façon majoritaire) au reflux (**Figure II-5**). Seul Ganter^[14] reporte la synthèse du diol, réalisée à basse température ; Kagan ne produit pas le diol par couplage de McMurry à basse température, mais par couplage pinacolique au SmI_2 (**Figure II-6**).

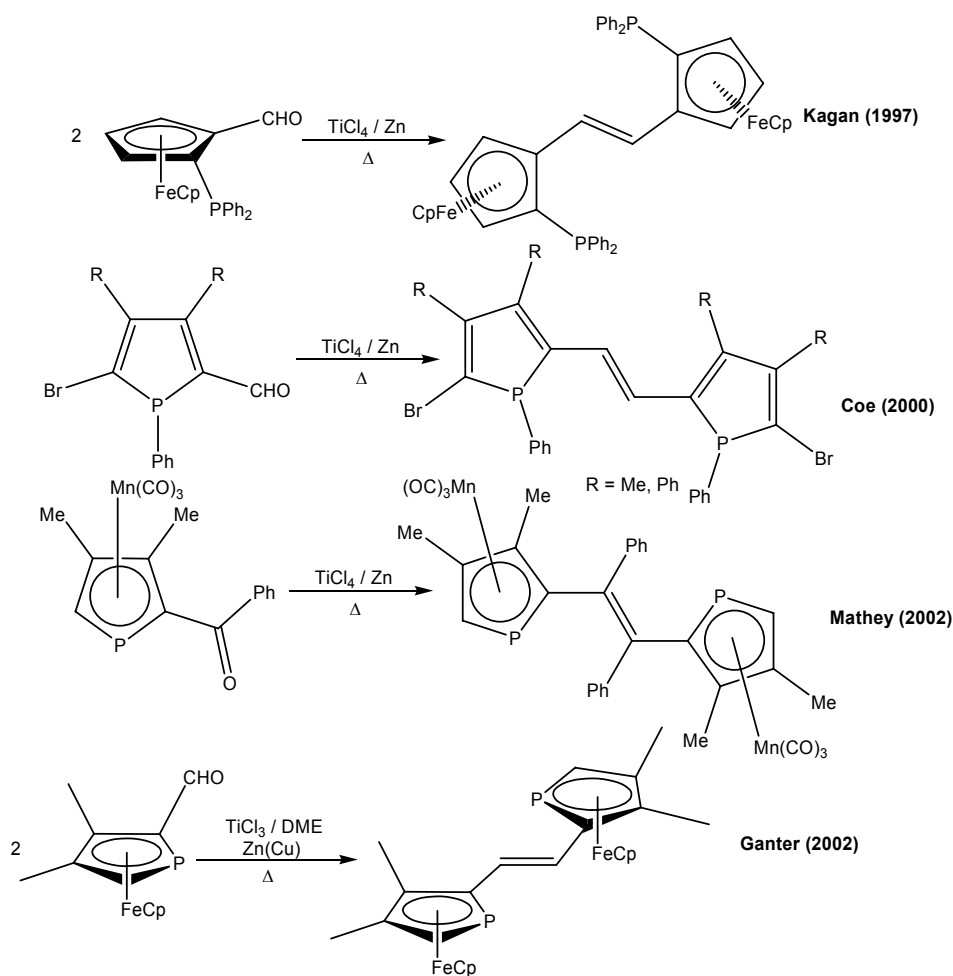


Figure II-5

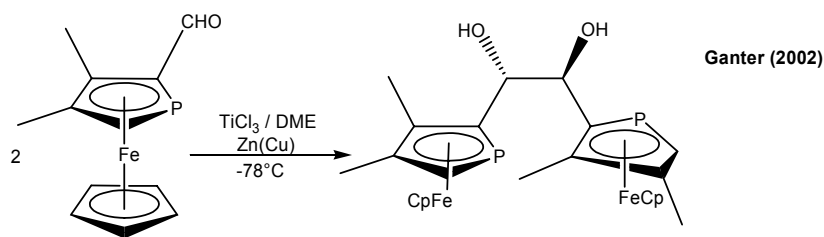


Figure II-6

A notre connaissance, il n'y a donc que deux exemples de couplage de McMurry conduits sur une phosphine P^{III} . Ceci semble prouver qu'un tel couplage est réalisable et que la question d'une éventuelle interaction entre l'atome de phosphore P^{III} et l'entité active au titane est résolue. Parmi les nombreux réactifs disponibles, nous avons choisi de nous placer dans des conditions standards, simples à mettre en oeuvre au laboratoire (système $TiCl_4/Zn$) et de conduire le couplage à basse température, ainsi qu'au reflux afin de produire deux nouveaux ligands : un **bis-1-PNBD-diol** et une **bis-1-PNBD-oléfine**.

II.2.1 : A partir de la brique I.A (issue du DMPP)

II.2.1.1 : Couplage à basse température

La synthèse à basse température à partir de l'aldéhyde **I.A** de configuration (**R**) conduit de façon très majoritaire (>95%) à un unique composé. Un ou plusieurs produits secondaires sont observés, en très faible quantité (<5%). Les données RMN indiquent que le composé majoritaire, qui a pu être isolé après chromatographie, est de symétrie C_2 . Il s'agit du **bis-1-phosphanorbornadiène diol II.1** optiquement pur (rdt à partir de **I.A** = 50-68 %, **Figure II-7**). Le couplage de McMurry, conduit sur l'aldéhyde optiquement pur **I.A**, procède donc de façon diastéréospécifique. Notons que la chromatographie a également permis d'isoler comme produit secondaire une trace d'oléfine *trans* **II.5** (<5%).

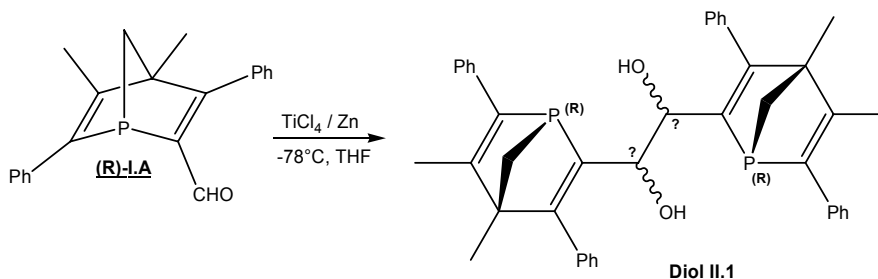


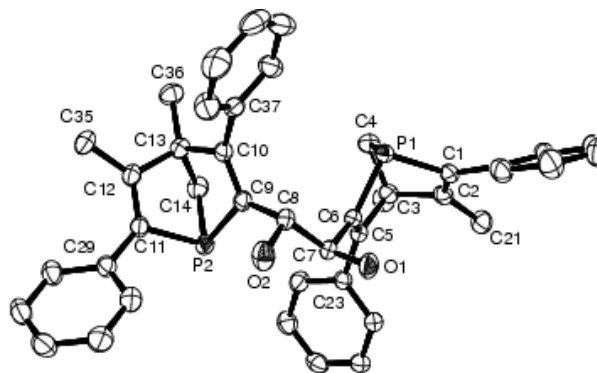
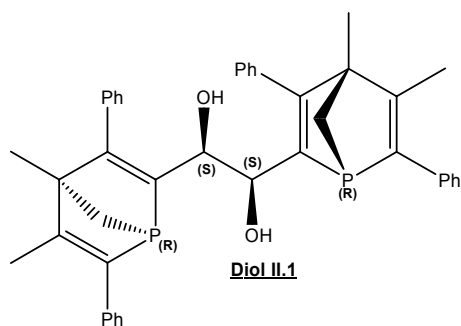
Figure II-7

Un rapide calcul permet d'évaluer le rendement global en diol **II.1** par rapport au 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole : **I.A** est produit avec un rendement global de 30 %, l'étape MacMurry avec un rendement de 50 à 68 %. **II.1** est donc obtenu avec un rendement global de 15 à 20 %, à comparer à la synthèse de la **BIPNOR**, où chacun des énantiomères est produit avec un rendement global de 5 %. Bien que fabriqué de façon moins rationnelle que la

BIPNOR, le rendement est donc trois à quatre fois plus élevé, en dépit d'un nombre plus élevé d'étapes de synthèse.

Pour savoir quel est le stéréoisomère *thréo* formé lors du couplage, il est nécessaire de déterminer la configuration absolue des deux carbones asymétriques portant les groupements hydroxyles (grâce à une structure RX en l'occurrence). Nous avons tenté par divers moyens d'obtenir des mono-cristaux de **II.1** : cristallisation dans diverses combinaisons de solvants, cristallisation de **II.1** sous une forme complexée (divers précurseurs métalliques à base de ruthénium, rhodium, platine, palladium, iridium et même tungstène furent tentés)... Toutes ces tentatives ont échoué. Finalement, il a été possible d'obtenir des mono-cristaux à partir du mélange racémique du ligand, *rac*-**II.1** (synthétisé par couplage de McMurry à partir du mélange racémique de l'aldéhyde **I.A**, cf. discussion page suivante).

La structure RX obtenue nous permet de constater que le **carbone** est de configuration relative **opposée** à celle du **phosphore adjacent** : nous en déduisons que la configuration absolue des centres chiraux du Diol **II.1** est (**R_P, S, S, R_P**) (**Figure II-8**).



Structure cristallographique de *rac*-**II.1**

Figure II-8

Le couplage de McMurry réalisé par Ganter, présenté ci-dessus dans la **Figure II-6** procède également de façon stéréospécifique.^[14] En réalisant ce même couplage à partir d'un aldéhyde racémique, Ganter observe la formation de deux composés diastéréoisomères. L'étude des différentes configurations absolues observées lui permet de supposer que la stéréospécificité du couplage serait liée non seulement à la chiralité planaire du fragment phosphaférocène, mais également au mécanisme mis en jeu (dans ce cas la voie « titanaoxirane »).

Pour expliquer la sélectivité observée dans notre cas à partir de l'aldéhyde optiquement pur (**R**)-**I.A**, et par analogie avec les résultats de Ganter, nous supposons que la configuration de chacun des carbones asymétriques nouvellement formés est contrôlée par la configuration absolue du phosphore adjacent (sur la base des observations faites précédemment : *phosphore (R) => carbone (S)*). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons décidé de réaliser le couplage de McMurry, à basse température, à partir de l'aldéhyde racémique **I.A**. Rappelons que **10 stéréomères** peuvent être théoriquement formés : **2 formes méso** et **4 paires d'énantiomères** (Tableau II-1).

4 couples d'énantiomères		2 composés méso
-à symétrie C_2 (R_P, R, R, R_P) + (S_P, S, S, S_P) (R_P, S, S, R_P) + (S_P, R, R, S_P)	-à symétrie C_1 (R_P, R, R, S_P) + (S_P, S, S, R_P) (R_P, S, R, R_P) + (S_P, R, S, S_P)	(R_P, R, S, S_P) (R_P, S, R, S_P)

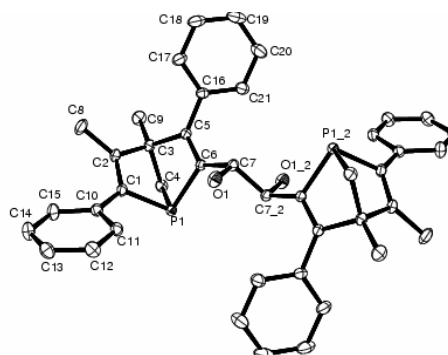
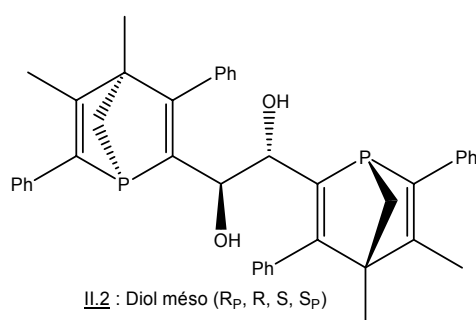
Tableau II-1

Si la configuration absolue du phosphore contrôle celle du carbone adjacent, nous nous attendons à ce que le couplage réalisé sur l'aldéhyde racémique **I.A** conduise à la formation de deux composés diastéréoisomères :

- le couple d'énantiomères, de symétrie C_2 , constitué du diol **II.1** accompagné de son énantiomère c'est-à-dire le couple *rac*-**II.1** (R_P, S, S, R_P) + (S_P, R, R, S_P)
- le composé méso (R_P, S, R, S_P)

La réaction de couplage, à basse température, de l'aldéhyde racémique **I.A** montre de façon surprenante la formation de 4 composés :

- deux composés sortant sous la forme de singulets :
 - $\delta = -19.9$ ppm (32%) : ce composé, de symétrie C_2 , a pu être isolé par chromatographie, puis caractérisé : ses données spectrales sont identiques au diol énantiopur **II.1**. Des mono-cristaux ont pu être obtenus, confirmant qu'il s'agit du couple *rac*-**II.1** (R_P, S, S, R_P) + (S_P, R, R, S_P) (Figure II-8).
 - $\delta = -21.5$ ppm (23%) : ce composé a pu être isolé par chromatographie et caractérisé par RX : il s'agit du diol méso (R_P, R, S, S_P), **II.2** (Figure II-9).



Structure cristallographique de **II.2**

Figure II-9

- **deux composés caractérisés par des systèmes AB** (qui correspondent donc aux deux couples de diols de symétrie C_1) :
- $\delta = -22.9, -23.9 \text{ ppm}$, $J_{A-B} = 8.7 \text{ Hz}$ (32%) : composé **II.3**
- $\delta = -17.2, -18.5 \text{ ppm}$, $J_{A-B} = 10.9 \text{ Hz}$ (13%) : composé **II.4**

Ceci nous prouve que le mécanisme mis en jeu dans le couplage de McMurry (afin d'expliquer la diastéréosélectivité observée) n'est pas aussi simple qu'il y paraît : la configuration du phosphore semble ne pas être le seul facteur intervenant.

II.2.1.2 : Couplage au reflux

La même réaction avec **I.A** au reflux du THF aboutit à un produit unique (avec un rendement de 55% par rapport à **I.A**) : l'oléfine *trans* optiquement pure **II.5**, qui minimise les interactions stériques, et dont la structure a été déterminée par cristallographie de son complexe de palladium « chiral » **II.5-Pd** (Figure II-10).

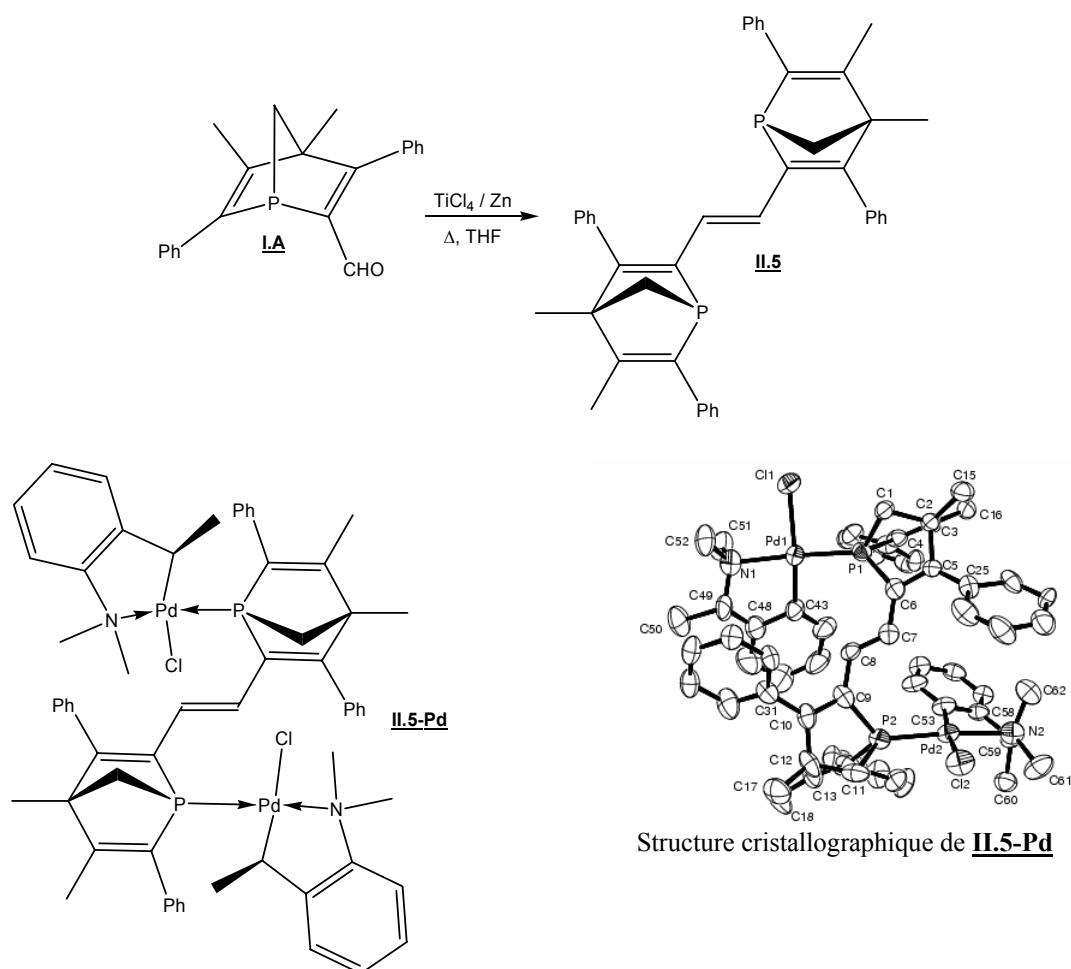


Figure II-10

Si l'on effectue l'addition de l'aldéhyde à température ambiante, on obtient le mélange de diol **II.1**, d'oléfine *trans* **II.5** et même d'une trace d'oléfine *cis* **II.6**. Le mélange des deux oléfines est isolé par chromatographie. La complexation de ce mélange sur $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{PF}_6^-$ permet par chance d'isoler l'oléfine *cis* après cristallisation de son complexe de rhodium, **II.6-Rh** ($\delta = 31.8$ ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 150.0$ Hz) (**Figure II-11**).

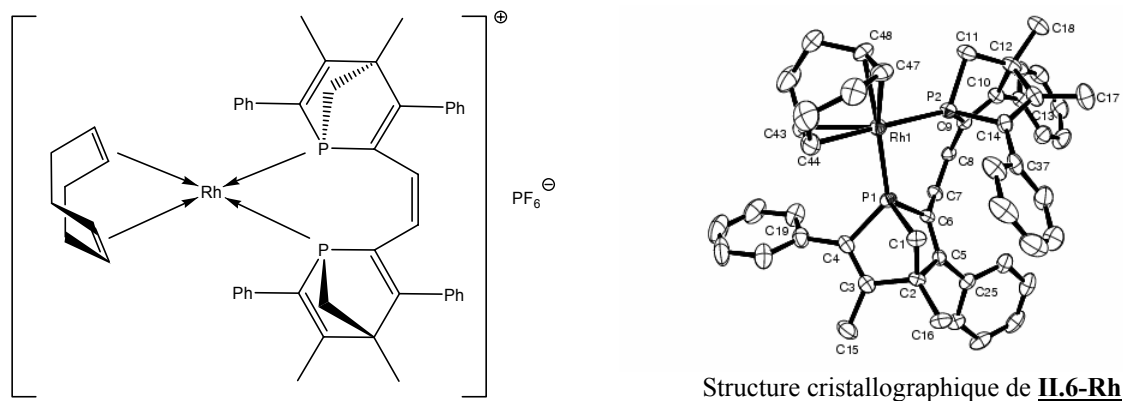
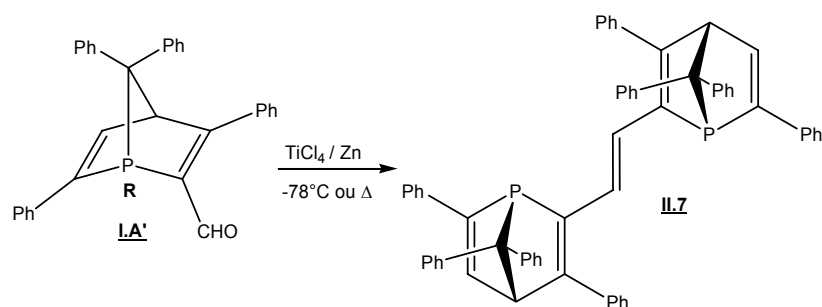


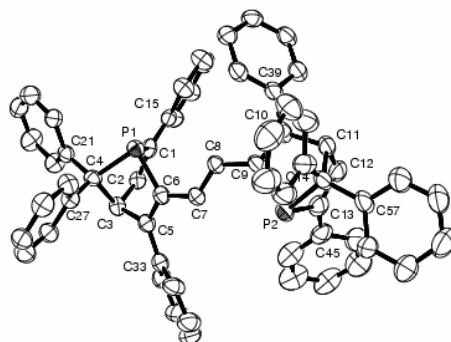
Figure II-11

II.2.2 : A partir de la brique I.A' (issue du TPP)

Un travail identique réalisé sur l'aldéhyde (**R**) optiquement pur **I.A'** a donné, quelles que soient les conditions réactionnelles (à froid ou au reflux), uniquement l'oléfine *trans* **II.7** (dont la structure a été caractérisée par cristallographie) avec un rendement en produit purifié de 72% par rapport à **I.A'** (**Figure II-12**).

Avec cette structure, il n'est donc pas possible d'obtenir le diol même en réalisant l'addition de l'aldéhyde à basse température. Pour expliquer ce résultat inattendu, il est tentant d'invoquer la compression stérique provoquée par le diol.





Structure cristallographique de **II.7**

Figure II-12

II.3 : Utilisation en catalyse énantiosélective du ligand bis-diol, II.1

Compte tenu de la facilité d'accès au diol optiquement pur, notre objectif est maintenant de savoir si cette nouvelle structure bidente à motif 1-phosphanorbornadiène est susceptible de concurrencer la **BIPNOR** en terme d'**activité** et de **sélectivité** dans des réactions de catalyse asymétrique. On peut en effet supposer que le passage d'un métallacycle de 5 à 7 chaînons et la présence de fonctions hydroxyle se traduisent par des différences de réactivité.

Il était donc nécessaire dans un premier temps d'évaluer le potentiel de cette nouvelle structure dans différentes réactions catalytiques et ensuite de faire une comparaison avec la BIPNOR.

Les propriétés catalytiques du diol ont été testées sur deux familles de réactions : les réactions d'**hydrogénation** (oléfines fonctionnelles, oléfines non fonctionnelles, carbonyles, imines) et les réactions de **couplage** énantiosélectives (Tsuji-Trost, Heck asymétrique).

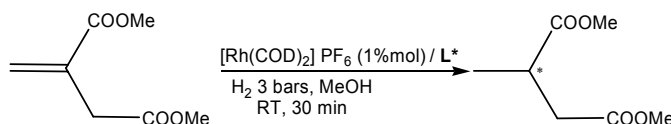
II.3.1 : Réactions d'hydrogénation

II.3.1.1 : Oléfines fonctionnelles

L'hydrogénation énantiosélective d'oléfines prochirales par des complexes de rhodium-phosphine est la réaction historique qui a lancé le développement de la catalyse homogène, malgré le coût relativement élevé du rhodium. De nombreuses phosphines optiquement pures, complexées sur des complexes de rhodium ou de ruthénium ont montré leur grande efficacité.^[15, 16]

Le précurseur que nous avons utilisé pour l'hydrogénation des oléfines fonctionnelles est le précurseur cationique $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{PF}_6^-$. La coordination du diol sur ce précurseur est aisée et conduit dans CH_2Cl_2 au complexe **II.1-Rh** ($\delta = 31.7$ ppm, $J_{\text{Rh-P}} = 154.4$ Hz).

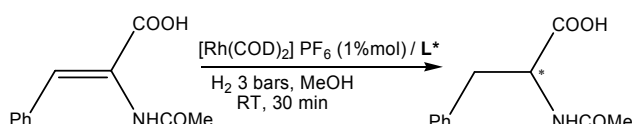
Les tests réalisés sur les substrats classiques (diméthyl itaconate, acide α -acétamidocinnamique) sont excellents : conversion rapide, excès énantiomériques élevés atteignant ceux de la BIPNOR et de la littérature (**Tableau II-2** et **Tableau II-3**). Rappelons que des excès énantiomériques supérieurs à 97 % sont très couramment atteints sur ce type de réaction.



Entrée	Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	Diol II.1	100	88 (S)
2	(+)-BIPNOR ^[17]	100	93 (S)
3	<i>t</i> Bu-MiniPHOS ^[18]	100	99.9
4	DuanPHOS ^[19]	100	99 (S)

Tableau II-2

^a : évalué par RMN¹H



Entrée	Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	Diol II.1	100	98 (R)
2	(-)-BIPNOR ^[17]	100	98 (S)
3	<i>t</i> Bu-BisP ^{*[20]}	100	99.9 (R)
4	(S)-BINAP ^[21]	100	>99 (S)

Tableau II-3

^a : évalué par RMN¹H

II.3.1.2 : Oléfines non fonctionnelles

L'hydrogénation énantiosélective des oléfines est désormais une méthode couramment utilisée en synthèse, grâce aux nombreux ligands performants développés dans les laboratoires. Les oléfines non fonctionnelles font en revanche partie de ces substrats difficiles à hydrogéner énantiosélectivement. En effet, un groupement polaire adjacent à la double liaison C=C, qui peut se coordonner au centre métallique, est souvent requis pour une forte activité et une bonne énantiosélectivité.^[22]

Il y a peu d'exemples d'hydrogénations d'oléfin non fonctionnelles avec un très fort excès énantiomérique.^[23, 24] Les complexes de titanocène et zirconocène de Buchwald,^[25, 26] ainsi que le catalyseur de Crabtree restent parmi les plus efficaces.^[27] Très récemment, l'introduction par Pfaltz (ligands PHOX), puis par Burgess (ligands JM-Phos), de complexes à base d'iridium et de ligands phosphine-oxazoline fut un réel progrès (**Figure II-13**).^[23, 28-34]

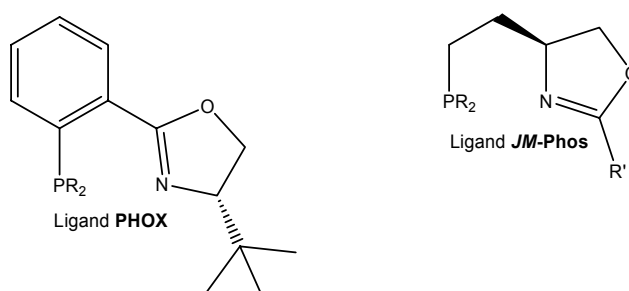


Figure II-13

Nous avons donc voulu savoir si notre ligand, très performant en hydrogénation d'oléfines fonctionnelles, donnait des résultats sur ce type de substrat. Le substrat classiquement usité est un styrène substitué, l' α -trans-méthylstilbène.

Les essais réalisés mettent en avant le rôle important joué par le contre-ion, ainsi que l'a révélé la littérature. L'utilisation du contre-ion (BArF^-) s'avère nécessaire pour avoir de l'activité.^[35, 36] En effet, les premiers essais conduits à partir du complexe $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{II.1})]\text{PF}_6$, **II.1-Ir-PF₆**, n'ont montré aucune activité. Un complexe $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{II.1})]\text{BArF}$ a donc été préparé, **II.1-Ir-BArF**, puis testé sur le trans-méthylstilbène (**Figure II-14** et **Tableau II-4**).

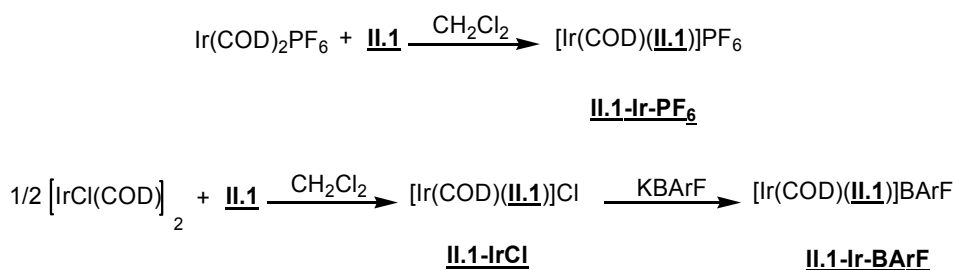
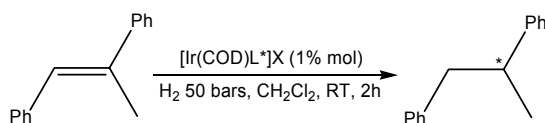


Figure II-14



Entrée	Complexe	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	II.1-Ir-PF ₆	0	-
2	II.1-Ir-BArF	38	2
3	$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PHOX})]\text{BArF}^{[29]}$	100	99 (R)
4	$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{JM-Phos})]\text{BArF}^{[30]}$	100	93 (S)

Tableau II-4

^a : évalué par RMN¹H

Les premiers résultats étant assez décevants, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

II.3.1.3 : Carbonyles

Le principal champ d'application des complexes de ruthénium-phosphine concerne l'hydrogénation de carbonyles, par **hydrogénation directe (sous pression de H₂)** ou par **transfert d'hydrogène**.

Noyori a développé nombre de systèmes catalytiques actifs dans des conditions très douces ($P < 8$ bars, $T < 40^\circ\text{C}$) pour l'hydrogénation **par transfert**, à base de ruthénium, dont la sphère de coordination comporte, outre un dérivé de BINAP comme diphosphine chirale, une 1,2-diamine optiquement active. Il n'existe pas de catalyseur universel pour l'hydrogénation des carbonyles en raison du nombre immense de substrats existants ; le système original (Tol)BINAP/DPEN/Ru/^tBuOK montre cependant une excellente énantiosélectivité sur les substrats classiques (**Figure II-15**).^[37-41] Ultérieurement, l'utilisation de la diamine chirale DAIPEN à symétrie C₁ a fourni de meilleurs excès énantiomériques que la DPEN, indiquant le rôle crucial joué par la diamine dans l'obtention de bons excès énantiomériques (**Figure II-15**).^[42]

Un autre système catalytique à base de précurseurs « RuBr₂ », développé par Genêt pour l'hydrogénation **sous pression d'hydrogène**, s'est également montré très efficace.^[43-47]

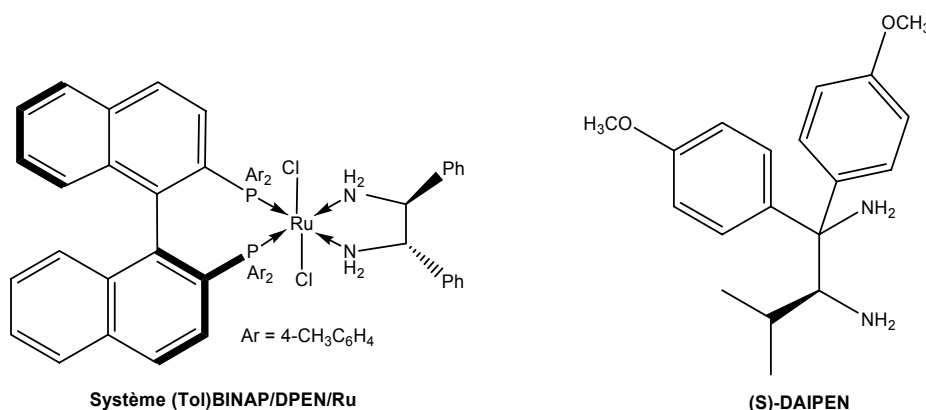


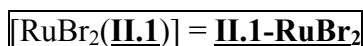
Figure II-15

Hydrogénation de β-cétoesters

D'excellentes sélectivités ont été atteintes avec des catalyseurs Ru/BINAP.^[37, 48, 49] Les substrats modèles classiquement utilisés sont les 3-oxobutanoates de méthyle et d'éthyle. Ces réactions sont généralement effectuées sous une pression d'hydrogène assez élevée, avec chauffage.^[50] Plusieurs types de précatalyseurs peuvent être utilisés ; certains systèmes extrêmement actifs (comme ceux de Genêt) sont préparés *in situ*.

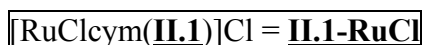
Les tests catalytiques que nous avons réalisés ont été conduits avec différents types de complexes, selon le type d'hydrogénation : sous pression de H₂ ou par transfert d'hydrogène :

- un système catalytique type *Genêt* pour l'hydrogénation **sous pression d'hydrogène** :



Celui-ci a été préparé suivant le mode opératoire mis au point par Genêt.^[43] Le précurseur $[(\text{COD})\text{Ru}(\eta^3\text{-2-méthylallyl})_2]$ est mis en présence d'un équivalent de Diol **II.1** et de deux équivalents d'acide bromhydrique. Les complexes préparés à température ambiante sont engagés directement dans la réaction catalytique, sans être isolés, ce type de complexe étant généralement difficilement caractérisable.

- un complexe de ruthénium cationique pour l'hydrogénation **sous pression d'hydrogène** :



Le complexe est préparé à partir du précurseur $[\text{RuCl}_2\text{cym}]_2$ (**Figure II-16**).

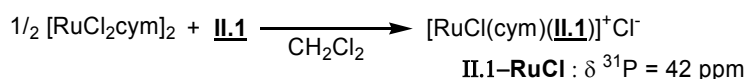
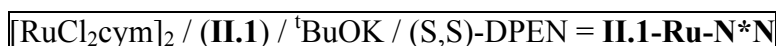


Figure II-16

- un système catalytique type *Noyori* pour l'hydrogénation par **transfert d'hydrogène** :



Le complexe a été préparé à partir de **II.1-RuCl** selon le mode opératoire décrit par Noyori.^[38] **II.1-RuCl** est dissous dans 2 mL d'isopropanol. 1 équivalent de (S,S)-DPEN est ajouté et le mélange est agité 45 minutes à température ambiante. Juste avant la réalisation du test catalytique sont ajoutés 10 équivalents de $\text{}^t\text{BuOK}$: la solution vire au kaki. Le précatalyseur ainsi formé **II.1-Ru-N*N** (pas isolé) est prélevé à la seringue avant introduction dans l'autoclave (**Figure II-17**).

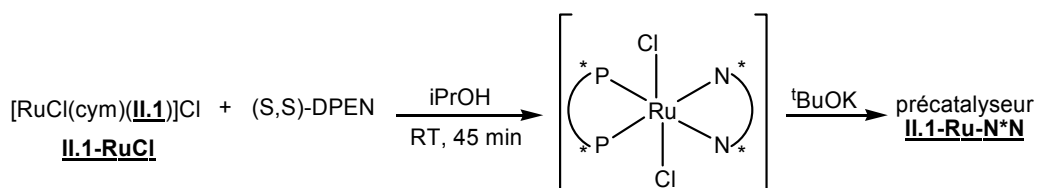
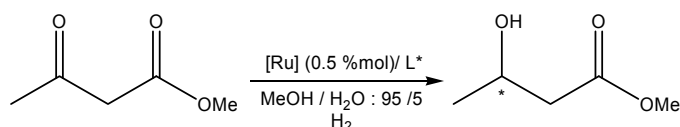


Figure II-17

Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau II-5**:



Entrée	Complexe	T (°C)	P (bars)	t (h)	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	II.1-RuBr ₂	20	50	48	26	non mesuré
2	II.1-RuBr ₂	50	40	24	100	14 (R)
3	II.1-RuBr₂	80	40	24	100	49 (R)
4	II.1-RuCl	20	10	24	10	non mesuré
5	II.1-RuCl	50	10	24	100	70 (R)
6	II.1-RuCl	80	10	24	100	54 (R)
7	II.1-Ru-N*N	RT	30	36	0	-
8	[RuBr ₂ (+)-BIPNOR] ^[51]	RT	4	48	70	80 (R)
9	<i>RuCl₂[(R)-BINAP]</i> ^[52]	RT	100	36	100	> 99 (R)
10	<i>Ru[(R)-MeO-BIPHEP]Br₂</i> ^[46]	50	20	48	100	> 99 (R)
11	<i>[RuBr₂((R)-SYNPHOS)]</i> ^[46]	50	4	24	100	> 99 (R)
12	<i>Ru[(S,S)-ⁱBu-BisP*]Br₂</i> ^[53]	70	6	10	86	98

Tableau II-5

^a : évalué par RMN¹H

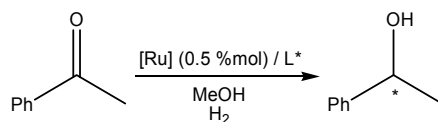
Les résultats sont liés à la nature du précurseur. Les complexes « RuBr₂ » présentent une excellente activité. Malheureusement, cette activité ne s'accompagne pas de l'énantiosélectivité espérée, qui reste assez médiocre (ee = 14 à 49 %, entrées 1-3).

Le meilleur résultat est obtenu avec le complexe **II.1-RuCl**, à une pression de 10 bars et une température de réaction de 50°C : la conversion est totale et l'excès énantiomérique atteint 70% (entrée 5). Des essais menés à plus basse température se sont à chaque fois accompagnés d'une importante baisse d'activité (10% de conversion, entrée 4).

La BIPNOR se montre plus efficace en terme d'énantiosélectivité (entrée 8).

Hydrogénation de cétones

Les tests catalytiques ont été conduits avec les mêmes précurseurs (**Tableau II-6**) :



Entrée	Complexe	T (°C)	P (bars)	t (h)	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	II.1-RuBr ₂	50	40	24	100 ^b	0
2	II.1-RuCl	40	10	24	90 ^c	non mesuré
3	II.1-Ru-N*N	RT	7	36	30	30 (R)
4	II.1-Ru-N*N	RT	30	36	100	36 (R)
5	[RuBr ₂ (+)-BIPNOR] ^[17]	50	60	48	30	60 (R)

Tableau II-6

^a : évalué par RMN¹H

^b : mélange PhOH (21%) / CyOH (79%)

^c : mélange PhOH (62%) / CyOH (38%)

L'utilisation des complexes **II.1-RuBr₂** et **II.1-RuCl** a conduit à l'obtention d'un mélange de 1-phényléthanol (**Ph-OH**, produit d'hydrogénation attendu) et de 1-cyclohexyléthanol (**Cy-OH**, produit complètement hydrogéné), en montrant une bonne activité. Le milieu réactionnel présentait en outre une couleur foncée en fin de réaction. Cette observation expérimentale, ainsi que l'hydrogénation du groupement phényle, semblent indiquer la présence de colloïdes métalliques dans le milieu réactionnel, ce qui peut expliquer qu'aucun excès énantiomérique ne soit observé (entrées 1 et 2).

On peut s'étonner de ces résultats si on les compare à ceux obtenus dans le cas de l'hydrogénation du 3-oxobutanoate de méthyle. Ces deux mêmes précatalyseurs étaient utilisés dans des conditions de réactions similaires et les résultats observés n'indiquaient aucune instabilité des complexes.

Seule l'hydrogénation type *Noyori*, par transfert, réalisée dans des conditions plus douces, donne quelques résultats encourageants. Si la sélectivité est assez faible (de l'ordre de 30%), la conversion est totale et seul le 1-phényléthanol est présent en fin de réaction. Aucune hydrogénation du cycle aromatique n'est observée (entrées 3 et 4). Cependant, le rôle crucial joué par la diamine chirale et la faible sélectivité observée ne nous permettent pas d'affirmer que le ligand diol **II.1** ait eu un rôle à jouer dans l'obtention de l'énantiosélectivité.

Le ruthénium est un métal oxophile, aussi peut-on supposer qu'il existe une interaction entre les groupements hydroxyles de **II.1** et le ruthénium. Les résultats obtenus dans l'hydrogénation du 3-oxobutanoate de méthyle nous amènent cependant plutôt à formuler l'hypothèse d'une instabilité des complexes en présence d'acétophénone, dont l'origine pourrait être une réaction secondaire entre le diol et l'acétophénone.

En conclusion, le diol **II.1** n'est pas efficace pour la réduction de carbonyles par des précurseurs de ruthénium. A titre de comparaison, il est un plus mauvais ligand que la BIPNOR malgré les résultats modestes obtenus par cette dernière.

II.3.1.4 : Hydrogénation d'imines

L'hydrogénation asymétrique catalytique d'imines prochirales est un moyen efficace et rapide de synthèse d'amines optiquement actives.^[54, 55] La première hydrogénation énantiosélective industrielle a été développée par la société Ciba-Geigy pour la synthèse de l'herbicide **(S)–Métolachlor**, avec un excès énantiomérique de 80%. Malgré les vastes études sur ce sujet, le nombre de systèmes (ligands + précurseur métallique + additifs) réellement efficaces en hydrogénation directe ou en transfert est limité. Citons parmi les plus actifs le complexe titanocène de Buchwald,^[56] le système ruthénium-diamine chirale pour le transfert développé par Noyori,^[57] et les complexes d'iridium (I)-phosphanodihydrooxazoles de Pfaltz.^[58] Si des systèmes performants ont vu le jour, ils résultent souvent de mise au point longues et fastidieuses.

Les conditions de réaction sont généralement assez drastiques. Classiquement, le solvant utilisé est le dichlorométhane ou le toluène, la pression de travail est élevée (20 à 100 bars), le chauffage quelquefois nécessaire, les complexes neutres sont connus pour être plus actifs et plus énantiosélectifs que les complexes cationiques, et l'emploi de co-catalyseurs divers nécessaires, souvent I₂ ou *n*Bu₄NI.

Pfaltz atteint des excès énantiomériques excellents (70 à 89 %), avec conversion totale, en travaillant à 100 bars d'hydrogène, à température ambiante, et en milieu dichlorométhane. La charge en catalyseur est généralement élevée (jusqu'à 4%mol.) (**Figure II-18**).^[58] Les oxydes de phosphines secondaires permettent d'atteindre des résultats quasi-similaires : 90 à 100 % de conversion, 70 à 80% d'excès. Dans ce cas-là, le toluène est le meilleur solvant (comparé à CH₂Cl₂, THF, Et₂O, MeOH), les conditions de réaction (25 bars H₂, RT) sont plus douces que celles de Pfaltz, mais l'emploi de la pyridine comme co-catalyseur s'impose (**Figure II-18**).^[59]

Beaucoup de facteurs influencent cette réaction et chaque catalyseur demande des conditions réactionnelles adaptées, rendant ainsi l'étude en routine au laboratoire problématique.

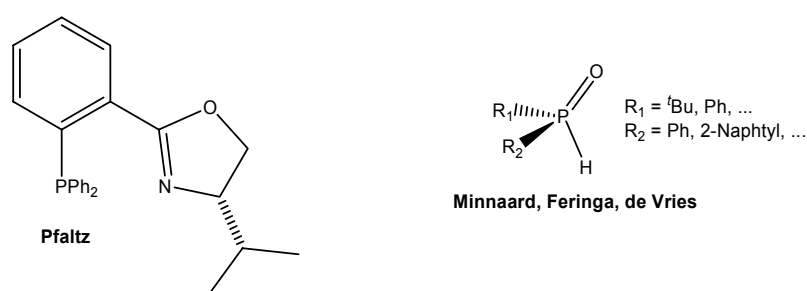
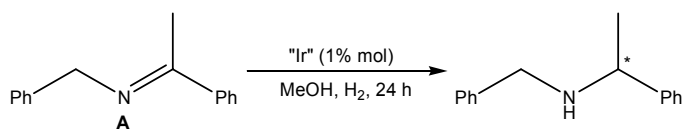


Figure II-18

Pour notre part, nous avons dans un premier temps recherché les facteurs prédominants pour avoir de l'activité et de l'énantiosélectivité sur l'hydrogénation de deux imines standards.

Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau II-7**.

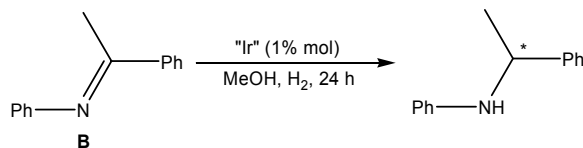


Entrée	Complexe	T (°C)	P (bars)	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	II.1-Ir-PF ₆	RT	10	7	non mesuré
2	II.1-Ir-PF ₆	RT	50	75	5 (R)
3	II.1-Ir-PF ₆	30	10	35	non mesuré
4	II.1-Ir-PF₆	50	10	100	54 (R)
5 ^b	II.1-Ir-PF ₆	50	10	21	non mesuré
6	II.1-IrCl	30	10	35	3 (R)
7	II.1-Ir-BArF	50	10	95	0
8 ^c	[Ir(COD)(+)-BIPNOR]PF ₆ ^[51]	60	7	0	-

^a : évalué par RMN¹H

^b : solvant de réaction : toluène

^c : solvant de réaction : MeOH/CH₂Cl₂ : 6/1



Entrée	Complexe	T (°C)	P (bars)	Conversion (%) ^a	ee (%)
9	II.1-Ir-PF₆	50	10	100	57 (R)
10	II.1-Ir-PF ₆	RT	50	82 ^e	26 (R)
11	II.1-IrCl	50	10	100	50 (R)
12	II.1-Ir-PF ₆ / 2 éq. <i>n</i> Bu ₄ NI	50	10	89 ^d	29 (R)
13	[Ir(COD)(PHOX)]BArF ^[60]	RT	100	100	87 (R)
14	[Ir(COD)Cl] ₂ / (R,R)- <i>f</i> -BINAPHANE / I ₂ ^[61]	-5	68	100	94
15 ^c	[Ir(COD)(+)-BIPNOR]PF ₆ ^[51]	RT	7	0	-

Tableau II-7

^a : évalué par RMN¹H

^c : solvant de réaction : MeOH/CH₂Cl₂ : 6/1

^d : mélange acétophénone (24%) / amine (76%)

^e : mélange imine *cis* (22%) / acétophénone (24%) / amine (54%)

Une première analyse met en relief la diversité des résultats en fonction des facteurs mis en jeu : si le toluène et le dichlorométhane sont les solvants les plus couramment utilisés dans la littérature, le méthanol semble ici plus approprié (cf. entrée 5, où le solvant de réaction utilisé est le toluène). Les complexes **II.1-Ir-PF₆** fournissent les meilleurs résultats aussi bien en activité qu'en énantiosélectivité (entrées 4 et 9). L'action d'un additif n'a pas montré une augmentation de l'excès énantiomérique, par contre un phénomène d'hydrolyse a pu être observé (entrée 12). Un phénomène d'isomérisation *cis/trans* de l'imine a par ailleurs été constaté lors de l'hydrogénation de l'imine **B** à haute pression, qui n'a pas lieu lors de la même hydrogénation réalisée sur **A** (entrées 2 et 10).

Sur le plan de l'activité catalytique, notre ligand est performant dans des conditions relativement douces de pression, en comparaison des pressions usuelles de la littérature (entrées 13 et 14). Sur le plan de l'énantiosélectivité, les résultats sont plus décevants. Un long travail de mise au point permettrait peut-être d'obtenir de meilleurs excès. Il faut toutefois rappeler que la BIPNOR n'est pas active dans ce type de catalyse (entrées 8 et 15).

II.3.2 : Réactions de couplage

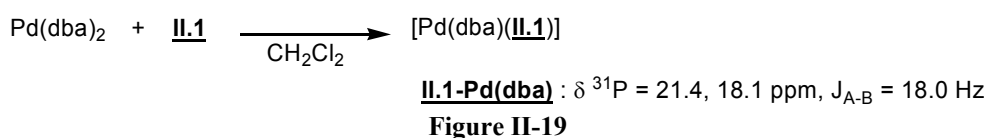
Les réactions de couplage (généralement utilisées pour créer des liaisons carbone-carbone) sont extrêmement intéressantes. Elles sont usuellement catalysées par des complexes de palladium, qui est un des métaux les plus utilisés en chimie organique en raison de son moindre coût. Nous avons choisi de nous pencher sur deux réactions de couplage énantiosélectives : la substitution nucléophile allylique (couplage de Tsuji-Trost) et la réaction de Heck asymétrique.

II.3.2.1 : Couplage de Tsuji-Trost

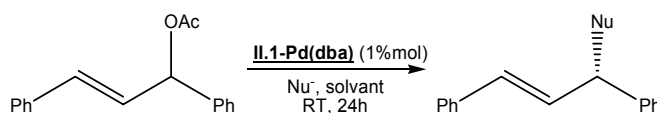
La réaction des complexes π -allyliques de palladium avec des nucléophiles (carbonés, azotés ou oxygénés) est connue sous le nom de « réaction de Tsuji-Trost ». Cette réaction, appelée également « substitution allylique asymétrique » continue d'être très étudiée en raison de sa diversité. Plusieurs livres et/ou revues couvrant ce domaine ont été publiés, faisant le point sur le mécanisme de la réaction ou les différentes classes de substrats/nucléophiles utilisés.^[28, 62-68]

Suivant les ligands employés, la nature du nucléophile, du précurseur organométallique ou du groupe partant, d'importantes variations peuvent être observées dans le mécanisme.^[69] De nombreux ligands sont efficaces, parmi lesquels les diphosphines, les ligands mixtes P,N et les ligands azotés. Les précurseurs Pd(dba)₂ et [(π -allyl)PdCl]₂ sont les plus couramment utilisés. L'acétate de 1,3-diphénylpropén-2-yle est le substrat de référence ; des nucléophiles variés (carbonés, azotés ou oxygénés) peuvent être utilisés.

Dans nos tests catalytiques, le précurseur de Pd(0) a été préparé à partir de Pd(dba)₂ et du ligand diol **II.1** (Figure II-19).



Quatre nucléophiles différents ont été utilisés (deux malonates, une dicétone et une amine). Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau II-8**.



Entrée	Nu ⁻	Solvant	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	NaCH(CO ₂ Me) ₂	THF	90	88 (S)
2	CH ₂ (CO ₂ Me) ₂ / BSA	CH ₂ Cl ₂	95	63 (S)
3	NaCH(COMe) ₂	THF	96	~ 0
4		THF	95 (t _R = 36 h)	58
5		THF	88	94 (R)
6 ^b	NaCH(CO ₂ Me) ₂ ^[51]	THF	50	78 (S)
7 ^b	BnNH ₂ ^[51]	THF	0	-
8 ^c	NaCH(CO ₂ Me) ₂ ^[70]	THF	98	92 (S)
9	CH ₂ (CO ₂ Me) ₂ / BSA ^[71]	CH ₂ Cl ₂	> 99	98 (S)
10 ^c	CH ₂ (CO ₂ Me) ₂ / BSA ^[72]	CH ₂ Cl ₂	100	90 (R)
11	BnNH ₂ ^[73]	THF	90	99 (S)
12 ^d	BnNH ₂ ^[72]	THF	100	90 (S)

Tableau II-8

^a : évalué par RMN¹H

^b : ligand (+)-BIPNOR

^c : ligand de type bis-oxazoline

^d : ligand de type 1-pnbd-imine

Les résultats obtenus sont satisfaisants en terme d'activité, avec des sélectivités approchant les meilleurs résultats de la littérature (entrées 6-12). Des excès supérieurs à 90% sont observés (entrées 1 et 5), aussi bien en C- qu'en N-alkylation. On remarque que curieusement la méthode BSA (plus douce, donnant de façon générale de meilleurs excès énantiomériques) donne un excès énantiomérique moindre que la méthode basique « dure » (utilisation de NaH comme base, entrées 1 et 2). Rappelons que la BIPNOR donne sur ce type de réaction des résultats peu satisfaisants (entrées 6 et 7), tandis que les mono-phosphanorbornadiènes imines donnent des résultats excellents en N-alkylation allylique, avec des excès énantiomériques allant jusqu'à 90% (entrées 10 et 12).

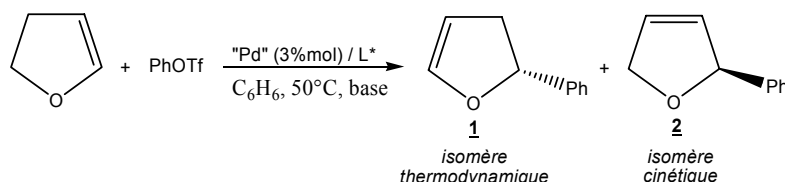
II.3.2.2 : Couplage de Heck asymétrique

Une réaction de Heck « traditionnelle » correspond à la réaction, catalysée par du Pd(0), d'un dérivé halogéné vinylique ou aromatique en présence d'une oléfine pauvre en électrons pour conduire formellement au produit de vinylation. Les premiers exemples de réaction de Heck asymétrique ont été reportés par Overman, Shibasaki (version intramoléculaire) puis Hayashi (version intermoléculaire).^[74-77] La variante intramoléculaire est l'une des méthodes les plus efficaces de construction de carbones quaternaires asymétriques.^[78]

La réaction de Heck tolère différentes fonctionnalités sur les substrats oléfiniques. Les halogénures ou analogues peuvent être classés selon leur réactivité : $I > OTf > Br \gg Cl$. Les précurseurs les plus utilisés sont $Pd(OAc)_2$ et $Pd(dba)_2$.

Pendant longtemps, les ligands chiraux les plus couramment utilisés dans la version asymétrique de la réaction de Heck ont été des diphosphines chirales (BINAP et dérivés).^[79, 80] De nombreux progrès ont été réalisés dans le développement de nouveaux ligands afin de résoudre certains problèmes (notamment liés à la régiosélectivité).^[81-83] Plusieurs publications récentes ont démontré l'efficacité des ligands mixtes P,N.^[84-91] Pfaltz en particulier a développé une famille de ligands phosphine-oxazoline efficaces (ee > 98%, rdt > 90%).^[92]

La réaction entre le 2,3-dihydrofurane et le 1-phényltriflate a été choisie comme réaction de référence. Cette dernière permet d'évaluer à la fois la stéréosélectivité du ligand, mais également sa régiosélectivité. Seul l'excès énantiomérique du produit majoritairement formé est reporté (**Tableau II-9**). Le précatalyseur est synthétisé à partir du diol **II.1** et de $Pd(OAc)_2$.



Entrée	Complexe	Base	t (h)	Conversion (%) ^a	Régio <u>1</u> / <u>2</u> (%) ^a	ee (%)
1	$Pd(OAc)_2$ / II.1	NEt₃	16	100	98 / 2	90 (R)
2 ^b	$Pd(OAc)_2$ / II.1	NEt ₃	16	43	94 / 6	79 (R)
3 ^c	$Pd(OAc)_2$ / II.1	NEt ₃	24	100	96 / 4	25 (R)
4 ^c	$Pd(OAc)_2$ / II.1	(iPr) ₂ NEt	16	75	85 / 15	48 (R)
5	$Pd(OAc)_2$ / (+)-BIPNOR	NEt ₃	24	~ 0	-	-
6	$Pd(OAc)_2$ / (R)-BINAP ^[79]	(iPr) ₂ NEt	24	100	98 / 2	82 (R)
7	$Pd_2(dba)_3$ / ligand P,N ^[89]	(iPr) ₂ NEt	72	85	2 / 98	82 (S)
8	$Pd_2(dba)_3$ / ligand P,N ^[92]	Proton Sponge	48	48	5 / 95	99 (S)

Tableau II-9

^a : évalué par CPG

^b : taux de catalyseur en palladium 1.5%mol

^c : mélange de complexes mono- / bi-complexés

Plusieurs essais ont fait apparaître des difficultés de reproductibilité, tant du point de vue de la réactivité que de l'énantiosélectivité. Seule semble constante la régiosélectivité, du moins lorsque l'on travaille avec NEt₃ comme base, puisque le rapport 1 / 2 avoisine 95 / 5.

Nous nous sommes alors aperçus que la reproductibilité semblait liée à la nature du précatalyseur. Ce dernier est synthétisé à partir du diol **II.1** et de $Pd(OAc)_2$ (**Figure II-20**).

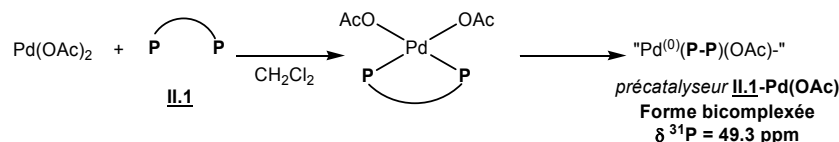


Figure II-20

Il est courant d'utiliser pour cette réaction un excès de ligand (comme pour de nombreuses réactions de couplage catalysée au palladium). Nous avons observé qu'un excès de ligand **II.1** entraîne quelquefois, à côté du pré-catalyseur **II.1-Pd(OAc)**, la formation (<20%) d'un complexe dans lequel le diol **II.1** semble mono-complexé (apparition d'un système AB, $\delta = 49.6 \text{ ppm}$ (phosphore complexé), $\delta = -17.7 \text{ ppm}$ (phosphore sous forme P^{III} , $J_{\text{A-B}} = 0.3 \text{ Hz}$).

Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus quand seule est présente la forme bi-complexée **II.1-Pd(OAc)**. Un mélange des complexes mono- et bi- fait dramatiquement chuter l'excès énantiomérique, mais n'altère ni l'activité ni la régiosélectivité (entrée 3). Dans ce cas, l'excès énantiomérique et la régiosélectivité sont excellents (90% et 98/2, entrée 1) et atteignent les meilleurs résultats de la littérature (entrées 6, 7 et 8). Notons que le régioisomère majoritairement obtenu est l'isomère thermodynamique **1**, couramment formé avec les systèmes catalytiques Pd-[ligand P-P], contrairement aux systèmes Pd-[ligand P-N] qui fournissent de façon quasi-exclusive l'isomère cinétique **2**.^[93] Le taux de catalyseur peut être divisé par deux en gardant une énantiosélectivité et une régiosélectivité raisonnables (entrée 2). Un essai réalisé dans les mêmes conditions opératoires montre que la BIPNOR est peu réactive (entrée 5).

II.3.3 : Conclusion

Le ligand bis-diol **II.1** a donc fait l'objet d'une évaluation en catalyse asymétrique sur quelques réactions usuelles. Il s'agissait de comparer sa réactivité et sa sélectivité avec la **BIPNOR**. Les essais effectués sur les systèmes utilisant le ruthénium se sont révélés plutôt infructueux aussi bien en réactivité qu'en énantiosélectivité, en raison d'une instabilité des complexes. Par contre, le nouveau ligand diol **II.1** est un sérieux concurrent de la BIPNOR sur les réactions d'hydrogénation d'oléfines fonctionnelles et sur certaines réactions de couplage (Heck asymétrique et substitution nucléophile allylique), atteignant même les meilleurs résultats de la littérature.

II.4 : Les dérivés dioxolannes issus du ligand bis-diol, II.1

Nous avons vu dans le précédent chapitre que les complexes à base de ruthénium ont une faible stabilité dans les conditions de leur utilisation. Leur décomposition peut générer des colloïdes susceptibles d'hydrogéner le cycle aromatique de l'acétophénone. Pour expliquer cette instabilité, nous avons invoqué la présence des deux fonctions OH. Une façon de mettre en évidence cette hypothèse serait de transformer le diol en acétal. De plus, un dérivé acétal imposerait un blocage de la rotation autour de la liaison C-C portant les deux

groupements hydroxyles, rappelant ainsi le motif de base de la **DIOP**. Cette rigidité supplémentaire pourrait avoir une influence sur l'énantiosélectivité (**Figure II-21**).

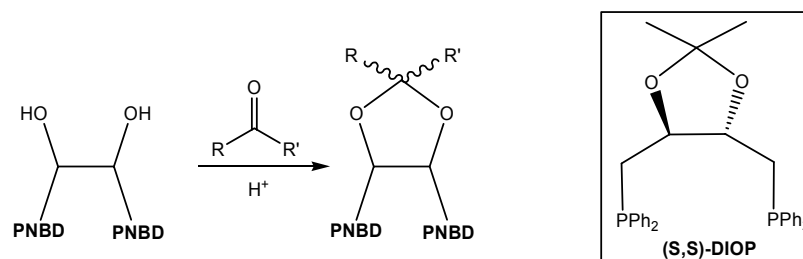


Figure II-21

II.4.1 : Synthèse des ligands dioxolannes

II.4.1.1 : Synthèse en version « symétrique »

Deux nouveaux ligands ont été synthétisés dans cette optique. Le premier dérivé acétal synthétisé est celui dont la structure est la plus proche de la DIOP : il s'agit du dérivé symétrique synthétisé à partir de l'acétone. Le brut réactionnel, très propre, montre en RMN ^{31}P la formation d'un produit unique, que l'on peut aisément purifier par chromatographie sur silice, **II.8** (**Figure II-22**).

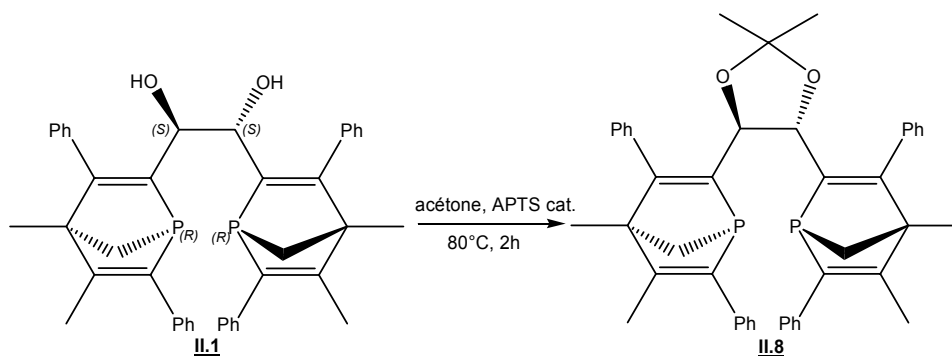


Figure II-22

La coordination de **II.8** et les applications en catalyse ont été étudiées et sont présentées au §II.4.2. Fort de ce résultat, la synthèse d'un dioxolanne asymétrique a alors été tentée.

II.4.1.2 : Synthèse en version « dissymétrique »

Afin d'introduire un centre de chiralité supplémentaire, la synthèse a également été réalisée dans des conditions identiques avec une cétone dissymétrique, l'acétophénone.

Contrairement à notre attente, le brut de réaction est assez complexe, beaucoup moins propre qu'avec l'acétone : le suivi en RMN ^{31}P montre la formation de plusieurs produits, dont deux produits majoritaires caractérisés par des systèmes AB, en proportion quasi-identique (environ 45/55) :

- 1^{er} composé, **II.9** : -21.09 et -22.05 ppm, $J_{\text{A-B}} = 0.4 \text{ Hz}$
- 2nd composé, **II.10** : -14.19 et -18.82 ppm, $J_{\text{A-B}} = 89.4 \text{ Hz}$.

Seul le premier composé, **II.9**, a pu être isolé et caractérisé de façon propre. Les données RMN ^1H et ^{13}C indiquent qu'il s'agit bien de l'acétal souhaité. Il n'a malheureusement pas pu être cristallisé : la configuration absolue du nouveau point de chiralité reste donc inconnue (**Figure II-23**).

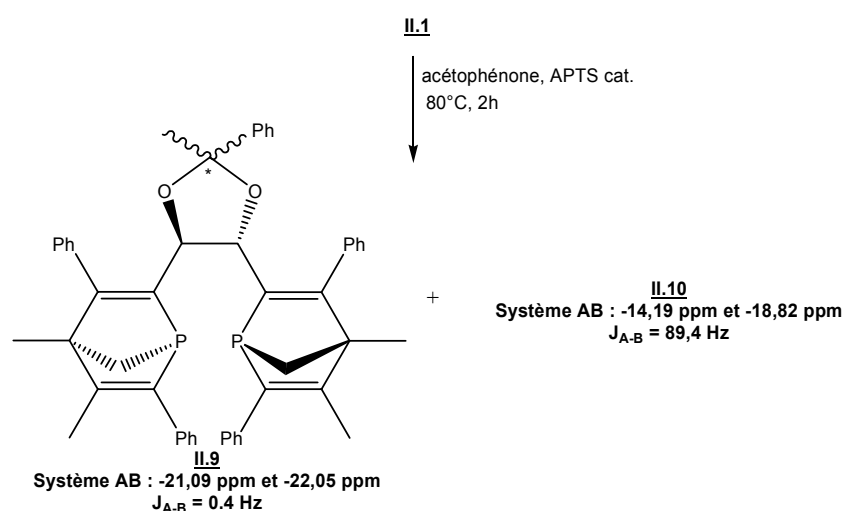


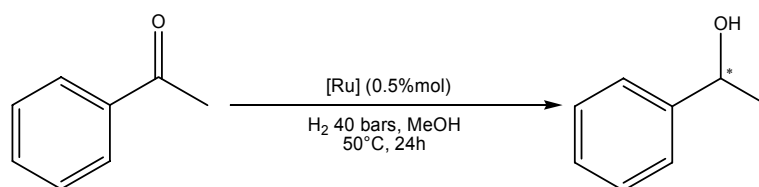
Figure II-23

II.4.2 : Evaluation catalytique et influence des groupements fonctionnels

II.4.2.1 : Hydrogénation de carbonyles

Afin de vérifier notre hypothèse sur les groupements hydroxyles, nous avons réalisé l'hydrogénation de l'acétophénone avec le ligand dioxolanne **II.8**, à partir d'un précurseur de type « RuBr_2 ». Nous avons vu en effet au §II.3.1.3 que ce type de précurseur préparé à partir du ligand diol **II.1**, **II.1-RuBr₂**, était instable dans les conditions du test catalytique et pouvait être à l'origine de colloïdes susceptibles d'hydrogéner le cycle aromatique de l'acétophénone.

Un précurseur de type « RuBr_2 » a donc été préparé suivant le mode opératoire mis au point par Genêt.^[43] Le précurseur $[(\text{COD})\text{Ru}(\eta^3\text{-2-méthylallyl})_2]$ est mis en présence d'un équivalent de Dioxolanne **II.8** et de deux équivalents d'acide bromhydrique. Le complexe préparé à température ambiante est engagé directement dans la réaction catalytique, sans être isolé (**Tableau II-10**).



Complexe	Conversion (%) ^a	ee (%)
II.1-RuBr ₂ (ligand Diol II.1)	100 ^b	0
II.8-RuBr ₂ (Dioxolanne II.8)	0	-

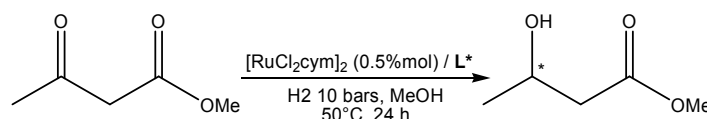
Tableau II-10

^a : évalué par RMN¹H

^b : mélange PhOH (21%) / CyOH (79%)

Les résultats montrent que le complexe **II.8-RuBr₂** synthétisé à partir du dioxolanne **II.8** n'est pas actif : aucune hydrogénation n'est observée. Ce complexe ne semble donc pas faire preuve d'une instabilité particulière dans les conditions du test catalytique (pas de décomposition sous forme de colloïdes). Cette observation conforte notre hypothèse sur l'influence des fonctions hydroxyles.

Le ligand dioxolanne **II.8** a en outre été évalué dans l'hydrogénation du 3-oxobutanoate de méthyle, afin de mesurer les effets d'une rigidité supplémentaire sur l'activité et la sélectivité. Il montre une réactivité moindre par rapport au diol **II.1** (Tableau II-11).



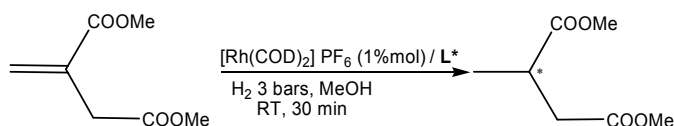
Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
Diol II.1	100	70
Dioxolanne II.8	40	non mesuré

Tableau II-11

^a : évalué par RMN¹H

II.4.2.2 : Hydrogénation des oléfines fonctionnelles

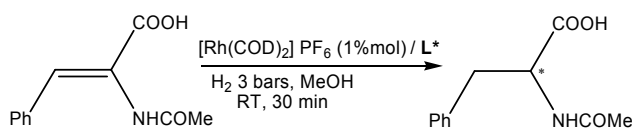
Des tests catalytiques d'hydrogénation d'oléfines fonctionnelles ont été réalisés afin de mesurer l'effet de la rigidité et de la chiralité supplémentaires apportées (dans le cas de **II.9**) sur l'activité et surtout l'énantiosélectivité. Les résultats montrent que l'activité, en comparaison du ligand diol **II.1**, reste très bonne (conversion totale en une trentaine de minutes) mais les excès énantiomériques mesurés sont globalement inférieurs (Tableau II-12 et Tableau II-13).



Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
Diol II.1	100	88
Dioxolanne II.8	100	43

Tableau II-12

^a : évalué par RMN¹H



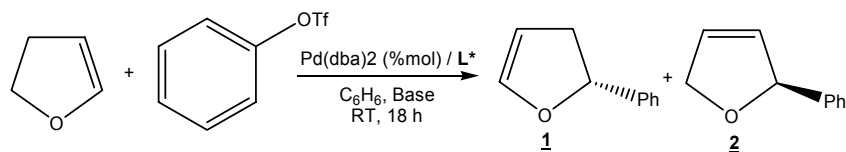
Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
Diol II.1	100	98
Dioxolanne II.8	100	43
Dioxolanne II.9	100	93

Tableau II-13

^a : évalué par RMN¹H

II.4.2.3 : Couplage de Heck asymétrique

Le diol était particulièrement actif en couplage de Heck asymétrique, en comparaison de la BIPNOR. Il paraissait donc utile de continuer l'étude des dioxolannes sur ce sujet. Les résultats obtenus avec le dioxolanne **II.8** sont acceptables, mais n'approchent pas ceux obtenus avec le ligand diol en régio- et énantiosélectivité (**Tableau II-14**).



Ligand	Conversion (%) ^a	Régiosélectivité 1/2 (%) ^a	ee (%)
Diol II.1	100	98/2	90
Dioxolanne II.8	93	83/17	59

Tableau II-14

^a : évalué par CPG

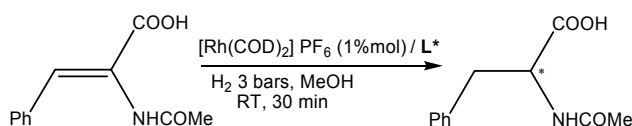
En conclusion, ces quelques tests catalytiques montrent que les groupements hydroxyles du ligand diol **II.1** peuvent être à l'origine d'une instabilité des complexes de ruthénium en présence d'acétophénone. Ils mettent également en évidence qu'une

rigidification du squelette, éventuellement accompagnée d'un point de chiralité supplémentaire, n'apporte rien de positif. L'étude des dérivés dioxolannes n'a donc pas été développée.

II.5 : Utilisation en catalyse énantiosélective de l'oléfine cis issue du DMPP, II.6

II.5.1 : Hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamidocinnamique

L'addition de l'aldéhyde **I.A** à température ambiante fournit un mélange de diol **II.1**, d'oléfine *trans* **II.5** et même d'une trace d'oléfine *cis* **II.6**, qui a par chance été isolée par cristallisation de son complexe avec $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+\text{PF}_6^-$, **II.6-Rh**. Seul un test catalytique a pu être conduit avec ces cristaux, sur la réaction-test classique d'hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique. Le résultat, rapporté ici à titre informatif, est particulièrement intéressant en terme d'énantiosélectivité (**Tableau II-15**).



Entrée	Ligand	Conversion (%) ^a	ee (%)
1	Oléfine <i>cis</i> II.6	100	95 (R)
2	BIPNOR ^[17]	100	98 (S)
3	Diol II.1	100	98 (R)

Tableau II-15

^a : évalué par RMN¹H

L'unique test catalytique qui a pu être effectué avec l'oléfine *cis* **II.6** est très encourageant. Le couplage de McMurry ne nous permet malheureusement pas de disposer d'une quantité suffisante de cette dernière pour une étude catalytique plus poussée. Nous nous sommes alors intéressés à la possibilité d'obtenir l'oléfine *cis* **II.6** par irradiation UV de l'oléfine *trans* **II.5** (non chélatante donc peu intéressante en catalyse).

II.5.2 : Irradiation UV

L'oléfine **II.5** présente un maximum d'absorption en UV ($c = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 14500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Une expérience d'irradiation UV a été tentée afin de voir si l'on pouvait isomériser la double liaison centrale *trans* en double liaison *cis*, sans succès malheureusement : on constate même que l'oléfine *trans* **II.5** se dégrade rapidement (en 3-6 h) sans qu'aucun produit propre ne soit isolé (**Figure II-24**).

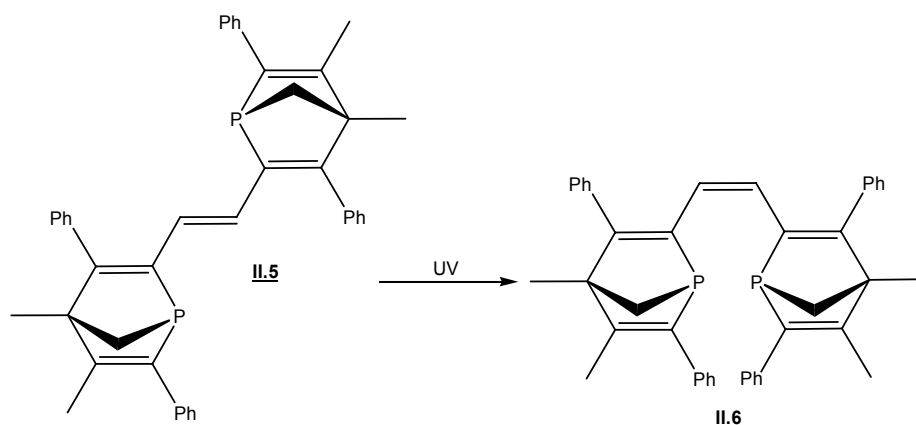


Figure II-24

Plutôt que de rechercher et de mettre au point une nouvelle voie de synthèse fournissant exclusivement l'oléfine *cis*, qui pourrait se révéler longue et fastidieuse, nous avons choisi de nous pencher sur une autre voie, qui pourrait permettre de valoriser les oléfines *trans* produites : la **réduction de la double liaison carbone-carbone centrale**.

II.6 : Valorisation des oléfines trans par réduction de la double liaison centrale

Les ligands oléfines de structure *trans* ne peuvent se comporter comme des ligands chélatants vis-à-vis des métaux, et sont donc moins intéressants d'un point de vue catalytique. Pour les deux familles de ligands qui ont été largement évoquées ci-dessus, la valorisation de ces oléfines par réduction de la double liaison centrale permettrait de récupérer une bis-phosphine chélatante, celle-ci utilisable en catalyse, et ainsi de valider la voie McMurry comme méthode efficace de synthèse de ligands bidentes chiraux. Cette perspective intéressante nous a conduit à étudier les possibilités de réduction de l'oléfine *trans* issue du DMPP, II.5 (Figure II-25).

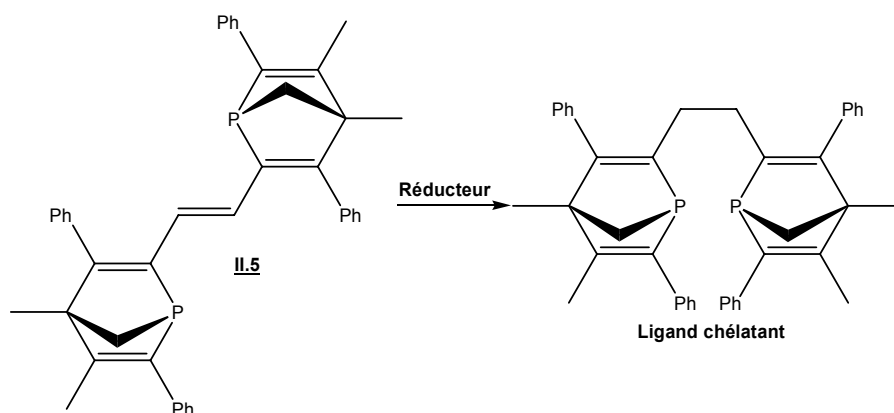


Figure II-25

Les réactions de réduction des oléfines *trans* disubstituées font appel à une large palette de réactifs, parmi lesquels les catalyseurs d'hydrogénation à base de métaux de transition (Pd/C, Nickel de Raney, catalyseur de Wilkinson...), le diimide et les hydrures métalliques (LiAlH₄, NaBH₄...).^[94]

II.6.1 : Systèmes à base de métaux de transition

Nous avons choisi dans un premier temps de faire appel aux systèmes à base de métaux de transition (**Tableau II-16**). Pour cela, il fallait travailler sur une forme protégée du P^{III}. La forme P→BH₃ s'étant révélée peu stable, nous avons travaillé sur la forme oxyde P=O.

Réducteur	Conditions
Pd / C	Pd / C (10%mol), MeOH, RT, P(H ₂) = 5 ou 10 bars
RhCl(PPh ₃) ₃	RhCl(PPh ₃) ₃ (10%mol), MeOH, RT, P(H ₂) = 10 bars, 24h
PdCl ₂ / Et ₃ SiH	PdCl ₂ (10%mol), Et ₃ SiH (2éq.), EtOH, 50°C, 24 h

Tableau II-16

- *Palladium sur charbon*

L'utilisation du palladium sur charbon s'impose par sa simplicité de mise en œuvre. Aucune hydrogénation n'est malheureusement observée à 5 ou 10 bars, même avec un temps de réaction prolongé (72h) et sous chauffage (40°C).

- *Catalyseur de Wilkinson : RhCl(PPh₃)₃*

Les catalyseurs à base de rhodium, dont le catalyseur de Wilkinson, sont utilisés de façon courante pour l'hydrogénation sélective d'oléfines.^[95] Là encore, aucune hydrogénation.

- *Système PdCl₂ / Et₃SiH*

Les systèmes composites silane-métal de transition ont été développés pour compenser la faiblesse des trialkylsilanes en tant que donneurs d'hydrures. Ces systèmes composites sélectifs et faciles à manipuler permettent l'hydrogénation d'alcènes dans des conditions plus douces et avec de meilleurs rendements.^[96] Ce système est malheureusement également inactif sur l'oléfine *trans*.

L'échec de ces trois tentatives peut s'expliquer par l'encombrement de la double liaison provoqué par la présence en β et β' des noyaux aromatiques, empêchant l'approche à la surface du catalyseur (**Figure II-26**).

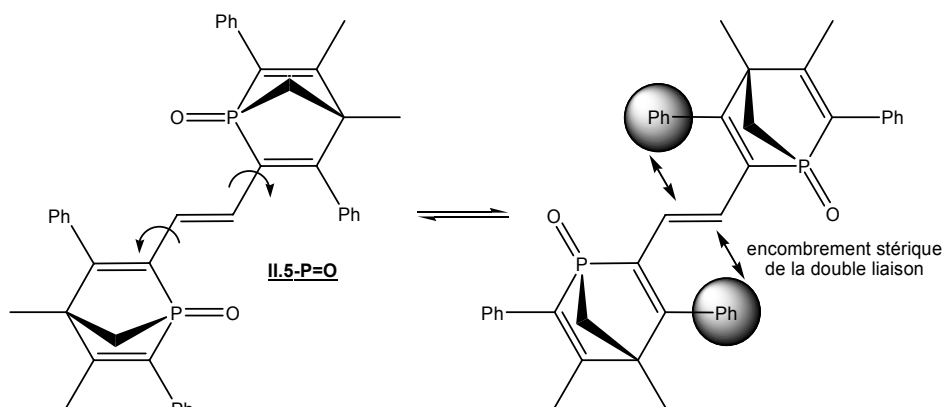


Figure II-26

II.6.2 : Réduction par le diimide

L'hydrogénation catalytique transfère les éléments de l'hydrogène moléculaire via une série d'intermédiaires et de complexes. Le diimide $\text{HN}=\text{NH}$ est un donneur d'hydrogène instable qui est généré uniquement in situ. Le mécanisme réactionnel est décrit comme un transfert d'hydrogène via un état de transition cyclique non polaire. La stéréochimie de l'addition est *syn* (**Figure II-27**).^[97]

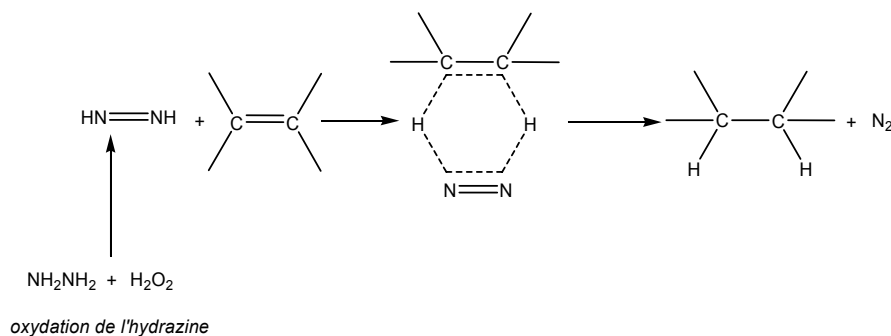


Figure II-27

Aucune réactivité sur la (ou les) doubles liaisons n'a été constatée. Seul l'oléfine bi-oxydée a pu être isolée du milieu réactionnel.

II.6.3 : Réduction par les hydrures

L'emploi des hydrures métalliques devraient être moins sensibles à l'encombrement stérique lié aux noyax aromatiques. Ils sont quelquefois utilisés dans la réduction des oléfines, bien que souvent une quantité catalytique d'halogénure de métal de transition soit nécessaire pour atteindre des rendements quantitatifs (TiCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 ...).^[98]

Le suivi de la réaction de réduction de l'oléfine trans **II.5** par LiAlH_4 en RMN ^{31}P permet de mettre en évidence une transformation de l'oléfine et la formation d'un composé

majoritaire à -30.7 ppm (75%) et d'un composé minoritaire à -12.3 ppm (15%), accompagnés de quelques impuretés (10%, 4 pics à -31.9, -14, -12 et -11.5 ppm) La sulfuration du brut réactionnel permet d'isoler et de purifier par chromatographie sur silice le produit majoritairement formé. Le spectre RMN ^1H montre que la partie diénique $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C-Ph}$ interne au squelette 1-PNBD n'a pas été modifiée. La zone de résonance des protons aromatiques/vinyliques a par contre été modifiée. On voit en outre apparaître un nouveau signal (singulet, intégrant pour 2 protons) à 3.93 ppm. La caractérisation par RX a levé les doutes sur la structure du produit : il s'agit d'une réduction suivie d'une « migration » de doubles liaisons conduisant à la formation d'un bis-1-phosphanorbornène de géométrie *s-trans*, **II.11**. Cependant, il y a globalement eu réduction puisque la molécule a perdu une insaturation, indiquant ainsi que les doubles liaisons internes au motif 1-PNBD peuvent être réactives dans ces conditions (**Figure II-28**).

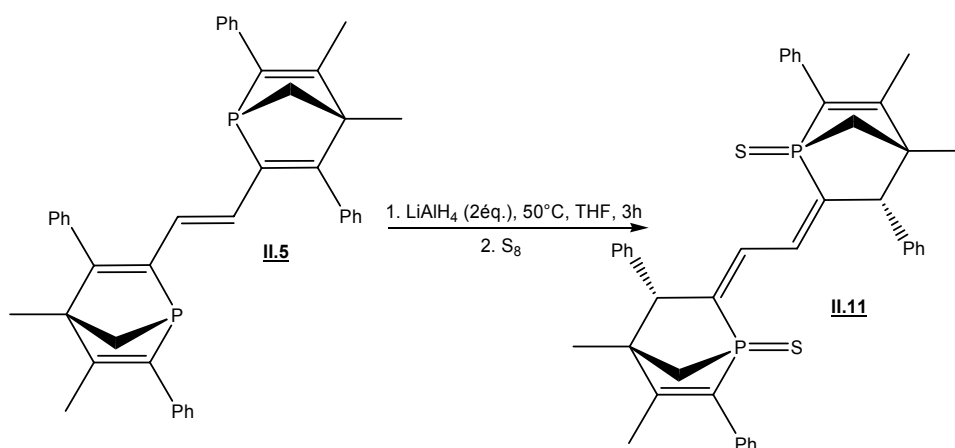
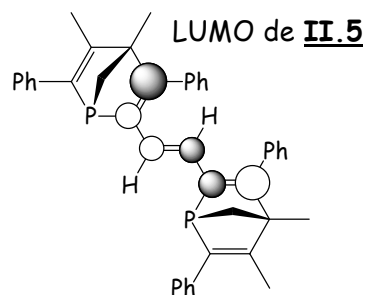
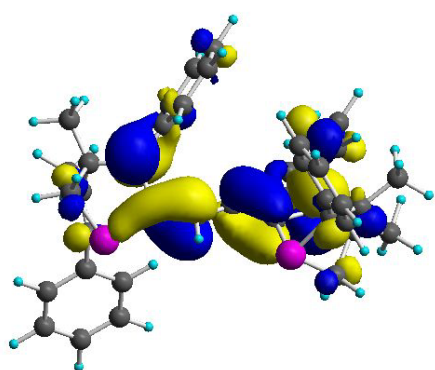


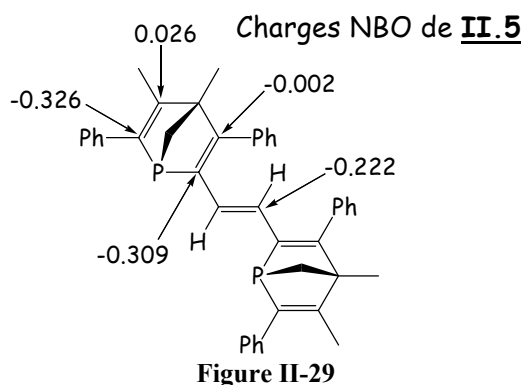
Figure II-28

Ce résultat peut être rationalisé grâce à une étude théorique de l'oléfine **II.5**. L'optimisation de géométrie a été réalisée avec la méthode ONIOM (méthode RHF avec la base 6-31G*) sur toute la molécule sauf sur les groupes phényles (méthode AM1). Le calcul de population et charge a été réalisé avec la méthode RB3LYP (base 6-31G*) sur la structure générée par le calcul ONIOM.

Les résultats obtenus mettent effectivement en évidence que la LUMO est surtout localisée sur les doubles liaisons intérieures des motifs norbornadiènes. Le coefficient le plus important se trouve sur le carbone terminal externe portant le phényle. De même, le calcul des charges NBO montre que la charge la plus positive est localisée sur ce même carbone : l'hydrure attaque donc préférentiellement cette position (**Figure II-29**).



représentations de la LUMO de **II.5** (orbitale moléculaire + représentation schématique)



II.6.4 : Conclusion

En conclusion, deux facteurs permettent d'expliquer les échecs rencontrés lors de la réduction de la double liaison C=C centrale de l'oléfine trans **II.5** :

- un fort **encombrement stérique**

En effet, même si la double liaison C=C centrale n'est que disubstituée, les unités 1-PNBD sont suffisamment volumineuses pour empêcher certains mécanismes de réduction (en particulier les hydrogénations au palladium activé et par le catalyseur de Wilkinson).

- la **conjugaison**

Un effet de conjugaison entre les doubles liaisons internes du motif 1-PNBD et la double liaison centrale peut également être invoqué. Cet effet est par ailleurs visible dans le cas de la réduction par LiAlH_4 .

Ce dernier résultat met en évidence la réactivité des doubles liaisons internes au motif 1-PNBD. A partir de là, il était tentant d'étudier la **réduction** de ces **doubles liaisons**, comme nouvelle voie d'accès au motif **1-phosphanorbornane**, à partir des 1-phosphanorbornadiènes

qui sont très faciles d'accès. Nous pensons plus particulièrement à la possibilité d'obtenir ainsi des phosphines basiques très encombrées et si besoin chirales. Ces phosphines pourraient alors être utilisées dans certaines réactions de couplage catalytiques.^[99, 100]

Ceci a fortement motivé le travail présenté lors de la dernière partie de ce manuscrit (4^{ème} partie).

II.7 : Conclusion

Ce chapitre rassemble le travail effectué autour de la mise en oeuvre du couplage de McMurry sur le synthon **1-phosphanorbornadiène-2-carboxaldéhyde énantipur I.A.** Le couplage conduit, selon les conditions de réaction à deux nouvelles bis-phosphines à *phosphore asymétrique* : à basse température, le diol **II.1**, formé de façon stéréospécifique, et au reflux du THF, à l'oléfine *trans* **II.5**.

Cette méthodologie s'est révélée particulièrement intéressante : ne produisant pas de composé *méso*, le ligand diol **II.1** est obtenu avec un rendement global de **15 à 20 %**, à comparer à la synthèse de la **BIPNOR**, où chacun des énantiomères est produit avec un rendement global de **5 %**. Bien que fabriqué de façon moins rationnelle que cette dernière, le ligand diol est synthétisé avec un rendement *trois à quatre fois* plus élevé, en dépit d'un nombre plus élevé d'étapes de synthèse.

Compte tenu de la facilité d'accès à cette nouvelle structure, ses propriétés catalytiques ont été testées sur deux familles de réactions : les réactions d'**hydrogénation** (oléfines fonctionnelles, oléfines non fonctionnelles, carbonyles, imines) et les réactions de **couplage** énantiosélectives (Tsuji-Trost, Heck asymétrique).

Les essais effectués sur les systèmes utilisant le ruthénium (hydrogénation de carbonyles) se sont révélés plutôt infructueux, comme dans le cas de la **BIPNOR**. Une instabilité des complexes, ou peut-être la présence de groupements hydroxyles peut être à l'origine de ces échecs.

Le nouveau ligand diol **II.1** s'impose, aussi bien en terme d'activité que d'énantiosélectivité, comme un sérieux concurrent de la **BIPNOR** sur les réactions d'*hydrogénation d'oléfines fonctionnelles* (ee = 88-98%). Il la surclasse sur les réactions de *Heck asymétrique* (ee = 90%) et de *substitution nucléophile allylique* (ee = 88-94%), en atteignant même des excès observés dans la littérature.

Bibliographie de la 2^{ème} Partie

- [1] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- [2] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.
- [3] S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147.
- [4] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [5] K. C. Nicolaou, J. J. Liu, Z. Yang, H. Ueno, E. J. Sorensen, C. F. Claiborne, R. K. Guy, P. G. Nantermet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 634.
- [6] B. Bogdanovic, A. Bolte, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 109.
- [7] A. Furstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1996**, 35, 2442.
- [8] M. Stahl, U. Pidun, G. Frenking, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1997**, 36, 2234.
- [9] C. Villiers, M. Ephritikhine, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1997**, 36, 2380.
- [10] M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **1998**, 2549.
- [11] O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6733.
- [12] T.-A. Niemi, P. L. Coe, S. J. Till, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1519.
- [13] P. Toullec, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2002**, 21, 2635.
- [14] S. O. Agustsson, C. H. Hu, U. Englert, T. Marx, L. Wesemann, C. Ganter, *Organometallics* **2002**, 21, 2993.
- [15] J. M. Brown, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin Heidelberg New York, **1999**.
- [16] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3029.
- [17] F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1365.
- [18] I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 118.
- [19] D. Liu, X. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 646.
- [20] T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1635.
- [21] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.
- [22] R. L. Halterman, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin Heidelberg New York, **1999**.
- [23] A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 33.
- [24] L. B. Schenkel, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1800.
- [25] R. D. Broene, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12569.
- [26] M. V. Troutman, D. H. Appella, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121.
- [27] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331.
- [28] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336.
- [29] D. G. Blackmond, A. Lightfoot, A. Pfaltz, T. Rosner, P. Schider, N. Zimmermann, *Chirality* **2000**, 12, 442.
- [30] D.-R. Hou, J. Reibenspies, T. J. Colacot, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5391.
- [31] P. G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 450.
- [32] J. Blankenstein, A. Pfaltz, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **2001**, 40, 4445.
- [33] F. Menges, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 40.
- [34] M. T. Powell, D.-R. Hou, M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8878.

- [35] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5545.
- [36] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [37] R. Noyori, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **2002**, *41*, 2008.
- [38] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **2001**, *40*, 40.
- [39] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1998**, *37*, 1703.
- [40] T. Ohkuma, R. Noyori, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamota), Springer, Berlin Heidelberg New York, **1999**.
- [41] T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), Wiley VCH, New York, **2000**.
- [42] T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13529.
- [43] J.-P. Genêt, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, M. C. Cano de Andrade, J.-A. Laffitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 665.
- [44] P. Guerreiro, M. C. Cano de Andrade, J. C. Henry, J. P. Tranchier, P. Phansavath, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genêt, T. Homri, A. R. Youati, B. B. Hassine, *Compt. Rendus Acad. Sci. Paris* **1999**, *Série 2*, 175.
- [45] J. Madec, X. Pfister, P. Phansavath, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genêt, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2563.
- [46] J.-P. Genêt, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, L. Bischoff, M. C. Cano de Andrade, S. Darses, C. Galopin, J.-A. Laffitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 675.
- [47] J.-P. Genêt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 908.
- [48] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [49] D. J. Ager, S. A. Laneman, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3327.
- [50] T. Ohkuma, R. Noyori, *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. 1*, Springer, **1999**.
- [51] F. Robin, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **1997**.
- [52] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856.
- [53] T. Yamano, N. Taya, M. Kawada, T. Huang, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2577.
- [54] H. U. Blaser, F. Spindler, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamota), Springer, Berlin Heidelberg New York, **1999**.
- [55] S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069.
- [56] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7562.
- [57] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916.
- [58] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887.
- [59] X. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1503.
- [60] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421.
- [61] X. Dengming, X. Zhang, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **2001**, *40*, 3425.
- [62] A. Pfaltz, M. Lautens, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamota), Springer, Berlin Heidelberg New York, **1999**.
- [63] B. M. Trost, L. Chulbom, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), Wiley VCH, New York, **2000**.
- [64] B. M. Trost, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 1.
- [65] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
- [66] T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 195.

- [67] G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 203.
- [68] T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 354.
- [69] C. Amatore, S. Gamez, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 217.
- [70] O. Hoarau, H. Aït-Haddou, J. C. Daran, D. Cramailère, G. G. A. Balavoine, *Organometallics* **1999**, 18, 4718.
- [71] K. Ito, R. Kashiwagi, K. Iwasaki, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1563.
- [72] F. Mercier, F. Brebion, R. Dupont, F. Mathey, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3137.
- [73] U. Nettekoven, M. Widhalm, H. Kalchhauser, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 759.
- [74] Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4738.
- [75] M. Shibasaki, C. D. J. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7371.
- [76] N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5846.
- [77] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1417.
- [78] A. B. Dounay, L. E. Overman, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2945.
- [79] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K.-I. Moriguchi, *Organometallics* **1993**, 12, 4188.
- [80] S. E. Gibson, H. Ibrahim, C. Pasquier, V. M. Swamy, *Tetrahedron-Asymmetry* **2003**, 14, 1455.
- [81] M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1533.
- [82] L. F. Tietze, H. Ila, H. P. Bell, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3453.
- [83] K. K. Hii, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, A. Smith, R. J. Deeth, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3043.
- [84] T. G. Kilroy, P. G. Cozzi, N. End, P. J. Guiry, *Synlett* **2004**, 106.
- [85] S. R. Gilbertson, D. G. Genov, L. Rheingold, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2885.
- [86] R. I. Adriaan, J. Minngard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 184.
- [87] T. Tu, W. P. Deng, X. L. Hou, L. X. Dai, X. C. Dong, *Chem. Eur. J.* **2003**, 3073.
- [88] C. A. Busacca, D. Grossbach, R. C. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, 5, 595.
- [89] S. R. Gilbertson, D. J. Xie, Z. C. Fu, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7240.
- [90] S. R. Gilbertson, Z. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 161.
- [91] S. R. Gilbertson, Z. C. Fu, D. J. Xie, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 365.
- [92] O. Loiseleur, M. Hayashi, M. Keenan, N. Schmees, A. Pfaltz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 16.
- [93] P. J. Guiry, A. J. Hennessy, J. P. Cahill, *Top. Catal.* **1997**, 4, 311.
- [94] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 129.
- [95] R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.
- [96] M. Mirza-Aghayan, R. Boukherroub, M. Bolourtchian, M. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4579.
- [97] E. J. Corey, D. J. Pasto, W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2957.
- [98] E. C. Ashby, J. J. Lin, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2567.
- [99] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2283.
- [100] D. H. J. Valentine, J. H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 2437.

3ème Partie : Nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand bis-Diol et utilisation en couplage de Tsuji-Trost

Les **nanoparticules métalliques**, appelées également « clusters » ou « colloïdes », sont des objets de taille nanométrique (typiquement 1 à 10 nm) qui, par leur situation intermédiaire entre l'état atomique et le solide métallique, présentent des propriétés physiques et chimiques particulières. Elles font actuellement l'objet d'une recherche active dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique ou la catalyse.^[1-5]

Deux principaux facteurs ont motivé leur application à la **catalyse** : d'une part, il a été prouvé que dans certains systèmes catalytiques homogènes, des colloïdes formés in situ sont les véritables catalyseurs ;^[6, 7] d'autre part, leur rapport surface/volume élevé leur confère une grande surface spécifique, atout important pour la catalyse hétérogène.

Au cours des décennies précédentes, les chimistes ont de plus en plus privilégié l'utilisation des complexes organométalliques pour agir comme catalyseurs dans de nouvelles transformations organiques. Le **recyclage du catalyseur** permet un procédé à la fois économiquement et écologiquement viable. La catalyse supportée ou dans les liquides ioniques a prouvé son efficacité dans le domaine de la récupération et du recyclage de catalyseurs.^[8, 9] Si traditionnellement la catalyse homogène offre une activité et une sélectivité plus élevées que la catalyse hétérogène, cette dernière permet une séparation facile des produits du catalyseur (donc le recyclage).^[10]

C'est ce dernier point qui a justifié l'étude présentée dans ce chapitre. Le ligand bis-Diol, **II.1**, qui a prouvé son efficacité dans différents types de réactions catalytiques, reste relativement « coûteux » à préparer. Véritable « catalyseur hétérogène en solution », une suspension de nanoparticules stabilisées par ce ligand pourrait alors permettre de combiner tous ces avantages.

Une petite étude bibliographique nous a permis de faire le point sur les différentes solutions qui s'offraient à nous pour la préparation et l'étude de la structure des nanoparticules, en vue d'une application en catalyse. Cette partie fait donc le point sur :

- l'objet « **nanoparticule** » avec ses différents modes de préparation, et quelques utilisations en catalyse.
- la **synthèse** et la **caractérisation** de nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand optiquement actif **II.1**.
- leur utilisation en **couplage de Tsuji-Trost**.
- leur **recyclage**.

III.1 : Des nanoparticules : comment et pourquoi faire ?

III.1.1 : Les différents modes de synthèse des nanoparticules

La taille et la forme des nanoparticules ont beaucoup d'influence sur leur activité catalytique et la sélectivité des réactions. Il est donc important de bien maîtriser leur synthèse et plus précisément de contrôler leur monodispersité. Les méthodes de synthèse sont extrêmement nombreuses. Nous nous intéresserons uniquement aux méthodes chimiques (la méthode physique consistant à subdiviser le solide métallique en agrégats), qui permettent un meilleur contrôle de la taille des particules. Comme les nanoparticules ont tendance à perdre de la réactivité lorsqu'elles s'agrègent ou précipitent, des stabilisants organiques sont utilisés quelle que soit la méthode de synthèse utilisée.

Pour la **synthèse de nanoparticules** en solution,^[11] on recense principalement :

- **la réduction de sels métalliques** (H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , HAuCl_4 ...) avec un alcool, par action de H_2 , ou par un hydruure (NaBH_4 , BET_3H ...).^[12] La taille des nanoparticules formées dépend essentiellement de la concentration de l'agent de réduction utilisé et de la proportion stabilisant/précurseur métallique.
- **la décomposition de complexes organométalliques** de métaux au degré d'oxydation zéro par réduction du ligand : des nanoparticules de palladium peuvent ainsi être obtenues par hydrogénation de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ en solution dans le dichlorométhane.^[13]
- **la réduction électrochimique** où le solvant, le stabilisant, la température et la densité de courant gouvernent la taille des particules.^[14]

Plusieurs moyens peuvent être utilisés pour **stabiliser les nanoparticules** :

- **l'adsorption d'ions** (typiquement $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) en surface car la répulsion électrostatique empêche l'aggrégation. C'est une stabilisation adaptée lors de la synthèse de nanoparticules en milieu aqueux, notamment par réduction électrochimique, le stabilisant servant aussi d'électrolyte support.^[14]
- **la stabilisation par des ligands organiques** qui met en jeu la coordination des atomes de la surface de la nanoparticule par des molécules usuellement utilisées comme ligands pour ce métal dans des complexes organométalliques.^[15] On peut mentionner les thiols pour la stabilisation de nanoparticules d'or^[16] ou les phosphines pour les nanoparticules d'or,^[17, 18] de platine ou de palladium.^[19, 20]
- **l'adsorption d'un polymère** à la surface des nanoparticules permet de les stabiliser par effet stérique. C'est une technique relativement utilisée dans la préparation de nanoparticules destinées à la catalyse, le polymère permettant leur dispersion en milieu organique.^[21-23]
- **la stabilisation par des dendrimères** qui présente l'avantage d'une stabilisation efficace (le degré de stabilisation augmente avec la génération du dendrimère) accompagnée de la possibilité de redispersion dans un large choix de solvant.^[24, 25]

La question de la stabilisation des nanoparticules est cruciale : en effet, celle-ci doit être suffisante pour empêcher l'agglomération, qui conduit généralement à une diminution de l'activité catalytique et nuit à la longévité du catalyseur, tout en étant « flexible » pour

permettre l'accès du(es) substrat(s) à la surface du métal. De plus, certains stabilisants sont plus adaptés que d'autres pour le recyclage du catalyseur. Il reste néanmoins que si le cœur métallique des nanoparticules est généralement bien caractérisé, on connaît peu de choses sur les interactions entre les atomes de surface et le stabilisant.

III.1.2 : Utilisation de nanoparticules métalliques en catalyse homogène

S'appuyant sur les nombreuses applications du palladium en catalyse homogène et hétérogène, les nanoparticules de palladium sont parmi les plus étudiées, aussi bien pour leur structure que pour leur activité catalytique. D'autres nanoparticules métalliques (Pt, Ru...) le sont également.^[26-28] De plus en plus d'études mettent en relation la stabilisation et la structure des nanoparticules avec leur réactivité. Les nanoparticules de palladium trouvent traditionnellement leur application dans les réactions de couplage et d'hydrogénation. Très récemment, les groupes de Chaudret^[29] et Fujihara^[30] ont reporté l'utilisation de nanoparticules de palladium stabilisées par des phosphines chirales en catalyse asymétrique.

- **Réactions de couplage C-C**

Ces réactions sont habituellement catalysées par des complexes de palladium au degré zéro. Les nanoparticules de palladium (monométalliques ou bimétalliques Pd/M) se sont avérées être de bons concurrents sur les réaction de Heck^[31-34] et de Suzuki.^[33, 35, 36]

- **Réactions d'hydrogénation**

Dans un premier temps, l'hydrogénation de composés relativement simples (benzène, cyclohexène, styrène...) avec des nanoparticules de palladium a été réalisée.^[14, 37-39] On a pu d'ailleurs mettre en évidence que l'activité dépend de la taille des nanoparticules. D'autres recherches ont ensuite été menées pour la réalisation d'hydrogénation régio-,^[14] chimio-,^[40, 41] et énantiosélectives,^[42] à partir de nanoparticules monométalliques ou bi-métalliques.

Peu de catalyseurs hétérogènes en dehors des nanoparticules permettent de réaliser une induction asymétrique. Des nanoparticules de platine de 1,4 nm ont permis d'obtenir un excès énantiomérique de 97,6% avec un TOF de 1,2 s⁻¹ et une conversion de 100% du méthyl pyruvate en (R)-méthyllactate, en milieu acide acétique, avec la cinchonidine comme inducteur chiral (**Figure III-1**).^[42-44]

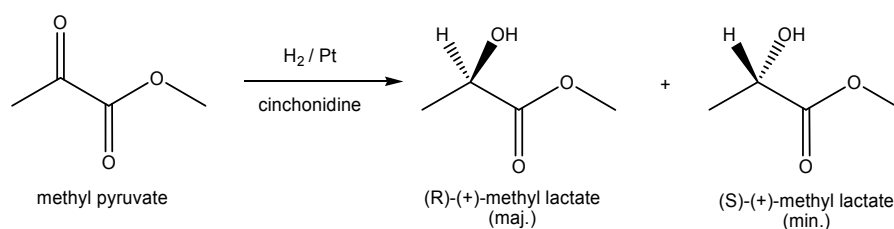


Figure III-1

- **Utilisation de nanoparticules de palladium en catalyse énantiosélective**

Le groupe de Fujihara a décrit l'hydrosilylation du styrène par des nanoparticules de palladium stabilisées par la BINAP, avec d'excellents excès énantiomériques (75%-95% selon les conditions réactionnelles),^[30] mettant ainsi en évidence une **différence de réactivité** entre les conditions « **homogène** » et les conditions « **nanoparticules** », puisque la BINAP ne catalyse pas cette même hydrosilylation en conditions homogènes (**Figure III-2**).

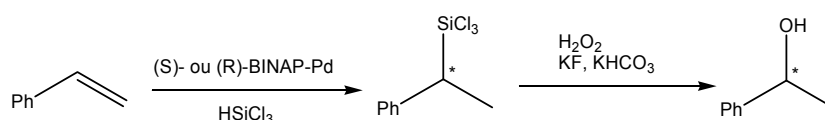


Figure III-2

Le groupe de Chaudret a rapporté l'alkylation allylique du *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène par le malonate de diméthyle grâce à des nanoparticules de palladium stabilisées par une diphosphite chirale à squelette xylose (**Figure III-3**).^[29]

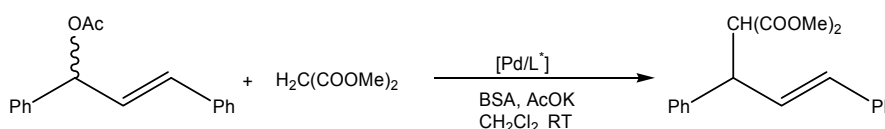


Figure III-3

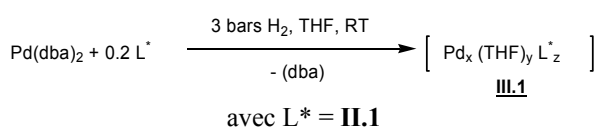
Les précurseurs organométalliques à base de palladium sont très largement employés en catalyse énantiosélective, obtenir de bons excès énantiomériques en utilisant des nanoparticules fonctionnalisées reste donc un vrai défi.

Nous avons donc décidé de nous appuyer sur les résultats obtenus par Chaudret pour évaluer quelle était la réactivité de nanoparticules stabilisées par le ligand bis-diol **II.1**. Ces résultats catalytiques seront comparés à ceux obtenus en version « homogène ». Nous avons également essayé de voir si les nanoparticules restaient actives après un recyclage.

III.2 : Préparation des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand optiquement pur, bis-Diol II.1

III.2.1 : Synthèse

La voie de synthèse choisie, relativement courante (cf. partie expérimentale), fait appel à la décomposition d'un complexe organométallique sous atmosphère réductrice (**Figure III-4**).



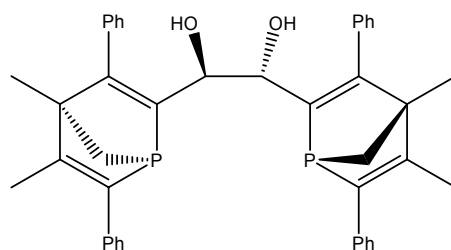


Figure III-4

Les nanoparticules **III.1** se présentent sous la forme d'une fine poudre noire légèrement brillante. Elles sont soigneusement séchées sous vide et conservées à température ambiante sous atmosphère inerte.

III.2.2 : Caractérisation des nanoparticules de palladium formées

Les nanoparticules peuvent être caractérisées par différentes méthodes.

- *Microscopie électronique à transmission*

La microscopie électronique à transmission (TEM) montre la présence de particules sphériques, dont certaines sont agglomérées entre elles. Les nanoparticules sont relativement stables. Le second cliché montre le même échantillon, un mois après. Il y a certes plus de zones où les nanoparticules sont agglomérées, mais la dispersité reste identique (**Figure III-5**).

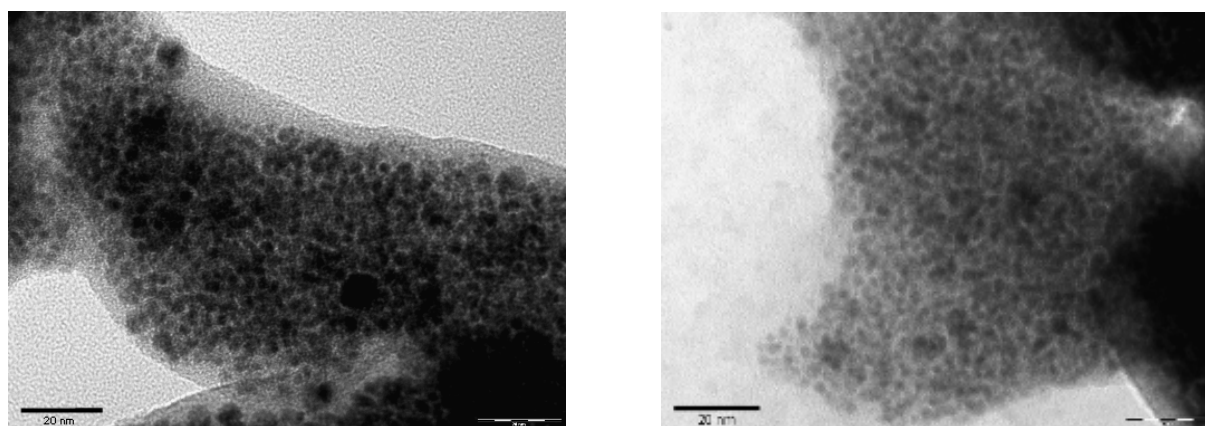


Figure III-5

La taille moyenne des nanoparticules formées a été calculée à partir d'un échantillon de 106 nanoparticules. Le diamètre moyen est de **2.34 nm**, avec un écart-type de **0.29 nm** (voir histogramme ci-dessous). Les nanoparticules présentent une bonne monodispersité (**Figure III-6**).

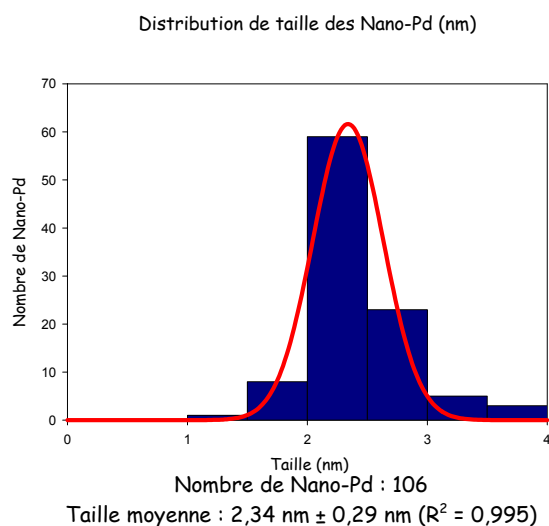


Figure III-6

- *Spectroscopie RX de poudre*

Le spectre de poudre RX confirme la structure **cubique à faces centrées** (Fm3m, groupe d'espace 225) des nanoparticules (système identique au palladium métallique). Les réflexions (111), (200), (220) et (311) sont visibles (Fichier JCPDS-ICDD n°46-1043) (**Figure III-7**).

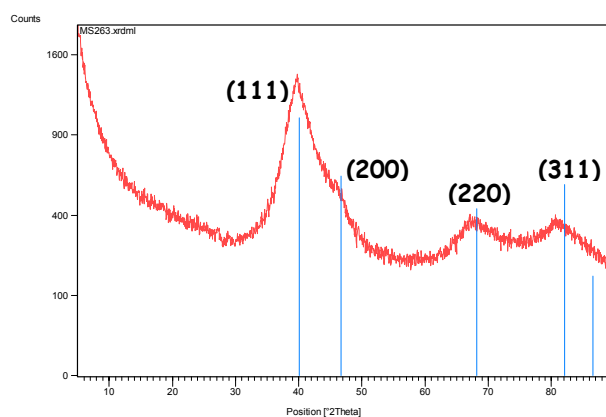


Figure III-7

- *Analyse thermogravimétrique*

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de la température. On accède ainsi à différentes mesures telles que :

- ✓ Pourcentage de charge

- ✓ Taux de dégazage et d'humidité
- ✓ Température de dégradation

Ici, l'ATG conduite entre 20 et 1000°C (5°C/min sous O₂) nous fournit des informations précieuses sur la **composition chimique** de la nanoparticule (**Figure III-8**) :

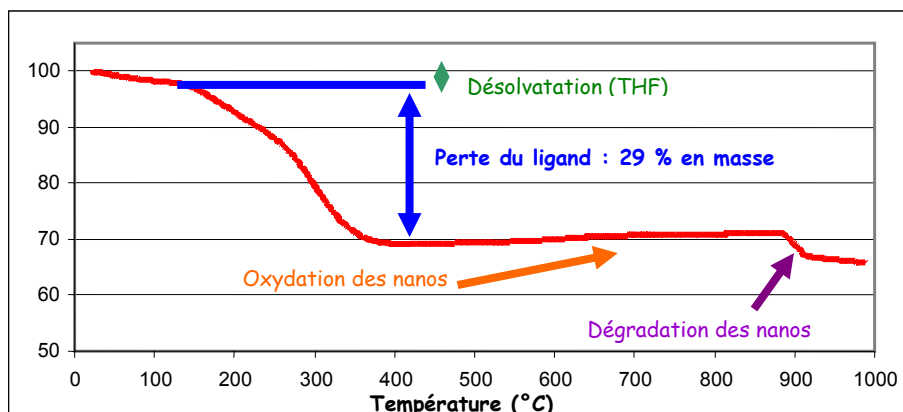


Figure III-8

L'échantillon de nanoparticules contient :

- ✓ 2% de THF (échantillon pas complètement sec ?)
- ✓ 29% de matière organique
- ✓ 69 % de matière métallique, à savoir le palladium

Les nanoparticules semblent résistantes à l'oxydation, puisque la charge métallique reste quasiment constante entre 400 et 900°C.

- *Spectroscopie Infra-Rouge*

La spectroscopie infra-rouge (IR) révèle que le ligand est bien « accroché » sur les nanoparticules, puisque l'on retrouve sur le spectre IR des nanoparticules les bandes de vibration caractéristiques du ligand (**Figure III-9**).

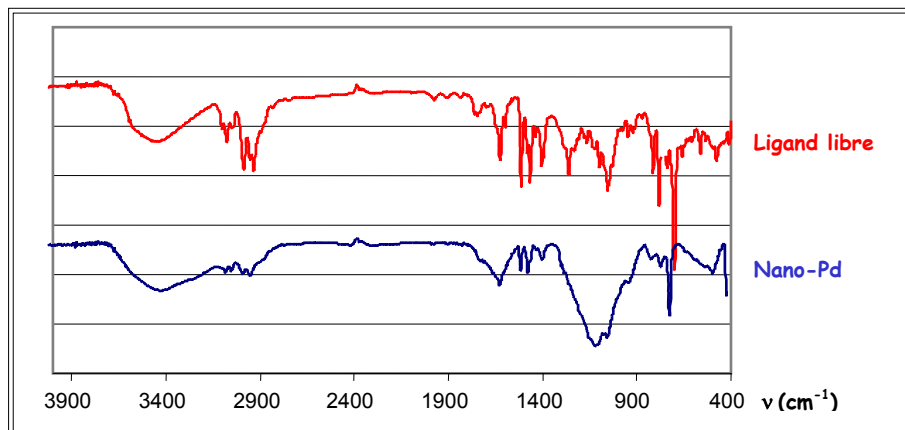


Figure III-9

III.2.3 : Récapitulation

Le bis-Diol **II.1** stabilise donc de façon satisfaisante les nanoparticules de palladium formées comme le montre la caractérisation de ces dernières.

Le tableau suivant récapitule les caractéristiques physiques moyennes des nanoparticules synthétisées (**Tableau III-1**). A partir des clichés TEM et des informations données par l'ATG, il est possible de proposer une formule brute pour la nanoparticule. Ce calcul, ainsi que l'évaluation du nombre d'atomes de surface dans la nanoparticule, estimé à 40% (en cohérence avec des valeurs données par la littérature)^[24, 33] sont détaillés dans la partie expérimentale.

<i>Diamètre moyen des nanoparticules</i>	2.34 nm
<i>Nombre d'atomes de palladium par nanoparticule</i>	~456
<i>Nombre de molécules de ligand attachées à la nanoparticule</i>	~32
<i>Nombre d'atomes de palladium en surface</i>	~182*
<i>Surface passivée</i>	35%
<i>Surface non passivée</i>	65%
<i>Formule proposée pour une nanoparticule</i>	Pd ₄₅₆ L ₃₂ *(THF) ₁₉

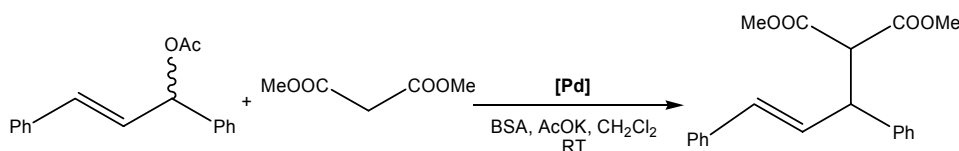
* : en supposant que 40 % des atomes d'une nanoparticule de 2.3 nm se trouvent en surface

Tableau III-1

III.3 : Evaluation catalytique en substitution allylique des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand bis-Diol II.1

III.3.1 : Résultats catalytiques

La réaction d'alkylation du *rac*-3-acetoxy-1,3-diphényl-1-propène par le malonate de diméthyle en conditions basiques douces (BSA + quantité catalytique de AcOK, méthode décrite comme donnant de meilleurs excès énantiomériques)^[45] a été étudiée en version « nanoparticules » et elle a été comparée au résultat obtenu en condition « homogène ». Les essais catalytiques à base de nanoparticules ont été reproduits avec deux batchs de nanoparticules différents pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les tests catalytiques ont été conduits à quantité équivalente de palladium (1%mol.) ce qui représente environ 1.4 mg de nanoparticules de palladium pour la catalyse version « nano » et 5.74 mg de Pd(dba)₂ pour la catalyse version « homogène ». Les deux systèmes conduisent au produit de couplage attendu. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau III-2**.



Entrée	Batch NP	1 / Pd / L	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	ee (%)
1	A	100 / 1 / 0.2	50	48	100	75 (S)
2	B	100 / 1 / 0.2	50	48	100	73 (S)
3	Homo	100 / 1 / 3	20	24	100	63 (S)
4	^[29]	100 / 1 / 0.2	20	24	56	97 (S)
5	^[29]	100 / 1 / 0.2	20	168	59	97 (S)

Tableau III-2

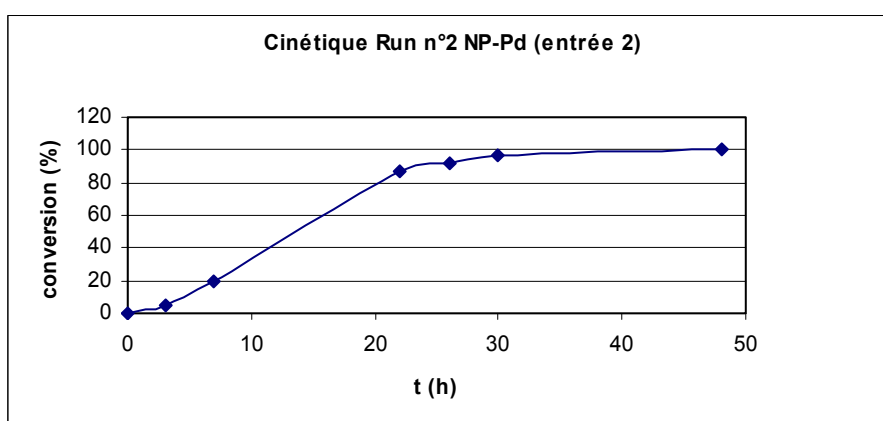


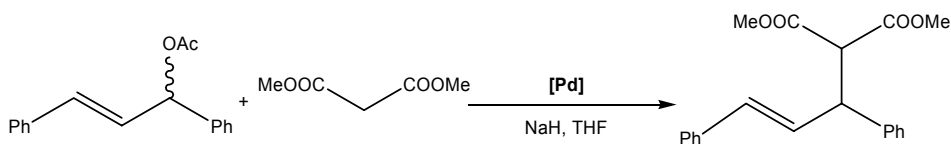
Figure III-10

Le graphe précédent montre la cinétique de conversion du *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (entrée 2) (**Figure III-10**).

Il apparaît que le catalyseur **III.1** (entrées 1 (batch A) et 2 (batch B)) conduit à des excès énantiomériques plus élevés qu'en version homogène (entrée 3), même s'il semble moins actif (chauffage nécessaire). En comparaison, Chaudret obtient des excès meilleurs, sans toutefois atteindre une conversion complète (entrées 4 et 5). Nous avons choisi de travailler en conditions basiques plus dures, la base utilisée alors étant le NaH. Dans ces conditions, le solvant de la réaction de substitution allylique est le THF.

- *Conditions basiques « dures » : méthode NaH*

La modification des conditions réactionnelles (utilisation du THF comme solvant et de NaH comme base) est bénéfique : les excès obtenus avec les nanoparticules sont extrêmement bons, et dépassent ceux obtenus avec le système homogène. Curieusement, les excès sont meilleurs ici que dans le cas de la méthode BSA (**Tableau III-3**). Ces résultats sont excellents tant du point de vue activité que sélectivité, approchant les meilleurs résultats de la littérature.^[45]



Entrée	Batch NP	1 / Pd / L	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	ee (%)
6	A	100 / 1 / 0.2	20	24	100	97 (S)
7	B	100 / 1 / 0.2	20	24	100	95 (S)
8	Homo	100 / 1 / 3	20	24	90	88 (S)

Tableau III-3

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer les différences de réactivité observées entre les tableaux **III-2** et **III-3** (conditions BSA / conditions NaH, en version « nano » ou même « homogène »). Lorsque l'on travaille avec BSA, la base, AcOK, est en quantité catalytique. Elle ne l'est pas lorsqu'on travaille en utilisant NaH (la base, plus forte, est même utilisée en excès). La présence d'une telle quantité de base pourrait jouer un rôle non négligeable en modifiant la structure du catalyseur en déprotonant les groupes hydroxyles de la fonction 1,2-diol du ligand **II.1**.

- *Substitution allylique : autres nucléophiles*

D'autres nucléophiles ont été testés, afin de voir si nous pouvions généraliser les résultats obtenus ci-dessus. L'acétylacétone, le méthylmalonate de diéthyle, ainsi que la benzylamine (réaction d'amination allylique) ont donc été utilisés. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau ci-après (**Tableau III-4**).

Les résultats semblent assez disparates, mais dans trois cas sur quatre les excès énantiomériques obtenus avec les nanoparticules atteignent ou dépassent ceux obtenus en version homogène. Soulignons de plus que les résultats sont reproductibles d'un échantillon de nanoparticules à l'autre. En terme de réactivité, les nanoparticules sont par contre moins compétitives que la version homogène. Ceci s'explique par la quantité moindre de ligand qui « travaille » dans une nanoparticule par rapport à la version homogène.

Des excès proches de ceux observés dans la littérature avec des catalyseurs homogènes sont ici atteints avec les nanoparticules, lorsque les substrats utilisés sont le malonate de diméthyle et la benzylamine.^[45]

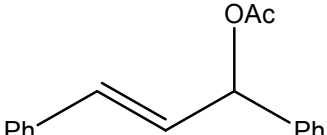
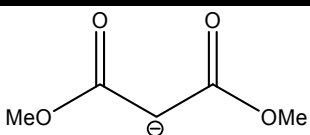
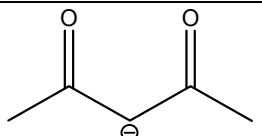
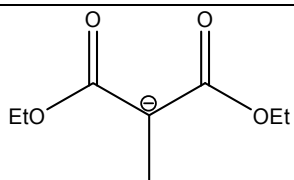
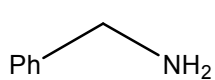
				
Nucléophile		NP (Batch 1)	NP (Batch 2)	Homo gène
	ρ (%)	100 (<i>t_R</i> = 24h)	100 (<i>t_R</i> = 24h)	90 (<i>t_R</i> = 24h)
	ee (%)	97	95	88
	ρ (%)	33 (<i>t_R</i> = 80h)	30 (<i>t_R</i> = 80h)	96 (<i>t_R</i> = 24h)
	ee (%)	Non résolu	22	~ 0
	ρ (%)	92 (<i>t_R</i> = 168h)	94 (<i>t_R</i> = 168h)	95 (<i>t_R</i> = 36h)
	ee (%)	63	63	58
	ρ (%)	92 (<i>t_R</i> = 136h)	75 (<i>t_R</i> = 136h)	88 (<i>t_R</i> = 24h)
	ee (%)	93	90	94

Tableau III-4

III.3.2 : Recyclage des nanoparticules

Un des facteurs limitant le développement au stade industriel de la catalyse homogène asymétrique provient du coût du catalyseur (ligand chiral et métal de transition). Les nanoparticules métalliques suscitent beaucoup d'intérêt pour leurs applications en catalyse, et une attention particulière a été portée à la récupération et au recyclage de ces dernières : dépôt sur support minéral,^[46] encapsulation dans un dendrimère^[25, 47] ou dans une matrice de polymère,^[48, 49] utilisation de systèmes biphasiques^[50]...

La mise au point d'un système catalytique recyclable est un travail long et fastidieux ; aussi nous nous proposons de vérifier que nos nanoparticules de palladium sont récupérables après un test catalytique, ensuite nous éprouverons leur performance sur un second test (**Figure III-11**).

Nous avons choisi pour ce faire la réaction d'alkylation du *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène par le malonate de diméthyle en présence de NaH, qui présentait les meilleurs résultats : conversion complète en 24h, à température ambiante, le produit de couplage étant formé avec un excès énantiomérique moyen de 96% (cf. **Tableau III-4**).

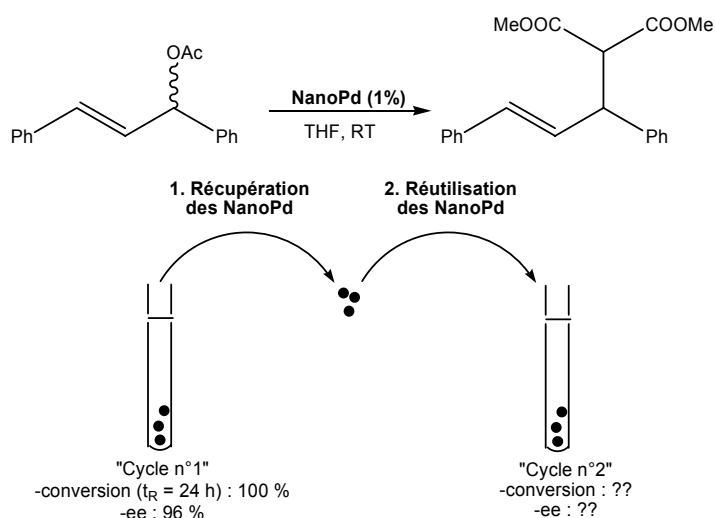


Figure III-11

Le 1^{er} cycle se déroule de façon classique. Les quantités engagées pour ce test sont doublées : ceci devrait faciliter la récupération des nanoparticules et nous assurer ainsi d'en avoir suffisamment pour réaliser le 2^{ème} cycle.

Après 24 h de temps de réaction à température ambiante, un spectre RMN¹H d'un aliquot du brut réactionnel permet de vérifier que la conversion est complète. Le mélange réactionnel est alors évaporé, et le résidu, noir, est repris pour une « mini-extraction » H₂O (2 mL) / Et₂O (2 mL). Les nanoparticules précipitent dans la phase aqueuse. Après centrifugation de cette dernière, puis séchage par trois fois 10 mL de pentane sec et centrifugation, les nanoparticules sont recueillies sous la forme d'une poudre noire (rdt. : 40%). Elles sont alors réengagées pour le second cycle catalytique dans les conditions habituelles. Un suivi RMN¹H permet de constater que la conversion de l'acétate de 1,3-diphénylpropén-2-yle est complète en 3 jours. Le produit de couplage, isolé par chromatographie, est formé avec un excès énantiomérique de **95%** (**Tableau III-5**).

Cycle n°	Conversion (%)	ee (%)
1	100 ($t_R = 24$ h)	96
2	100 ($t_R = 72$ h)	95

Tableau III-5

Les nanoparticules **III.1** sont donc récupérables en fin de réaction, et, remises dans les mêmes conditions opératoires, elles restent actives sur un second test catalytique, en conservant leur sélectivité. Il conviendrait par la suite de vérifier leur structure par TEM en fin de catalyse et d'effectuer plusieurs cycles de recyclage.

III.4 : Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que notre ligand diol **II.1** permet de stabiliser de façon reproductible des **nanoparticules de palladium**. L'efficacité de ces nanoparticules a été démontrée en **couplage de Tsuji-Trost** : comparativement aux conditions purement homogènes, l'activité est moindre, mais l'énantiosélectivité plus élevée et des excès proches de ceux de la littérature peuvent être atteints.

Nous avons également démontré qu'en fin de réaction il est possible de récupérer les nanoparticules et que ces dernières sont toujours efficaces aussi bien en terme d'activité que d'énantiosélectivité.

Il nous semble alors raisonnable d'envisager l'utilisation de nanoparticules comme un moyen simple et efficace de recyclage de « catalyseur homogène ». L'emploi de techniques d'ultracentrifugation ou de nanofiltration devraient permettre de simplifier l'étape de récupération et de finaliser la mise au point d'un système catalytique recyclable viable industriellement.

Bibliographie de la 3^{ème} partie

- [1] G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [3] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293.
- [4] H. Weller, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, 32, 41.
- [5] D. L. Feldheim, C. A. J. Foss, *Metal Nanoparticles*, Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [6] L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5998.
- [7] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 198, 317.
- [8] D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, 299, 1702.
- [9] F. Goettmann, D. Grosso, F. Mercier, F. Mathey, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2004**, 1240.
- [10] J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3215.
- [11] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
- [12] N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bonnemann, G. Schmid, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 178.
- [13] J. Le Bars, U. Specht, J. S. Bradley, D. G. Blackmond, *Langmuir* **1999**, 15, 7621.
- [14] M. T. Reetz, R. Breinbauer, P. Wedemann, P. Binger, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1233.
- [15] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bulto, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4601.
- [16] G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2172.
- [17] W. W. Weare, S. M. Reed, M. G. Warner, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12890.
- [18] A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 2842.
- [19] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- [20] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5026.
- [21] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mat.* **1998**, 10, 594.
- [22] S. Klingelhofer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Forster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10116.
- [23] M. V. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz, M. Antonietti, *Chem. Mat.* **1997**, 9, 923.
- [24] V. Chechik, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1243.
- [25] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 692.
- [26] B. F. G. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 192, 1269.
- [27] B. F. G. Johnson, *Top. Catal.* **2003**, 24, 147.
- [28] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
- [29] S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillon, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1592.
- [30] M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15742.
- [31] M. Beller, H. Fischer, K. Kuhlein, C. P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 257.
- [32] L. K. Yeung, C. T. Lee, K. P. Johnston, R. M. Crooks, *Chem. Commun.* **2001**, 2290.
- [33] K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1757.
- [34] K. Okamoto, R. Akiyama, H. Yoshida, T. Yoshida, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2125.
- [35] Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2385.
- [36] L. Strimbu, J. Liu, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2003**, 19, 483.
- [37] B. Yoon, H. Kim, C. M. Wai, *Chem. Commun.* **2003**, 1040.

- [38] O. Dominguez-Quintero, S. Martinez, Y. Henriquez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, J. Osuna, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 197, 185.
- [39] R. Nakao, H. Rhee, Y. Uozumi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 163.
- [40] W. Y. Yu, H. F. Liu, M. H. Liu, Q. Tao, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, 138, 273.
- [41] W. Y. Yu, M. H. Liu, H. F. Liu, X. M. Ma, Z. J. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 439.
- [42] X. B. Zuo, H. F. Liu, M. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1941.
- [43] X. B. Zuo, H. F. Liu, D. W. Guo, X. Z. Yang, *Tetrahedron* **1999**, 55, 7787.
- [44] T. Burgi, A. Baiker, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 909.
- [45] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [46] R. B. Bedford, U. G. Singh, R. I. Walton, R. T. Williams, S. A. Davis, *Chem. Mat.* **2005**, 17, 701.
- [47] Y. H. Niu, R. M. Crooks, *C. R. Chim.* **2003**, 6, 1049.
- [48] U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, 222, 153.
- [49] C. C. Luo, Y. H. Zhang, Y. G. Wang, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 229, 7.
- [50] M. Ohde, H. Ohde, C. M. Wai, *Langmuir* **2005**, 21, 1738.

4^{ème} Partie : Vers la structure 1-Phosphanorbornane

Les tentatives pour réduire la double liaison entre les deux cycles 1-phosphanorbornadiènes dans l'oléfine *trans* **II.5** nous ont permis de constater qu'une des doubles liaisons du cycle peut être réduite par LiAlH_4 . Ce résultat fortuit nous a conduit à nous intéresser de plus près à la possibilité d'obtenir à partir des 1-phosphanorbornadiènes par hydrogénation des structures **1-phosphanorbornanes** difficilement accessibles par ailleurs.

Comparés aux 1-phosphanorbornadiènes, les 1-phosphanorbornanes conservent leur qualité de phosphine chirale non racémisable, mais ils devraient présenter des propriétés électroniques fort différentes. On peut en effet supposer que le caractère π -accepteur prononcé des 1-phosphanorbornadiènes va être modifié au profit d'un caractère σ -donneur plus important, qui nous rapprocherait des propriétés basiques des trialkylphosphines.

En passant aux structures 1-phosphanorbornanes, nous pourrions espérer atteindre, à partir des 1-phosphanorbornadiènes encombrés dérivés du 1,2,5-triphénylphosphole (TPP), la basicité requise pour réaliser des réactions de couplage des composés aromatiques chlorés.^[1, 2]

Ce sont les premiers résultats que nous avons obtenus dans l'objectif de préparer des 1-phosphanorbornanes à partir de 1-phosphanorbornadiènes que nous présentons ici.

IV.1 : Rappel bibliographique

La première synthèse d'un 1-phosphanorbornane ne comportant pas d'hétéroatomes autres que le phosphore dans son squelette a été rapportée en 1972 par Kenyon.^[3-8] Il s'agissait de l'oxyde du 1-phosphabicyclo[2.2.1]heptane, synthétisé en cinq étapes à partir de l'acide tricarballoylique, avec un rendement global de 4% (**Figure IV-1**).

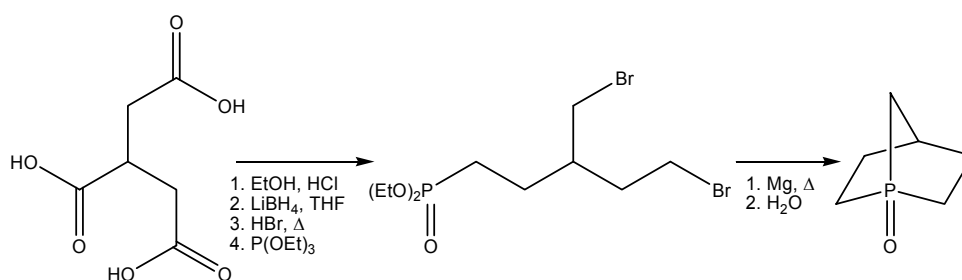


Figure IV-1

Plus récemment, en 2002, le groupe de Zschunke^[9] a publié un second exemple de structure 1-phosphanorbornane, disubstitué sur les positions 2 et 6 : les deux isomères *exo-endo* et *exo-exo* du 2,6-diméthyl-1-phosphabicyclo[2.2.1]heptane, séparés par cristallisation de leurs dérivés séléniés. La synthèse en deux étapes, à partir de la (2-allyl-4-pentényl)phosphine conduit à un rendement global bien meilleur que précédemment (40 % en phosphine environ), mais reste délicate à mettre en oeuvre (**Figure IV-2**).

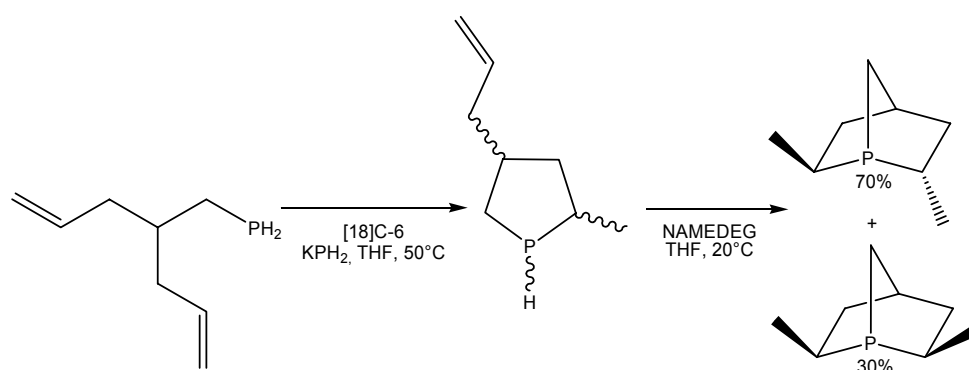


Figure IV-2

A notre connaissance, il s'agit des deux seuls exemples reportés. Aucun dérivé 1-phosphanorbornane entièrement substitué et facilement fonctionnalisable n'a été synthétisé à ce jour.

IV.2 : Travaux préliminaires sur des systèmes modèles

Afin de mettre au point les conditions réactionnelles nécessaires à la synthèse d'un ligand 1-phosphanorbornane à partir d'un ligand précurseur à structure 1-phosphanorbornadiène, nous avons choisi de travailler sur le 3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène **IV.A**, préparé simplement et grande quantité au laboratoire par thermolyse entre le 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole et le tolane.^[10]

IV.2.1 : Travail préliminaire sur IV.A

- ***LiAlH₄***

La réduction au LiAlH₄ conduit, après sulfuration et séparation par chromatographie, aux deux diastéréoisomères **IV.1** et **IV.2** avec un rendement en produit purifié avoisinant 65 %. Les structures ont été confirmées par cristallographie (**Figure IV-3**).

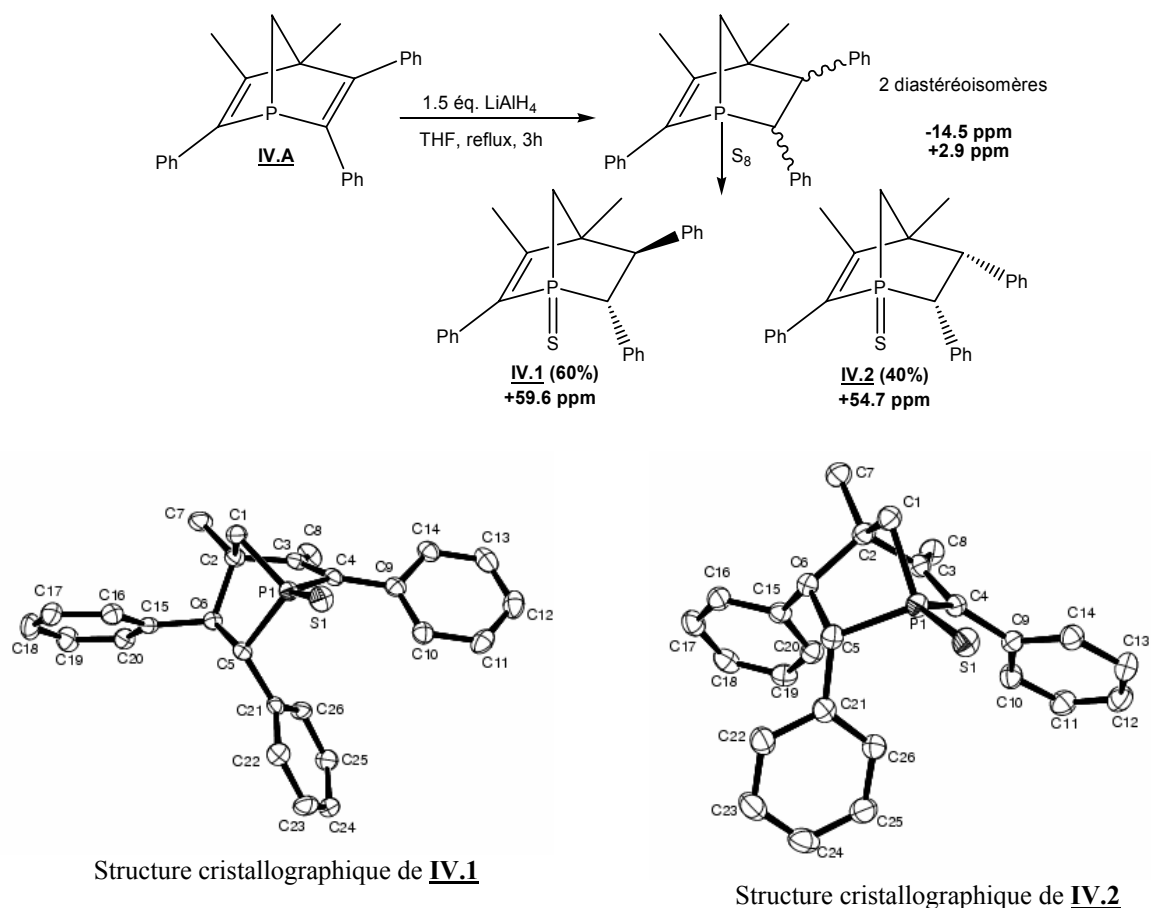
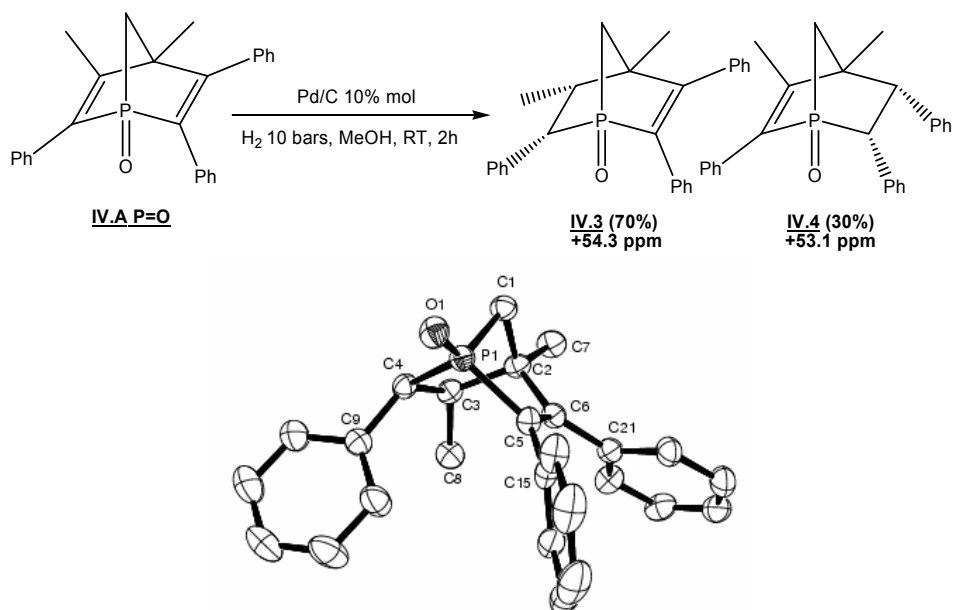


Figure IV-3

Il n'a pas été possible même dans des conditions de réaction plus dures (excès de LiAlH_4 , reflux du THF 48 h) de réduire la seconde double liaison.

- **Pd/C**

Une autre possibilité pour réduire une double liaison $\text{C}=\text{C}$ est d'utiliser le palladium activé sur charbon. L'utilisation du Pd/C impose de travailler avec la forme oxydée du phosphanorbornadiène modèle, **IV.A** $\text{P}=\text{O}$. La réduction au Pd/C conduit à deux produits en proportion 70/30 : les phosphanorbornènes **IV.3** (de configuration *endo-endo*) et **IV.4**, de configuration *endo-endo* également, qui correspond à la réduction de l'autre double liaison. Les deux isomères ont été séparés par cristallisation. La structure de **IV.3** a été confirmée par cristallographie (Figure IV-4). Il n'a pas été possible, aussi bien pour **IV.3** que pour **IV.4**, de réduire la seconde double liaison, même dans des conditions de réactions plus dures (température, pression, temps de réaction).



Structure cristallographique de **IV.3**

Figure IV-4

- *Vers le motif 1-phosphanorbornane*

La combinaison des deux approches pouvait peut-être permettre la synthèse en deux étapes d'un 1-phosphanorbornane entièrement substitué. La façon la plus rationnelle d'opérer consiste à réaliser la réduction au LiAlH_4 , suivi de l'hydrogénation catalytique au palladium.

Malheureusement, ni **IV.1** ni **IV.2** (idem pour les dérivés oxydes) n'a été hydrogéné lors de la seconde étape en 1-phosphanorbornane (**Figure IV-5**).

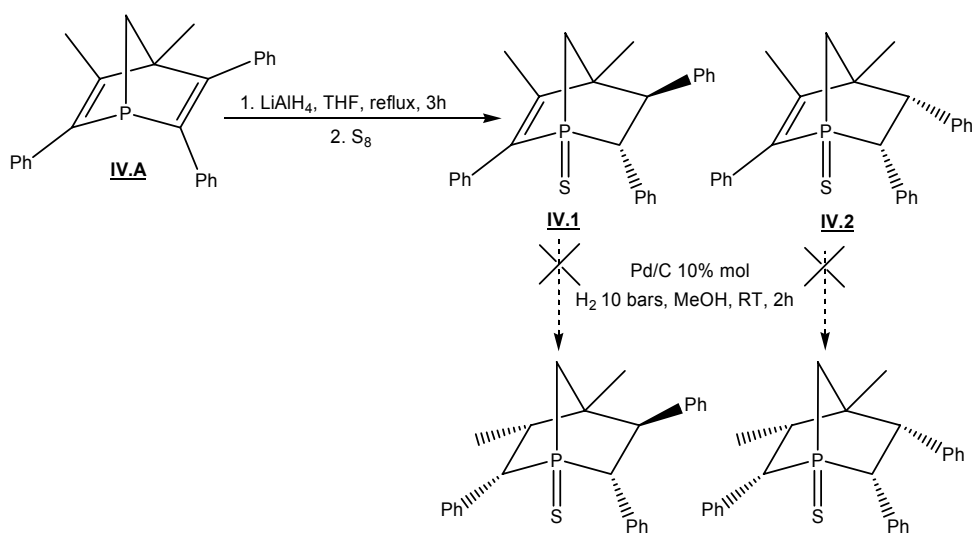


Figure IV-5

Il est néanmoins toujours possible de procéder de façon inverse en réalisant l'hydrogénation au palladium suivie de la réduction au LiAlH_4 de l'isomère majoritaire **IV.3**. Malheureusement, cette approche n'a pas abouti non plus (**Figure IV-6**).

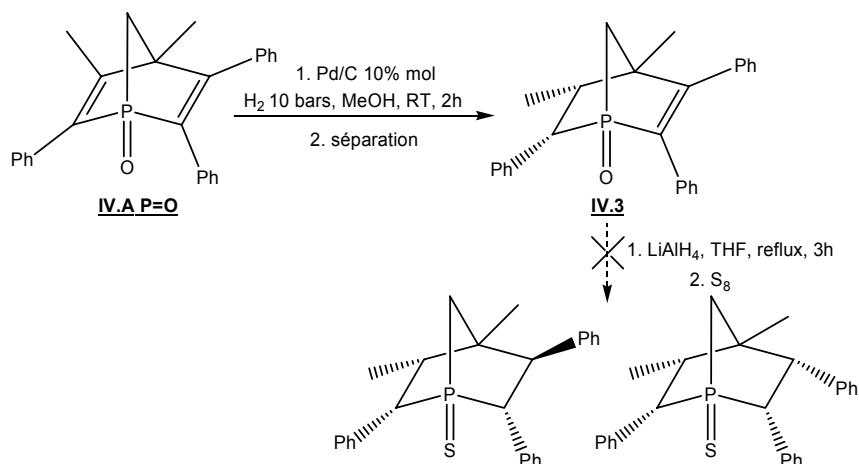


Figure IV-6

Comment expliquer que la synthèse du motif 1-phosphanorbornane à partir du 1-PNBD-modèle **IV.A** par ces méthodes simples de réduction ait échoué ? Il semble qu'une première étape de réduction (que ce soit par Pd/C ou LiAlH_4) bloque toute évolution ultérieure.

Penchons-nous sur la réduction au Pd/C du 1-PNBD modèle (**Figure IV-7***). L'approche s'effectue du côté du pont, et la réduction mène ainsi de façon majoritaire au phosphanorbornène **IV.3** de configuration *endo-endo* (l'hydrogénation est favorisée sur la double liaison la moins encombrée $\text{Ph-C}=\text{C-Me}$). Le second produit, **IV.4**, possède la configuration *endo-endo* également, et correspond à la réduction de l'autre double liaison, $\text{Ph-C}=\text{C-Ph}$, moins favorisée car plus encombrée.

De façon similaire, pour accomplir la seconde étape de réduction, l'approche des norbornènes **IV.3** et **IV.4** ne peut s'effectuer que du côté du pont. Si cette approche semble réalisable sur **IV.3** (pour une réduction *endo-endo*), elle paraît plus difficile sur **IV.4**, ce qui permettrait d'expliquer pourquoi celui-ci n'est pas réduit en norbornane.

Le fait que **IV.3** ne soit pas réduit en norbornane peut alors être expliqué par de simples considérations stériques si l'on observe la structure du norbornane que l'on doit obtenir : deux groupements phényles en configuration *endo*, en α du phosphore.

Hydrogénation Pd / C : IV.3 et IV.4

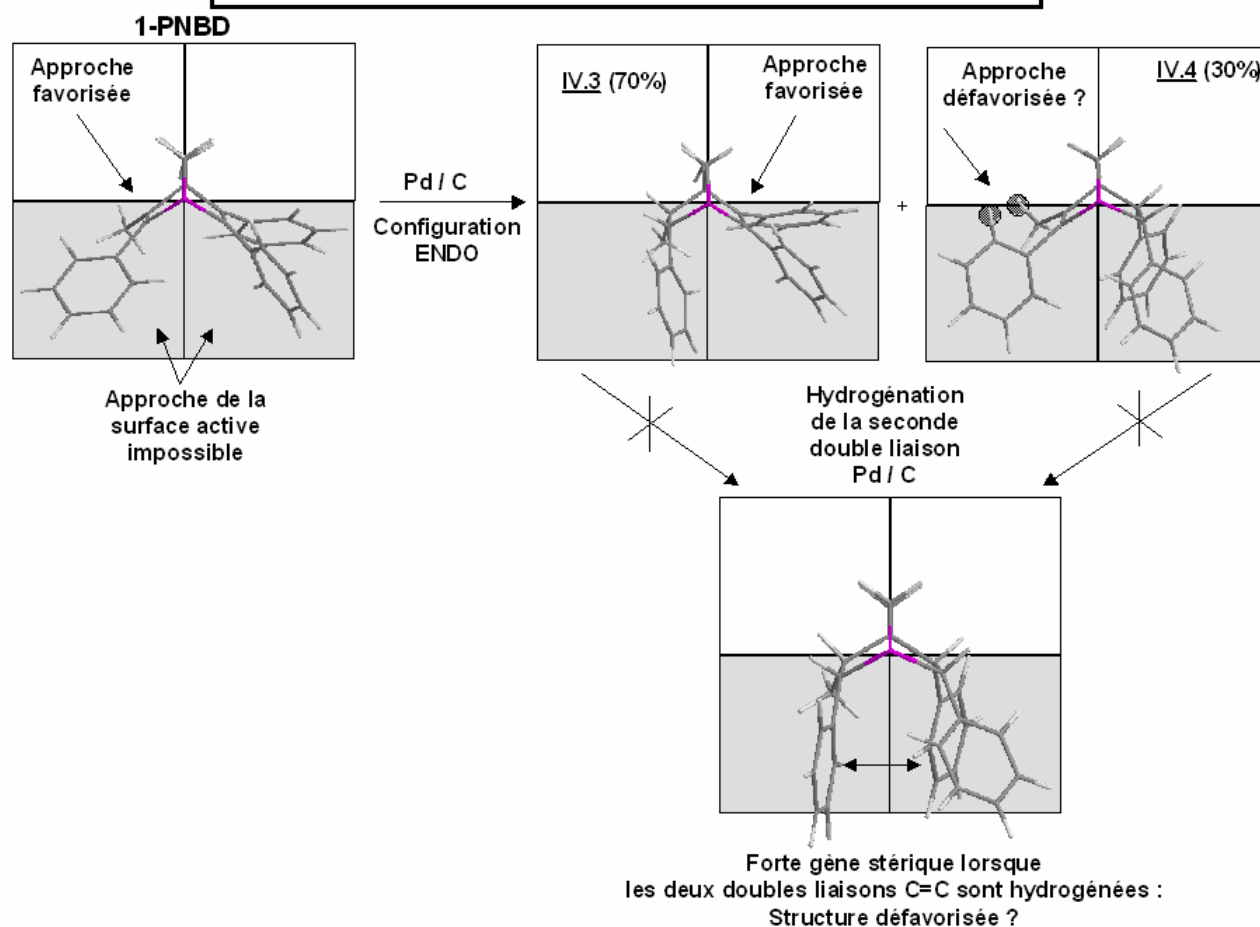


Figure IV-7

* : pour des questions de lisibilité, tous les composés de la Figure IV-7 sont dessinés sous leur forme P^{III}

Ce même raisonnement peut être appliqué aux norbornènes IV.1 et IV.2 résultant de la réduction du 1-PNBD modèle par $LiAlH_4$ (**Figure IV-8**^{*}).

Pour accomplir la seconde étape de réduction, l'approche ne peut s'effectuer que du côté du pont. Elle paraît délicate dans les deux cas, ce qui permet d'expliquer pourquoi IV.1 et IV.2 ne sont pas réduits en norbornane. On retrouverait de plus un encombrement stérique identique au cas précédent, résultant de la position en α du phosphore des deux groupements phényles en configuration *endo*.

La synthèse du motif 1-phosphanorbornane à partir du 1-PNBD modèle pourrait donc être assez étroitement liée à l'encombrement stérique de ce dernier.

Hydrogénation Pd / C : IV.1 et IV.2

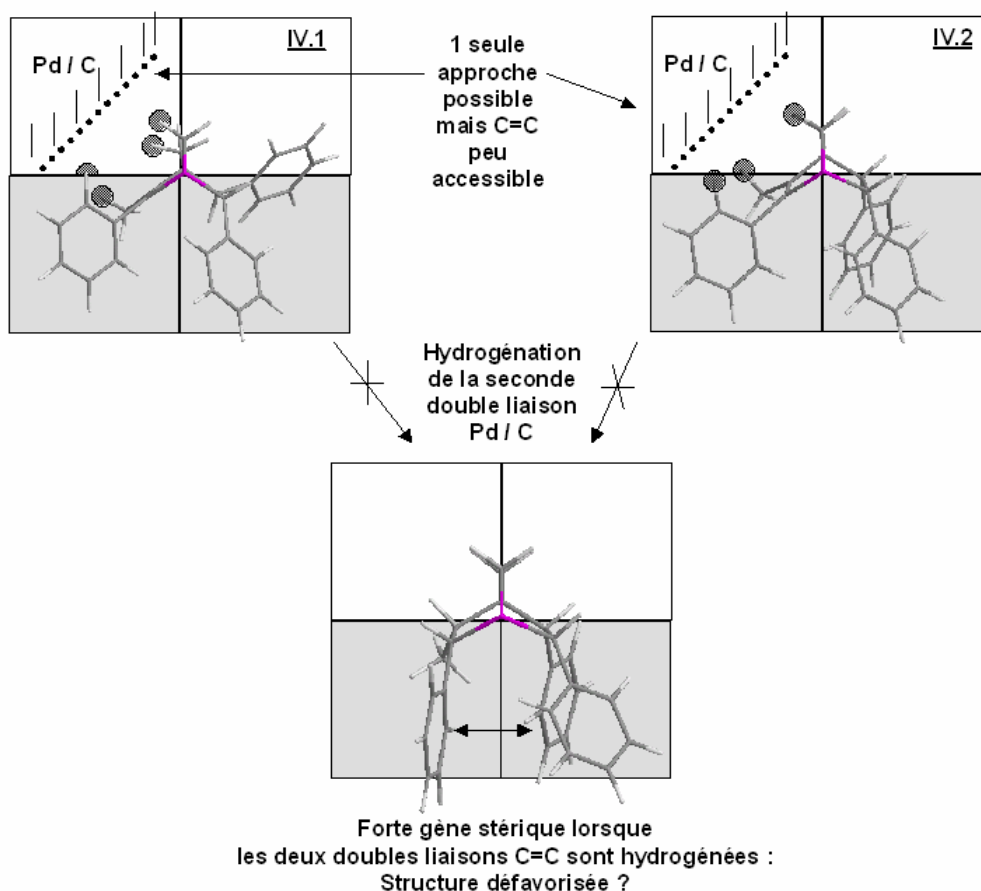
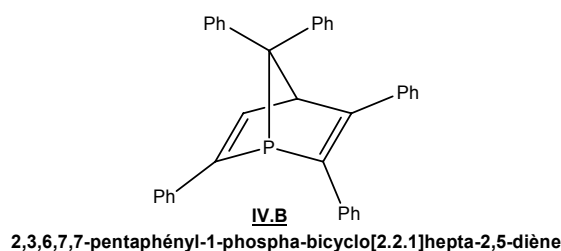


Figure IV-8

* : pour des questions de lisibilité, tous les composés de la Figure IV-7 sont dessinés sous leur forme P^{III}

IV.2.2 : Travail préliminaire sur IV.B

Compte tenu des observations précédentes, il est possible de supposer que dans le cas du 1-PNBD modèle issu du TPP, IV.B,^[10] la réduction au Pd/C sera beaucoup plus difficile à cause d'un encombrement stérique plus important (présence de deux groupements phényles sur le pont). Par contre, la présence d'une double liaison simplement trisubstituée devrait rendre la réduction avec $LiAlH_4$ plus sélective. La présence de 3 groupements phényles devrait malheureusement nous interdire encore une fois l'accès à la structure 1-phosphanorbornane.



- *Pd/C*

Aucune des deux doubles liaisons n'est effectivement réduite, même sous chauffage prolongé (**Figure IV-9**).

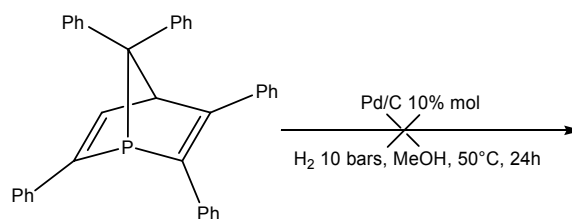
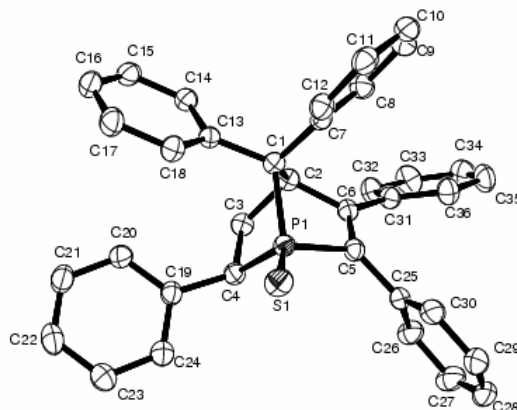
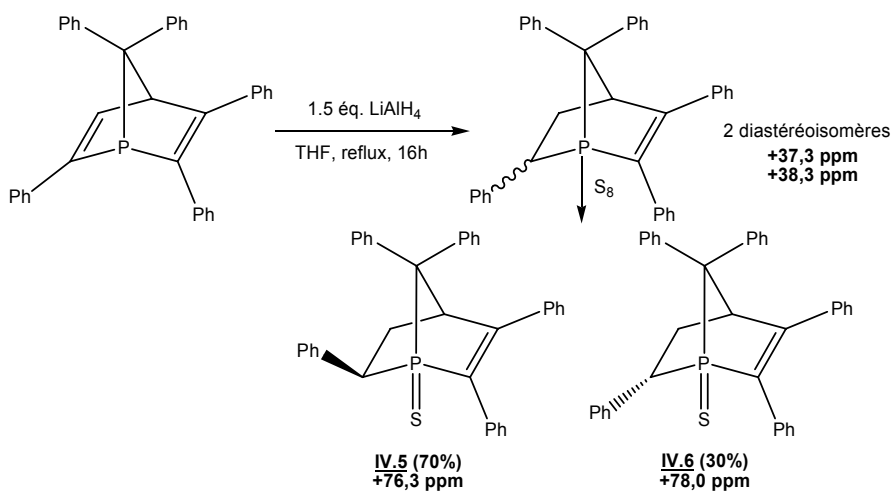


Figure IV-9

- *LiAlH₄*

La réduction par LiAlH_4 dans les conditions précédemment mises au point a lieu sur la double liaison la plus disponible stériquement, et conduit à un mélange de deux diastéréoisomères, qui sont séparés par cristallisation de leurs dérivés soufrés. Seule la structure de **IV.5** a pu être confirmée par cristallographie (**Figure IV-10**). Il n'a pas été possible non plus de réduire la seconde double liaison, même dans des conditions de réaction plus dures. Ce résultat conforte nos hypothèses précédentes.



Structure cristallographique de **IV.5**

Figure IV-10

IV.2.3 : Réduction de la *méso*-BIPNOR oxyde

Par curiosité, nous avons voulu voir comment se comportait la *méso*-BIPNOR-oxyde dans les mêmes conditions, qui contient le même motif 1-phosphanorbornadiène étudié au §IV.2.1.

- ***LiAlH₄***

L'utilisation de LiAlH₄, même à basse température, s'est révélée trop violente : le milieu réactionnel est rapidement dégradé (**Figure IV-11**).

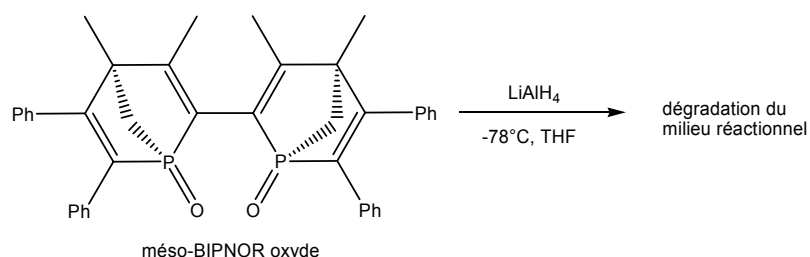
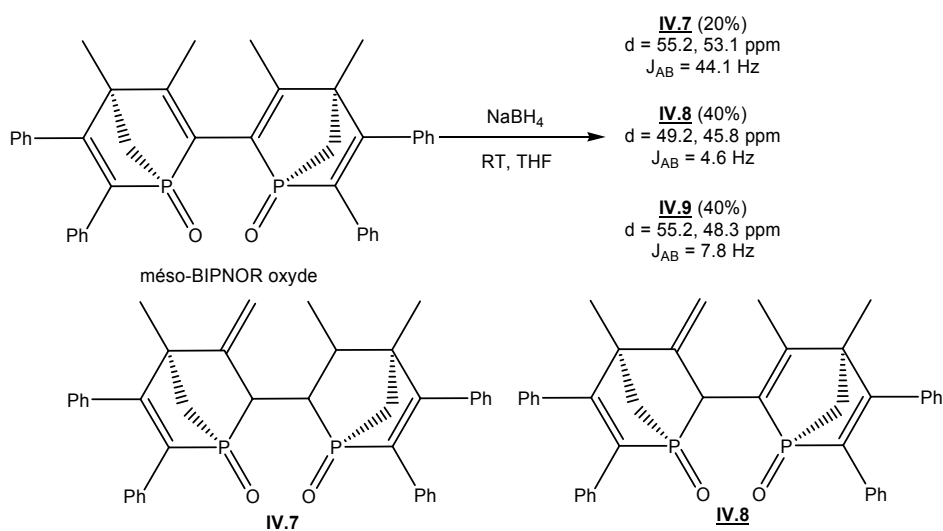
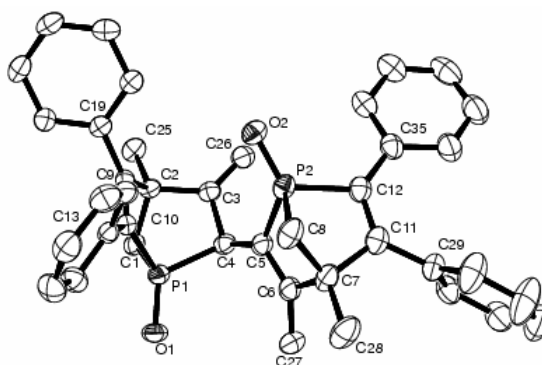


Figure IV-11

- ***NaBH₄***

L'utilisation de NaBH₄, qui est un réducteur plus doux, conduit à température ambiante à la formation de trois composés, seuls les composés **IV.7** et **IV.8** ont pu être isolés proprement malgré de faibles rendements par chromatographie puis caractérisés (**Figure IV-12**).





Structure cristallographique de **IV.8**

Figure IV-12

IV.2.4 : Conclusion

Ce travail préliminaire ne nous a pas permis d'atteindre la structure 1-phosphanorbornane. Elle nous a cependant permis de comprendre que l'obstacle principal réside dans les interactions stériques qui résultent de la formation du produit final. Il devenait alors possible d'envisager une issue favorable à notre projet en diminuant ces facteurs stériques, en particulier en supprimant les groupements phényles.

IV.3 : Synthèse de nouveaux dérivés 1-phosphanorbornènes et -norbornanes

Dans le but de simplifier l'analyse des résultats liés à l'obtention de plusieurs isomères, nous avons décidé de partir non pas d'un phosphanorbornadiène, mais d'un phosphanorbornène de configuration unique.

Les phospholes-2*H* peuvent être considérés comme source de 1-phosphanorbornènes par cycloaddition [4+2] avec un alcène.^[11] L'hydrogénation consécutive de la double liaison C=C permettrait ainsi d'obtenir facilement et à moindre coût des ligands à structure 1-phosphanorbornanes (**Figure IV-13**).

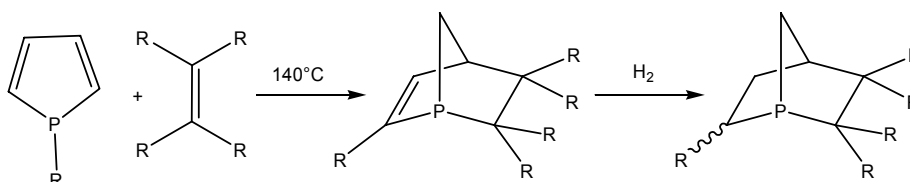


Figure IV-13

Pour cette investigation, nous avons donc choisi de travailler avec un alcène symétrique pour éviter tout problème de régiosélectivité : le cyclohexène.

L'ensemble de la synthèse est présenté **Figure IV-14**.

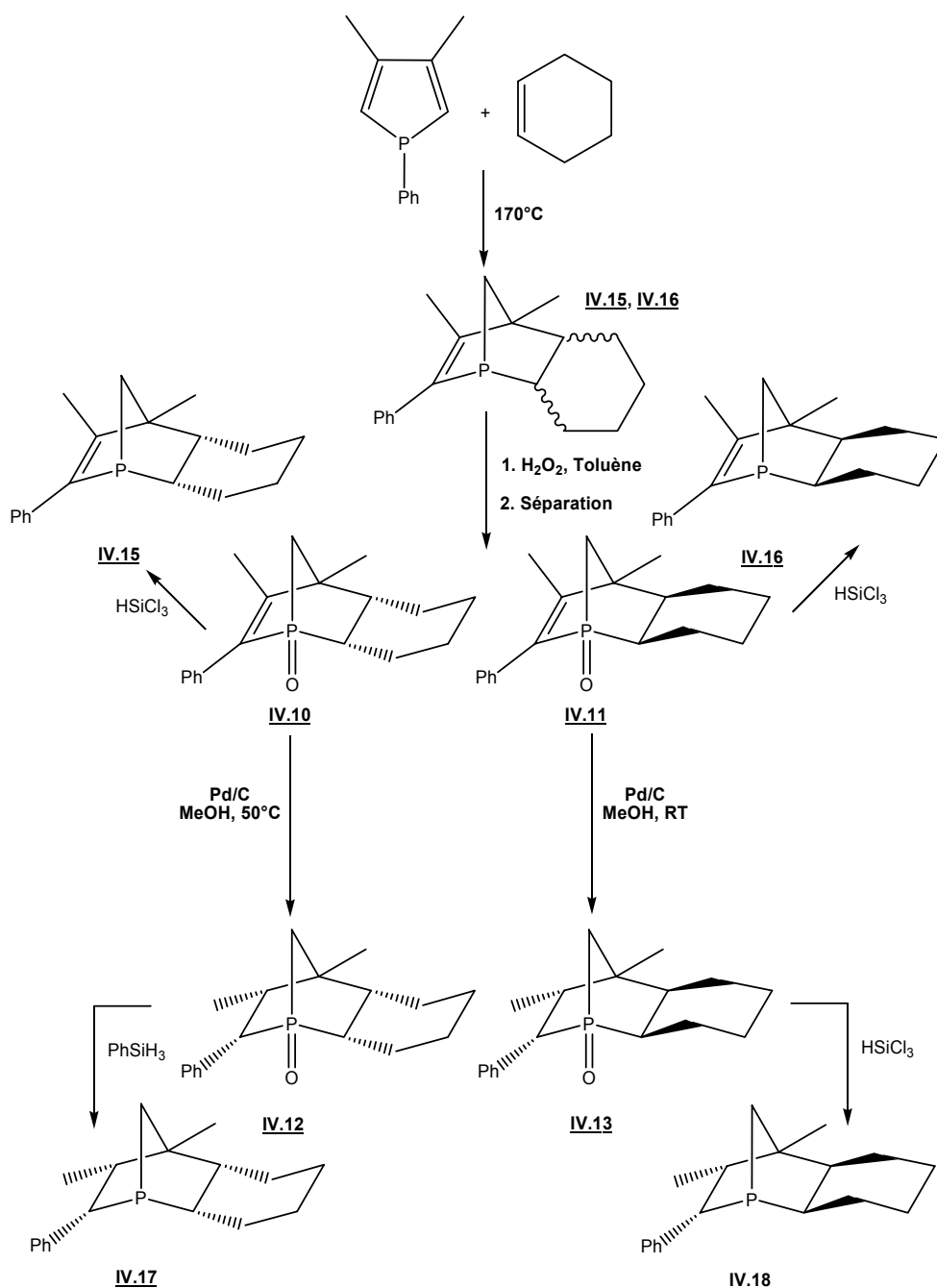
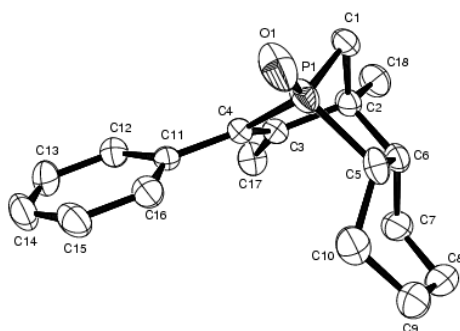
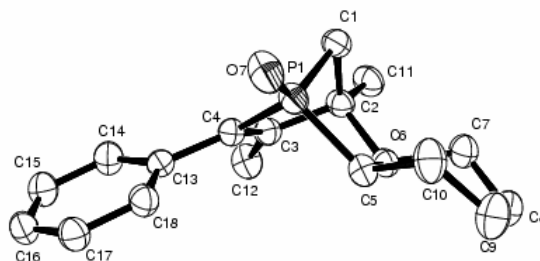


Figure IV-14

La thermolyse du 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole avec le cyclohexène conduit de façon quantitative à un mélange de deux isomères 1-phosphanorbornènes (**IV.15/IV.16** : 60/40) selon la conformation adoptée par le cyclohexane. Après thermolyse, le mélange est oxydé afin de travailler plus aisément. La protection par BH₃ s'avère en effet trop fragile. L'oxydation permet en outre la séparation des deux diastéréoisomères par chromatographie. Les stéréochimies *endo* de **IV.10** et *exo* de **IV.11** ont été établies par cristallographie RX (**Figure IV-15**).



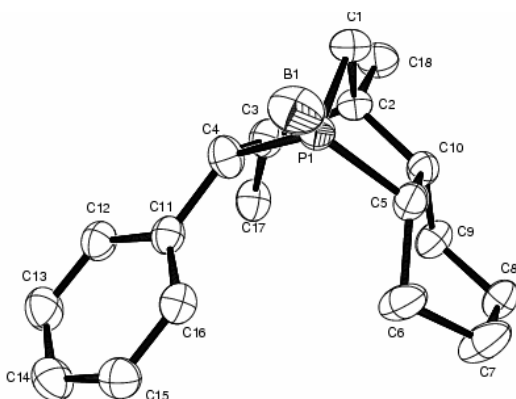
Structure cristallographique de **IV.10**



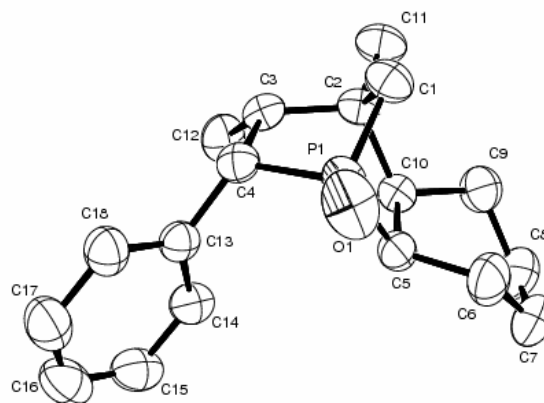
Structure cristallographique de **IV.11**

Figure IV-15

IV.10 et **IV.11** ont ensuite été chacun hydrogénés de façon quantitative au palladium activé sur charbon pour conduire respectivement aux deux oxydes 1-phosphanorbornanes *endo* **IV.12** et **IV.13**. La configuration *endo* de la réduction de la double liaison pour **IV.13** a été établie par cristallographie RX. Pour **IV.12**, la stéréochimie *endo* a également été établie par cristallographie RX de l'adduit **IV.17-BH₃** préparé de façon classique (**Figure IV-16**).



Structure cristallographique de **IV.17-BH₃**



Structure cristallographique de **IV.13**

Figure IV-16

Cette voie de synthèse, simple et rapide, permet d'avoir un ligand 1-phosphanorbornane en quantité importante (5-10 g). Les formes trivalentes norbornène (**IV.15** et **IV.16**) et norbornane (**IV.17** et **IV.18**) sont obtenues par réduction classique au trichlorosilane ou phénylsilane.

IV.4 : Etude de la relation structure / basicité

Relativement peu d'études systématiques ont été faites sur les propriétés stéréoélectroniques des phosphines et leur influence sur les performances catalytiques. Van Leeuwen a travaillé sur l'hydroformylation,^[12] plus récemment, le groupe de Bakos s'est intéressé à l'hydrogénation asymétrique ou l'hydroformylation du styrène pour comprendre comment la structure du ligand pouvait influencer sur la sélectivité.^[13-15]

Disposant d'une série de ligands à structure 1-phosphanorbornadiène / -norbornène / -norbornane, il était intéressant dans un premier temps d'estimer la basicité de ces nouveaux ligands par des moyens simples à mettre en oeuvre au laboratoire. Le but est, dans un second temps, de tester l'efficacité de ces nouvelles structures en version optiquement actives en catalyse d'hydrogénation en relation avec leur basicité.

IV.4.1 : Pourquoi et comment étudier les propriétés stéréoélectroniques des ligands phosphorés ?

L'importance des phosphines en chimie de coordination et en catalyse repose essentiellement sur leurs **propriétés stéréoélectroniques** qui permettent de "contrôler" la sphère de coordination du centre métallique auquel elles sont liées. Le choix des substituants autour du phosphore peut en effet être modulé selon les effets stériques ou électroniques recherchés.

De nombreuses démarches expérimentales pour quantifier et classer les propriétés électroniques des phosphines existent ; beaucoup de méthodes se sont développées très récemment grâce à la chimie théorique.^[16] Plutôt que de les décrire de façon exhaustive, il est préférable de les présenter en terme de « faisabilité pratique » au laboratoire.

• *Travaux pionniers de Strohmeier et de Tolman : utilisation des techniques IR*

Les complexes de métaux de transition nitrosyles et **carbonyles** furent les premiers moyens d'évaluation du profil électronique d'un ligand (phosphoré^[17, 18] ou non^[19-21]) grâce à la bande de vibration Infra-Rouge très caractéristique de ces deux groupements isoélectroniques.^[22] Strohmeier fut l'un des premiers dans les années soixante à établir une « série spectroscopique » de classement des ligands en définissant les principes nécessaires à la quantification des propriétés électroniques d'un ligand.^[17, 23]

- La contribution électronique d'un ligand est la somme de deux composantes σ -donneuse et π -acceptrice.
- Le ligand modifie la densité électronique sur le métal.
- La densité électronique sur le métal détermine le degré de rétrodonation.
- Le groupement **CO** en tant que ligand est un **paramètre expérimental de mesure** de la densité électronique du métal.

En effet, la position de la bande de vibration $\nu(\text{CO})$ du complexe dépend de la situation électronique autour du métal. Le ligand CO, par sa paire libre, agit comme un σ -donneur vis-à-vis du métal. En contrepartie, le métal rétrodonne dans l'orbitale anti-liante $5s$ (σ^*). La liaison CO s'affaiblit et la bande de vibration $\nu(\text{CO})$ est déplacée vers les nombres d'onde plus faibles.^[24] Si l'un des ligands CO est remplacé par une phosphine tertiaire, cette dernière joue le rôle de σ -donneur envers le métal grâce à sa paire libre. Cette densité électronique supplémentaire sur le métal va déterminer le degré de rétrodonation sur les groupements CO et sur la phosphine elle-même. Le déplacement de la bande de vibration $\nu(\text{CO})$ est par conséquent un indicateur du pouvoir donneur résultant de la phosphine.^[22]

Le classement établi par Strohmeier a ensuite servi de base au travail de Tolman sur les complexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$. Dans le but de séparer les effets électroniques des effets stériques, il a introduit le concept d'**angle de cône θ** (évaluation du paramètre stérique) et le paramètre électronique de Tolman (« **TEP** », évaluation du caractère donneur ou accepteur)^[22, 25].

- **Méthodes alternatives : utilisation des techniques RMN, thermodynamiques ou électrochimiques**

Certains groupes se sont penchés sur l'étude des déplacements chimiques ^{13}C du ligand CO dans les complexes de métaux carbonyles,^[26-30] ainsi que sur les valeurs des constantes de couplage $J_{\text{C-P}}$ ^[31, 32] et $J_{\text{M-P}}$.^[33, 34] Cependant, même si les études RMN semblent montrer une corrélation (qualitative ou quantitative) entre la basicité d'une phosphine et la valeur du déplacement chimique ou de la constante de couplage $J_{\text{P-X}}$, ces paramètres seuls ne peuvent pas être utilisés pour déterminer de façon précise la basicité d'une phosphine inconnue.^[27]

D'autres méthodes font appel à la mesure du pK_a de l'ion phosphonium correspondant HPZ_3 ⁺^[35, 36] ou à la chaleur de protonation des complexes M-PZ_3 en phase gazeuse.^[37, 38] Il faut également noter qu'il existe une excellente corrélation entre $\nu(\text{CO})$ dans $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ et le pK_a .^[22] Enfin, Lever utilise le potentiel électrochimique E^0 des complexes formés à partir du couple rédox Ru(III)/Ru(II) .^[39]

- **La méthode QALE : Quantitative Analysis of Ligand Effects**

Partant donc du principe que le pouvoir donneur résultant d'une phosphine dépend de ses propriétés σ -donneuses et π -acceptrices et qu'il est influencé par des facteurs stériques, Giering a mis au point une méthode relativement sophistiquée, la méthode QALE, qui repose sur certaines données expérimentales disponibles de ligands connus (parmi lesquelles les paramètres électronique χ et stérique θ de Tolman, les grandeurs thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 , des constantes de vitesse...). Cette méthode permet de quantifier (par régression et analyse graphique) le pouvoir donneur d'un ligand au travers de quatre paramètres : les paramètres QALE.^[40]

En dépit d'un système concurrent simplifié développé par Drago^[41, 42] (connu sous le nom de modèle ECW), la méthode QALE reste la meilleure méthode pour déterminer séparativement les différentes composantes des propriétés stéréoélectroniques d'un ligand. On

utilisera cependant l'échelle de Crabtree pour les ligands phosphorés bidentes ou pour deux phosphines monodentes en position *cis*.^[43]

- ***L'apport de la chimie théorique***

Si le moyen expérimental le plus aisé d'évaluer les propriétés stéréoelectroniques des ligands passe par l'étude des complexes de métaux carbonyles, une méthode théorique simple et rapide consisterait à ne décrire que le ligand seul.

La plupart des méthodes théoriques reportées utilisent cependant les mêmes complexes déjà évoquées précédemment. Cundari rapporte le calcul de la bande de vibration $\nu(\text{CO})$ des complexes de Vaska *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{ClL}_2]$,^[44] Clot a calculé une série de complexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ avec une excellente corrélation théorie/expérience.^[45] Pittard a calculé deux séries de complexes, par des méthodes moins lourdes : $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ et $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$.^[46]

- ***La méthode MESP (Molecular Electrostatic Potential)***

Le potentiel électrostatique d'une molécule est une grandeur physique qui peut être déterminée expérimentalement par diffraction RX ou calculée.^[47-49] Il a son origine dans la distribution de charge à l'intérieur de la molécule. $V_{\min}$, les minimums locaux du potentiel, représentent ainsi les centres de charges négatives à l'intérieur d'une molécule. Dans le cas particulier des phosphines, $V_{\min}$ permet alors de caractériser la région autour de la paire libre. La valeur absolue de $V_{\min}$ est donc un moyen d'évaluer la réactivité du centre nucléophile correspondant : l'atome de phosphore.

Suresh et Koga ont rapporté une méthode de calcul du paramètre $\nu(\text{CO})$ utilisant $V_{\min}$.^[50] $V_{\min}$ peut également être corrélé avec la valeur du pK_a .

L'intérêt de la méthode MESP réside dans le fait qu'il s'agit d'une **approche directe** : parce qu'il n'y a pas besoin de passer par le complexe (on travaille sur la phosphine seule), le niveau de calcul peut être beaucoup plus élevé et fournir de meilleurs résultats. De plus, grâce aux nombreuses corrélations existantes, il est relativement facile, à partir de la valeur de $V_{\min}$, de remonter aux autres paramètres précédemment évoqués.^[39, 45]

IV.4.2 : Etude expérimentale

Le passage 1-phosphanorbornadiène / -norbornène / -norbornane, qui relaxe la contrainte cyclique autour du phosphore par saturation des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, doit s'accompagner d'une **augmentation de la basicité de Lewis** du ligand **L** (diminution du caractère *s* de la paire libre du phosphore et donc augmentation du caractère σ -donneur de la phosphine).

Disposant des deux 1-phosphanorbornanes **IV.17** et **IV.18**, nous avons souhaité évaluer leur pouvoir σ -donneur en comparaison avec leurs analogues 1-phosphanorbornènes **IV.15** et **IV.16**. L'idéal pour cette étude aurait été de disposer du 1-PNBD équivalent **IV.19** (Figure IV-17).

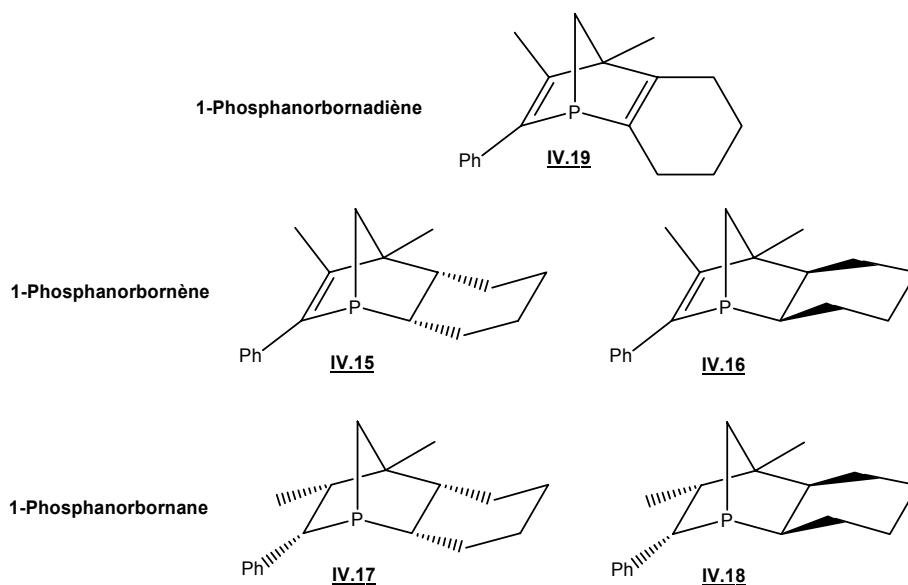


Figure IV-17

La synthèse de l'équivalent 1-phosphanorbornadiène **IV.19** est délicate et procède forcément de façon multi-étape, car il est impossible de faire la cycloaddition [4+2] traditionnelle entre le 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole et le cyclohexyne.

Le modèle de 1-phosphanorbornadiène choisi, qui se rapproche le plus expérimentalement de **IV.19**, est **IV.14**, car il porte des chaînes alkyles en positions α et β . Il est synthétisé par cycloaddition [4+2] entre le 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole et le 3-hexyne (Figure IV-18).

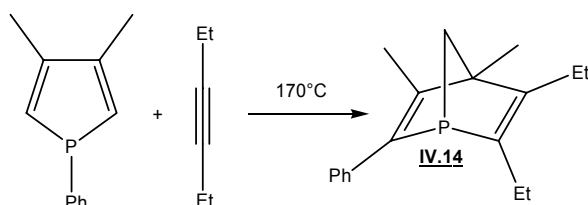


Figure IV-18

Disposant désormais des cinq ligands, nous allons voir quels changements accompagnent le **passage 1-phosphanorbornadiène / -norbornène / -norbornane**.

La basicité des ligands a été estimée expérimentalement de façon très simple par plusieurs paramètres :

- la valeur de l'**angle au phosphore** à partir des structures RX.
- l'étude des complexes de rhodium **[Rh(CO)ClL₂]**.

- l'étude des complexes de platine $[\text{PtCl}_2(\text{PEt})_3\text{L}]$.

IV.4.2.1 : Etude des paramètres cristallographiques

Plusieurs arguments peuvent expliquer la basicité des phosphines, dont la nature des substituants et la valeur de l'angle au phosphore.

Nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de cristaux pour l'ensemble des composés trivalents IV.14, IV.15, IV.16, IV.17, IV.18. Nous nous sommes donc intéressés aux oxydes correspondants IV.10, IV.11, IV.13 dont les cristaux sont facilement obtenus. L'oxyde du composé IV.14 ne cristallise malheureusement pas non plus. Nous avons donc choisi, pour cette étude cristallographique seulement, le composé I.C comme « modèle » de 1-phosphanorbornadiène, car comme IV.14, il porte un bras alkyle^[51] en α . Les valeurs des angles au phosphore des quatre composés IV.10, IV.11, IV.13 et I.C sont présentées ci-dessous (**Tableau IV-1**).

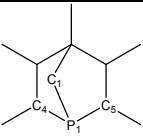
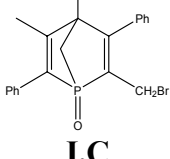
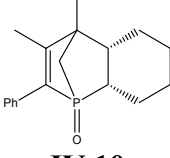
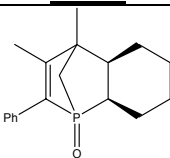
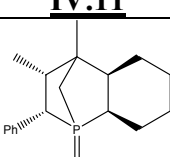
	$C(1)-P(1)-C(4)$	$C(1)-P(1)-C(5)$	$C(4)-P(1)-C(5)$	Somme (°)
 <u>I.C</u>	91.2	91.1	100.9	283.2
 <u>IV.10</u>	91.8	93.3	100.8	285.9
 <u>IV.11</u>	92.3	93.8	100.0	286.1
 <u>IV.13</u>	94.1	94.0	104.9	293.4

Tableau IV-1

La transformation 1-phosphanorbornadiène vers -norbornane s'accompagne d'une ouverture de la phosphine, car la somme des angles autour du phosphore augmente. L'angle passe de 283° pour le composé 1-phosphanorbornadiène I.C à 286° en moyenne pour un composé 1-phosphanorbornène, IV.10 ou IV.11, puis à 293° pour le composé 1-phosphanorbornane IV.13. Il faut noter que la configuration *endo* ou *exo* de la partie cyclohexane semble avoir peu d'influence. La saturation progressive des doubles liaisons

s'accompagne donc bien d'une relaxation de la contrainte cyclique puisque la phosphine s'ouvre. Comme l'ouverture de l'angle au phosphore se traduit par une diminution du caractère s de la paire libre (décrit par le diagramme de Walsh : effet de l'ouverture de l'angle dans un fragment de type AH_3),^[52] les phosphines sont donc **plus donneuses** lorsque l'on sature le squelette 1-phosphanorbornadiène (**Figure IV-19**).

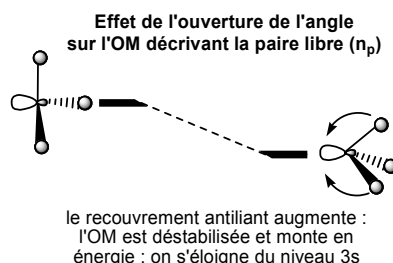


Figure IV-19

Cependant, les valeurs d'angle au phosphore ici données pour ces phosphines bicycliques restent nettement plus faibles que dans le cas d'une phosphine oxyde acyclique comme Me_3PO (318°).^[53] Rappelons, pour information, que dans la structure 1-phosphanorbornadiène P^{III} , la fermeture de l'angle est encore plus prononcée ($266-269^\circ$).^[54]

IV.4.2.2 : Etude de la coordination

La coordination sur des centres métalliques permet d'étudier simplement et rapidement les propriétés donneuses d'une phosphine.

Etude des complexes *trans* de rhodium $[Rh(CO)ClL_2]$

L'étude des complexes de rhodium *trans* de type Vaska $[Rh(CO)ClL_2]$ est un moyen courant d'évaluer le pouvoir σ -donneur d'une phosphine grâce à la valeur de la bande de vibration $\nu(CO)$ mesurée par IR. Elle permet en outre d'établir des comparaisons avec quantité d'autres phosphines.^[55]

La synthèse des différents complexes de rhodium **IV.14**, **IV.15**, **IV.16**, **IV.17**, **IV.18** à partir du précurseur $[Rh(CO)_2Cl]_2$ conduit pour chacune des phosphines, racémiques, au mélange des deux diastéréoisomères du complexe plan carré $[Rh(CO)ClL_2]$. Les valeurs des paramètres étudiés, $\nu(CO)$ et $^1J(Rh-P)$, sont quasi-identiques pour les deux diastéréoisomères. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant avec quelques exemples de la littérature (**Tableau IV-2**).

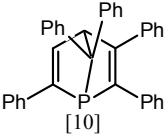
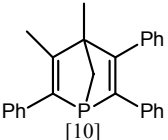
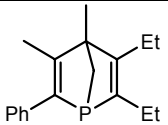
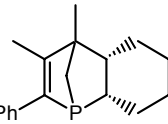
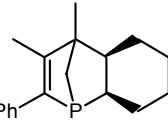
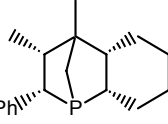
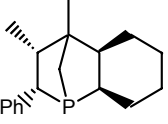
Ligand <i>L</i>	$^1J(\text{Rh-P})$ (Hz)	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
PPh_3 ^[56]	134	1979
PBu_3 ^[57]	115	1966
 [10]	138	1993
 [10]	136	1993
 IV.14	129	1981
 IV.15	126	1976
 IV.16	127	1973
 IV.17	121	1969
 IV.18	123	1972

Tableau IV-2

Comme attendu, la saturation progressive (série **IV.14/IV.15/IV.17** ou **IV.14/IV.16/IV.18**) se traduit par une **diminution de la bande de vibration $\nu(\text{CO})$** , signe d'un pouvoir σ -donneur accru. Une **corrélation** intéressante a également été observée entre cette diminution de la valeur de la bande de vibration **$\nu(\text{CO})$** et la diminution de la constante de couplage **$^1J(\text{Rh-P})$** qui traduit une augmentation de la basicité (corrélation qui a par exemple déjà été observée par le groupe de Bakos).^[14, 15] Ceci indique donc bien que les 1-phosphanorbornanes sont meilleurs σ -donneurs que les 1-phosphanorbornènes, eux-mêmes meilleurs σ -donneurs que les 1-phosphanorbornadiènes. Pour comparaison, les 1-phosphanorbornanes **IV.17** et **IV.18** sont meilleurs σ -donneurs que PPh_3 , mais moins que PBu_3 . Nous avons souhaité confirmer ces tendances par l'étude de la coordination de ces ligands sur un autre métal de transition, le platine.

Etude des complexes de platine [PtCl₂(PEt₃)₃L]

Les complexes de platine sont d'une grande utilité pour l'étude d'une famille de ligands. La grandeur de la constante de couplage entre une phosphine et un centre métallique dépend entre autres du caractère s de la paire libre de la phosphine.^[58, 59]

Nous avons étudiés des complexes de platine (II) plan carré, de type Vaska. Ces derniers ont déjà été utilisés par Nelson^[60], puis par Mattmann^[61] pour l'étude des dérivés *syn* ou *anti* de 7-phosphanorbornènes. Ils sont synthétisés à partir du précurseur [bis(μ²)dichlorobis(cis-chlorotriéthylphosphineplatine II)].

La mise en présence de ce précurseur avec un ligand phosphoré conduit à la formation de deux complexes isomères *cis* et *trans*, que l'on distingue par leur constante ²J_{P-P}. Celle-ci est d'environ 400 à 600 Hz pour les complexes *trans*, et de 0 à 30 Hz pour les complexes *cis* (Figure IV-20).

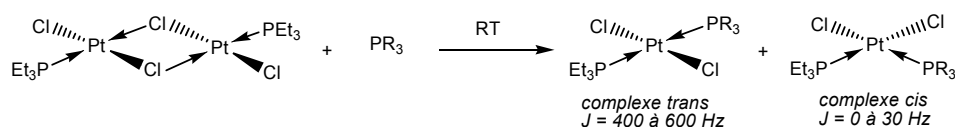
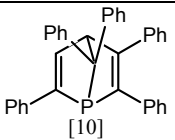
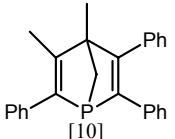
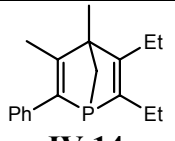
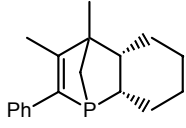
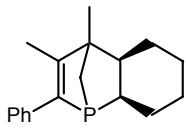
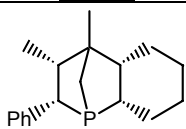
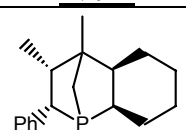


Figure IV-20

La synthèse des différents complexes de **IV.14**, **IV.15**, **IV.16**, **IV.17**, **IV.18** va nous permettre de comparer électroniquement nos ligands entre eux et vis-à-vis d'autres structures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant avec quelques exemples de la littérature (Tableau IV-3).

Ligand L	Configuration du complexe	¹ J(Pt-PEt ₃) (Hz)	¹ J(Pt-P) (Hz)	² J(PEt ₃ -P) (Hz)
PPh ₃ ^[62]	CIS	3373	3815	17
PEt ₃ ^[62]	CIS	3520	3520	17
(PhO) ₃ P ^[58]	CIS	3191	6261	19
	TRANS	2711	2304	477
	CIS	3288	3849	17
	CIS	3415	3642	17

 IV.15	CIS	3280	3724	18
 IV.16	CIS TRANS	3369 2560	3693 2450	17* 480
 IV.17	CIS TRANS	3371 2480	3546 2352	18* 466
 IV.18	TRANS	2530	2412	473

* : isomère thermodynamique

Tableau IV-3

Il apparaît que tous les ligands ne présentent pas la même réactivité vis-à-vis de $[\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)]_2$. **IV.14**, **IV.15** et **IV.18** ne donnent qu'exclusivement les complexes de platine *cis*, *cis* et *trans* respectivement. Les complexes de géométrie *trans* obtenus pour **IV.16** et **IV.17** dans les conditions cinétiques conduisent aux complexes *cis* dans les conditions thermodynamiques. La disparité de ces résultats reflètent à la fois les demandes électroniques et stériques des phosphines. La comparaison est donc plus délicate. Seuls les complexes de géométrie *trans* où les facteurs stériques sont minimisés peuvent alors être comparés pour évaluer les propriétés donneuses des phosphines mises en jeu.

On retrouve la même tendance que précédemment : la diminution de la constante de couplage $^1\text{J}(\text{Pt-P})$ lorsque l'on passe du 1-phosphanorbornène **IV.16** au 1-phosphanorbornane **IV.18** peut être interprétée comme une augmentation du pouvoir σ -donneur du ligand.^[58]

IV.4.3 : Etude théorique

Une étude théorique a été réalisée sur les analogues parents PC_5H_7 (1-phosphanorbornadiène), PC_5H_9 (1-phosphanorbornène) et PC_5H_{11} (1-phosphanorbornane) afin de compléter ces résultats expérimentaux. La méthode utilisée est celle de la fonctionnelle hybride RB3PW91, avec la base 6-31G* pour les optimisations de géométrie, et avec la base 6-311+G(d,p) pour le calcul des populations.

Le tableau suivant rassemble donc la valeur de la somme des angles autour du phosphore, le niveau des paires libres dans les trois analogues parents, ainsi que le pourcentage s et p dans la paire libre (calcul NBO).^[63] Pour comparaison, ces mêmes paramètres ont été calculés pour PMe_3 , PCy_3 et $\text{P}(\text{tBu})_3$ (**Tableau IV-4**).

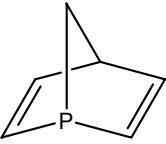
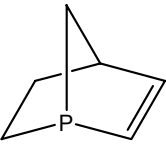
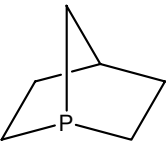
Structure	Angle au P (°)	Energie des OM (Hartrees)*	% paire libre (NBO) (%)
PMe ₃	298	-0.228 (HOMO)	52.4 (3s) 47.6 (3p)
P(<i>t</i> Bu) ₃	323	-0.208 (HOMO)	50.2 (3s) 49.8 (3p)
PCy ₃	308	-0.213 (HOMO)	51.4 (3s) 48.6 (3p)
	267	-0.249 (HOMO)	58.1 (3s) 41.9 (3p)
	268	-0.242 (HOMO)	57.7 (3s) 42.3 (3p)
	272	-0.238 (HOMO)	57.4 (3s) 42.6 (3p)

Tableau IV-4

* : 1 Hartree = 627.5 kcal.mol⁻¹

Comme attendu, l'optimisation de géométrie révèle que la valeur de la somme des angles autour du phosphore augmente lors de la saturation progressive du squelette (1-phosphanorbornadiène vers 1-phosphanorbornane). Plus important, une corrélation intéressante a été trouvée entre ces valeurs et le niveau de l'orbitale qui décrit la paire libre du phosphore. Plus l'angle est important, plus cette orbitale est haute en énergie. Cette tendance est en accord avec le travail théorique mené par Senn^[64] qui a clairement montré que plus l'orbitale qui décrit la paire libre (généralement la HOMO dans la plupart des cas, mais pas toujours : cas du 1-phosphanorbornadiène) est haute en énergie, plus la phosphine est basique (donneuse). Nous avons également vérifié que le pourcentage s dans la paire libre diminue, ce que l'on traduit par une augmentation de la donation σ .

IV.5 : Conclusion

Les travaux préliminaires de réduction des doubles liaisons carbone-carbone internes au squelette 1-PNBD, réalisés sur des 1-PNBD modèles, ont fait apparaître que la synthèse de **1-phosphanorbornanes** à partir de **1-phosphanorbornadiènes** était fortement sensible à l'encombrement stérique des structures.

La structure **1-phosphanorbornane** a finalement pu être atteinte par hydrogénation au palladium activé sur charbon, à partir d'un 1-phosphanorbornène issu de la thermolyse entre le DMPP et le cyclohexène. Une étude expérimentale, puis théorique, ont permis de quantifier les changements accompagnant le passage 1-phospha-*norbornadiène* / -*norbornène* / -

norbornane en relation avec le caractère σ - π résultant, et de montrer la relation entre la structure et la basicité du ligand.

Les ligands *1-phosphanorbornanes* montrent un pouvoir **σ -donneur** accru par rapport aux ligands *1-phosphanorbornadiènes*, signe d'une augmentation de la basicité de Lewis. Ils restent cependant comparativement moins basiques que certaines phosphines acycliques telles que PMe_3 ou $\text{P}(t\text{Bu})_3$.

Tous les éléments sont maintenant réunis pour envisager une synthèse de 1-phosphanorbornanes optiquement actifs (en partant par exemple de l'aldéhyde énantio pur **1A**) et comparer leur activité en catalyse énantiosélective à celle des 1-phosphanorbornadiènes.

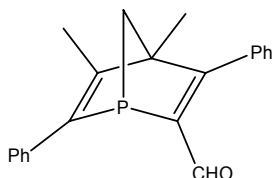
Bibliographie de la 4^{ème} partie

- [1] D. H. J. Valentine, J. H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 2437.
- [2] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2283.
- [3] R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9230.
- [4] R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1973**, 287.
- [5] R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5189.
- [6] R. B. Wetzel, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5199.
- [7] G. L. Kenyon, D. H. Eargle, C. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2417.
- [8] D. S. Milbrath, J. G. Verkade, G. L. Kenyon, D. H. Eargle, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3167.
- [9] B. Krauss, C. Mugge, A. Zschunke, F. Krech, M. Flock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 580.
- [10] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4595.
- [11] P. Legoff, F. Mathey, L. Ricard, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4754.
- [12] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11616.
- [13] I. Gergely, C. Hegedus, A. Szollosy, A. Monsees, T. Riermeier, J. Bakos, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9025.
- [14] C. Hegedus, J. Madarasz, I. Gergely, A. Szollosy, A. Monsees, T. Riermeier, J. Bakos, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, 15, 2507.
- [15] Z. Herseczki, I. Gergely, C. Hegedus, A. Szollosy, J. Bakos, *Tetrahedron-Asymmetry* **2004**, 15, 1673.
- [16] O. Kuhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693.
- [17] W. Strohmeier, F. J. Muller, *Chem. Ber.-Recl.* **1967**, 100, 2812.
- [18] W. Strohmeier, F. J. Muller, *Z. Naturforsch. Part B* **1967**, B 22, 451.
- [19] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, F. J. Muller, *Z. Naturforsch. Part B* **1967**, B 22, 1091.
- [20] W. Strohmeier, G. Popp, J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.-Recl.* **1966**, 99, 165.
- [21] W. Strohmeier, J. F. Guttenberg, *Chem. Ber.-Recl.* **1964**, 97, 1256.
- [22] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [23] W. D. Horrocks, R. C. Taylor, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 723.
- [24] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 401.
- [25] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953.
- [26] G. M. Bodner, M. P. May, L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1951.
- [27] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2694.
- [28] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1932.
- [29] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1335.
- [30] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 360.
- [31] G. M. Bodner, M. Gaul, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 63.
- [32] B. E. Mann, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1972**, 30.
- [33] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [34] P. C. Lauterbur, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3266.
- [35] P. B. Kisanga, J. G. Verkade, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5431.
- [36] T. Allman, R. G. Goel, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1982**, 60, 716.
- [37] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 51.
- [38] J. R. Sowa, J. B. Bonanno, V. Zanolli, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1370.
- [39] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271.

- [40] M. R. Wilson, A. Prock, W. P. Giering, A. L. Fernandez, C. M. Haar, S. P. Nolan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2002**, *21*, 2758.
- [41] S. Joerg, R. S. Drago, J. Sales, *Organometallics* **1998**, *17*, 589.
- [42] R. S. Drago, S. Joerg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2654.
- [43] D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, *2*, 621.
- [44] K. D. Cooney, T. R. Cundari, N. W. Hoffman, K. A. Pittard, M. D. Temple, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4318.
- [45] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806.
- [46] A. M. Gillespie, K. A. Pittard, T. R. Cundari, D. P. White, *Intern. Electrochem. J. Mol. Des.* **2002**, *1*, 242.
- [47] G. Narayszabo, G. G. Ferenczy, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 829.
- [48] R. Bonaccorsi, E. Scrocco, J. Tomasi, *Theor. Chim. Acta* **1971**, *21*, 17.
- [49] R. Bonaccorsi, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 5270.
- [50] C. H. Suresh, N. Koga, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1573.
- [51] S. Lelievre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Tetrahedron-Asymmetry* **2000**, *11*, 4601.
- [52] Y. Jean, F. Volatron, *Structure électronique des molécules, Vol. 2. Géométrie, Réactivité et Méthode de Hückel*, Dunod, Paris, **2003**.
- [53] H. K. Wang, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 879.
- [54] F. Mercier, *Résultats non publiés*.
- [55] S. Serron, J. Huang, S. P. Nolan, *Organometallics* **1998**, *17*, 534.
- [56] K. G. Moloy, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7696.
- [57] S. E. Boyd, L. D. Field, T. W. Hambley, M. G. Partridge, *Organometallics* **1993**, *12*, 1720.
- [58] M. J. Atherton, J. Fawcett, A. P. Hill, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders, R. M. J. Stead, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 1137.
- [59] W. P. Power, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2176.
- [60] J. A. Rahn, M. S. Holt, G. A. Gray, N. W. Alcock, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 217.
- [61] E. Mattmann, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2002**.
- [62] H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, *1*, 89.
- [63] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [64] H. M. Senn, D. V. Deubel, P. E. Blochl, A. Togni, G. Frenking, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2000**, *506*, 233.

Conclusions et Perspectives

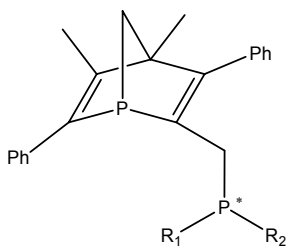
L'objectif de notre travail était de rendre économiquement plus accessible un substitut à la **BIPNOR** en utilisant comme synthon de départ la structure **1-phosphanorbornadiène aldéhyde 1A** qui est obtenu **optiquement pur** en grande quantité.



1-PNBD aldéhyde 1A

Dans notre **préambule bibliographique**, nous présentons les données de la littérature en ce qui concerne les **bis-phosphines chélatantes à phosphore optiquement actif**. Cette étude met en évidence le nombre restreint de résultats en catalyse avec ces ligands, en dehors de l'hydrogénation d'oléfines fonctionnelles.

Elle nous permet aussi d'envisager une première solution pour atteindre notre objectif. Celle-ci consiste, en partant de l'aldéhyde **1A**, à lui ajouter un **deuxième atome de phosphore** optiquement pur de façon à construire un ligand dissymétrique.

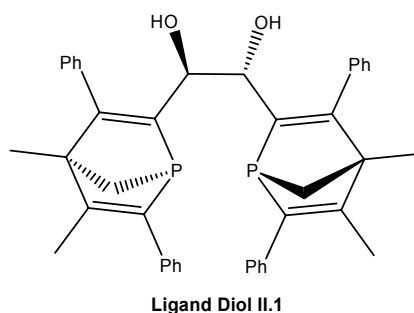


Ligand mixte 1-PNBD-phosphine

La *mise au point* de cette synthèse fait l'objet de la **première partie**. Elle s'est avérée plus complexe que prévue. En définitive, une voie de synthèse relativement simple et directe partant du *mésylate* de l'alcool et d'une phosphine secondaire en présence de *spartéine* fournit la diphosphine optiquement pure désirée.

Cette approche permet d'accéder à des diphosphines dans lesquelles les deux atomes de phosphore optiquement purs peuvent être de nature **électronique** et **stérique** fort différente. A notre connaissance il n'y a pas d'équivalent dans la littérature de ce type de structure. Sur un plan pratique, nous n'avons pas cherché à généraliser notre synthèse car le nombre d'étapes et le rendement global par rapport au phosphole DMPP n'apportent pas de progrès en comparaison de la BIPNOR.

La **seconde partie** présente la synthèse, par **réaction de McMurry**, d'une nouvelle diphosphine de symétrie C_2 . Cette synthèse remplit les conditions que nous avons fixées puisque chaque énantiomère peut être obtenu avec un rendement voisin de **20%** par rapport au phosphole DMPP.



Nous avons ensuite évalué ce ligand dans quelques **réactions catalytiques** classiques. D'une manière générale, on peut dire que de bons résultats sont obtenus en ce qui concerne **l'hydrogénation d'oléfines fonctionnalisées, le couplage de Tusji-Trost, la réaction de Heck asymétrique**, et dans une moindre mesure en *hydrogénation d'imines*. Les réactions avec les complexes de ruthénium se sont avérées décevantes. Nous disposons donc d'une nouvelle diphosphine dont le champ d'application en catalyse est assez large et qui est susceptible de remplacer la **BIPNOR** aussi bien en terme d'activité que d'énantiosélectivité.

Un attrait supplémentaire de ce nouveau ligand est démontré dans la **troisième partie**. Il permet en effet de stabiliser des *nanosstructures de palladium*, état physique qui laisse entrevoir une possibilité élégante de recyclage des catalyseurs.

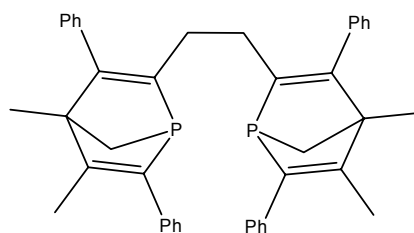
La **quatrième** et dernière partie de notre manuscrit décrit une nouvelle voie pour accéder directement aux **phosphanorbornanes** en partant des **phosphanorbornadiènes**. Nous démontrons qu'ils constituent une classe de ligands à phosphore chiral non racémisable dont les *propriétés stéréoelectroniques* sont différentes des phosphanorbornadiènes.

Perspectives

Si la synthèse des diphosphines dissymétriques de type **1-PNBD-phosphine** à phosphore optiquement pur que nous avons mise au point n'apporte pas de solution de remplacement à la **BIPNOR** sur un plan industriel, elle ouvre cependant d'énormes potentialités sur le plan académique dans la mesure où il est relativement aisé de modifier les facteurs stéréoelectroniques du second groupement phosphoré.

En ce qui concerne le **ligand diol II.1**, une question évidente vient vite à l'esprit : quel est l'effet des fonctions *hydroxyles* sur les résultats que nous avons obtenus ?

Si nous avons commencé indirectement à répondre à cette question en bloquant ces fonctions sous forme d'un dioxolanne, il serait plus satisfaisant de les ôter complètement en préparant l'analogue non fonctionnel :



Enfin, faute de temps, nous n'avons pas pu préparer de **1-phosphanorbornanes optiquement purs** et comparer leurs performances catalytiques aux phosphanorbornadiènes. C'est là une perspective à court terme qu'il est facile d'envisager.

PARTIE EXPERIMENTALE

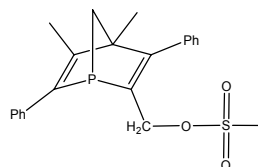
Généralités

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Les solvants ont été distillés selon les techniques usuelles. Les chromatographies ont été réalisées en utilisant la silice SDS (60A, 40-63 μm). Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 297, les nombres d'ondes sont indiqués en cm^{-1} . Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 à 300 MHz, 75 MHz et 121.5 MHz respectivement. Le pic de solvant est utilisé en référence interne pour les spectres ^{13}C et ^1H . L'acide phosphorique (85%) est utilisé comme référence interne pour les spectres ^{31}P . Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm. Les microanalyses ont été effectuées au Service d'Analyse du CNRS à Gif-sur-Yvette. Les structures cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa CCD et résolues avec le programme SHELXL 97. Les spectres de masse en impact électronique ont été réalisés par injection directe à 70 eV sur un spectromètre Hewlett-Packard (HP) 5989B couplé à un appareil de chromatographie gazeuse HP 5890. Les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification.

Synthèse et caractérisation des composés décrits dans la 1^{ère} partie

I.1 :

(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)méthyl méthanesulfonate

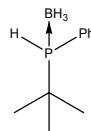


Dans un tube de Schlenk, 1 g (3.13 mmol) de **I.B** et 1.3 mL (9.38 mmol) de triéthylamine sont dissous dans 10 mL d'éther fraîchement distillé. Le milieu est agité 15 min à température ambiante. 0.27 mL (3.44 mmol) de chlorure de méthanesulfonyle dans 5 mL d'éther sont additionnés goutte à goutte à 0°C au mélange. Un fin précipité blanc apparaît. On laisse le milieu remonter à température ambiante. Les sels formés sont filtrés sur célite et le filtrat est réengagé sans purification supplémentaire (pour la synthèse de **I.5** ou **I.6**).

RMN ^{31}P (Et_2O) δ : -16.7 ppm.

I.2 :

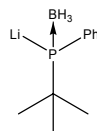
($\pm$) *tert*-butylphénylphosphine borane



Dans un tube de Schlenk sont placés 4.06 mL (30 mmol) de dichlorophénylphosphine et 40 mL d'éther fraîchement distillés. 25 mL (37.5 mmol) de *tert*-butyllithium 1.5 M sont additionnés goutte à goutte très lentement à -78°C. La formation de la chlorotertbutylphénylphosphine est contrôlée par RMN ^{31}P (s, 106 ppm). La complexation par $\text{BH}_3\text{-THF}$ est effectuée à température ambiante (pic large, 120 ppm). 1.14 g (30 mmol) de LiAlH_4 sont additionnés en une fois et le mélange réactionnel est agité 16 h à température ambiante. Il est ensuite filtré sur célite, et **I.2** est purifié par chromatographie sur gel de silice sous la forme d'une huile incolore (éluant : dichlorométhane).

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 30.6 (m) ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.18 (d, $^3\text{J}_{\text{H-P}}$ = 14.8 Hz, 9H, *tBu*) ; 5.05 (dq, $^1\text{J}_{\text{H-P}}$ = 360.8 Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz, 1H, *PH*) ; 7.45-7.64 (m, 5H, *Ph*) ppm.

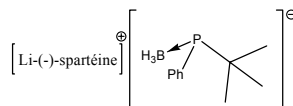
I.3 :

Dans un tube de Schlenk, 1.2 g (6.67 mmol) de ($\pm$) *tert*-butylphénylphosphine borane sont dissous dans 10 mL d'éther fraîchement distillé. 5 mL (8 mmol) de *n*-Butyllithium 1.6 M dans l'hexane sont additionnés goutte à goutte très lentement à -78°C . **I.3** est réengagé tel quel sans purification supplémentaire.

RMN ^{31}P (Et_2O) δ : -20.0 ppm.

I.4 :

[{(-)-spartéine-Li}{P(BH₃)(Ph)*t*Bu}]

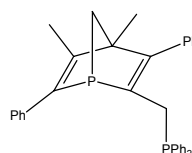


Dans un tube de Schlenk, 557 mg (3.09 mmol) de ($\pm$) *tert*-butylphénylphosphine borane et 0.92 mL (4.02 mmol) de (-)-spartéine sont dissous dans 5 mL d'éther fraîchement distillé. 2.3 mL (3.71 mmol) de *n*-Butyllithium 1.6 M dans l'hexane sont additionnés goutte à goutte très lentement à -78°C . Un fin précipité jaune pâle se forme. La suspension est chauffée 1 h à 30°C . Le surnageant est retiré et le précipité de **I.4** est engagé sans purification supplémentaire.

RMN ^{31}P (THF) δ : -13.1 (q, $J_{\text{P-B}} = 38.5$ Hz) ppm.

I.5 :

3,4-diméthyl-2,5-diphényl-6-((diphénylphosphino)méthyl)-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène

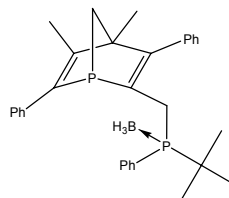


La solution de **I.1** (1 éq.) est cannulée goutte à goutte sur Ph_2PLi (1 éq.) à -78°C . Le bain froid est retiré, et on laisse remonter à température ambiante. Le mélange est ensuite hydrolysé, extrait à l'éther, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées et évaporées. **I.5** n'a pas pu être isolé de façon propre en raison de sa très grande oxydabilité.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -11.9 , -18.4 ($J_{\text{AB}} = 48.0$ Hz) ppm.

I.6 :

2-((*tert*-butyl(phényl)phosphino-borane)méthyl)-4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



La solution de **I.1** (1 éq.) est cannulée goutte à goutte sur le précipité **I.4** (1 éq.) à -78°C . Le bain froid est retiré, et on laisse remonter à température ambiante. Le mélange est ensuite hydrolysé, extrait à l'éther, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées et évaporées. **I.6** est purifié sous la forme d'une poudre blanche par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane : 1/1) (rdt global par rapport à **I.B** : 25 %).

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -8.5 , 32.4 (pic large) ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0.97 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 13.5$ Hz, 9H, *tBu*) ; 1.18 (s, 3H, CH_3) ; 1.95 (pt, $^2J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.97 (s, 3H, CH_3) ; 2.08 (pt, $^2J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.95 (ddd, $J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 11.4$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.5$ Hz, 1H, CH_2) ; 3.26 (ptd, $J_{\text{H-P}} = 10.6$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 10.6$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 14.5$ Hz, CH_2) ; 6.82 (m, 2H, Ph) ; 7.12-7.51 (m, 13H, Ph).

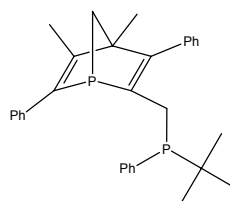
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.6 (s, CH_3) ; 21.0 (s, CH_3) ; 22.1 (dd, $^2J_{\text{C-P}} = 23.4$ Hz, $^1J_{\text{C-P}} = 32.0$ Hz, CH_2) ; 25.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.9$ Hz, *tBu*) ; 26.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.9$ Hz, *tBu*) ; 29.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 30.3$ Hz, C_q) ; 66.7 (s, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 70.8 (dd, $J_{\text{C-P}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 5.2$ Hz, C_q) ; 125.7-128.4 (Ph) ; 130.9 (s, Ph) ; 134.0 (s, Ph) ; 137.6 (s, C_q) ; 138.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_q) ; 144.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.2$ Hz, C_q) ; 145.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.1$ Hz, C_q) ; 148.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 24.5$ Hz, C_q) ; 157.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, C_q) ; 164.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.3$ Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z : 482 (M^+ , 100%) ; 468 ($\text{M}^+ - \text{BH}_3$, 60%) ; 425 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$, 30%), 188 ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{P}$, 60%).

$[\alpha]_{\text{D}}$ ($c=1$, CDCl_3) = +38°.

I.7 :

2-((*tert*-butyl(phényl)phosphino)méthyl)-4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phosphabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



100 mg de **I.6** (0.2 mmol) sont dissous dans 1.5 mL de morpholine. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 4h, puis la morpholine est évaporée. Le résidu solide est filtré sur courte colonne d'alumine basique (éluant : toluène) pour conduire à **I.7** sous la forme d'une huile jaune (rdt : 60-80%).

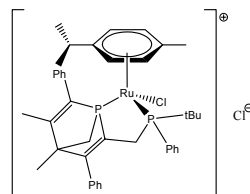
RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 3.3, -11.6 ($J_{\text{AB}} = 45.4$ Hz) ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0.74 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 11.8$ Hz, 9H, *tBu*) ; 1.25 (s, 3H, CH_3) ; 1.85 (pt, $^2J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.95 (pt, $^2J_{\text{H-H}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9.5$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.01 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 0.8$ Hz, 3H, CH_3) ; 2.77 (pt, $^2J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 13.9$ Hz, 1H, CH_2) ; 3.00 (ddd, $^2J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.6$ Hz, 1H, CH_2) ; 6.94 (m, 2H, Ph) ; 7.24-7.36 (m, 13H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.9 (s, CH_3) ; 21.0 (s, CH_3) ; 25.0 (dd, $J_{\text{C-P}} = 15.7$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 22.1$ Hz, CH_2) ; 27.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.3$ Hz, *tBu*) ; 29.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 15.1$ Hz, C_q) ; 66.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 70.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 5.4$ Hz, C_q) ; 126.0-128.8 (Ph) ; 134.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.7$ Hz, Ph) ; 138.2 (s, C_q) ; 139.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.7$ Hz, C_q) ; 148.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.8$ Hz, C_q) ; 150.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.8$ Hz, C_q) ; 151.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz, C_q) ; 157.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz, C_q) ; 160.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.2$ Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z : 468 (M^+ , 100%) ; 280 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{P}$, 25%).

I.7-RuCl :



RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 79.0, 99.2 ($J_{\text{AB}} = 32.2$ Hz) ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0.90 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 14.7$ Hz, 9H, *tBu*) ; 1.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.28 (s, 3H, CH_3) ; 1.38 (s, 3H, CH_3) ; 1.87 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 3H, CH_3) ; 2.51-2.73 (m, 2H,) ; 3.38 (m,) ; 3.34 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.8$ Hz, 1H, CH_2) ; 3.45 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, 1H, CH_2) ; 6.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, Ph) ; 6.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 1H, Ph) ;

6.74 (m, 1H, Ph) ; 7.06-7.15 (m, 2H, Ph) ; 7.32-7.48 (m, 12H, Ph) ; 7.60-7.66 (m, 2H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.4 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 7.3$ Hz, CH_3) ; 18.4 (s, CH_3) ; 20.5 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 10.7$ Hz, CH_3) ; 21.2 (s, CH_3) ; 21.9 (s, CH_3) ; 27.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.1$ Hz, CH_3) ; 31.6 (s, CH) ; 35.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 22.0$ Hz, C_q) ; 65.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.4$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 84.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.9$ Hz) ; 89.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.1$ Hz) ; 90.8 (s) ; 95.3 (s, C_q) ; 98.3 (s) ; 127.2-132.7 (Ph) ; 136.3-165.0 (C_q) ppm.

I.7-Rh : [Rh(COD)(I.7)]PF₆

RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 68.9, 59.2 (ABX, $J_{\text{Rh-PA}} = 142.0$ Hz, $J_{\text{Rh-PB}} = 160.0$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 20.1$ Hz) ppm.

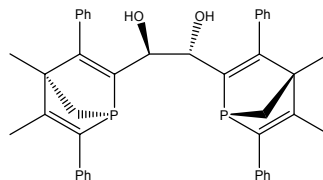
I.7-Pd : [Pd(OAc)(I.7)]

RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 77.3, 49.8 ppm.

Synthèse et caractérisation des composés décrits dans la 2^{ème} partie

II.1 :

1,2-bis(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)éthane-1,2-diol



Dans un ballon de 100 mL sont introduits, dans 10 mL de THF fraîchement distillé, 0.64 g (9.8 mmol) de zinc et quelques cristaux d'iode. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à décoloration complète de la solution. Le THF est retiré. 25 mL de THF propre sont ajoutés. Sous agitation, 0.55 mL (13.6 mmol) de TiCl_4 sont additionnés goutte à goutte à la seringue. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux 2 h.

1.45 g (4.56 mmol) de **I.A** dissous dans un minimum de THF est ensuite additionné à -78°C . Le bain froid est retiré dès la fin de l'addition, et l'agitation prolongée 1 h. Le mélange est ensuite neutralisé par une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite.

Le brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane/acétate d'éthyle : 4/1) et permet de séparer l'oléfine **trans II.5** (rdt : 4%) et le diol **II.1** (rdt : 68%). La configuration absolue a été déterminée par analyse RX des cristaux d'un mélange racémique de **II.1** (*rac-II.1*) obtenus par diffusion dans un mélange dichlorométhane / hexane.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -19.9 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.34 (s, 6H, CH_3) ; 1.96 (s, 6H, CH_3) ; 2.02 (m, 4H, H_{pontant}) ; 4.65 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 8.6$ Hz, 2H, CHOH) ; 7.17-7.38 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 17.2 (s, CH_3) ; 21.9 (s, CH_3) ; 66.3 (s, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 72.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, C_q) ; 74.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 19.3$ Hz, CHOH) ; 127.6-130.1 (Ph) ; 138.6 (s, C_q) ; 140.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 21.4$ Hz, C_q) ; 151.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 24.3$ Hz, C_q) ; 154.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 30.8$ Hz, C_q) ; 158.3 (s, C_q) ; 167.0 (s, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z : 638 (M^+ , 50 %) ; 620 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 100 %).

$[\alpha]_D$ ($c=1$, CDCl_3) = -107° .

$F = 193^\circ\text{C}$.

II.1-Rh : [Rh(COD)(II.1)]PF₆

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 31.7 (d, $J_{\text{Rh-P}} = 154.4$ Hz) ppm.

II.1-Ir-PF₆ : [Ir(COD)(II.1)]PF₆
RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 23.1 ppm.

II.1-Ir-BArF : [Ir(COD)(II.1)]BArF
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 22.3 ppm.

II.1-IrCl : [Ir(COD)(II.1)]Cl
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 11.1 ppm.

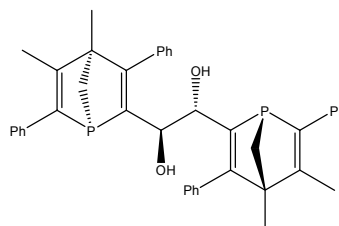
II.1-RuBr₂ : [RuBr₂(II.1)]
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 43.2 ppm.

II.1-RuCl : [RuCl(cym)(II.1)]Cl
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 42.0 ppm.

II.1-Pd(dba) : [Pd(dba)(II.1)]
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 21.4, 18.1 (J_{AB} = 18.0 Hz) ppm.

II.1-Pd(OAc) : [Pd(OAc)(II.1)]
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 46.6 ppm.

II.2 : Diol *méso* (R_P,R,S,S_P)



Mode opératoire identique à la synthèse de **II.1** : **I.A** est utilisé en mélange racémique.

Le brut de synthèse est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) et permet de séparer dans l'ordre d'élution : le diol *méso* **II.2** (R_P,R,S,S_P) (23%), un premier système *AB* (32%), **II.3**, le second système *AB* (13%), **II.4**, et enfin le mélange racémique *rac-II.1* ((R_P,S,S,R_P) + (S_P,R,R,S_P), 32%).

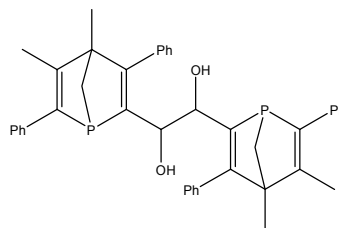
II.2 cristallise par évaporation lente dans le dichlorométhane. Les cristaux du mélange racémique de **II.1** (*rac-II.1*) sont obtenus par diffusion dans un mélange dichlorométhane / hexane. **II.3** et **II.4** n'ont pas pu être cristallisés pour l'instant.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : -21.5 ppm.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.34 (s, 6H, CH₃) ; 2.03 (s, 6H, CH₃) ; 2.12 (m, 4H, H_{pontant}) ; 4.49 (m, 2H, CHOH) ; 6.87 (m, 4H, Ph) ; 7.20-7.42 (m, 16H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.8 (s, CH₃) ; 20.6 (s, CH₃) ; 65.0 (s, C_{pontant}) ; 70.8 (*pseudot*, ²J_{C-P} = 2.6 Hz, C_q) ; 73.0 (*pseudot*, ²J_{C-P} = 7.4 Hz, CHOH) ; 126.3-128.1 (Ph) ; 137.1-164.9 (C_q) ppm.
SM (IE) ; m/z : 638 (M⁺, 30 %) ; 620 (M⁺-H₂O, 50 %) ; 316 (100%).
F = 236°C.

II.3 :



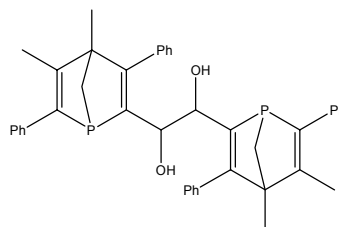
RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -22.9, -23.9 ppm , $J_{\text{A-B}} = 8.7$ Hz

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.20 (s, 3H, CH_3) ; 1.25 (s, 3H, CH_3) ; 1.85 (m, 2H, H_{pontant}) ; 1.92 (s, 3H, CH_3) ; 1.97 (s, 3H, CH_3) ; 2.03 (m, 2H, H_{pontant}) ; 4.21 (m, 1H, CHOH) ; 4.61 (m, 1H, CHOH) ; 7.06-7.37 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14.8 (s, CH_3) ; 15.0 (s, CH_3) ; 19.4 (s, CH_3) ; 19.6 (s, CH_3) ; 64.5 (s, C_{pontant}) ; 65.8 (s, C_{pontant}) ; 70.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.4$ Hz, C_q) ; 70.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.4$ Hz, C_q) ; 71.7-71.8 (CHOH) ; 125.6-127.3 (Ph) ; 135.8-165.8 (C_q) ppm.

SM (IC NH_3) ; m/z : 656 (MNH_4^+ , 20 %) ; 639 (MH^+ , 60 %) ; 620 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 100 %).

II.4 :



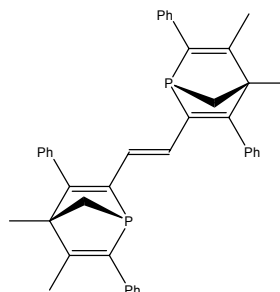
RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -17.2, -18.5 ppm , $J_{\text{A-B}} = 10.9$ Hz

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.20 (s, 3H, CH_3) ; 1.22 (s, 3H, CH_3) ; 1.89 (m, 2H, H_{pontant}) ; 1.96 (s, 3H, CH_3) ; 2.01 (s, 3H, CH_3) ; 2.04 (m, 2H, H_{pontant}) ; 4.03 (m, 1H, CHOH) ; 4.64 (m, 1H, CHOH) ; 6.60-7.30 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 16.2 (s, CH_3) ; 20.8 (s, CH_3) ; 65.3 (s, C_{pontant}) ; 67.2 (s, C_{pontant}) ; 71.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz, C_q) ; 71.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.3$ Hz, C_q) ; 73.4 (dd, $J_{\text{C-P}} = 1.3$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 13.0$ Hz, CHOH) ; 75.4 (dd, $J_{\text{C-P}} = 2.7$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 18.0$ Hz, CHOH) ; 126.6-128.9 (Ph) ; 137.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.3$ Hz, C_q) ; 138.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.6$ Hz, C_q) ; 139.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.0$ Hz, C_q) ; 139.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.0$ Hz, C_q) ; 149.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.8$ Hz, C_q) ; 150.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.8$ Hz, C_q) ; 153.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 30.5$ Hz, C_q) ; 153.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 30.5$ Hz, C_q) ; 157.2 (s, C_q) ; 157.9 (s, C_q) ; 164.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.0$ Hz, C_q) ; 164.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.0$ Hz, C_q) ppm.

II.5:

3,4-diméthyl-6-((1E)-2-(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)vinyl)-2,5-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



Dans un ballon de 100 mL sont introduits, dans 20 mL de THF fraîchement distillé, 0.88 g (13.6 mmol) de zinc et quelques cristaux d'iode. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à décoloration complète de la solution. Le THF est retiré à la pipette Pasteur. 25 mL de THF sont ajoutés. Sous agitation, 0.76 mL (18.8 mmol) de TiCl_4 sont additionnés goutte à goutte à la seringue. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux 2 h.

2 g (6.29 mmol) de **I.A** dissous dans 10 mL de THF sont ensuite additionnés puis le reflux prolongé 1 h. Le mélange est ensuite neutralisé par une solution aqueuse saturée de NaHCO₃, extrait au CH₂Cl₂, la phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite.

L'oléfine *trans* **II.5** est purifiée par filtration sur silice (éluant : hexane/dichlorométhane : 1/1, rdt : 55 %).

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : -23.5 ppm.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.39 (s, 6H, CH₃) ; 2.00 (s, 6H, CH₃) ; 2.02 (d, ²J_{H-P} = 3.9 Hz, 4H, H_{pontant}) ; 7.03-7.44 (m, 22H, C=CH, Ph) ppm.

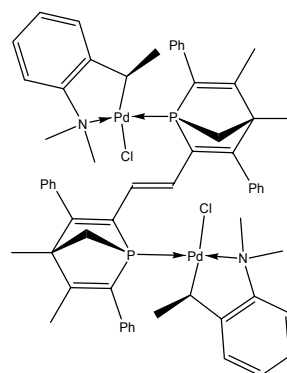
RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.8 (s, CH₃) ; 20.7 (s, CH₃) ; 63.8 (s, C_{pontant}) ; 71.1 (d, ²J_{C-P} = 5.2 Hz, C_q) ; 125.9-128.7 (Ph) ; 129.0 (d, J_{C-P} = 17.4 Hz, -CH=) ; 137.6 (s, C_q) ; 139.0 (d, J_{C-P} = 21.1 Hz, C_q) ; 147.83 (d, J_{C-P} = 22.2 Hz, C_q) ; 151.7 (d, J_{C-P} = 26.0 Hz, C_q) ; 157.8 (s, C_q) ; 161.5 (s, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z : 604 (M⁺, 100%) ; 589 (M⁺-CH₃, 10%) ; 489 (M⁺-C₉H₇, 15%) ; 417 (M⁺-C₁₂H₁₂P, 15%).

[α]_D (c=1.1, CDCl₃) = +533°.

Analyse : C₄₂H₃₈P₂ ; calculée C%83.42, H%6.33 ; exp. C%82.23, H%5.77.

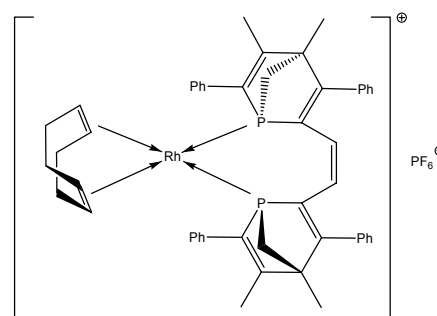
II.5-Pd :



120 mg (0.2 mmol) de **II.5** et 58 mg (0.1 mmol) de [bis{μ-chloro[(R)-N,N-diméthyl(α-méthylbenzyl)amino-2-C,N]palladium(II)}] énantipur sont dissous dans 2 mL de dichlorométhane. La solution est concentrée et **II.5-Pd** est isolé par précipitation dans 3 mL d'éther. Les cristaux de **II.5-Pd** sont obtenus par diffusion dans un mélange dichlorométhane/éther.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 35.7 ppm.

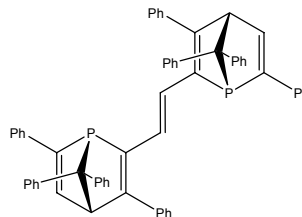
II.6-Rh :



RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 31.8 (J_{Rh-P} = 150.0 Hz) ppm.

II.7 :

3,6,7,7-tetraphényl-2-((1E)-2-(3,6,7,7-tetraphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)vinyl)-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



Dans un ballon de 100 mL sont introduits, dans 10 mL de THF fraîchement distillé, 0.64 g (9.8 mmol) de zinc et quelques cristaux d'iode. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à décoloration complète de la solution. Le THF est retiré à la pipette Pasteur. 25 mL de THF sont ajoutés. Sous agitation, 0.55 mL de TiCl_4 sont additionnés goutte à goutte à la seringue. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux 2 h.

2.01 g (4.56 mmol) de **II.A'** dissous dans un minimum de THF sont ensuite additionnés puis le reflux prolongé 1 h. Le mélange est ensuite neutralisé par une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 , extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite.

L'oléfine *trans* **II.7** est purifiée par filtration sur silice (éluant : dichlorométhane/hexane : 1/1, rdt : 72 %). Des cristaux pour l'analyse RX sont obtenus par diffusion dans un mélange dichlorométhane/hexane.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 6.0 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5.25 (m, 2H, CH) ; 7.01 (m, 2H, CH) ; 7.12-7.24 (m, 20H, Ph) ; 7.34-7.49 (m, 20H, Ph) ; 7.59 (m, $J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 2H, CH) ppm.

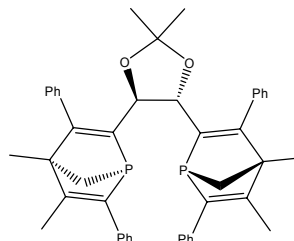
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 69.4 (s, CH) ; 86.5 (s, C_{pontant}) ; 125.7-126.1 (C_{vinyl}) ; 127.4-128.4 (Ph) ; 130.1-130.5 (Ph) ; 137.4-156.05 (C_{q}) ppm.

SM (IE) ; m/z : 852 (M^+ , 20 %) ; 165 (100 %).

$[\alpha]_{\text{D}}$ ($c=1$, CH_2Cl_2) = -98° .

II.8 :

3,4-diméthyl-6-(2,2-diméthyl-5-(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)-1,3-dioxolan-4-yl)-2,5-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



0.64 g (1 mmol) de **II.1** et 20 mg (0.1 mmol) d'APTS sont portés 2h à reflux dans 5 mL d'acétone. Le milieu réactionnel est neutralisé par une solution saturée de NaHCO_3 , extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite.

II.8 est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane : 4/1, rdt : 50 %).

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -21.2 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.41(s, 3H, CH_3) ; 1.42 (s, 6H, CH_3) ; 1.48 (s, 3H, CH_3) ; 2.04 (m, 4H, H_{pontant}) ; 2.11 (s, 6H, CH_3) ; 4.88 (pd, 2H, CHO) ; 6.99-7.45 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.9 (s, CH_3) ; 20.7 (s, CH_3) ; 26.9 (s, CH_3) ; 65.0 (s, C_{pontant}) ; 71.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, C_{q}) ; 78.8 (pq, CHO) ; 109.5 (C_{q}) ; 125.3-128.2 (Ph) ; 136.6 (s, C_{q}) ; 139.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 21.4$ Hz, C_{q}) ; 149.6 (s, C_{q}) ; 149.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 29.9$ Hz, C_{q}) ; 156.3 (s, C_{q}) ; 167.6 (s, C_{q}) ppm.

SM (IE) ; m/z : 678 (M^+ , 10 %) ; 620 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 100 %).

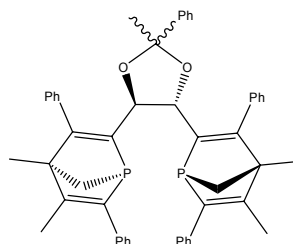
$[\alpha]_D$ (c=1.3, CH₂Cl₂) = -265°.

II.8-Rh : [Rh(COD)(II.8)]PF₆

RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 33.3 (d, J_{Rh-P} = 148.8 Hz) ppm.

II.9 :

3,4-diméthyl-6-(2-méthyl-5-(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phosphabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-2-yl)-2-phényl-1,3-dioxolan-4-yl)-2,5-diphényl-1-phosphabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



0.2 g (0.31 mmol) de **II.1** et 6 mg (0.03 mmol) d'APTS sont portés 2h à reflux dans 5 mL d'acétophénone. Le milieu réactionnel est neutralisé par une solution saturée de NaHCO₃, extrait à l'éther, la phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite. L'acétophénone excédentaire est éliminée par distillation au four à boules.

Le brut est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane : 1/1) pour conduire à **II.9** (rdt : 19 %).

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : -22.6 ; -21.7 (J_{AB} = 0.4 Hz) ppm.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.40 (s, 3H, CH₃) ; 1.42 (s, 3H, CH₃) ; 1.68 (s, 3H, CH₃) ; 1.96 (d, ²J_{H-P} = 10,0 Hz, 2H, H_{pontant}) ; 2.08 (m, 2H, H_{pontant}) ; 2.12 (s, 3H, CH₃) ; 2.13 (s, 3H, CH₃) ; 4.83 (pseudotd, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ³J_{H-P} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-P} = 2.1 Hz, 1H, CHO) ; 5.03 (pseudotd, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, ³J_{H-P} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-P} = 2.1 Hz, 1H, CHO) ; 6.97-7.51 (m, 25H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.8 (s, CH₃) ; 16.0 (s, CH₃) ; 20.8 (CH₃ x 2) ; 29.0 (d, J_{C-P} = 3.7 Hz, CH₃) ; 64.8 (s, C_{pontant}) ; 65.0 (s, C_{pontant}) ; 71.2 (d, ²J_{C-P} = 5.3 Hz, C_q) ; 71.4 (d, ²J_{C-P} = 5.4 Hz, C_q) ; 79.1 (dd, J_{C-P} = 14.3 Hz, J_{C-P} = 6.0 Hz, CHO) ; 79.5 (dd, J_{C-P} = 14.0 Hz, J_{C-P} = 5.5 Hz, CHO) ; 109.5 (s, CH₃) ; 126.3-128.7 (Ph) ; 136.74 (s, C_q) ; 139.2 (d, J_{C-P} = 21.1 Hz, C_q) ; 139.5 (d, J_{C-P} = 21.1 Hz, C_q) ; 144.3 (s, C_q) ; 149.8-150.3 (C_q) ; 156.3 (s, C_q) ; 156.5 (s, C_q) ; 167.7 (d, J_{C-P} = 1.9 Hz, C_q) ; 168.1 (d, J_{C-P} = 1.6 Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z : 740 (M⁺, 100 %).

$[\alpha]_D$ (c=1.3, CH₂Cl₂) = -137°.

II.9-Rh : [Rh(COD)(II.9)]PF₆

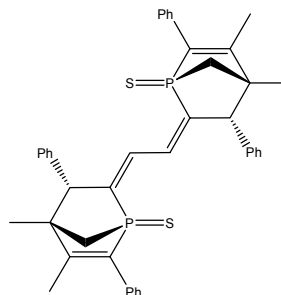
RMN ³¹P (CH₂Cl₂) δ : 27.1, 36.3 (ABX, J_{Rh-P} = 149.0 Hz, J_{P-P} = 46.0 Hz) ppm.

II.10 :

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : -18.8 ; -14.2 (J_{AB} = 89.4 Hz) ppm.

II.11 :

(6E)-3,4-diméthyl-6-((2E)-2-(4,5-diméthyl-3,6-diphényl-1-phosphabicyclo[2.2.1]hept-5-èn-2-ylidène-1-sulfure)éthylidène)-2,5-diphényl-1-phosphabicyclo[2.2.1]hept-2-ène-1-sulfure



Dans un tube de Schlenk, 44 mg (1.16 mmol) de LiAlH₄ sont mis en suspension dans 5 mL de THF. 350 mg (0.58 mmol) de **II.5** sont ajoutés en une fois à la suspension refroidie

par un bain de glace. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 3 h (contrôle par RMN ^{31}P).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et neutralisé par une solution aqueuse légèrement acidifiée. Après addition d'un équivalent d'octasoufre, le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 1 h (contrôle RMN ^{31}P). Le mélange est ensuite filtré sur célite et extrait au CH_2Cl_2 , puis la phase organique est séchée par MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite.

Le brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). **II.11** cristallise dans un mélange dichlorométhane/éther (rdt : 41%).

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 48.7 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.17 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 1.9$ Hz, 6H, CH_3) ; 1.44 (s, 6H, CH_3) ; 1.97 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 6$ Hz, 2H, H_{pontant}) ; 2.26 (m, 2H, H_{pontant}) ; 3.93 (s, 2H, CH) ; 6.58 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 17.7$ Hz, 2H, $H_{\text{vinylique}}$) ; 6.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 4H, Ph) ; 7.07-7.42 (m, 16H, Ph) ppm.

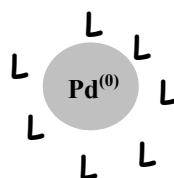
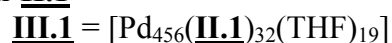
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 16.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12.2$ Hz, CH_3) ; 20.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 14.0$ Hz, CH_3) ; 50.2 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18.1$ Hz, C_q) ; 53.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 57.9$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 54.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.2$ Hz, CH) ; 127.2-128.9 (Ph) ; 131.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 29.8$ Hz, $\text{C}_{\text{vinylique}}$) ; 132.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.0$ Hz, C_q) ; 134.2 (s, C_q) ; 139.2 (s, C_q) ; 143.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 67.2$ Hz, C_q) ; 154.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.2$ Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 670 (M^+ , 70 %) ; 638 ($\text{M}^+ - \text{S}$, 55 %) ; 450 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{PS}$, 100 %) ; 418 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{PS}_2$, 75 %).

Synthèse et caractérisation des composés décrits dans la 3^{ème} partie

Le spectre de diffraction des rayons X a été enregistré sur un spectromètre Philipps PW 1830. Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été enregistrés sur un appareil JEOL 100 CXII. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un appareil TA Instrument SDT 6960, de la température ambiante jusqu'à 1000°C , dans des creusets en alumine avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous oxygène.

III.1 : Nanoparticules de palladium stabilisées par **II.1**



24.7 mg (43 μmol) de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ sont dissous sous argon à -10°C dans une solution de 20 mL de THF contenant 5.5 mg (8.6 μmol) de ligand **II.1**. La solution est placée en autoclave, qui est purgé trois fois, puis pressurisé à 3 bars. Le mélange réactionnel est agité 18 h à température ambiante.

En fin de réaction, l'autoclave est dépressurisé et le THF évaporé sous pression réduite. Après séchage par trois fois 10 mL de pentane sec et centrifugation, les colloïdes se présentant sous la forme d'une poudre noire sont soigneusement séchés sous vide.

Les nanoparticules sont relativement stables et peuvent être conservées à température ambiante sous atmosphère inerte.

<i>Diamètre moyen des nanoparticules (TEM)</i>	2.34 nm
<i>Composition (ATG)</i>	Pd (69%), II.1 (29%), THF (2%)
<i>Structure cristallographique</i>	cfc (Fm3m, groupe d'espace 225)

Formule brute d'une nanoparticule III.1

A partir des clichés TEM, on détermine le diamètre moyen des nanoparticules (ici 2.34 nm). La densité du palladium métallique cfc est de 12.03 g.cm^{-3} . Si l'on considère que la nanoparticule est même densité, on peut calculer la densité atomique de la nanoparticule. Cette dernière est estimée à $68 \text{ atomes.nm}^{-3}$. Le nombre approximatif d'atomes de palladium dans une nanoparticule est alors calculé grâce à la formule suivante :

$$N_{\text{Pd}} = 68 * (\pi/6) * D^3$$

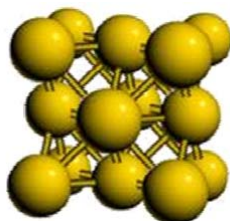
où D est le diamètre moyen de la nanoparticule, exprimé en nm.

La masse du coeur métallique de palladium est alors exprimée par la relation : $M_{\text{Pd}} = N_{\text{Pd}} * 106.4$ (106.4 est la masse atomique du Pd). M_{Pd} correspond à 69 % de la masse de la nanoparticule (d'après l'ATG). La masse de la fraction organique représente 29% et peut donc ainsi être calculée. Cette masse est divisée par la masse atomique du ligand (638) pour fournir le nombre de molécules de ligand attachées à la nanoparticule. En procédant de façon identique pour le THF, on peut ainsi proposer une formule brute pour la nanoparticule :

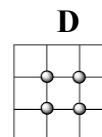
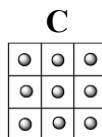
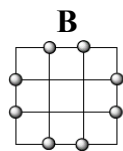
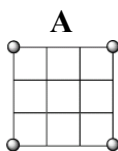


Calcul du pourcentage d'atomes de surface

Le pourcentage d'atomes de surface peut être estimé facilement si l'on considère en première approximation que la nanoparticule est un cube de dimension $n \times n$ de structure cristallographique cfc, que l'on fait croître. On cherche une formule générale permettant de calculer le nombre d'atomes de surface et le nombre d'atomes internes en fonction de n , n^3 étant le nombre d'unités de base. On raisonne sur une très petite nanoparticule que l'on suppose constituée de 27 cubes ($n = 3$).



Pour le calcul des atomes en surface : on distingue trois types d'atomes, ceux qui sont sur les arêtes A, ceux qui sont à l'intersection des cubes B, et enfin ceux qui sont au milieu des faces.



Pour l'extérieur du cube :

- Pour les atomes de type A (coins) : Il y en a 8 quel que soit n .
 - Pour les atomes de type B : il y en a $12(n-1)$ car il y a 12 arêtes sur un cube.
 - Pour les atomes de type C : il y en a n^2 par face soit au total, $6n^2$.
 - Pour les atomes de type D : il y en a $(n-1)^2$ par face soit $6(n-1)^2$ au total.
- En tout, on aura donc : $8 + 12(n-1) + 6n^2 + 6(n-1)^2 = 12n^2 + 2 \text{ atomes de surface}$.

Pour l'intérieur du cube.

- On compte les atomes dans les faces. Il y en a n^2 par face. Il faut considérer 3 faces (xy, xz et yz). Dans un cube où $n=3$, il y a deux faces internes (n-1) pour chaque type de face. Au total on aura donc : $3(n-1)n^2$.

- Il faut aussi tenir compte des atomes qui sont aux intersections des cubes. Pour $n = 3$, on a $3(n-1)$ atomes (un cube à l'intérieur du cube). Au total on a donc : $3(n-1)n^2 + 3(n-1)$ atomes à l'intérieur soit : $3n^3 - 3n^2 + 3n - 3n^2 + 3n - 1 = 4n^3 - 6n^2 + 3n - 1$ atomes à l'intérieur.

On en tire les deux formules générales suivantes :

Le nombre d'atomes en surface est donné par la relation : $N_{\text{surf}} = 12n^2 + 2$

Le nombre d'atomes à l'intérieur est donné par la relation : $N_{\text{int}} = 4n^3 - 6n^2 + 3n - 1$

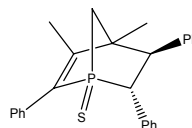
Un cube d'arête 2 nm représente ainsi en grossière approximation une nanoparticule de 2 nm de diamètre. Une arête de 2.3 nm correspond donc environ à 6 unités de base, sachant que le paramètre de maille du palladium cfc est de 389.07 pm.

Pour $n=6$, il y a donc **434** atomes de surface et **665** atomes à l'intérieur de la nanoparticule. Ces chiffres sont bien évidemment supérieurs à ceux donnés par le calcul du nombre d'atomes en passant par la densité atomique. C'est tout à fait compréhensible dans la mesure où le cube représente un volume plus important qu'une sphère et contient donc plus d'atomes. Néanmoins, on peut toujours évaluer la proportion d'atomes de surface par rapport au nombre total d'atomes dans la nanoparticule. Le calcul conduit à un rapport de **40%**. Cette valeur est en cohérence avec des valeurs données par la littérature (50% en surface pour une nanoparticule de 2 nm de diamètre).

Synthèse et caractérisation des composés décrits dans la 4^{ème} partie

IV.1 :

sulfure de (5R,6R)-3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2-ène



Dans un tube de Schlenk, 155 mg (4.1 mmol) de LiAlH_4 sont mis en suspension dans 5 mL de THF. 1 g (2.73 mmol) de 3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène **IV.A** est ensuite ajouté en une fois à la suspension refroidie par un bain de glace. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 2 h. La réduction est contrôlée par RMN ^{31}P .

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et neutralisé par une solution aqueuse légèrement acidifiée. Après addition d'un équivalent d'octasoufre, le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 1 h (contrôle RMN ^{31}P). Le mélange est ensuite extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée par MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite pour conduire au mélange des deux isomères *trans* **IV.1** (60 %) et *cis* **IV.2** (40 %).

Le brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour retirer le soufre en excès (rdt global : 85 %).

L'isomère *trans* **IV.1** est séparé par cristallisation dans un mélange hexane/éther : 1/1.

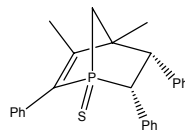
RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 59.6 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0.99 (s, 3H, CH_3) ; 2.09 (m, 1H, H_{pontant}) ; 2.12 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 2.5$ Hz, 3H, CH_3) ; 2.54 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 6.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 11.9$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 3.16 (m, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 3.92 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$) ; 6.63 (m, 2H, Ph) ; 7.12-7.24 (m, 13H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 13.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12$ Hz, CH_3) ; 19.5 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 16.3$ Hz, CH_3) ; 48.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 53.3$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 49.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 20.5$ Hz, C^4) ; 55.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 39.3$ Hz, C^6) ; 55.4 (s, C^5) ; 127.1-129.2 (Ph) ; 132.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz, C_q) ; 134.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 65.5$ Hz, C^2) ; 135.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.9$ Hz, C_q) ; 139.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.7$ Hz, C_q) ; 156.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 15.5$ Hz, C^3) ppm.
 SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 400 (M^+ , 100%) ; 220 ($\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{12}$, 53%).
 Analyse : $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{PS}$; calculée C%77.97, H%6.29 ; exp. C%77.37, H%6.36.

IV.2 :

sulfure de (5S,6R)-3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène



Les cristaux de **IV.2** pour l'analyse RX ont été obtenus par diffusion dans un mélange dichlorométhane/éther.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 54.7 ppm.

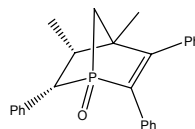
RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.35 (s, 3H, CH_3) ; 1.55 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 2.7$ Hz, 3H, CH_3) ; 2.30 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 7.7$ Hz, 2H, H_{pontant}) ; 3.90 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 4.48 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$) ; 6.73-7.61 (m, 15H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 16.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, CH_3) ; 21.2 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 15.3$ Hz, CH_3) ; 51.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 45.9$ Hz, C^6) ; 51.5 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 22.0$ Hz, C^4) ; 55.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 59.0$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 59.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.2$ Hz, C^5) ; 126.1-130.9 (Ph) ; 132.1-132.9 (C_q) ; 135.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 92.9$ Hz, C^2) ; 157.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.1$ Hz, C^3) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 400 (M^+ , 100 %) ; 368 ($\text{M}^+ - \text{S}$, 25 %) ; 219 ($\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{11}$, 6%).

IV.3 :

oxyde de (5R,6S)-4,5-diméthyl-2,3,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène



En autoclave, 500 mg (1.31 mmol) de 3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène oxyde **IV.A P=O** sont mis en solution dans 20 mL de MeOH. 140 mg de palladium activé sur charbon (0.13 mmol de palladium) sont ajoutés à la solution. L'autoclave est purgé trois fois par H_2 , puis pressurisé à 10 bars. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante, durant 2 h, jusqu'à pression constante.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice (éluant : méthanol). Deux isomères sont ainsi récupérés, **IV.3** (70%) et **IV.4** (30%). **IV.3** peut être isolé par recristallisation dans un mélange hexane / dichlorométhane.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 54.3 ppm.

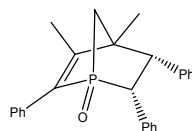
RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.33 (s, 3H, CH_3) ; 2.29 (*pseudot*, $^2J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 11.2$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.41 (*pseudot*, $^2J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 11.2$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.77 (m, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 4.01 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 18.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$ Hz, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$) ; 7.11-7.35 (m, 15H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.3$ Hz, CH_3) ; 22.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 16.5$ Hz, CH_3) ; 44.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 32.9$ Hz, C^6) ; 45.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz, C^4) ; 47.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.1$ Hz, C^5) ; 52.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 67.5$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 127.09-130.85 (Ph) ; 133.22 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.66$ Hz, C_q) ; 134.53 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.9$ Hz, C_q) ; 134.82 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 79.0$ Hz, C^2) ; 136.52 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz, C_q) ; 158.86 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 16.5$ Hz, C^3) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 384 (M^+ , 30%) ; 267 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_9$, 100%).

Analyse : $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{PO}$; calculée C%81.23, H%6.55, P%8.06 ; exp. C%81.25, H%6.57, P%8.34.

IV.4 :
oxyde de (5S,6R)-3,4-diméthyl-2,5,6-triphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène

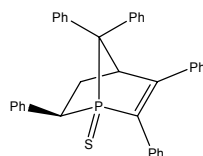


RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 52.2 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.31 (s, 3H, CH_3) ; 1.52 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 2.3$ Hz, 3H, CH_3) ; 2.19 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 9.7$ Hz, 2H, H_{pontant}) ; 3.80 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 7.3$ Hz, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 4.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 18.0$ Hz, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$) ; 6.68-7.59 (m, 15H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 15.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz, CH_3) ; 21.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 16.8$ Hz, CH_3) ; 45.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 89.2$ Hz, C^6) ; 45.5 (s, C_q) ; 50.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 69.9$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 59.0 (s, C^5) ; 126.2-131.0 (Ph) ; 132.2-136.5 (C_q) ; 157.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.3$ Hz, C_q) ppm.

IV.5 :
sulfure de (6R)-2,3,6,7,7-pentaphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène



Dans un tube de Schlenk, 38 mg (1 mmol) de LiAlH_4 sont mis en suspension dans 5 mL de THF. 500 mg (1 mmol) de 2,3,6,7,7-pentaphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène **IV.B** sont ajoutés à la suspension refroidie par un bain de glace. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 16 h (contrôle par RMN ^{31}P).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et neutralisé par une solution aqueuse légèrement acidifiée. Après addition d'un équivalent d'octasoufre, le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 1 h (contrôle RMN ^{31}P). Le mélange est filtré sur célite, puis extrait au CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane/dichlorométhane : 1/1) pour retirer le soufre en excès. Les deux isomères **IV.5** (70%) et **IV.6** (30%) sont ainsi récupérés (rdt : 42%).

IV.5 est isolé du mélange par cristallisation dans un mélange hexane/éther.

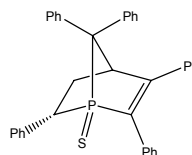
RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 76.4 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2.58 (m, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 2.96 (m, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$) ; 3.53 (m, 1H, $\text{C}^4\text{-H}$) ; 4.69 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 36.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, $\text{C}^6\text{-H}$) ; 6.57 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H, Ph) ; 7.07-7.29 (m, 21H, Ph) ; 7.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 27.9 (s, C^5) ; 45.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 40.1$ Hz, C_q) ; 49.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 28.6$ Hz, C^6) ; 66.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 49.5$ Hz, $\text{C}_{\text{pontant}}$) ; 126.6-129.8 (Ph) ; 132.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz, C_q) ; 134.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz, C_q) ; 136.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.2$ Hz, C_q) ; 136.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} =$, C^2) ; 140.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 62.0$ Hz, C^3) ; 150.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 14.9$ Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 524 (M^+ , 60%) ; 492 ($\text{M}^+\text{-S}$, 10%) ; 421 ($\text{M}^+\text{-C}_8\text{H}_7$, 100%) ; 311 ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{P}$, 35%).

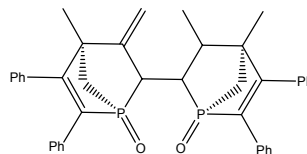
IV.6 :
sulfure de (6S)-2,3,6,7,7-pentaphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène



RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : 79.4 ppm.

IV.7 :

4,5-diméthyl-6-(4-méthyl-3-méthylène-5,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-èn-2-yl-1-oxyde)-2,3-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-2-ène-1-oxyde



Dans un tube de schlenk, 93 mg (2.46 mmol) de NaBH₄ sont mis en suspension dans 5 mL de THF. 1 g (1.64 mmol) de *méso*-BIPNOR-oxyde est ajouté en une fois à la suspension refroidie par un bain de glace. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 36 h (contrôle de la réduction par RMN ³¹P).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et neutralisé par une solution aqueuse légèrement acidifiée. Le mélange est ensuite filtré sur célite, extrait au CH₂Cl₂, puis la phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite pour conduire à un mélange de trois produits **IV.7** (rdt : 7%), **IV.8** (rdt : 15%), **IV.9** (rdt : 5%, non isolé de façon propre), isolés par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle).

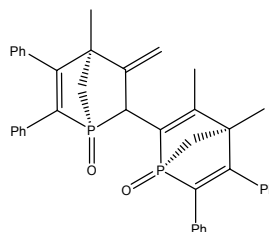
RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 52.55, 54.71 (J_{AB} = 43.9 Hz) ppm.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.05 (s, 3H, CH₃) ; 1.10 (s, 3H, CH₃) ; 1.60 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, CH₃) ; 1.74 (dd, ²J_{H-P} = 8.0 Hz, ²J_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, H_{pontant}) ; 1.98 (dd, ²J_{H-P} = 8.5 Hz, ²J_{H-H} = 11.4 Hz, 2H, H_{pontant}) ; 2.31 (m, 1H, CH) ; 2.78 (m, 1H, CH) ; 3.18 (m, 1H, CH) ; 4.44 (m, 1H, H_{vinyle}) ; 5.05 (m, 1H, H_{vinyle}) ; 7.10-7.38 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.4 (s, CH₃) ; 19.2 (d, ³J_{C-P} = 18.5 Hz, CH₃) ; 21.4 (d, ³J_{C-P} = 16.9 Hz, CH₃) ; 36.9 (dd, J_{C-P} = 4.2 Hz, J_{C-P} = 59.2 Hz, CH) ; 38.3 (dd, J_{C-P} = 2.3 Hz, J_{C-P} = 55.2 Hz, CH) ; 44.4 (d, ²J_{C-P} = 27.5 Hz, C_q) ; 45.7 (d, J_{C-P} = 4.4 Hz, CH) ; 47.3 (d, ²J_{C-P} = 20.9 Hz, C_q) ; 48.6 (d, ¹J_{C-P} = 67.2 Hz, C_{pontant}) ; 52.6 (s, C_{pontant}) ; 113.1 (d, ³J_{C-P} = 12.3 Hz, C_{vinyle}) ; 127.7-130.1 (Ph) ; 131.2 (s, C_q) ; 132.4 (d, J_{C-P} = 7.7 Hz, C_q) ; 133.4 (d, J_{C-P} = 7.0 Hz, C_q) ; 133.7 (d, J_{C-P} = 7.2 Hz, C_q) ; 135.6 (d, J_{C-P} = 15.2 Hz, C_q) ; 136.1 (d, J_{C-P} = 13.7 Hz, C_q) ; 146.2 (s, C_q) ; 156.9 (d, J_{C-P} = 18.4 Hz, C_q) ; 162.2 (d, ²J_{C-P} = 16.6 Hz, C_q) ppm.

IV.8 :

3,4-diméthyl-2-(4-méthyl-3-méthylène-5,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hept-5-èn-2-yl-1-oxyde)-5,6-diphényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène-1-oxyde



Les cristaux de **IV.8** ont été obtenus par diffusion dans un mélange hexane/dichlorométhane.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 46.5, 50.5 (J_{AB} = 4.4 Hz) ppm.

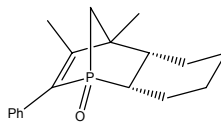
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.13 (s, 3H, CH₃) ; 1.21 (s, 3H, CH₃) ; 1.78 (m, ²J_{H-H} = 9.4 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.17 (s, 3H, CH₃) ; 2.21 (m, ²J_{H-H} = 11.5 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.32 (m, ²J_{H-H} = 8.9 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.35 (m, ²J_{H-H} = 11.3 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 4.18 (m, 1H, CH) ; 4.69 (s, 1H, H_{vinyle}) ; 5.04 (s, 1H, H_{vinyle}) ; 6.90 (m, 2H, Ph) ; 7.13-7.38 (m, 16H, Ph) ; 7.50 (m, 2H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.4 (d, ³J_{C-P} = 13.6 Hz, CH₃) ; 19.0 (d, ³J_{C-P} = 18.4 Hz, CH₃ x 2) ; 40.0 (dd, ¹J_{C-P} = 61.3 Hz, ²J_{C-P} = 8.5 Hz, CH) ; 47.5 (d, ²J_{C-P} = 21.4 Hz, C_q) ; 48.9 (d, ²J_{C-P} = 26.4 Hz, C_q) ; 49.8 (d, ¹J_{C-P} = 65.4 Hz, C_{pontant}) ; 68.4 (d, ¹J_{C-P} = 71.3 Hz, C_{pontant}) ; 110.6 (d, ³J_{C-P} = 11.4 Hz, C_{vinyle}) ; 127.4-130.0 (Ph) ; 131.6-166.1 (C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 610 (M^+ , 100%) ; 433 ($M^+ - C_{14}H_9$, 38%) ; 253 ($M^+ - C_{28}H_{21}$, 35%).

IV.10 :

(±)-(2S, 7S)-8,9-Diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-ène 1-oxyde



Dans un tube à vis fermé sont chauffés à 170°C pendant 8 h 3.8 g (20 mmol) de 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole et 4.1 g (60 mmol) de cyclohexène. Le brut de réaction est oxydé par 2 mL de peroxyde d'hydrogène dans 25 mL de toluène puis chromatographié sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/méthanol : 95/5) pour conduire à 2.4 g de **IV.10** (rdt : 40%) et 1.6 g de **IV.11** (rdt : 26%).

Les cristaux de **IV.10** ont été obtenus dans un mélange hexane/dichlorométhane.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 58.9 ppm.

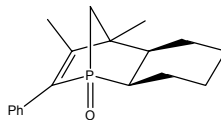
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0.79 (m, 1H, Cy) ; 1.27 (m, 2H, Cy) ; 1.35 (s, 3H, CH₃) ; 1.40 (m, 1H, Cy) ; 1.53 (m, 1H, Cy) ; 1.66 (m, 2H, Cy) ; 1.75 (dd, ²J_{H-H} = 11.1 Hz, ²J_{H-P} = 8.5 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.83 (m, 1H, H_{pontant}) ; 1.94 (m, 1H, Cy) ; 1.95 (d, ⁴J_{H-P} = 2.5 Hz, 3H, CH₃) ; 1.96 (m, 1H, CH) ; 2.17 (m, 1H, CH) ; 7.27 (m, 1H, Ph) ; 7.47 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 16.0 (d, ³J_{C-P} = 12.3 Hz, CH₃) ; 18.8 (d, J_{C-P} = 2.7 Hz, Cy) ; 19.4 (d, J_{C-P} = 14.6 Hz, Cy) ; 19.5 (s, Cy) ; 19.9 (s, Cy) ; 20.0 (d, ³J_{C-P} = 14.1 Hz, CH₃) ; 32.0 (d, J_{C-P} = 62.2 Hz, CH) ; 43.2 (d, J_{C-P} = 32.2 Hz, CH) ; 47.1 (d, J_{C-P} = 2.1 Hz, CH) ; 47.8 (d, ¹J_{C-P} = 66.5 Hz, C_{pontant}) ; 127.0 (s, Ph) ; 128.4 (s, Ph) ; 128.7 (d, J_{C-P} = 5.4 Hz, Ph) ; 132.5 (d, J_{C-P} = 83.3 Hz, C_q) ; 133.7 (d, J_{C-P} = 7.9 Hz, C_q) ; 155.2 (d, J_{C-P} = 16.6 Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 286 (M^+ , 100%).

IV.11 :

(±)-(2R, 7R)-8,9-Diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-ène 1-oxyde



Les cristaux de **IV.11** pour l'analyse RX sont obtenus dans un mélange hexane/dichlorométhane.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 56.5 ppm.

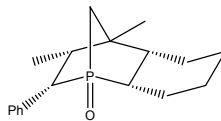
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.10 (m, 1H, Cy) ; 1.20 (s, 3H, CH₃) ; 1.25-1.57 (m, 5H, Cy) ; 1.70-2.10 (m, 4H, Cy) ; 1.84 (s, 3H, CH₃) ; 1.90 (m, 2H, H_{pontant}) ; 7.14-7.32 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 13.5 (d, ³J_{C-P} = 12.2 Hz, CH₃) ; 17.9 (d, ³J_{C-P} = 17.4 Hz, CH₃) ; 19.1 (s, Cy) ; 19.2 (d, J_{C-P} = 14.0 Hz, Cy) ; 19.5 (d, J_{C-P} = 2.8 Hz, Cy) ; 21.6 (s, Cy) ; 32.8 (d, J_{C-P} = 62.2 Hz, CH) ; 38.3 (d, ¹J_{C-P} = 65.7 Hz, C_{pontant}) ; 41.9 (s, CH) ; 43.0 (d, J_{C-P} = 32.9 Hz, C_q) ; 127.0 (s, Ph) ; 128.4 (s, Ph) ; 128.5 (s, Ph) ; 132.5 (d, J_{C-P} = 85.2 Hz, C_q) ; 133.4 (d, J_{C-P} = 8.4 Hz, C_q) ; 155.9 (d, J_{C-P} = 18.1 Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 286 (M^+ , 100%) ; 203 ($M^+ - C_6H_{10}$, 78%).

IV.12 :

(±)-(2S, 7S, 9R, 10S)-8,9-diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecane-1-oxyde



En autoclave, 300 mg (1.05 mmol) de **IV.10** sont mis en solution dans 20 mL de MeOH. 112 mg de palladium activé sur charbon (0.105 mmol de palladium) sont ajoutés à la

solution. L'autoclave est purgé trois fois par H₂, puis pressurisé à 10 bars. Le milieu réactionnel est agité à 50°C durant 48 h.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice (éluant : méthanol) pour conduire à 257 mg (rdt : 85 %) de **IV.12**.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 66.9 ppm.

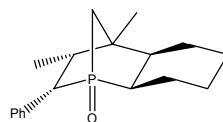
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1.12 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 3H, CH₃) ; 1.25 (s, 3H, CH₃) ; 1.48-1.76 (m, 8H, Cy) ; 1.82 (m, 2H, H_{pontant}) ; 2.06 (m, 1H, CH) ; 2.34 (m, 1H, CH) ; 2.65 (m, 1H, CH) ; 4.06 (dd, J_{H-H} = 13.0 Hz, J_{H-P} = 23.0 Hz, 1H, CH) ; 7.22-7.32 (m, 3H, Ph) ; 7.38 (m, 2H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 15.3 (s, CH₃) ; 19.7 (d, J_{C-P} = 2.7 Hz, Cy) ; 20.1 (d, J_{C-P} = 3.4 Hz, Cy) ; 20.3 (s, Cy) ; 20.5 (d, J_{C-P} = 14.5 Hz, Cy) ; 23.6 (d, J_{C-P} = 15.3 Hz, CH₃) ; 32.6 (d, J_{C-P} = 62.3 Hz, CH) ; 39.6 (d, J_{C-P} = 33.0 Hz, C_q) ; 40.9 (d, ¹J_{C-P} = 65.3 Hz, C_{pontant}) ; 41.8 (d, J_{C-P} = 5.1 Hz, CH) ; 42.8 (d, J_{C-P} = 58.9 Hz, CH) ; 49.2 (s, CH) ; 125.9 (s, Ph) ; 127.5 (s, Ph) ; 130.5 (d, J_{C-P} = 9.7 Hz, Ph) ; 134.7 (d, J_{C-P} = 3.5 Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 288 (M⁺, 85%) ; 205 (M⁺-C₆H₁₀, 43%) ; 170 (M⁺-C₉H₁₀, 100%) .

IV.13 :

(±)-(2R, 7R, 9R, 10S)-8,9-diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecane-1-oxyde



En autoclave, 670 mg (2.43 mmol) de **IV.11** sont mis en solution dans 20 mL de MeOH. 250 mg de palladium activé sur charbon (0.234 mmol de palladium) sont ajoutés à la solution. L'autoclave est purgé trois fois par H₂, puis pressurisé à 10 bars. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 4 h.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice (éluant : méthanol) pour conduire à 616 mg (rdt : 88 %) de **IV.13**.

Les cristaux de **IV.13** ont été obtenus dans un mélange hexane/diéthyléther.

RMN ³¹P (CDCl₃) δ : 66.9 ppm.

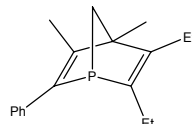
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0.84 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 3H, CH₃) ; 1.06 (s, 3H, CH₃) ; 1.36 (m, 4H, Cy) ; 1.59 (m, 1H, H_{pontant}) ; 1.70 (m, 4H, Cy) ; 2.05 (dd, ²J_{H-H} = 12.8 Hz, ²J_{H-P} = 9.0 Hz, 1H, H_{pontant}) ; 2.22 (m, 1H, CH) ; 2.40 (m, 2H, CH x 2) ; 3.72 (dd, J_{H-H} = 12.8 Hz, J_{H-P} = 21.3 Hz, 1H, CH) ; 7.23-7.35 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 12.2 (d, ³J_{C-P} = 1.6 Hz, CH₃) ; 17.2 (d, J_{C-P} = 3.0 Hz, Cy) ; 18.9 (s, Cy) ; 19.1 (s, Cy) ; 20.4 (s, Cy) ; 20.6 (d, ³J_{C-P} = 16.3 Hz, CH₃) ; 28.4 (d, J_{C-P} = 62.3 Hz, CH) ; 32.1 (d, ¹J_{C-P} = 63.4 Hz, C_{pontant}) ; 38.1 (d, J_{C-P} = 4.0 Hz, CH) ; 39.3 (d, ²J_{C-P} = 33.8 Hz, C_q) ; 43.1 (d, J_{C-P} = 59.4 Hz, CH) ; 43.9 (d, J_{C-P} = 6.2 Hz, CH) ; 126.5 (d, J_{C-P} = 1.2 Hz, Ph) ; 128.3 (s, Ph) ; 130.3 (d, J_{C-P} = 7.2 Hz, Ph) ; 134.3 (d, J_{C-P} = 5.1 Hz, C_q) ppm.

SM (IE) ; m/z (ion, intensité relative) : 288 (M⁺, 100%).

IV.14 :

(±)-2,3-diéthyl-4,5-diméthyl-6-phényl-1-phospha-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diène



1.9 g (10 mmol) de 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole et 1.6 g (20 mmol) de 3-hexyne sont chauffés en tube scellé à 170°C pendant 4 h. Le brut réactionnel est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane) pour conduire à 2.0 g (rdt : 74 %) de **IV.14**.

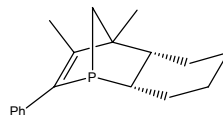
RMN ^{31}P (CDCl_3) $\delta = -17.9$ ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta = 0.89$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.01 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.53 (s, 3H, CH_3) ; 1.75 (pt, $J = 9.4$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.89 (pt, $J = 9.4$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.98 (s, 3H, CH_3) ; 2.20-2.30 (m, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$) ; 7.16-7.36 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta = 14.5$ (s, CH_3) ; 14.8 (d, $J = 6.5$ Hz, CH_3) ; 15.0 (s, CH_3) ; 19.8 (s, CH_3) ; 20.4 (d, $J = 1.7$ Hz, CH_2) ; 23.5 (d, $J = 24.0$ Hz, CH_2) ; 66.1 (s, C_{pontant}) ; 69.6 (d, $J = 4.3$ Hz, C_q) ; 125.8 (Ph) ; 127.9 (d, $J = 7.5$ Hz, Ph) ; 128.1 (Ph) ; 139.8 (d, $J = 20.4$ Hz, C_q) ; 148.3 (d, $J = 22.2$ Hz, C_q) ; 151.3 (d, $J = 23.1$ Hz, C_q) ; 157.8 (s, C_q) ; 159.5 (s, C_q) ppm.

IV.15 :

($\pm$)-(2S, 7S)-8,9-Diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0 2,7]undec-9-ène



IV.15 est synthétisé à partir de IV.10 par la procédure classique de déprotection au HSiCl_3 décrite en annexe.

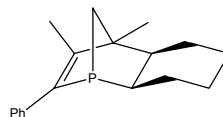
RMN ^{31}P (CDCl_3) $\delta : -13.8$ ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta : 0.70$ (m, 2H, Cy) ; 1.04 (m, 2H, Cy) ; 1.25 (m, 1H, H_{pontant}) ; 1.41 (s, 3H, CH_3) ; 1.53 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.69 (m, 5H, Cy, CH) ; 1.94 (s, 3H, CH_3) ; 2.24 (m, 1H, CH) ; 7.16-7.42 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta : 16.5$ (s, CH_3) ; 20.4 (s, Cy) ; 20.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 1.3$ Hz, CH_3) ; 21.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.9$ Hz, Cy) ; 21.5 (s, Cy) ; 23.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.0$ Hz, Cy) ; 37.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz, CH) ; 45.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.7$ Hz, CH) ; 48.7 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 1.9$ Hz, C_{pontant}) ; 62.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.2$ Hz, C_q) ; 125.9 (s, Ph) ; 128.1 (s, Ph) ; 128.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, Ph) ; 139.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.1$ Hz, C_q) ; 140.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.8$ Hz, C_q) ; 152.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.7$ Hz, C_q) ppm.

IV.16 :

($\pm$)-(2R, 7R)-8,9-Diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0 2,7]undec-9-ène 1-oxyde



IV.16 est synthétisé à partir de IV.11 par la procédure classique de déprotection au HSiCl_3 décrite en annexe.

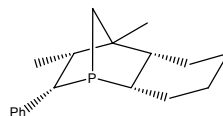
RMN ^{31}P (CDCl_3) $\delta : -9.5$ ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) $\delta : 1.05$ (m, 1H, Cy) ; 1.25 (m, 4H, H_{pontant} , Cy) ; 1.29 (s, 3H, CH_3) ; 1.44 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 9.8$ Hz, 1H, H_{pontant}) ; 1.60 (m, 1H) ; 1.78 (m, 5H) ; 1.82 (d, $^4J_{\text{H-P}} = 0.6$ Hz, 3H, CH_3) ; 7.18-7.33 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) $\delta : 11.4$ (s, CH_3) ; 17.5 (s, CH_3) ; 19.0 (s, Cy) ; 19.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.0$ Hz, Cy) ; 21.3 (s, Cy) ; 23.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.6$ Hz, Cy) ; 37.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.2$ Hz, CH) ; 39.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.5$ Hz, CH) ; 40.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, C_{pontant}) ; 61.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.5$ Hz, C_q) ; 124.8 (s, Ph) ; 126.9 (s, Ph) ; 127.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, Ph) ; 138.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.8$ Hz, C_q) ; 138.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz, C_q) ; 152.6 (s, C_q) ppm.

IV.17 :

($\pm$)-(2S, 7S, 9R, 10S)-8,9-diméthyl-10-phényl-1-phospha-tricyclo[6.2.1.0 2,7]undecane



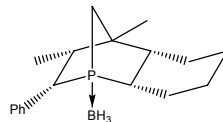
IV.17 est synthétisé à partir de IV.12 par la procédure classique de déprotection au PhSiH_3 décrite en annexe.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -8.6 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.14 (m, 2H, Cy) ; 1.28 (s, 3H, CH_3) ; 1.47 (m, 3H, Cy) ; 1.55 (m, 2H, H_{pontant}) ; 1.70 (m, 3H) ; 1.85 (m, 1H) ; 2.24 (m, 1H, CH) ; 2.48 (m, 1H, CH) ; 3.73 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.5$ Hz, 1H, CH) ; 7.20-7.35 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 16.0 (s, CH_3) ; 21.0 (s, Cy) ; 21.3 (s, Cy) ; 22.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz, Cy) ; 23.9 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 3.0$ Hz, CH_3) ; 24.7 (s, Cy) ; 36.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.7$ Hz, CH) ; 41.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz, CH) ; 43.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 4.1$ Hz, C_{pontant}) ; 48.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.2$ Hz, CH) ; 48.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, CH) ; 56.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.6$ Hz, C_q) ; 125.5 (s, Ph) ; 127.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.4$ Hz, Ph) ; 130.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz, Ph) ; 140.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.3$ Hz, C_q) ppm.

IV.17-BH₃ : ($\pm$)-(2S, 7S, 9R, 10S)-8,9-diméthyl-10-phényl-1-phosphatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecane borane



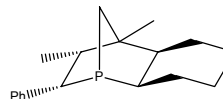
IV.17-BH₃ est préparé par addition de 2 équivalents de $\text{BH}_3\text{-Me}_2\text{S}$ dans le dichlorométhane, à température ambiante.

Les cristaux de **IV.17-BH₃** ont été obtenus par évaporation lente dans le dichlorométhane.

RMN ^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 46.3 ppm.

IV.18 :

($\pm$)-(2R, 7R, 9R, 10S)-8,9-diméthyl-10-phényl-1-phosphatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecane



IV.18 est synthétisé à partir de **IV.13** par la procédure classique de déprotection au HSiCl_3 décrite en annexe.

RMN ^{31}P (CDCl_3) δ : -1.0 ppm.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 3H, CH_3) ; 1.26 (s, 3H, CH_3) ; 1.53 (m, 3H) ; 1.68 (m, 7H) ; 1.85 (m, 2H, Cy) ; 2.05 (m, 1H, CH) ; 2.68 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.7$ Hz, 1H, CH) ; 7.19-7.42 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14.7 (s, CH_3) ; 19.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.3$ Hz, Cy) ; 21.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.0$ Hz, Cy) ; 21.3 (s, Cy) ; 21.6 (s, Cy) ; 22.1 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, CH_3) ; 39.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.8$ Hz, CH) ; 43.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 9.7$ Hz, C_{pontant}) ; 46.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.1$ Hz, CH) ; 46.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, CH) ; 54.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.1$ Hz, CH) ; 55.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.7$ Hz, C_q) ; 125.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.6$ Hz, Ph) ; 127.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.3$ Hz, Ph) ; 128.4 (s, Ph) ; 145.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.2$ Hz, C_q) ppm.

IV.15-Rh : trans-[Rh(CO)Cl(IV.15)₂]

^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 38.2 (dia 1), 38.3 (dia 2) (d, $J = 125.9$ Hz) ppm.

IR (film) $\nu_{(\text{CO})} = 1976.1 \text{ cm}^{-1}$.

IV.16-Rh : trans-[Rh(CO)Cl(IV.16)₂]

^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 41.5 (dia 1), 41.5 (dia 2) (d, $J = 126.8$ Hz) ppm.

IR (film) $\nu_{(\text{CO})} = 1972.6 \text{ cm}^{-1}$.

IV.17-Rh : trans-[Rh(CO)Cl(IV.17)₂]

^{31}P (CH_2Cl_2) δ : 43.0 (dia 1), 43.3 (dia 2) (d, $J = 120.6$ Hz) ppm.

IR (film) $\nu_{(\text{CO})} = 1968.9 \text{ cm}^{-1}$.

IV.18-Rh : trans-[Rh(CO)Cl(IV.18)₂]

³¹P (CH₂Cl₂) δ = 54.2 (dia 1), 53.6 (dia 2) (d, J = 123.4 Hz) ppm.

IR (film) ν_(CO) = 1971.7 cm⁻¹.

IV.15-Pt : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.15)]

³¹P (CH₂Cl₂) δ = 9.0, 19.9 (t, ¹J = 3280 Hz, 3724 Hz, ²J = 18.3 Hz, PEt₃, **IV.15**) ppm.

IV.16-Pt : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.16)]

³¹P (CH₂Cl₂) δ = 10.7, 35.1 (t, ¹J = 2550 Hz, 2442 Hz, ²J = 480.0 Hz, PEt₃, **IV.16**) ppm.

IV.17-Pt : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.17)]

³¹P (CH₂Cl₂) δ = 7.77, 16.9 (t, ¹J = 3371 Hz, 3546 Hz, ²J = 17.9 Hz, PEt₃, **IV.17**) ppm.

IV.18-Pt : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.18)]

³¹P (CH₂Cl₂) δ = 11.1, 41.5 (t, ¹J = 2530 Hz, 2412 Hz, ²J = 427.7 Hz, PEt₃, **IV.18**) ppm.

ANNEXE 1 : MODES OPERATOIRES CATALYSE HOMOGENE

Substitution nucléophile allylique (couplage de Tsuji-Trost).

Mode opératoire 1 : Méthode NaH

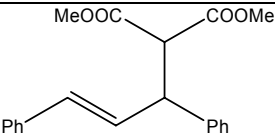
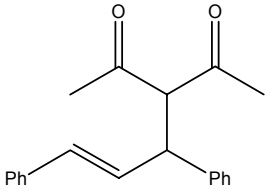
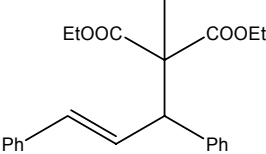
Dans un tube de Schlenk sous argon, on place 120 mg de NaH (60% en masse dans l'huile minérale, 3 mmol) que l'on rince deux fois à l'aide de pentane sec. A 0°C sont ajoutés successivement 5 mL de THF, 3 mmol de nucléophile (malonate de méthyle, acétylacétone) et 1 mmol d'acétate de 1,3-diphénylpropén-2-yle. Après avoir laissé le mélange revenir à température ambiante, on ajoute lentement une solution de 0.01 mmol de catalyseur (1%, homogène ou sous forme de nanoparticules) dissous dans le THF. La solution est agitée à température ambiante pendant la durée désirée.

La réaction est stoppée par l'ajout de 0.5 mL d'eau. Le mélange réactionnel est ensuite extrait à l'éther, séché sur sulfate de magnésium, et la conversion est déterminée par RMN ¹H. Le produit de couplage est isolé par chromatographie sur gel de silice. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC (colonne chirale Chiracel OD).

Mode opératoire 2 : Méthode BSA

Dans un tube de Schlenk sous azote, on place 2.2 mg (0.01 mmol) de Pd(OAc)₂ et 0.03 mmol de ligand dans 2 mL de CH₂Cl₂. 252 mg (1 mmol) d'acétate de 1,3-diphénylpropén-2-yle dans 2 mL de CH₂Cl₂ et 396 mg (3 mmol) de malonate de méthyle dans 1 mL de CH₂Cl₂ sont ensuite ajoutés, suivis de 610 mg (3 mmol) de BSA dans 1 mL de CH₂Cl₂ et d'une quantité catalytique de KOAc (2 mg). La solution est agitée à température ambiante pendant la durée voulue.

Le mélange réactionnel est ensuite dilué dans 20 mL d'éther, filtré sur célite et neutralisé par une solution saturée de NH₄Cl. La phase organique est rincée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, et la conversion est déterminée par RMN ¹H. Le produit de couplage est isolé par chromatographie sur gel de silice. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC (colonne chirale Chiracel OD).

Produit de couplage	Eluant de chromatographie	HPLC
	Hexane/AcOEt : 4/1	Hexane/iPrOH : 99/1 254 nm 0.7 mL/min t _R = 17.7 min t _S = 18.7 min
	Hexane/AcOEt : 8/1	Hexane/iPrOH : 254 nm 0.9 mL/min t _R = 14.1 min t _S = 15.4 min
	Hexane/AcOEt : 4/1	Hexane/iPrOH : 200 / 1 254 nm 1.7 mL/min t = 12.5 min t = 15.9 min

dissous dans 20 mL de dichlorométhane dégazé. Les solutions de catalyseur, puis de substrat, sont ensuite introduites à la seringue dans un autoclave que l'on purge trois fois par H₂, puis que l'on pressurise à 50 bars. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 2h.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice (hexane/acétate d'éthyle : 95/5). La conversion est déterminée par RMN ¹H. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC (colonne chirale Chiracel OJ, 254 nm, hexane/isopropanol : 199/1, 1 mL/min, t = 7.6 min, t = 10.7 min).

Réaction d'hydrogénation d'une double liaison C=O par un complexe de ruthénium

Mode opératoire 1 : Hydrogénation « classique »

16 mg (0.025 mmol) de ligand et 15.3 mg (0.025 mmol) de [RuCl₂cym]₂ sont dissous dans 1 mL de dichlorométhane dégazé. 2.5 mmol de substrat sont dissous dans 25 mL de MeOH dégazé. Les solutions de catalyseur, puis de substrat, sont ensuite introduites à la seringue dans un autoclave que l'on purge trois fois par H₂, puis que l'on pressurise à la pression désirée. Le milieu réactionnel est agité à la température désirée durant la durée voulue.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice. La conversion est déterminée par RMN ¹H. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC à colonne chirale.

Mode opératoire 2 : Hydrogénation type « RuBr₂ »

12.7 mg (0.02 mmol) de ligand et 6.4 mg (0.02 mmol) de (COD)Ru(η^3 -(CH₂)₂CCH₃)₂ sont dissous dans 6 mL d'acétone dégazée, dans un tube de Schlenk sous azote. Une solution méthanolique de HBr (0.2 M, 0.22 mL, 0.04 mmol) est additionnée goutte à goutte à la suspension. Le mélange est agité 30 min à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide, à la pompe. Le résidu solide, de couleur brune, est ensuite utilisé sans purification comme catalyseur dans la réaction d'hydrogénation, en le redissolvant dans 1 mL de MeOH.

4 mmol de substrat sont dissous dans 10 mL de MeOH dégazé. Les solutions de catalyseur, puis de substrat, sont ensuite introduites à la seringue dans un autoclave que l'on purge trois fois par H₂, puis que l'on pressurise à la pression désirée. Le milieu réactionnel est agité à la température désirée durant la durée voulue.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice. La conversion est déterminée par RMN ¹H. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC à colonne chirale.

Mode opératoire 3 : Hydrogénation type « Noyori »

14 mg (0.022 mmol) de ligand et 6.2 mg (0.01 mmol) de [RuCl₂cym]₂ sont dissous dans 2 mL d'isopropanol. 5.5 mg (0.026 mmol) de (S,S)-DPEN sont ajoutés et le mélange est agité 45 minutes à température ambiante. 11.2 mg (0.1 mmol) de tBuOK sont ensuite ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pendant 15 min.

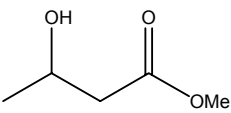
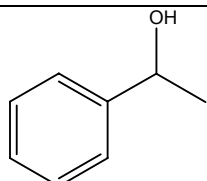
2.4 g (20 mmol) d'acétophénone sont dissous dans 15 mL d'isopropanol dégazé. Les solutions de catalyseur, puis de substrat, sont introduites à la seringue dans un autoclave que l'on purge trois fois par H₂, puis que l'on pressurise à 30 bars. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 36 h.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice. La conversion est déterminée par RMN ¹H. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC à colonne chirale.

Mode opératoire 4 : Hydrogénation par transfert

Dans un tube de Schlenk sous azote on dissout 3.6 mg (0.006 mmol) de $[\text{RuCl}_2\text{cym}]_2$ et 0.006 mmol de ligand dans 1 mL de dichlorométhane dégazé. Le solvant est évaporé, puis le complexe est dissous dans une solution d'isopropanol-potasse (0.1 M, 15 mL). 2 mmol de cétone sont ajoutées, et le mélange est chauffé à 80°C. L'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie en phase gazeuse.

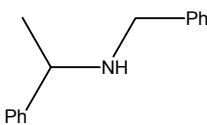
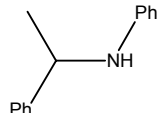
En fin de réaction, le milieu est neutralisé par une solution saturée de NaHCO_3 , puis de HCl 3M. Le mélange réactionnel est ensuite extrait au dichlorométhane, séché sur sulfate de magnésium. La conversion est déterminée par RMN ^1H . L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC (colonne chirale Chiracel OD).

	Hexane/iPrOH : 98/2 215 nm 1 mL/min $t_R = 16.4$ min $t_S = 28.8$ min
	Hexane/iPrOH : 90/10 254 nm 1 mL/min $t_R = 6.3$ min $t_S = 6.9$ min

Réaction d'hydrogénation d'une double liaison C=N par un complexe d'iridium

12.8 mg (0.02 mmol) de ligand et 11.1 mg (0.02 mmol) de $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{PF}_6$ sont dissous dans 1 mL de dichlorométhane dégazé. 2 mmol d'imine sont dissous dans 20 mL de méthanol dégazé. Les solutions de catalyseur, puis de substrat, sont ensuite introduites à la seringue dans un autoclave que l'on purge trois fois par H_2 , puis que l'on pressurise à 50 bars. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 2h.

L'autoclave est ensuite dépressurisé, le milieu réactionnel filtré sur une courte colonne de silice. La conversion est déterminée par RMN ^1H . L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC (colonne chirale Chiracel OD).

	Hexane/iPrOH : 199/1 254 nm 1 mL/min $t_R = 9.4$ min $t_S = 10.9$ min
	Hexane/iPrOH : 90/10 254 nm 1 mL/min $t_S = 6.7$ min $t_R = 8.5$ min

ANNEXE 2 : PROCEDURE GENERALE DE DEPROTECTION DES PHOSPHINES OXYDES

Méthode HSiCl_3 : 2.1 équivalents de trichlorosilane en solution dans 1 mL de toluène sont additionnés goutte à goutte à température ambiante à une solution d'un équivalent de phosphine oxyde dans 5 mL de toluène. La solution est agitée 15 min. La réduction est suivie par RMN ^{31}P . Après neutralisation par NaOH 30%, la phosphine est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. La phosphine brute est purifiée par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane, rdt : 70-80 %).

Méthode PhSiH_3 : 1 équivalent de phosphine oxyde est porté à reflux dans 5 équivalents de phénylsilane à 90°C pendant 3h. La réduction est suivie par RMN ^{31}P . L'excès de phénylsilane est évaporé à la pompe. La phosphine brute est purifiée par chromatographie flash (éluant : dichlorométhane, rdt : 80-85 %).

ANNEXE 3 : SYNTHÈSE DE COMPLEXES

Tous les complexes présentés ont été synthétisés en additionnant lentement une solution du ligand phosphoré dans du dichlorométhane distillé à une solution du précurseur métallique dans le même solvant. La formation du complexe est en général instantanée, et se traduit très souvent par un changement de couleur de la solution.

41	H	6.963615	-3.501497	-2.735150
42	H	6.356716	-5.007666	-0.839724
43	C	5.633207	1.184279	0.054365
44	H	-4.762342	0.283747	2.268411
45	H	-6.060381	-0.948383	1.991581
46	H	-5.977261	0.531253	0.939278
47	C	1.695645	2.650509	0.750638
48	C	2.502720	2.810976	1.887007
49	C	0.449975	3.295723	0.703737
50	C	2.072092	3.600265	2.951276
51	H	3.476902	2.301270	1.938010
52	C	0.026796	4.088933	1.768165
53	H	-0.192256	3.170785	-0.181132
54	C	0.835818	4.243175	2.893500
55	H	2.710444	3.714885	3.839589
56	H	-0.949528	4.593122	1.719143
57	H	0.499802	4.868781	3.732940
58	H	5.335727	1.528475	1.078171
59	H	6.277424	1.979188	-0.401508
60	H	6.240283	0.250009	0.157791
61	C	-1.290494	-1.316563	2.149981
62	C	-0.153440	-2.094146	2.416192
63	C	-1.660238	-0.313881	3.059021
64	C	0.597625	-1.869414	3.568228
65	H	0.145582	-2.881096	1.707761
66	C	-0.902647	-0.090447	4.206749
67	H	-2.551578	0.299694	2.858319
68	C	0.226076	-0.867975	4.464701
69	H	1.487319	-2.484310	3.768406
70	H	-1.196094	0.703212	4.909326
71	H	0.822008	-0.690615	5.371527
72	C	-5.024471	0.246538	-1.558660
73	C	-6.237587	-0.069772	-2.190182
74	C	-4.472258	1.523661	-1.744687
75	C	-6.884433	0.873827	-2.985330
76	H	-6.677307	-1.069123	-2.056476
77	C	-5.123838	2.462716	-2.541389
78	H	-3.519112	1.781607	-1.259823
79	C	-6.330090	2.141060	-3.162821
80	H	-7.834313	0.615497	-3.476029
81	H	-4.682098	3.460200	-2.681569
82	H	-6.841256	2.883391	-3.792557

E(RB+HF-LYP) = -2305.96022623 Hartree

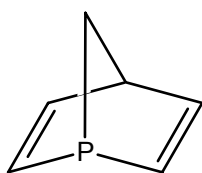
Summary of Natural Population Analysis

Atom	No	Natural Charge	Natural Population			
			Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	0.84993	9.99861	4.11519	0.03627	14.15007
C	2	-0.30935	1.99874	4.28495	0.02566	6.30935
C	3	-0.00170	1.99874	3.98059	0.02236	6.00170
C	4	-0.09419	1.99899	4.07677	0.01843	6.09419
C	5	0.02642	1.99875	3.95545	0.01938	5.97358
C	6	-0.32576	1.99870	4.30138	0.02569	6.32576
C	7	-0.71450	1.99934	4.69794	0.01722	6.71450
H	8	0.24911	0.00000	0.74942	0.00147	0.75089
H	9	0.24954	0.00000	0.74893	0.00153	0.75046
C	10	-0.30836	1.99872	4.28438	0.02526	6.30836

C	11	-0.00109	1.99877	3.97995	0.02237	6.00109
C	12	-0.09475	1.99899	4.07746	0.01830	6.09475
C	13	0.02694	1.99875	3.95487	0.01944	5.97306
C	14	-0.32681	1.99870	4.30247	0.02564	6.32681
P	15	0.84369	9.99861	4.12160	0.03609	14.15631
C	16	-0.71347	1.99934	4.69699	0.01714	6.71347
H	17	0.24992	0.00000	0.74856	0.00152	0.75008
H	18	0.25073	0.00000	0.74779	0.00149	0.74927
C	19	-0.68133	1.99927	4.67096	0.01110	6.68133
H	20	0.24072	0.00000	0.75821	0.00107	0.75928
H	21	0.23639	0.00000	0.76273	0.00088	0.76361
H	22	0.24575	0.00000	0.75325	0.00100	0.75425
C	23	-0.68013	1.99927	4.66977	0.01108	6.68013
H	24	0.23955	0.00000	0.75940	0.00105	0.76045
H	25	0.23668	0.00000	0.76243	0.00089	0.76332
H	26	0.24569	0.00000	0.75332	0.00099	0.75431
C	27	-0.22150	1.99899	4.20648	0.01603	6.22150
C	28	-0.21783	1.99897	4.20254	0.01633	6.21783
H	29	0.24166	0.00000	0.75724	0.00111	0.75834
H	30	0.23986	0.00000	0.75859	0.00155	0.76014
C	31	-0.69898	1.99925	4.69091	0.00881	6.69898
C	32	-0.07390	1.99895	4.05691	0.01804	6.07390
C	33	-0.21741	1.99900	4.20555	0.01285	6.21741
C	34	-0.21542	1.99900	4.20357	0.01285	6.21542
C	35	-0.23087	1.99907	4.21768	0.01412	6.23087
H	36	0.24161	0.00000	0.75728	0.00111	0.75839
C	37	-0.23009	1.99907	4.21688	0.01414	6.23009
H	38	0.23876	0.00000	0.76025	0.00099	0.76124
C	39	-0.24233	1.99907	4.22944	0.01382	6.24233
H	40	0.23591	0.00000	0.76319	0.00090	0.76409
H	41	0.23708	0.00000	0.76203	0.00089	0.76292
H	42	0.23646	0.00000	0.76271	0.00083	0.76354
C	43	-0.69834	1.99925	4.69028	0.00881	6.69834
H	44	0.23710	0.00000	0.76161	0.00129	0.76290
H	45	0.24530	0.00000	0.75363	0.00107	0.75470
H	46	0.25619	0.00000	0.74276	0.00104	0.74381
C	47	-0.06715	1.99896	4.05205	0.01615	6.06715
C	48	-0.21608	1.99901	4.20386	0.01321	6.21608
C	49	-0.21921	1.99901	4.20691	0.01329	6.21921
C	50	-0.22826	1.99906	4.21504	0.01416	6.22826
H	51	0.23196	0.00000	0.76716	0.00088	0.76804
C	52	-0.22998	1.99906	4.21674	0.01418	6.22998
H	53	0.24456	0.00000	0.75447	0.00097	0.75544
C	54	-0.23908	1.99907	4.22615	0.01386	6.23908
H	55	0.23808	0.00000	0.76106	0.00086	0.76192
H	56	0.23826	0.00000	0.76087	0.00087	0.76174
H	57	0.23741	0.00000	0.76176	0.00083	0.76259
H	58	0.23613	0.00000	0.76262	0.00125	0.76387
H	59	0.24506	0.00000	0.75388	0.00106	0.75494
H	60	0.25690	0.00000	0.74205	0.00104	0.74310
C	61	-0.06959	1.99896	4.05393	0.01670	6.06959
C	62	-0.20963	1.99900	4.19756	0.01307	6.20963
C	63	-0.22453	1.99900	4.21252	0.01301	6.22453
C	64	-0.23009	1.99907	4.21695	0.01407	6.23009
H	65	0.24375	0.00000	0.75530	0.00095	0.75625
C	66	-0.22618	1.99906	4.21284	0.01428	6.22618
H	67	0.23302	0.00000	0.76607	0.00091	0.76698
C	68	-0.23943	1.99907	4.22651	0.01385	6.23943
H	69	0.23717	0.00000	0.76195	0.00089	0.76283
H	70	0.23809	0.00000	0.76103	0.00088	0.76191
H	71	0.23694	0.00000	0.76223	0.00083	0.76306

C	72	-0.07316	1.99895	4.05613	0.01807	6.07316
C	73	-0.21542	1.99900	4.20357	0.01285	6.21542
C	74	-0.21659	1.99900	4.20476	0.01284	6.21659
C	75	-0.23040	1.99907	4.21719	0.01414	6.23040
H	76	0.23863	0.00000	0.76038	0.00099	0.76137
C	77	-0.23049	1.99907	4.21729	0.01413	6.23049
H	78	0.23950	0.00000	0.75936	0.00113	0.76050
C	79	-0.24272	1.99907	4.22983	0.01382	6.24272
H	80	0.23697	0.00000	0.76213	0.00089	0.76303
H	81	0.23623	0.00000	0.76288	0.00089	0.76377
H	82	0.23644	0.00000	0.76273	0.00083	0.76356
=====						
* Total *		0.00000	103.95540	215.26208	0.78253	320.00000

PNBD parent



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*
Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z

1	C		-0.042707	-0.043179	0.052372
2	C		0.022410	-0.016980	2.434968
3	C		0.776846	0.033890	1.103393
4	H		0.254052	-0.066546	-0.991080
5	H		1.863204	0.081278	1.064033
6	C		-1.228270	0.841936	2.139282
7	H		-1.961914	0.824742	2.951915
8	H		-0.984719	1.875207	1.870902
9	C		-1.547941	-1.660487	1.717842
10	H		-2.096225	-2.590469	1.608642
11	C		-0.573340	-1.418338	2.597348
12	H		-0.186227	-2.122098	3.331387
13	H		0.619636	0.310142	3.292789
14	P		-1.818719	-0.147452	0.644040

E(RB+HF-PW91) = -574.08752424 Hartree

Sum of electronic and zero-point Energies= -573.892899
Sum of electronic and thermal Energies= -573.887450
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -573.886506
Sum of electronic and thermal Free Energies= -573.921929

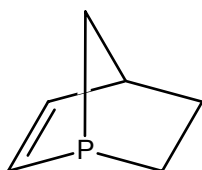
Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total

C	1	-0.47582	1.99903	4.45208	0.02471	6.47582
C	2	-0.31746	1.99920	4.29671	0.02156	6.31746
C	3	-0.16930	1.99904	4.14953	0.02073	6.16930
H	4	0.22415	0.00000	0.77417	0.00168	0.77585

H	5	0.21430	0.00000	0.78397	0.00173	0.78570
C	6	-0.62418	1.99936	4.60400	0.02082	6.62418
H	7	0.22439	0.00000	0.77392	0.00169	0.77561
H	8	0.22438	0.00000	0.77393	0.00169	0.77562
C	9	-0.47575	1.99903	4.45200	0.02472	6.47575
H	10	0.22413	0.00000	0.77419	0.00168	0.77587
C	11	-0.16931	1.99904	4.14954	0.02072	6.16931
H	12	0.21432	0.00000	0.78395	0.00173	0.78568
H	13	0.21983	0.00000	0.77735	0.00283	0.78017
P	14	0.68633	9.99866	4.27394	0.04108	14.31367
=====						
* Total *		0.00000	21.99336	35.81928	0.18736	58.00000

Phosphanorbornène parent



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*

Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z

1	C		0.025782	-0.036034	0.085510
2	C		-0.031235	0.034635	2.461656
3	C		0.781985	0.050199	1.188671
4	H		0.403608	-0.132721	-0.928400
5	H		1.871367	0.032522	1.201834
6	C		-1.302930	0.820612	2.110585
7	H		-2.082281	0.749360	2.878733
8	H		-1.103166	1.874761	1.893312
9	C		-1.552679	-1.723661	1.546715
10	H		-2.529158	-2.017546	1.946843
11	H		-1.224899	-2.519978	0.872394
12	C	0	-0.535544	-1.425905	2.672742
13	H	0	-1.019579	-1.499765	3.654053
14	H	0	0.301504	-2.131712	2.669999
15	C	0	0.509488	0.411772	3.337537
16	P	0	-1.764427	-0.113344	0.550450

E(RB+HF-PW91) = -575.33618303 Hartree

Sum of electronic and zero-point Energies= -575.116804
Sum of electronic and thermal Energies= -575.110900
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -575.109956
Sum of electronic and thermal Free Energies= -575.146384

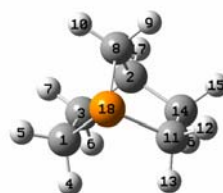
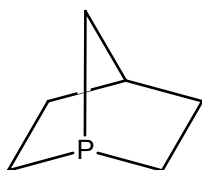
Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total

C	1	-0.49761	1.99907	4.47283	0.02571	6.49761
C	2	-0.27973	1.99920	4.25979	0.02074	6.27973
C	3	-0.17483	1.99906	4.15287	0.02290	6.17483
H	4	0.22171	0.00000	0.77658	0.00170	0.77829

H	5	0.21114	0.00000	0.78707	0.00179	0.78886
C	6	-0.66079	1.99934	4.64050	0.02095	6.66079
H	7	0.22135	0.00000	0.77706	0.00159	0.77865
H	8	0.23216	0.00000	0.76629	0.00156	0.76784
C	9	-0.68232	1.99933	4.66346	0.01953	6.68232
H	10	0.22363	0.00000	0.77480	0.00158	0.77637
H	11	0.22668	0.00000	0.77175	0.00156	0.77332
C	12	-0.40109	1.99929	4.38381	0.01799	6.40109
H	13	0.21093	0.00000	0.78765	0.00141	0.78907
H	14	0.21338	0.00000	0.78533	0.00130	0.78662
H	15	0.22013	0.00000	0.77769	0.00218	0.77987
P	16	0.71526	9.99869	4.24538	0.04066	14.28474
=====						
* Total *		0.00000	21.99398	37.82287	0.18315	60.00000

Phosphanorbornane parent



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*
Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z
1	C		0.014823	0.050373	0.046765
2	C		-0.042063	0.079369	2.541640
3	C		0.887153	-0.075054	1.325063
4	H		-0.025126	-0.878263	-0.533009
5	H		0.389802	0.826806	-0.628636
6	H		1.424179	-1.030798	1.359111
7	H		1.646092	0.716738	1.340500
8	C		-0.993054	1.225934	2.173587
9	H		-1.763431	1.408532	2.931725
10	H		-0.473565	2.169867	1.971910
11	C		-1.982465	-1.125356	1.534344
12	H		-3.010696	-1.173106	1.908556
13	H		-1.864244	-1.958460	0.832837
14	C		-0.944469	-1.157857	2.689028
15	H		-1.459434	-1.123511	3.656976
16	H		-0.351897	-2.080744	2.677391
17	H		0.530230	0.267550	3.459588
18	P		-1.725060	0.495060	0.611092

E(RB+HF-PW91) = -576.57655124 Hartree

Sum of electronic and zero-point Energies= -576.332593
Sum of electronic and thermal Energies= -576.326220
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -576.325276
Sum of electronic and thermal Free Energies= -576.362869

Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
------	----	----------------	------	---------	---------	-------

C	1	-0.69677	1.99934	4.67794	0.01949	6.69677
C	2	-0.24220	1.99922	4.22425	0.01874	6.24220
C	3	-0.40814	1.99929	4.38974	0.01911	6.40814
H	4	0.22244	0.00000	0.77568	0.00188	0.77756
H	5	0.22341	0.00000	0.77513	0.00146	0.77659
H	6	0.20957	0.00000	0.78890	0.00153	0.79043
H	7	0.20824	0.00000	0.79039	0.00137	0.79176
C	8	-0.68301	1.99932	4.66305	0.02064	6.68301
H	9	0.22687	0.00000	0.77168	0.00145	0.77313
H	10	0.22686	0.00000	0.77169	0.00145	0.77314
C	11	-0.69655	1.99934	4.67771	0.01949	6.69655
H	12	0.22333	0.00000	0.77521	0.00146	0.77667
H	13	0.22243	0.00000	0.77569	0.00187	0.77757
C	14	-0.40831	1.99929	4.38991	0.01911	6.40831
H	15	0.20832	0.00000	0.79031	0.00137	0.79168
H	16	0.20955	0.00000	0.78892	0.00153	0.79045
H	17	0.21689	0.00000	0.78087	0.00224	0.78311
P	18	0.73707	9.99875	4.22457	0.03961	14.26293
=====						
* Total *		0.00000	21.99456	39.83164	0.17380	62.00000

PMe₃



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*
Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z
1	P		0.127305	0.220683	-0.088908
2	C		-0.014567	-0.026541	1.747794
3	H		0.986284	-0.055349	2.192230
4	H		-0.547372	0.821303	2.192031
5	H		-0.542994	-0.950901	2.012926
6	C		-1.651698	-0.027958	-0.568514
7	H		-2.248159	0.822940	-0.221656
8	H		-1.735170	-0.065013	-1.660203
9	H		-2.080099	-0.948853	-0.152930
10	C		0.806142	-1.441911	-0.568485
11	H		0.818015	-1.532270	-1.660161
12	H		1.841024	-1.530181	-0.220139
13	H		0.224323	-2.274798	-0.153986

E(RB+HF-PW91) = -461.0691769 Hartree

Sum of electronic and zero-point Energies= -460.894954
Sum of electronic and thermal Energies= -460.888264
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -460.887320
Sum of electronic and thermal Free Energies= -460.924273

Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
------	----	----------------	------	---------	---------	-------

P	1	0.73560	9.99877	4.21351	0.05211	14.26440
C	2	-0.91264	1.99939	4.90082	0.01244	6.91264
H	3	0.22732	0.00000	0.77162	0.00106	0.77268
H	4	0.22734	0.00000	0.77160	0.00106	0.77266
H	5	0.21283	0.00000	0.78469	0.00247	0.78717
C	6	-0.91262	1.99939	4.90078	0.01245	6.91262
H	7	0.22729	0.00000	0.77165	0.00106	0.77271
H	8	0.22729	0.00000	0.77165	0.00106	0.77271
H	9	0.21283	0.00000	0.78471	0.00247	0.78717
C	10	-0.91272	1.99939	4.90088	0.01246	6.91272
H	11	0.22733	0.00000	0.77161	0.00106	0.77267
H	12	0.22732	0.00000	0.77162	0.00106	0.77268
H	13	0.21284	0.00000	0.78469	0.00247	0.78716
=====						
* Total *		0.00000	15.99693	25.89982	0.10325	42.00000

P(^tBu)₃



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*

Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z

1	P		-0.010929	-0.020595	-0.009695
2	C		0.067842	0.001807	1.925872
3	C		1.807987	0.058750	-0.672260
4	C		-0.917705	1.593999	-0.576324
5	C		2.546263	1.402350	-0.587948
6	H		2.629867	1.769389	0.438952
7	H		3.568012	1.283590	-0.977787
8	H		2.066422	2.182129	-1.185775
9	C		2.653636	-1.002510	0.053482
10	C		2.171000	-1.986128	0.043013
11	C		3.614953	-1.104128	-0.468937
12	C		2.880271	-0.736035	1.088831
13	C		1.758160	-0.404730	-2.143541
14	H		2.784612	-0.505610	-2.523697
15	H		1.268936	-1.380893	-2.232906
16	H		1.237400	0.292239	-2.801280
17	C		0.366629	-1.444066	2.374068
18	H		1.370582	-1.781956	2.113419
19	H		0.276243	-1.506906	3.467751
20	H		-0.349499	-2.148660	1.937135
21	C		1.069564	0.957636	2.587835
22	H		0.977674	0.886058	3.681544
23	H		2.106519	0.715424	2.339133
24	H		0.892042	2.000939	2.312388
25	C		-1.334116	0.310325	2.480519
26	H		-2.098722	-0.333953	2.032464
27	H		-1.335670	0.117130	3.562251
28	H		-1.631361	1.352826	2.342382
29	C		-0.576388	2.902046	0.151605

30	H	-1.137420	3.731721	-0.303099
31	H	-0.849896	2.876629	1.210032
32	H	0.486213	3.151170	0.084403
33	C	-2.430860	1.317163	-0.447022
34	H	-2.988418	2.151949	-0.894684
35	H	-2.711205	0.401843	-0.979840
36	H	-2.770029	1.220550	0.585197
37	C	-0.678229	1.805477	-2.081948
38	H	0.337903	2.135350	-2.312557
39	H	-0.891491	0.899495	-2.659951
40	H	-1.358695	2.590487	-2.439694

E(RB+HF-PW91) = -814.81205179 Hartree

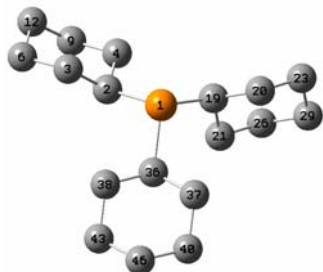
Sum of electronic and zero-point Energies= -814.290850
Sum of electronic and thermal Energies= -814.273063
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -814.272119
Sum of electronic and thermal Free Energies= -814.332198

Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	0.85409	9.99838	4.11246	0.03507	14.14591
C	2	-0.37441	1.99922	4.35201	0.02319	6.37441
C	3	-0.37455	1.99922	4.35217	0.02317	6.37455
C	4	-0.37524	1.99922	4.35286	0.02316	6.37524
C	5	-0.59618	1.99927	4.58344	0.01346	6.59618
H	6	0.20983	0.00000	0.78879	0.00138	0.79017
H	7	0.20507	0.00000	0.79326	0.00167	0.79493
H	8	0.20328	0.00000	0.79525	0.00147	0.79672
C	9	-0.59579	1.99929	4.58347	0.01303	6.59579
H	10	0.21535	0.00000	0.78333	0.00132	0.78465
H	11	0.20868	0.00000	0.78972	0.00160	0.79132
H	12	0.20381	0.00000	0.79480	0.00139	0.79619
C	13	-0.59471	1.99929	4.58186	0.01356	6.59471
H	14	0.20341	0.00000	0.79504	0.00155	0.79659
H	15	0.21682	0.00000	0.78192	0.00126	0.78318
H	16	0.21041	0.00000	0.78827	0.00132	0.78959
C	17	-0.59468	1.99929	4.58182	0.01357	6.59468
H	18	0.21033	0.00000	0.78835	0.00132	0.78967
H	19	0.20348	0.00000	0.79497	0.00155	0.79652
H	20	0.21685	0.00000	0.78190	0.00126	0.78315
C	21	-0.59632	1.99927	4.58359	0.01345	6.59632
H	22	0.20504	0.00000	0.79329	0.00167	0.79496
H	23	0.20321	0.00000	0.79531	0.00147	0.79679
H	24	0.20998	0.00000	0.78864	0.00138	0.79002
C	25	-0.59564	1.99929	4.58333	0.01302	6.59564
H	26	0.21526	0.00000	0.78342	0.00132	0.78474
H	27	0.20863	0.00000	0.78978	0.00160	0.79137
H	28	0.20378	0.00000	0.79483	0.00139	0.79622
C	29	-0.59636	1.99927	4.58361	0.01348	6.59636
H	30	0.20517	0.00000	0.79316	0.00167	0.79483
H	31	0.20328	0.00000	0.79526	0.00146	0.79672
H	32	0.20987	0.00000	0.78875	0.00138	0.79013
C	33	-0.59473	1.99929	4.58187	0.01356	6.59473
H	34	0.20346	0.00000	0.79500	0.00155	0.79654
H	35	0.21697	0.00000	0.78177	0.00126	0.78303
H	36	0.21036	0.00000	0.78832	0.00132	0.78964
C	37	-0.59551	1.99929	4.58320	0.01302	6.59551

H	38	0.20389	0.00000	0.79472	0.00139	0.79611
H	39	0.21520	0.00000	0.78348	0.00132	0.78480
H	40	0.20861	0.00000	0.78979	0.00160	0.79139
=====						
* Total *		0.00000	33.98961	79.74682	0.26356	114.00000

PCy₃



Structure optimisée en G03, B3PW91/6-31G*
Calcul de population B3PW91/6-311+G(d,p)

N°	Atome	Coordonnées	X	Y	Z
1	P		0.248969	0.117575	-0.210455
2	C		0.271844	0.035202	1.689459
3	C		1.502511	0.820038	2.186374
4	C		-0.985440	0.579117	2.385472
5	H		0.384746	-1.019372	1.988353
6	C		1.647709	0.768172	3.709582
7	H		1.397541	1.866634	1.864720
8	H		2.417856	0.452432	1.708521
9	C		-0.851870	0.538882	3.913329
10	H		-1.161577	1.618260	2.067143
11	H		-1.871717	0.005356	2.091878
12	C		0.387862	1.288158	4.402606
13	H		2.524824	1.349885	4.022198
14	H		1.834116	-0.270079	4.023592
15	H		-1.757595	0.954259	4.374704
16	H		-0.791083	-0.510850	4.237865
17	H		0.481784	1.199135	5.492695
18	H		0.272920	2.360537	4.184738
19	C		-1.584462	-0.026574	-0.645928
20	C		-1.858094	0.535627	-2.053767
21	C		-2.265272	-1.389162	-0.459833
22	H		-2.059172	0.678502	0.053182
23	C		-3.361534	0.609696	-2.341157
24	H		-1.379131	-0.097522	-2.813581
25	H		-1.401534	1.528341	-2.150700
26	C		-3.769280	-1.310823	-0.752220
27	H		-1.813259	-2.123708	-1.140860
28	H		-2.099107	-1.767676	0.557242
29	C		-4.039511	-0.748365	-2.149862
30	H		-3.531776	0.981291	-3.360173
31	H		-3.822145	1.342395	-1.661231
32	H		-4.225348	-2.304008	-0.644839
33	H		-4.250212	-0.664137	-0.002828
34	H		-5.120070	-0.664448	-2.324124
35	H		-3.655949	-1.453181	-2.902963
36	C		0.950253	-1.584468	-0.635313
37	C		0.985157	-1.799911	-2.158388
38	C		2.366636	-1.750431	-0.058094

39	1	0.308890	-2.358943	-0.186222
40	6	1.618022	-3.142737	-2.542789
41	1	1.558103	-0.981843	-2.619847
42	1	-0.025233	-1.743721	-2.579120
43	6	2.998445	-3.092933	-0.443334
44	1	3.002567	-0.931709	-0.427597
45	1	2.349628	-1.666469	1.034595
46	6	3.022167	-3.291738	-1.958332
47	1	1.644364	-3.239865	-3.636089
48	1	0.983316	-3.961844	-2.172433
49	1	4.014157	-3.154984	-0.031073
50	1	2.423656	-3.909115	0.019786
51	1	3.440936	-4.274551	-2.210573
52	1	3.686226	-2.541438	-2.412774

E(RB+HF-PW91) = -1047.08178795 Hartree

Sum of electronic and zero-point Energies= -1046.398884
Sum of electronic and thermal Energies= -1046.379612
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1046.378668
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1046.445757

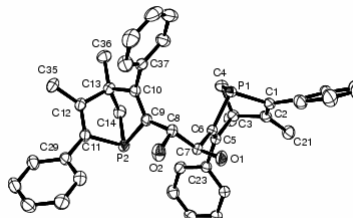
Natural Population

Atom	No	Natural Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
P	1	0.82504	9.99845	4.13838	0.03813	14.17496
C	2	-0.51446	1.99922	4.49338	0.02187	6.51446
C	3	-0.40475	1.99926	4.38789	0.01760	6.40475
C	4	-0.40453	1.99925	4.38877	0.01651	6.40453
H	5	0.20550	0.00000	0.78979	0.00472	0.79450
C	6	-0.39533	1.99929	4.38045	0.01559	6.39533
H	7	0.20528	0.00000	0.79252	0.00219	0.79472
H	8	0.21261	0.00000	0.78586	0.00153	0.78739
C	9	-0.39068	1.99929	4.37598	0.01541	6.39068
H	10	0.19998	0.00000	0.79773	0.00230	0.80002
H	11	0.20879	0.00000	0.78948	0.00173	0.79121
C	12	-0.39640	1.99929	4.38223	0.01488	6.39640
H	13	0.20618	0.00000	0.79217	0.00165	0.79382
H	14	0.19342	0.00000	0.80436	0.00222	0.80658
H	15	0.20538	0.00000	0.79300	0.00162	0.79462
H	16	0.19417	0.00000	0.80366	0.00217	0.80583
H	17	0.20488	0.00000	0.79364	0.00148	0.79512
H	18	0.19478	0.00000	0.80297	0.00225	0.80522
C	19	-0.52556	1.99920	4.50397	0.02239	6.52556
C	20	-0.39774	1.99926	4.38178	0.01671	6.39774
C	21	-0.40718	1.99924	4.39102	0.01693	6.40718
H	22	0.22049	0.00000	0.77551	0.00400	0.77951
C	23	-0.39402	1.99929	4.37934	0.01539	6.39402
H	24	0.19686	0.00000	0.80100	0.00214	0.80314
H	25	0.21664	0.00000	0.78178	0.00158	0.78336
C	26	-0.39280	1.99929	4.37815	0.01536	6.39280
H	27	0.20060	0.00000	0.79718	0.00222	0.79940
H	28	0.20746	0.00000	0.79092	0.00162	0.79254
C	29	-0.39665	1.99930	4.38261	0.01474	6.39665
H	30	0.20595	0.00000	0.79239	0.00165	0.79405
H	31	0.19403	0.00000	0.80377	0.00220	0.80597
H	32	0.20506	0.00000	0.79327	0.00167	0.79494
H	33	0.19383	0.00000	0.80394	0.00223	0.80617
H	34	0.20541	0.00000	0.79312	0.00147	0.79459

H	35	0.19380	0.00000	0.80400	0.00220	0.80620
C	36	-0.51393	1.99923	4.49299	0.02172	6.51393
C	37	-0.40696	1.99925	4.39069	0.01702	6.40696
C	38	-0.40619	1.99925	4.39011	0.01683	6.40619
H	39	0.20771	0.00000	0.78765	0.00464	0.79229
C	40	-0.39237	1.99929	4.37768	0.01540	6.39237
H	41	0.20615	0.00000	0.79161	0.00224	0.79385
H	42	0.20630	0.00000	0.79164	0.00206	0.79370
C	43	-0.39132	1.99929	4.37661	0.01542	6.39132
H	44	0.20374	0.00000	0.79389	0.00237	0.79626
H	45	0.20841	0.00000	0.78983	0.00176	0.79159
C	46	-0.39669	1.99929	4.38254	0.01486	6.39669
H	47	0.20579	0.00000	0.79259	0.00162	0.79421
H	48	0.19365	0.00000	0.80419	0.00216	0.80635
H	49	0.20566	0.00000	0.79273	0.00161	0.79434
H	50	0.19395	0.00000	0.80388	0.00217	0.80605
H	51	0.20476	0.00000	0.79374	0.00150	0.79524
H	52	0.19533	0.00000	0.80241	0.00227	0.80467
=====						
* Total *		0.00000	45.98525	109.60079	0.41397	156.00000

ANNEXE 5 : DONNEES RX

Crystal data for *rac*-**II.1**

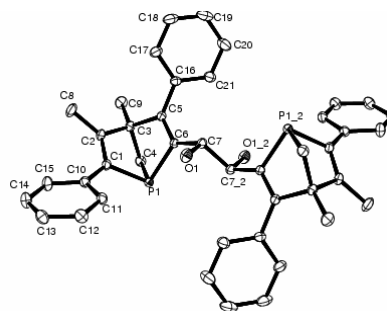


Compound	<i>rac</i> - II.1
Molecular formula	C ₄₂ H ₄₀ O ₂ P ₂
Molecular weight	638.68
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.10x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	10.5720(10)
b(Å)	13.1720(10)
c(Å)	13.5010(10)
α(°)	86.3960(10)
β(°)	67.0560(10)
γ(°)	87.1690(10)
V(Å ³)	1727.3(2)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.228
F(000)	676
μ(cm ⁻¹)	0.161
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9654 min, 0.9841 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-14 14 ; -18 18 ; -18 19
Reflections measured	15587
Unique data	10014
Rint	0.0156
Reflections used	7955
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	419
Reflections / parameter	18
wR2	0.1455
R1	0.0461
Weights a, b	0.0812 ; 0.3234
GoF	1.074
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.328(0.054) / -0.606(0.054)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for *rac*-**II.1**

P(1)-C(4)	1.860(2)	P(1)-C(1)	1.871(1)
P(1)-C(6)	1.872(1)	P(2)-C(14)	1.857(2)
P(2)-C(9)	1.867(1)	P(2)-C(11)	1.873(1)
O(1)-C(7)	1.436(2)	O(2)-C(8)	1.436(2)
C(1)-C(2)	1.345(2)	C(1)-C(15)	1.467(2)
C(2)-C(21)	1.501(2)	C(2)-C(3)	1.542(2)
C(3)-C(22)	1.523(2)	C(3)-C(4)	1.544(2)
C(3)-C(5)	1.551(2)	C(5)-C(6)	1.342(2)
C(5)-C(23)	1.486(2)	C(6)-C(7)	1.497(2)
C(7)-C(8)	1.528(2)	C(8)-C(9)	1.495(2)
C(9)-C(10)	1.337(2)	C(10)-C(37)	1.484(2)
C(10)-C(13)	1.550(2)	C(11)-C(12)	1.342(2)
C(11)-C(29)	1.475(2)	C(12)-C(35)	1.499(2)
C(12)-C(13)	1.540(2)	C(13)-C(36)	1.531(2)
C(13)-C(14)	1.541(2)	C(15)-C(16)	1.391(2)
C(15)-C(20)	1.412(2)	C(16)-C(17)	1.386(2)
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(18)-C(19)	1.378(3)
C(19)-C(20)	1.380(2)	C(23)-C(24)	1.391(2)
C(23)-C(28)	1.394(2)	C(24)-C(25)	1.392(2)
C(25)-C(26)	1.380(2)	C(26)-C(27)	1.377(2)
C(27)-C(28)	1.387(2)	C(29)-C(34)	1.396(2)
C(29)-C(30)	1.397(2)	C(30)-C(31)	1.393(2)
C(31)-C(32)	1.377(3)	C(32)-C(33)	1.385(3)
C(33)-C(34)	1.387(2)	C(37)-C(42)	1.386(2)
C(37)-C(38)	1.393(2)	C(38)-C(39)	1.386(2)
C(39)-C(40)	1.369(3)	C(40)-C(41)	1.372(3)
C(41)-C(42)	1.402(2)		
C(4)-P(1)-C(1)	85.85(7)	C(4)-P(1)-C(6)	86.10(6)
C(1)-P(1)-C(6)	96.14(6)	C(14)-P(2)-C(9)	85.94(6)
C(14)-P(2)-C(11)	86.57(6)	C(9)-P(2)-C(11)	94.22(6)
C(2)-C(1)-C(15)	127.8(1)	C(2)-C(1)-P(1)	109.3(1)
C(15)-C(1)-P(1)	122.9(1)	C(1)-C(2)-C(21)	126.9(1)
C(1)-C(2)-C(3)	112.2(1)	C(21)-C(2)-C(3)	120.5(1)
C(22)-C(3)-C(2)	114.1(1)	C(22)-C(3)-C(4)	115.1(1)
C(2)-C(3)-C(4)	102.7(1)	C(22)-C(3)-C(5)	115.2(1)
C(2)-C(3)-C(5)	106.4(1)	C(4)-C(3)-C(5)	101.8(1)
C(3)-C(4)-P(1)	97.6(1)	C(6)-C(5)-C(23)	128.3(1)
C(6)-C(5)-C(3)	111.9(1)	C(23)-C(5)-C(3)	119.7(1)
C(5)-C(6)-C(7)	126.8(1)	C(5)-C(6)-P(1)	109.6(1)
C(7)-C(6)-P(1)	123.4(1)	O(1)-C(7)-C(6)	109.5(1)
O(1)-C(7)-C(8)	105.9(1)	C(6)-C(7)-C(8)	113.5(1)
O(2)-C(8)-C(9)	109.7(1)	O(2)-C(8)-C(7)	107.1(1)
C(9)-C(8)-C(7)	112.4(1)	C(10)-C(9)-C(8)	126.2(1)
C(10)-C(9)-P(2)	109.3(1)	C(8)-C(9)-P(2)	124.2(1)
C(9)-C(10)-C(37)	124.3(1)	C(9)-C(10)-C(13)	112.6(1)
C(37)-C(10)-C(13)	121.9(1)	C(12)-C(11)-C(29)	128.3(1)
C(12)-C(11)-P(2)	110.0(1)	C(29)-C(11)-P(2)	121.1(1)
C(11)-C(12)-C(35)	127.9(1)	C(11)-C(12)-C(13)	111.6(1)
C(35)-C(12)-C(13)	120.1(1)	C(36)-C(13)-C(12)	116.1(1)
C(36)-C(13)-C(14)	114.7(1)	C(12)-C(13)-C(14)	102.5(1)
C(36)-C(13)-C(10)	114.3(1)	C(12)-C(13)-C(10)	105.1(1)
C(14)-C(13)-C(10)	102.4(1)	C(13)-C(14)-P(2)	98.0(1)
C(16)-C(15)-C(20)	117.7(1)	C(16)-C(15)-C(1)	121.1(1)
C(20)-C(15)-C(1)	121.2(1)	C(17)-C(16)-C(15)	121.1(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.8(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.8(2)
C(24)-C(23)-C(28)	118.4(1)	C(24)-C(23)-C(5)	120.7(1)
C(28)-C(23)-C(5)	120.7(1)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(1)
C(26)-C(25)-C(24)	120.4(1)	C(27)-C(26)-C(25)	119.6(1)
C(26)-C(27)-C(28)	120.5(1)	C(27)-C(28)-C(23)	120.6(1)
C(34)-C(29)-C(30)	118.5(1)	C(34)-C(29)-C(11)	118.4(1)
C(30)-C(29)-C(11)	123.1(1)	C(31)-C(30)-C(29)	120.2(2)
C(32)-C(31)-C(30)	120.6(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.8(2)
C(32)-C(33)-C(34)	120.0(2)	C(33)-C(34)-C(29)	120.9(2)
C(42)-C(37)-C(38)	118.7(1)	C(42)-C(37)-C(10)	123.5(1)
C(38)-C(37)-C(10)	117.8(1)	C(39)-C(38)-C(37)	120.8(2)
C(40)-C(39)-C(38)	120.3(2)	C(39)-C(40)-C(41)	119.8(2)
C(40)-C(41)-C(42)	120.7(2)	C(37)-C(42)-C(41)	119.7(2)

Crystal data for **diol méso RrsS II.2**



Compound	II.2
Molecular formula	C ₄₅ H ₄₆ Cl ₂ O ₂ P ₂
Molecular weight	893.46
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.30
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	9.837(5)
b(Å)	10.325(5)
c(Å)	12.176(5)
α(°)	76.780(5)
β(°)	76.780(5)
γ(°)	65.880(5)
V(Å ³)	1086.0(9)
Z	1
d(g·cm ⁻³)	1.366
F000	464
μ(cm ⁻¹)	0.506
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8629 min, 0.8629 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -13 14 ; -17 17
Reflections measured	8575
Unique data	6283
Rint	0.0223
Reflections used	5668
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	256
Reflections / parameter	22
wR2	0.1258
R1	0.0507
Weights a, b	0.0420 ; 1.4535
GoF	1.029
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.489(0.071) / -1.545(0.071)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II.2**

P(1)-C(4)	1.851(2)	P(1)-C(6)	1.860(2)
P(1)-C(1)	1.864(2)	O(1)-C(7)	1.451(2)
C(1)-C(2)	1.346(2)	C(1)-C(10)	1.472(2)
C(2)-C(8)	1.498(2)	C(2)-C(3)	1.548(2)
C(3)-C(9)	1.524(2)	C(3)-C(4)	1.549(2)
C(3)-C(5)	1.557(2)	C(5)-C(6)	1.345(2)
C(5)-C(16)	1.478(2)	C(6)-C(7)	1.494(2)

C(7)-C(7)#2	1.513(3)	C(10)-C(15)	1.400(2)
C(10)-C(11)	1.402(2)	C(11)-C(12)	1.389(2)
C(12)-C(13)	1.389(2)	C(13)-C(14)	1.383(3)
C(14)-C(15)	1.392(3)	C(16)-C(21)	1.396(2)
C(16)-C(17)	1.400(2)	C(17)-C(18)	1.392(3)
C(18)-C(19)	1.384(3)	C(19)-C(20)	1.386(3)
C(20)-C(21)	1.393(2)	C(24)-Cl(2)	1.755(2)
C(24)-Cl(1)	1.766(2)	Cl(3)-C(25)#1	1.696(4)
Cl(3)-C(25)#2	1.998(4)	C(25)-Cl(3)#1	1.696(4)
C(25)-Cl(3)#2	1.998(4)		
C(4)-P(1)-C(6)	86.28(7)	C(4)-P(1)-C(1)	86.64(7)
C(6)-P(1)-C(1)	95.45(8)	C(2)-C(1)-C(10)	129.0(1)
C(2)-C(1)-P(1)	109.4(1)	C(10)-C(1)-P(1)	121.4(1)
C(1)-C(2)-C(8)	127.2(2)	C(1)-C(2)-C(3)	112.3(1)
C(8)-C(2)-C(3)	120.3(1)	C(9)-C(3)-C(2)	115.5(1)
C(9)-C(3)-C(4)	113.8(1)	C(2)-C(3)-C(4)	102.2(1)
C(9)-C(3)-C(5)	115.5(1)	C(2)-C(3)-C(5)	107.0(1)
C(4)-C(3)-C(5)	101.2(1)	C(3)-C(4)-P(1)	97.8(1)
C(6)-C(5)-C(16)	124.8(1)	C(6)-C(5)-C(3)	111.4(1)
C(16)-C(5)-C(3)	123.8(1)	C(5)-C(6)-C(7)	128.0(1)
C(5)-C(6)-P(1)	110.1(1)	C(7)-C(6)-P(1)	121.2(1)
O(1)-C(7)-C(6)	108.9(1)	O(1)-C(7)-C(7)#2	104.6(2)
C(6)-C(7)-C(7)#2	113.4(2)	C(15)-C(10)-C(11)	117.9(2)
C(15)-C(10)-C(1)	122.8(1)	C(11)-C(10)-C(1)	119.3(1)
C(12)-C(11)-C(10)	121.2(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	121.0(2)
C(14)-C(15)-C(10)	120.5(2)	C(21)-C(16)-C(17)	118.4(2)
C(21)-C(16)-C(5)	119.3(1)	C(17)-C(16)-C(5)	122.3(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(2)
C(18)-C(19)-C(20)	119.7(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2(2)
C(20)-C(21)-C(16)	120.8(2)	Cl(2)-C(24)-Cl(1)	112.1(1)
C(25)#1-Cl(3)-C(25)#2	77.1(2)	Cl(3)#1-C(25)-Cl(3)#2	102.9(2)

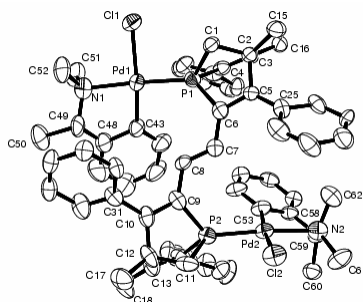
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

2: -x, -y, -z

Crystal data for **II.5-Pd**



Compound	II.5-Pd
Molecular formula	C ₆₄ H ₇₀ Cl ₆ N ₂ P ₂ Pd ₂
Molecular weight	1354.66
Crystal habit	pale yellow needle
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.16
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
a(Å)	17.660(5)
b(Å)	18.503(5)
c(Å)	19.066(5)
α(°)	90.000(5)
β(°)	90.020(5)
γ(°)	90.000(5)
V(Å ³)	6230(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.444
F000	2768
μ(cm ⁻¹)	0.926
Absorption corrections	? ; 0.8364 min, 0.8659 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069

Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-18 21 ; -15 24 ; -17 16
Reflections measured	8497
Unique data	7242
Rint	0.0310
Reflections used	6267
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	695
Reflections / parameter	9
wR2	0.1694
R1	0.0601
Flack's parameter	-0.01(5)
Weights a, b	0.1012; 13.888
GoF	1.034
difference peak / hole (e $\text{\AA}^{-3}$)	0.805(0.108) / -0.920(0.108)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II.5-Pd**

Pd(1)-C(43)	1.99(1)	Pd(1)-N(1)	2.14(1)
Pd(1)-P(1)	2.233(3)	Pd(1)-Cl(1)	2.388(3)
Pd(2)-C(53)	2.03(1)	Pd(2)-N(2)	2.14(1)
Pd(2)-P(2)	2.221(3)	Pd(2)-Cl(2)	2.399(3)
P(1)-C(1)	1.82(1)	P(1)-C(6)	1.82(1)
P(1)-C(4)	1.85(1)	P(2)-C(11)	1.82(1)
P(2)-C(14)	1.84(1)	P(2)-C(9)	1.84(1)
N(1)-C(52)	1.47(1)	N(1)-C(51)	1.50(2)
N(1)-C(49)	1.50(2)	N(2)-C(62)	1.46(1)
N(2)-C(59)	1.48(1)	N(2)-C(61)	1.51(2)
C(1)-C(2)	1.55(2)	C(2)-C(15)	1.53(1)
C(2)-C(5)	1.54(1)	C(2)-C(3)	1.56(1)
C(3)-C(4)	1.35(2)	C(3)-C(16)	1.48(1)
C(4)-C(19)	1.51(1)	C(5)-C(6)	1.40(1)
C(5)-C(25)	1.45(2)	C(6)-C(7)	1.46(1)
C(7)-C(8)	1.35(1)	C(8)-C(9)	1.45(1)
C(9)-C(10)	1.38(1)	C(10)-C(12)	1.50(2)
C(10)-C(31)	1.50(2)	C(11)-C(12)	1.52(2)
C(12)-C(17)	1.54(1)	C(12)-C(13)	1.55(1)
C(13)-C(14)	1.33(1)	C(13)-C(18)	1.50(2)
C(14)-C(37)	1.47(1)	C(19)-C(24)	1.37(2)
C(19)-C(20)	1.40(1)	C(20)-C(21)	1.37(2)
C(21)-C(22)	1.39(2)	C(22)-C(23)	1.39(2)
C(23)-C(24)	1.40(2)	C(25)-C(26)	1.40(1)
C(25)-C(30)	1.43(1)	C(26)-C(27)	1.39(2)
C(27)-C(28)	1.36(2)	C(28)-C(29)	1.38(2)
C(29)-C(30)	1.34(2)	C(31)-C(36)	1.35(2)
C(31)-C(32)	1.42(1)	C(32)-C(33)	1.37(1)
C(33)-C(34)	1.39(2)	C(34)-C(35)	1.34(2)
C(35)-C(36)	1.41(2)	C(37)-C(42)	1.38(2)
C(37)-C(38)	1.44(2)	C(38)-C(39)	1.40(1)
C(39)-C(40)	1.35(2)	C(40)-C(41)	1.40(2)
C(41)-C(42)	1.41(2)	C(43)-C(44)	1.37(2)
C(43)-C(48)	1.45(2)	C(44)-C(45)	1.36(2)
C(45)-C(46)	1.41(2)	C(46)-C(47)	1.43(3)
C(47)-C(48)	1.35(2)	C(48)-C(49)	1.44(2)
C(49)-C(50)	1.63(2)	C(53)-C(54)	1.37(2)
C(53)-C(58)	1.40(1)	C(54)-C(55)	1.39(1)
C(55)-C(56)	1.42(2)	C(56)-C(57)	1.40(2)
C(57)-C(58)	1.39(1)	C(58)-C(59)	1.52(2)
C(59)-C(60)	1.57(2)	Cl(5)-C(64)	1.79(3)
C(64)-Cl(6)#4	1.70(2)	Cl(4)-C(66)	1.71(2)
C(66)-Cl(3)#4	1.68(2)	Cl(6)-C(64)#4	1.70(2)
Cl(3)-C(66)#4	1.68(2)		
C(43)-Pd(1)-N(1)	81.8(5)	C(43)-Pd(1)-P(1)	97.3(4)
N(1)-Pd(1)-P(1)	173.7(3)	C(43)-Pd(1)-Cl(1)	168.5(4)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.1(3)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.9(1)
C(53)-Pd(2)-N(2)	81.4(5)	C(53)-Pd(2)-P(2)	95.3(4)
N(2)-Pd(2)-P(2)	172.7(3)	C(53)-Pd(2)-Cl(2)	173.0(4)
N(2)-Pd(2)-Cl(2)	93.7(3)	P(2)-Pd(2)-Cl(2)	90.1(1)
C(1)-P(1)-C(6)	88.5(5)	C(1)-P(1)-C(4)	89.2(5)
C(6)-P(1)-C(4)	97.8(5)	C(1)-P(1)-Pd(1)	120.5(4)
C(6)-P(1)-Pd(1)	127.5(3)	C(4)-P(1)-Pd(1)	122.8(4)
C(11)-P(2)-C(9)	89.0(5)	C(11)-P(2)-C(14)	88.1(5)

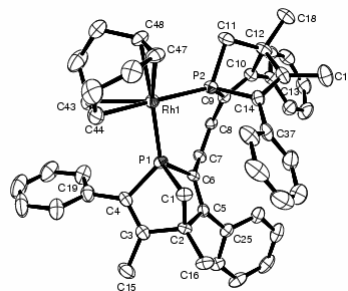
C(14)-P(2)-C(9)	99.1(5)	C(11)-P(2)-Pd(2)	121.1(5)
C(14)-P(2)-Pd(2)	123.9(3)	C(9)-P(2)-Pd(2)	125.4(3)
C(52)-N(1)-C(51)	108(1)	C(52)-N(1)-C(49)	109(1)
C(51)-N(1)-C(49)	115(1)	C(52)-N(1)-Pd(1)	113.0(8)
C(51)-N(1)-Pd(1)	107.0(7)	C(49)-N(1)-Pd(1)	104.2(8)
C(62)-N(2)-C(59)	109.1(8)	C(62)-N(2)-C(61)	111(1)
C(59)-N(2)-C(61)	110(1)	C(62)-N(2)-Pd(2)	107.2(8)
C(59)-N(2)-Pd(2)	105.2(7)	C(61)-N(2)-Pd(2)	114.3(7)
C(2)-C(1)-P(1)	96.0(6)	C(15)-C(2)-C(5)	116(1)
C(15)-C(2)-C(1)	112.4(8)	C(5)-C(2)-C(1)	102.2(8)
C(15)-C(2)-C(3)	114.8(8)	C(5)-C(2)-C(3)	106.8(7)
C(1)-C(2)-C(3)	104(1)	C(4)-C(3)-C(16)	128(1)
C(4)-C(3)-C(2)	111.1(8)	C(16)-C(3)-C(2)	121(1)
C(3)-C(4)-C(19)	128(1)	C(3)-C(4)-P(1)	108.2(7)
C(19)-C(4)-P(1)	124(1)	C(6)-C(5)-C(25)	126(1)
C(6)-C(5)-C(2)	111(1)	C(25)-C(5)-C(2)	123(1)
C(5)-C(6)-C(7)	123(1)	C(5)-C(6)-P(1)	107.5(8)
C(7)-C(6)-P(1)	130(1)	C(8)-C(7)-C(6)	124(1)
C(7)-C(8)-C(9)	124(1)	C(10)-C(9)-C(8)	126(1)
C(10)-C(9)-P(2)	105.6(8)	C(8)-C(9)-P(2)	128.1(7)
C(9)-C(10)-C(12)	113(1)	C(9)-C(10)-C(31)	123(1)
C(12)-C(10)-C(31)	124(1)	C(12)-C(11)-P(2)	95.7(8)
C(10)-C(12)-C(11)	103(1)	C(10)-C(12)-C(17)	117(1)
C(11)-C(12)-C(17)	110(1)	C(10)-C(12)-C(13)	109(1)
C(11)-C(12)-C(13)	101(1)	C(17)-C(12)-C(13)	115(1)
C(14)-C(13)-C(18)	127(1)	C(14)-C(13)-C(12)	113(1)
C(18)-C(13)-C(12)	120(1)	C(13)-C(14)-C(37)	126(1)
C(13)-C(14)-P(2)	106.6(7)	C(37)-C(14)-P(2)	127.2(8)
C(24)-C(19)-C(20)	120(1)	C(24)-C(19)-C(4)	121(1)
C(20)-C(19)-C(4)	119(1)	C(21)-C(20)-C(19)	118(1)
C(20)-C(21)-C(22)	124(1)	C(23)-C(22)-C(21)	117(1)
C(22)-C(23)-C(24)	121(1)	C(19)-C(24)-C(23)	120(1)
C(26)-C(25)-C(30)	113(1)	C(26)-C(25)-C(5)	122(1)
C(30)-C(25)-C(5)	124(1)	C(27)-C(26)-C(25)	123(1)
C(28)-C(27)-C(26)	119(1)	C(27)-C(28)-C(29)	122(2)
C(30)-C(29)-C(28)	119(1)	C(29)-C(30)-C(25)	124(1)
C(36)-C(31)-C(32)	118(1)	C(36)-C(31)-C(10)	121(1)
C(32)-C(31)-C(10)	121(1)	C(33)-C(32)-C(31)	120(1)
C(32)-C(33)-C(34)	120(1)	C(35)-C(34)-C(33)	121(1)
C(34)-C(35)-C(36)	119(1)	C(31)-C(36)-C(35)	122(1)
C(42)-C(37)-C(38)	119(1)	C(42)-C(37)-C(14)	124(1)
C(38)-C(37)-C(14)	117(1)	C(39)-C(38)-C(37)	118(1)
C(40)-C(39)-C(38)	122(1)	C(39)-C(40)-C(41)	122(1)
C(40)-C(41)-C(42)	118(1)	C(37)-C(42)-C(41)	121(1)
C(44)-C(43)-C(48)	118(1)	C(44)-C(43)-Pd(1)	129(1)
C(48)-C(43)-Pd(1)	112(1)	C(45)-C(44)-C(43)	121(1)
C(44)-C(45)-C(46)	122(1)	C(45)-C(46)-C(47)	118(1)
C(48)-C(47)-C(46)	120(2)	C(47)-C(48)-C(49)	123(1)
C(47)-C(48)-C(43)	121(1)	C(49)-C(48)-C(43)	116(1)
C(48)-C(49)-N(1)	109(1)	C(48)-C(49)-C(50)	113(1)
N(1)-C(49)-C(50)	113(1)	C(54)-C(53)-C(58)	119(1)
C(54)-C(53)-Pd(2)	129.0(7)	C(58)-C(53)-Pd(2)	112(1)
C(53)-C(54)-C(55)	120(1)	C(54)-C(55)-C(56)	120(1)
C(57)-C(56)-C(55)	120(1)	C(58)-C(57)-C(56)	118(1)
C(57)-C(58)-C(53)	122(1)	C(57)-C(58)-C(59)	120(1)
C(53)-C(58)-C(59)	118(1)	N(2)-C(59)-C(58)	107.0(8)
N(2)-C(59)-C(60)	112(1)	C(58)-C(59)-C(60)	111(1)
Cl(6)-C(64)#4-Cl(5)	112(1)	Cl(3)-C(66)#4-Cl(4)	118(1)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x+1/2, -y, z+1/2 3: x+1/2, -y+1/2, -z
4: -x, y+1/2, -z+1/2

Crystal data for **II.6-Rh** :



Compound	II.6-Rh
Molecular formula	C ₅₀ H ₅₀ F ₆ P ₃ Rh
Molecular weight	960.72
Crystal habit	orange plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.12x0.08

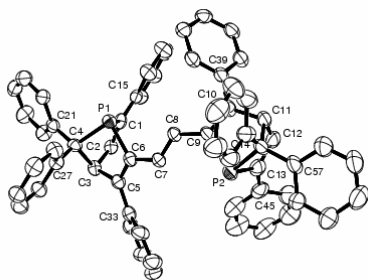
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
a(Å)	12.737(5)
b(Å)	16.766(5)
c(Å)	20.593(5)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	4398(2)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.451
F(000)	1976
μ (cm ⁻¹)	0.558
Absorption corrections	? ; 0.8871 min, 0.9567 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-16 16 ; -21 21 ; -26 26
Reflections measured	9997
Unique data	9997
Rint	0.0000
Reflections used	9101
Criterion	I > 2 σ I
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	557
Reflections / parameter	16
wR2	0.1293
R1	0.0490
Flack's parameter	-0.04(3)
Weights a, b	0.0750 ; 6.5391
GoF	1.004
difference peak / hole (e Å ⁻³)	2.599(.095) / -1.316(.095)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II.6-Rh**

Rh(1)-C(47)	2.225(4)	Rh(1)-C(43)	2.227(5)
Rh(1)-C(48)	2.260(4)	Rh(1)-C(44)	2.266(5)
Rh(1)-P(1)	2.275(1)	Rh(1)-P(2)	2.278(1)
P(1)-C(1)	1.828(4)	P(1)-C(6)	1.833(4)
P(1)-C(4)	1.862(4)	P(2)-C(11)	1.833(4)
P(2)-C(9)	1.840(4)	P(2)-C(14)	1.860(4)
P(3)-F(5)	1.521(5)	P(3)-F(2)	1.527(5)
P(3)-F(1)	1.558(4)	P(3)-F(3)	1.568(5)
P(3)-F(4)	1.601(4)	P(3)-F(6)	1.602(6)
C(1)-C(2)	1.548(5)	C(2)-C(16)	1.515(6)
C(2)-C(3)	1.543(6)	C(2)-C(5)	1.558(5)
C(3)-C(4)	1.347(6)	C(3)-C(15)	1.504(6)
C(4)-C(19)	1.473(6)	C(5)-C(6)	1.342(6)
C(5)-C(25)	1.478(6)	C(6)-C(7)	1.470(5)
C(7)-C(8)	1.343(6)	C(8)-C(9)	1.447(5)
C(9)-C(10)	1.343(6)	C(10)-C(31)	1.486(6)
C(10)-C(12)	1.552(5)	C(11)-C(12)	1.541(6)
C(12)-C(18)	1.521(6)	C(12)-C(13)	1.545(6)
C(13)-C(14)	1.354(6)	C(13)-C(17)	1.500(6)
C(14)-C(37)	1.477(6)	C(19)-C(24)	1.390(7)
C(19)-C(20)	1.393(7)	C(20)-C(21)	1.391(7)
C(21)-C(22)	1.38(1)	C(22)-C(23)	1.37(1)
C(23)-C(24)	1.386(7)	C(25)-C(30)	1.391(6)
C(25)-C(26)	1.400(6)	C(26)-C(27)	1.396(6)
C(27)-C(28)	1.360(8)	C(28)-C(29)	1.361(8)
C(29)-C(30)	1.406(7)	C(31)-C(36)	1.395(6)
C(31)-C(32)	1.396(6)	C(32)-C(33)	1.376(7)
C(33)-C(34)	1.400(8)	C(34)-C(35)	1.363(8)
C(35)-C(36)	1.380(7)	C(37)-C(38)	1.372(7)
C(37)-C(42)	1.380(7)	C(38)-C(39)	1.40(1)

C(39)-C(40)	1.36(1)	C(40)-C(41)	1.37(1)
C(41)-C(42)	1.388(8)	C(43)-C(44)	1.369(8)
C(43)-C(50)	1.529(8)	C(44)-C(45)	1.530(8)
C(45)-C(46)	1.502(8)	C(46)-C(47)	1.493(7)
C(47)-C(48)	1.393(7)	C(48)-C(49)	1.520(7)
C(49)-C(50)	1.504(8)		
C(47)-Rh(1)-C(43)	95.3(2)	C(47)-Rh(1)-C(48)	36.2(2)
C(43)-Rh(1)-C(48)	80.2(2)	C(47)-Rh(1)-C(44)	80.4(2)
C(43)-Rh(1)-C(44)	35.5(2)	C(48)-Rh(1)-C(44)	86.7(2)
C(47)-Rh(1)-P(1)	147.7(1)	C(43)-Rh(1)-P(1)	96.7(1)
C(48)-Rh(1)-P(1)	175.7(1)	C(44)-Rh(1)-P(1)	92.4(1)
C(47)-Rh(1)-P(2)	91.5(1)	C(43)-Rh(1)-P(2)	155.0(2)
C(48)-Rh(1)-P(2)	91.6(1)	C(44)-Rh(1)-P(2)	168.5(2)
P(1)-Rh(1)-P(2)	90.13(4)	C(1)-P(1)-C(6)	89.7(2)
C(1)-P(1)-C(4)	88.2(2)	C(6)-P(1)-C(4)	97.4(2)
C(1)-P(1)-Rh(1)	115.2(1)	C(6)-P(1)-Rh(1)	124.9(1)
C(4)-P(1)-Rh(1)	129.5(2)	C(11)-P(2)-C(9)	89.2(2)
C(11)-P(2)-C(14)	88.9(2)	C(9)-P(2)-C(14)	96.2(2)
C(11)-P(2)-Rh(1)	121.7(1)	C(9)-P(2)-Rh(1)	122.8(1)
C(14)-P(2)-Rh(1)	127.6(1)	F(5)-P(3)-F(2)	97.3(5)
F(5)-P(3)-F(1)	93.1(4)	F(2)-P(3)-F(1)	95.1(3)
F(5)-P(3)-F(3)	90.1(4)	F(2)-P(3)-F(3)	87.5(4)
F(1)-P(3)-F(3)	175.6(4)	F(5)-P(3)-F(4)	87.9(4)
F(2)-P(3)-F(4)	174.7(4)	F(1)-P(3)-F(4)	86.0(3)
F(3)-P(3)-F(4)	91.2(3)	F(5)-P(3)-F(6)	174.9(5)
F(2)-P(3)-F(6)	87.7(5)	F(1)-P(3)-F(6)	87.8(4)
F(3)-P(3)-F(6)	88.7(4)	F(4)-P(3)-F(6)	87.1(4)
C(2)-C(1)-P(1)	95.7(3)	C(16)-C(2)-C(3)	117.3(4)
C(16)-C(2)-C(1)	111.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	102.1(3)
C(16)-C(2)-C(5)	115.7(3)	C(3)-C(2)-C(5)	106.9(3)
C(1)-C(2)-C(5)	102.0(3)	C(4)-C(3)-C(15)	127.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	112.5(4)	C(15)-C(3)-C(2)	119.9(4)
C(3)-C(4)-C(19)	126.2(4)	C(3)-C(4)-P(1)	107.1(3)
C(19)-C(4)-P(1)	126.5(3)	C(6)-C(5)-C(25)	123.1(4)
C(6)-C(5)-C(2)	113.0(3)	C(25)-C(5)-C(2)	123.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	125.8(4)	C(5)-C(6)-P(1)	107.1(3)
C(7)-C(6)-P(1)	126.0(3)	C(8)-C(7)-C(6)	128.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)	129.3(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122.4(4)
C(10)-C(9)-P(2)	107.3(3)	C(8)-C(9)-P(2)	130.2(3)
C(9)-C(10)-C(31)	123.8(4)	C(9)-C(10)-C(12)	112.9(4)
C(31)-C(10)-C(12)	122.3(4)	C(12)-C(11)-P(2)	96.0(3)
C(18)-C(12)-C(11)	113.4(4)	C(18)-C(12)-C(13)	115.5(4)
C(11)-C(12)-C(13)	103.5(3)	C(18)-C(12)-C(10)	116.0(3)
C(11)-C(12)-C(10)	102.0(3)	C(13)-C(12)-C(10)	104.9(3)
C(14)-C(13)-C(17)	127.3(4)	C(14)-C(13)-C(12)	112.8(4)
C(17)-C(13)-C(12)	119.8(4)	C(13)-C(14)-C(37)	127.6(4)
C(13)-C(14)-P(2)	106.8(3)	C(37)-C(14)-P(2)	124.8(3)
C(24)-C(19)-C(20)	118.8(5)	C(24)-C(19)-C(4)	120.6(5)
C(20)-C(19)-C(4)	120.6(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.4(5)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(6)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.8(6)	C(23)-C(24)-C(19)	120.0(6)
C(30)-C(25)-C(26)	118.5(4)	C(30)-C(25)-C(5)	120.4(4)
C(26)-C(25)-C(5)	121.1(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(5)	C(27)-C(28)-C(29)	120.5(4)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(5)	C(25)-C(30)-C(29)	119.6(5)
C(36)-C(31)-C(32)	118.5(4)	C(36)-C(31)-C(10)	122.3(4)
C(32)-C(31)-C(10)	119.2(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(5)
C(32)-C(33)-C(34)	119.4(5)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
C(34)-C(35)-C(36)	120.8(5)	C(35)-C(36)-C(31)	120.3(4)
C(38)-C(37)-C(42)	119.3(5)	C(38)-C(37)-C(14)	120.1(4)
C(42)-C(37)-C(14)	120.6(4)	C(37)-C(38)-C(39)	120.2(6)
C(40)-C(39)-C(38)	119.8(6)	C(39)-C(40)-C(41)	120.4(6)
C(40)-C(41)-C(42)	119.8(6)	C(37)-C(42)-C(41)	120.5(6)
C(44)-C(43)-C(50)	127.3(5)	C(44)-C(43)-Rh(1)	73.8(3)
C(50)-C(43)-Rh(1)	105.9(4)	C(43)-C(44)-C(45)	126.1(5)
C(43)-C(44)-Rh(1)	70.7(3)	C(45)-C(44)-Rh(1)	110.0(4)
C(46)-C(45)-C(44)	112.5(4)	C(47)-C(46)-C(45)	116.6(4)
C(48)-C(47)-C(46)	126.7(5)	C(48)-C(47)-Rh(1)	73.3(3)
C(46)-C(47)-Rh(1)	105.4(3)	C(47)-C(48)-C(49)	126.1(5)
C(47)-C(48)-Rh(1)	70.5(3)	C(49)-C(48)-Rh(1)	110.7(3)
C(50)-C(49)-C(48)	113.5(4)	C(49)-C(50)-C(43)	114.6(5)

Crystal data for **II.7** :



Compound	<u>II.7</u>
Molecular formula	C ₆₂ H ₄₆ P ₂ .2(CH ₂ Cl ₂)
Molecular weight	1022.78
Crystal habit	pale yellow plate
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.16x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	17.4110(10)
b(Å)	26.2920(10)
c(Å)	12.2430(10)
α(°)	90.00
β(°)	100.6900(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5507.2(6)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.234
F(000)	2128
μ(cm ⁻¹)	0.312
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9288 min, 0.9635 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	21.26
HKL ranges	-16 17 ; -24 26 ; -12 11
Reflections measured	19666
Unique data	6101
Rint	0.0441
Reflections used	4923
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	604
Reflections / parameter	8
wR2	0.3317
R1	0.1145
Weights a, b	0.1685 ; 39.362
GoF	1.011
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.109(0.098) / -0.797(0.098)

Note: A second CH₂Cl₂ molecule was accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II.7**

P(1)-C(6)	1.852(8)	P(1)-C(1)	1.866(7)
P(1)-C(4)	1.890(7)	P(2)-C(9)	1.858(8)
P(2)-C(13)	1.866(9)	P(2)-C(14)	1.902(9)
C(1)-C(2)	1.36(1)	C(1)-C(15)	1.46(1)
C(2)-C(3)	1.52(1)	C(3)-C(5)	1.55(1)
C(3)-C(4)	1.58(1)	C(4)-C(27)	1.52(1)
C(4)-C(21)	1.52(1)	C(5)-C(6)	1.35(1)

C(5)-C(33)	1.47(1)	C(6)-C(7)	1.44(1)
C(7)-C(8)	1.34(1)	C(8)-C(9)	1.43(1)
C(9)-C(10)	1.36(1)	C(10)-C(39)	1.47(1)
C(10)-C(11)	1.53(1)	C(11)-C(12)	1.50(2)
C(11)-C(14)	1.57(1)	C(12)-C(13)	1.37(1)
C(13)-C(45)	1.42(1)	C(14)-C(57)	1.50(1)
C(14)-C(51)	1.53(1)	C(15)-C(16)	1.39(1)
C(15)-C(20)	1.41(1)	C(16)-C(17)	1.40(1)
C(17)-C(18)	1.35(1)	C(18)-C(19)	1.39(1)
C(19)-C(20)	1.38(1)	C(21)-C(22)	1.39(1)
C(21)-C(26)	1.40(1)	C(22)-C(23)	1.37(1)
C(23)-C(24)	1.39(1)	C(24)-C(25)	1.35(1)
C(25)-C(26)	1.39(1)	C(27)-C(32)	1.38(1)
C(27)-C(28)	1.40(1)	C(28)-C(29)	1.39(1)
C(29)-C(30)	1.36(1)	C(30)-C(31)	1.34(1)
C(31)-C(32)	1.40(1)	C(33)-C(34)	1.39(1)
C(33)-C(38)	1.40(1)	C(34)-C(35)	1.39(1)
C(35)-C(36)	1.37(1)	C(36)-C(37)	1.35(2)
C(37)-C(38)	1.40(1)	C(39)-C(44)	1.38(1)
C(39)-C(40)	1.40(1)	C(40)-C(41)	1.37(1)
C(41)-C(42)	1.37(1)	C(42)-C(43)	1.38(1)
C(43)-C(44)	1.38(1)	C(45)-C(50)	1.38(1)
C(45)-C(46)	1.40(1)	C(46)-C(47)	1.36(2)
C(47)-C(48)	1.36(2)	C(48)-C(49)	1.42(2)
C(49)-C(50)	1.38(2)	C(51)-C(52)	1.38(1)
C(51)-C(56)	1.45(1)	C(52)-C(53)	1.42(2)
C(53)-C(54)	1.35(2)	C(54)-C(55)	1.32(2)
C(55)-C(56)	1.38(1)	C(57)-C(62)	1.39(1)
C(57)-C(58)	1.39(1)	C(58)-C(59)	1.38(1)
C(59)-C(60)	1.37(2)	C(60)-C(61)	1.44(2)
C(61)-C(62)	1.36(2)	Cl(1)-C(63)	1.69(1)
Cl(2)-C(63)	1.75(1)		
C(6)-P(1)-C(1)	95.7(3)	C(6)-P(1)-C(4)	88.4(3)
C(1)-P(1)-C(4)	87.9(3)	C(9)-P(2)-C(13)	94.7(4)
C(9)-P(2)-C(14)	87.9(3)	C(13)-P(2)-C(14)	88.2(4)
C(2)-C(1)-C(15)	127.4(7)	C(2)-C(1)-P(1)	107.8(5)
C(15)-C(1)-P(1)	124.8(5)	C(1)-C(2)-C(3)	112.8(6)
C(2)-C(3)-C(5)	108.4(6)	C(2)-C(3)-C(4)	103.7(6)
C(5)-C(3)-C(4)	102.8(6)	C(27)-C(4)-C(21)	110.0(6)
C(27)-C(4)-C(3)	113.0(6)	C(21)-C(4)-C(3)	114.5(6)
C(27)-C(4)-P(1)	115.1(5)	C(21)-C(4)-P(1)	109.8(5)
C(3)-C(4)-P(1)	93.7(5)	C(6)-C(5)-C(33)	128.3(7)
C(6)-C(5)-C(3)	110.7(6)	C(33)-C(5)-C(3)	120.3(6)
C(5)-C(6)-C(7)	127.5(7)	C(5)-C(6)-P(1)	109.5(5)
C(7)-C(6)-P(1)	122.3(6)	C(8)-C(7)-C(6)	123.3(7)
C(7)-C(8)-C(9)	124.6(8)	C(10)-C(9)-C(8)	127.2(7)
C(10)-C(9)-P(2)	109.4(6)	C(8)-C(9)-P(2)	122.6(6)
C(9)-C(10)-C(39)	126.4(7)	C(9)-C(10)-C(11)	111.5(7)
C(39)-C(10)-C(11)	121.7(7)	C(12)-C(11)-C(10)	106.7(8)
C(12)-C(11)-C(14)	102.3(7)	C(10)-C(11)-C(14)	104.3(7)
C(13)-C(12)-C(11)	115.1(8)	C(12)-C(13)-C(45)	130(1)
C(12)-C(13)-P(2)	105.8(8)	C(45)-C(13)-P(2)	124.0(8)
C(57)-C(14)-C(51)	109.3(8)	C(57)-C(14)-C(11)	113.6(7)
C(51)-C(14)-C(11)	113.7(8)	C(57)-C(14)-P(2)	113.8(7)
C(51)-C(14)-P(2)	111.5(6)	C(11)-C(14)-P(2)	94.4(6)
C(16)-C(15)-C(20)	116.7(8)	C(16)-C(15)-C(1)	122.0(7)
C(20)-C(15)-C(1)	121.3(7)	C(15)-C(16)-C(17)	121.7(8)
C(18)-C(17)-C(16)	120.8(8)	C(17)-C(18)-C(19)	119.0(8)
C(20)-C(19)-C(18)	121.1(8)	C(19)-C(20)-C(15)	120.7(8)
C(22)-C(21)-C(26)	117.8(7)	C(22)-C(21)-C(4)	119.0(7)
C(26)-C(21)-C(4)	123.1(7)	C(23)-C(22)-C(21)	121.6(8)
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(8)	C(25)-C(24)-C(23)	118.7(8)
C(24)-C(25)-C(26)	122.4(8)	C(25)-C(26)-C(21)	119.3(8)
C(32)-C(27)-C(28)	117.9(7)	C(32)-C(27)-C(4)	122.6(7)
C(28)-C(27)-C(4)	119.4(7)	C(29)-C(28)-C(27)	120.9(7)
C(30)-C(29)-C(28)	119.6(8)	C(31)-C(30)-C(29)	120.8(8)
C(30)-C(31)-C(32)	120.5(8)	C(27)-C(32)-C(31)	120.3(8)
C(34)-C(33)-C(38)	117.2(8)	C(34)-C(33)-C(5)	120.3(7)
C(38)-C(33)-C(5)	122.4(7)	C(35)-C(34)-C(33)	121.8(8)
C(36)-C(35)-C(34)	119(1)	C(37)-C(36)-C(35)	121(1)
C(36)-C(37)-C(38)	120(1)	C(33)-C(38)-C(37)	121(1)
C(44)-C(39)-C(40)	117.0(7)	C(44)-C(39)-C(10)	122.5(7)
C(40)-C(39)-C(10)	120.2(7)	C(41)-C(40)-C(39)	121.2(8)
C(42)-C(41)-C(40)	120.0(8)	C(41)-C(42)-C(43)	120.6(8)
C(44)-C(43)-C(42)	118.4(8)	C(43)-C(44)-C(39)	122.6(8)
C(50)-C(45)-C(46)	119(1)	C(50)-C(45)-C(13)	122(1)
C(46)-C(45)-C(13)	119(1)	C(47)-C(46)-C(45)	119(1)
C(46)-C(47)-C(48)	122(1)	C(47)-C(48)-C(49)	120(1)
C(50)-C(49)-C(48)	118(1)	C(45)-C(50)-C(49)	122(1)
C(52)-C(51)-C(56)	114(1)	C(52)-C(51)-C(14)	119.7(8)
C(56)-C(51)-C(14)	126(1)	C(51)-C(52)-C(53)	121(1)
C(54)-C(53)-C(52)	123(1)	C(55)-C(54)-C(53)	117(1)
C(54)-C(55)-C(56)	123(1)	C(55)-C(56)-C(51)	121(1)
C(62)-C(57)-C(58)	117(1)	C(62)-C(57)-C(14)	119(1)
C(58)-C(57)-C(14)	123.3(8)	C(59)-C(58)-C(57)	123(1)
C(60)-C(59)-C(58)	119(1)	C(59)-C(60)-C(61)	120(1)

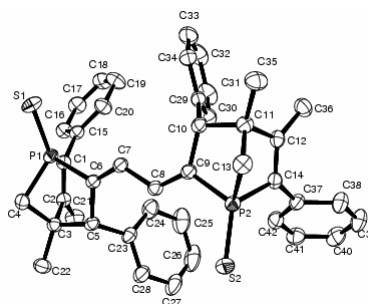
C(62)-C(61)-C(60)
Cl(1)-C(63)-Cl(2)

119(1)
113.7(6)

C(61)-C(62)-C(57)

122(1)

Crystal data for **II.11**



Compound	II.11
Molecular formula	C ₄₂ H ₄₀ P ₂ S ₂
Molecular weight	670.80
Crystal habit	colorless rhomb
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	10.1900(10)
b(Å)	12.2390(10)
c(Å)	14.8460(10)
α(°)	90.00
β(°)	98.8500(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1829.5(3)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.218
F000	708
μ(cm ⁻¹)	0.261
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9447 min, 0.9594 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.00
HKL ranges	-14 14 ; -14 17 ; -20 20
Reflections measured	8952
Unique data	8952
Rint	0.0000
Reflections used	7985
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	420
Reflections / parameter	19
wR2	0.0868
R1	0.0335
Flack's parameter	-0.08(4)
Weights a, b	0.0415 ; 0.0000
GoF	1.071
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.287(0.043) / -0.294(0.043)

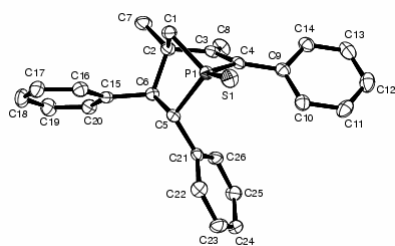
Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II.11**

S(1)-P(1)	1.933(6)	S(2)-P(2)	1.9345(6)
P(1)-C(4)	1.813(2)	P(1)-C(6)	1.813(2)
P(1)-C(1)	1.814(2)	P(2)-C(13)	1.810(2)
P(2)-C(9)	1.812(2)	P(2)-C(14)	1.813(2)
C(1)-C(2)	1.351(2)	C(1)-C(15)	1.468(2)

C(2)-C(21)	1.502(2)	C(2)-C(3)	1.530(2)
C(3)-C(22)	1.522(2)	C(3)-C(4)	1.541(2)
C(3)-C(5)	1.586(2)	C(5)-C(23)	1.522(2)
C(5)-C(6)	1.526(2)	C(6)-C(7)	1.336(2)
C(7)-C(8)	1.453(2)	C(8)-C(9)	1.339(2)
C(9)-C(10)	1.519(2)	C(10)-C(29)	1.520(2)
C(10)-C(11)	1.587(2)	C(11)-C(35)	1.518(2)
C(11)-C(12)	1.531(2)	C(11)-C(13)	1.544(2)
C(12)-C(14)	1.348(2)	C(12)-C(36)	1.492(2)
C(14)-C(37)	1.479(2)	C(15)-C(16)	1.395(2)
C(15)-C(20)	1.398(2)	C(16)-C(17)	1.383(3)
C(17)-C(18)	1.380(3)	C(18)-C(19)	1.388(3)
C(19)-C(20)	1.390(3)	C(23)-C(24)	1.383(3)
C(23)-C(28)	1.396(3)	C(24)-C(25)	1.393(3)
C(25)-C(26)	1.386(4)	C(26)-C(27)	1.364(4)
C(27)-C(28)	1.397(3)	C(29)-C(34)	1.389(3)
C(29)-C(30)	1.393(3)	C(30)-C(31)	1.394(3)
C(31)-C(32)	1.389(3)	C(32)-C(33)	1.371(3)
C(33)-C(34)	1.384(3)	C(37)-C(42)	1.382(3)
C(37)-C(38)	1.399(2)	C(38)-C(39)	1.379(3)
C(39)-C(40)	1.382(3)	C(40)-C(41)	1.372(3)
C(41)-C(42)	1.393(3)		

C(4)-P(1)-C(6)	90.60(8)	C(4)-P(1)-C(1)	91.75(8)
C(6)-P(1)-C(1)	99.24(7)	C(4)-P(1)-S(1)	125.18(6)
C(6)-P(1)-S(1)	120.93(6)	C(1)-P(1)-S(1)	121.39(6)
C(13)-P(2)-C(9)	90.21(8)	C(13)-P(2)-C(14)	91.05(8)
C(9)-P(2)-C(14)	99.55(8)	C(13)-P(2)-S(2)	126.53(6)
C(9)-P(2)-S(2)	119.02(6)	C(14)-P(2)-S(2)	122.56(6)
C(2)-C(1)-C(15)	128.6(2)	C(2)-C(1)-P(1)	106.3(1)
C(15)-C(1)-P(1)	124.4(1)	C(1)-C(2)-C(21)	126.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	112.9(1)	C(21)-C(2)-C(3)	120.3(2)
C(22)-C(3)-C(2)	114.8(1)	C(22)-C(3)-C(4)	113.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	104.2(1)	C(22)-C(3)-C(5)	112.2(1)
C(2)-C(3)-C(5)	107.3(1)	C(4)-C(3)-C(5)	103.9(1)
C(3)-C(4)-P(1)	94.9(1)	C(23)-C(5)-C(6)	113.9(1)
C(23)-C(5)-C(3)	114.3(1)	C(6)-C(5)-C(3)	105.9(1)
C(7)-C(6)-C(5)	128.3(2)	C(7)-C(6)-P(1)	125.4(1)
C(5)-C(6)-P(1)	106.2(1)	C(6)-C(7)-C(8)	123.5(2)
C(9)-C(8)-C(7)	125.7(2)	C(8)-C(9)-C(10)	129.5(2)
C(8)-C(9)-P(2)	123.4(1)	C(10)-C(9)-P(2)	107.1(1)
C(9)-C(10)-C(29)	114.3(1)	C(9)-C(10)-C(11)	105.4(1)
C(29)-C(10)-C(11)	114.4(1)	C(35)-C(11)-C(12)	114.8(2)
C(35)-C(11)-C(13)	111.7(2)	C(12)-C(11)-C(13)	104.3(1)
C(35)-C(11)-C(10)	113.8(2)	C(12)-C(11)-C(10)	107.1(1)
C(13)-C(11)-C(10)	104.2(1)	C(14)-C(12)-C(36)	126.2(2)
C(14)-C(12)-C(11)	112.6(2)	C(36)-C(12)-C(11)	120.8(2)
C(11)-C(13)-P(2)	95.1(1)	C(12)-C(14)-C(37)	127.3(2)
C(12)-C(14)-P(2)	106.8(1)	C(37)-C(14)-P(2)	125.6(1)
C(16)-C(15)-C(20)	118.9(2)	C(16)-C(15)-C(1)	121.0(2)
C(20)-C(15)-C(1)	120.1(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.4(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.0(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.2(2)
C(24)-C(23)-C(28)	119.4(2)	C(24)-C(23)-C(5)	121.9(2)
C(28)-C(23)-C(5)	118.8(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(2)
C(26)-C(27)-C(28)	120.4(2)	C(23)-C(28)-C(27)	119.8(2)
C(34)-C(29)-C(30)	118.7(2)	C(34)-C(29)-C(10)	120.1(2)
C(30)-C(29)-C(10)	121.2(2)	C(29)-C(30)-C(31)	120.5(2)
C(32)-C(31)-C(30)	119.4(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(2)
C(32)-C(33)-C(34)	119.9(2)	C(33)-C(34)-C(29)	120.9(2)
C(42)-C(37)-C(38)	118.9(2)	C(42)-C(37)-C(14)	121.1(2)
C(38)-C(37)-C(14)	120.0(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.2(2)
C(38)-C(39)-C(40)	120.4(2)	C(41)-C(40)-C(39)	119.8(2)
C(40)-C(41)-C(42)	120.3(2)	C(37)-C(42)-C(41)	120.3(2)

Crystal data for **IV.1**



Compound	IV.1
Molecular formula	C ₅₂ H ₅₀ P ₂ S ₂
Molecular weight	800.98
Crystal habit	colorless block

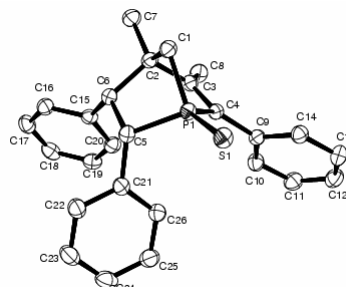
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.18
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pca2 ₁
a(Å)	15.6880(10)
b(Å)	18.8720(10)
c(Å)	14.4130(10)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	4267.2(5)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.247
F000	1696
μ (cm ⁻¹)	0.236
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9544 min, 0.9588 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-22 20 ; -25 26 ; -20 16
Reflections measured	27119
Unique data	10842
Rint	0.0419
Reflections used	8190
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	509
Reflections / parameter	16
wR2	0.0911
R1	0.0409
Flack's parameter	-0.04(4)
Weights a, b	0.0436 ; 0.0000
GoF	0.956
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.327(0.049) / -0.323(0.049)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.1**

S(1)-P(1)	1.944(7)	S(2)-P(2)	1.9431(7)
P(1)-C(4)	1.805(2)	P(1)-C(1)	1.811(2)
P(1)-C(6)	1.858(2)	P(2)-C(27)	1.803(2)
P(2)-C(30)	1.809(2)	P(2)-C(32)	1.863(2)
C(1)-C(2)	1.540(3)	C(2)-C(7)	1.519(3)
C(2)-C(3)	1.537(3)	C(2)-C(5)	1.587(3)
C(3)-C(4)	1.346(3)	C(3)-C(8)	1.494(3)
C(4)-C(9)	1.482(3)	C(5)-C(15)	1.516(3)
C(5)-C(6)	1.565(2)	C(6)-C(21)	1.511(2)
C(9)-C(10)	1.395(3)	C(9)-C(14)	1.399(3)
C(10)-C(11)	1.391(3)	C(11)-C(12)	1.382(3)
C(12)-C(13)	1.390(3)	C(13)-C(14)	1.389(3)
C(15)-C(20)	1.393(3)	C(15)-C(16)	1.394(3)
C(16)-C(17)	1.395(3)	C(17)-C(18)	1.383(3)
C(18)-C(19)	1.378(3)	C(19)-C(20)	1.388(3)
C(21)-C(26)	1.394(2)	C(21)-C(22)	1.398(3)
C(22)-C(23)	1.382(3)	C(23)-C(24)	1.381(3)
C(24)-C(25)	1.381(3)	C(25)-C(26)	1.384(3)
C(27)-C(28)	1.541(3)	C(28)-C(33)	1.515(3)
C(28)-C(29)	1.536(3)	C(28)-C(31)	1.591(3)
C(29)-C(30)	1.350(3)	C(29)-C(34)	1.498(3)
C(30)-C(35)	1.474(3)	C(31)-C(41)	1.515(2)
C(31)-C(32)	1.562(2)	C(32)-C(47)	1.507(3)
C(35)-C(36)	1.393(3)	C(35)-C(40)	1.400(3)
C(36)-C(37)	1.387(3)	C(37)-C(38)	1.382(3)

C (38)–C (39)	1.387 (3)	C (39)–C (40)	1.383 (3)
C (41)–C (46)	1.392 (3)	C (41)–C (42)	1.398 (3)
C (42)–C (43)	1.381 (3)	C (43)–C (44)	1.378 (3)
C (44)–C (45)	1.378 (3)	C (45)–C (46)	1.397 (3)
C (47)–C (48)	1.397 (3)	C (47)–C (52)	1.397 (2)
C (48)–C (49)	1.392 (3)	C (49)–C (50)	1.382 (3)
C (50)–C (51)	1.381 (3)	C (51)–C (52)	1.383 (3)
C (4)–P (1)–C (1)	91.5 (1)	C (4)–P (1)–C (6)	99.98 (8)
C (1)–P (1)–C (6)	93.0 (1)	C (4)–P (1)–S (1)	123.66 (6)
C (1)–P (1)–S (1)	123.32 (7)	C (6)–P (1)–S (1)	118.32 (7)
C (27)–P (2)–C (30)	91.4 (1)	C (27)–P (2)–C (32)	93.4 (1)
C (30)–P (2)–C (32)	98.60 (8)	C (27)–P (2)–S (2)	123.55 (7)
C (30)–P (2)–S (2)	122.93 (7)	C (32)–P (2)–S (2)	119.65 (7)
C (2)–C (1)–P (1)	94.7 (1)	C (7)–C (2)–C (3)	113.7 (2)
C (7)–C (2)–C (1)	114.1 (2)	C (3)–C (2)–C (1)	104.2 (2)
C (7)–C (2)–C (5)	113.2 (2)	C (3)–C (2)–C (5)	106.0 (2)
C (1)–C (2)–C (5)	104.8 (2)	C (4)–C (3)–C (8)	126.9 (2)
C (4)–C (3)–C (2)	113.4 (2)	C (8)–C (3)–C (2)	119.3 (2)
C (3)–C (4)–C (9)	129.3 (2)	C (3)–C (4)–P (1)	105.8 (1)
C (9)–C (4)–P (1)	124.7 (1)	C (15)–C (5)–C (6)	113.6 (2)
C (15)–C (5)–C (2)	113.7 (2)	C (6)–C (5)–C (2)	107.4 (1)
C (21)–C (6)–C (5)	115.5 (2)	C (21)–C (6)–P (1)	114.6 (1)
C (5)–C (6)–P (1)	102.8 (1)	C (10)–C (9)–C (14)	117.9 (2)
C (10)–C (9)–C (4)	120.6 (2)	C (14)–C (9)–C (4)	121.4 (2)
C (11)–C (10)–C (9)	121.2 (2)	C (12)–C (11)–C (10)	120.1 (2)
C (11)–C (12)–C (13)	119.6 (2)	C (14)–C (13)–C (12)	120.1 (2)
C (13)–C (14)–C (9)	121.0 (2)	C (20)–C (15)–C (16)	117.9 (2)
C (20)–C (15)–C (5)	118.7 (2)	C (16)–C (15)–C (5)	123.4 (2)
C (15)–C (16)–C (17)	120.8 (2)	C (18)–C (17)–C (16)	120.1 (2)
C (19)–C (18)–C (17)	119.7 (2)	C (18)–C (19)–C (20)	120.2 (2)
C (19)–C (20)–C (15)	121.2 (2)	C (26)–C (21)–C (22)	117.6 (2)
C (26)–C (21)–C (6)	123.0 (2)	C (22)–C (21)–C (6)	119.4 (2)
C (23)–C (22)–C (21)	121.1 (2)	C (24)–C (23)–C (22)	120.3 (2)
C (23)–C (24)–C (25)	119.6 (2)	C (24)–C (25)–C (26)	120.1 (2)
C (25)–C (26)–C (21)	121.3 (2)	C (28)–C (27)–P (2)	95.2 (1)
C (33)–C (28)–C (29)	113.6 (2)	C (33)–C (28)–C (27)	114.2 (2)
C (29)–C (28)–C (27)	103.9 (2)	C (33)–C (28)–C (31)	113.8 (2)
C (29)–C (28)–C (31)	105.4 (2)	C (27)–C (28)–C (31)	105.0 (2)
C (30)–C (29)–C (34)	126.2 (2)	C (30)–C (29)–C (28)	113.8 (2)
C (34)–C (29)–C (28)	119.5 (2)	C (29)–C (30)–C (35)	129.7 (2)
C (29)–C (30)–P (2)	105.4 (1)	C (35)–C (30)–P (2)	124.7 (1)
C (41)–C (31)–C (32)	113.8 (2)	C (41)–C (31)–C (28)	114.2 (2)
C (32)–C (31)–C (28)	107.0 (1)	C (47)–C (32)–C (31)	116.6 (2)
C (47)–C (32)–P (2)	113.0 (1)	C (31)–C (32)–P (2)	103.4 (1)
C (36)–C (35)–C (40)	118.3 (2)	C (36)–C (35)–C (30)	120.8 (2)
C (40)–C (35)–C (30)	120.8 (2)	C (37)–C (36)–C (35)	120.8 (2)
C (38)–C (37)–C (36)	120.3 (2)	C (37)–C (38)–C (39)	119.6 (2)
C (40)–C (39)–C (38)	120.3 (2)	C (39)–C (40)–C (35)	120.7 (2)
C (46)–C (41)–C (42)	117.1 (2)	C (46)–C (41)–C (31)	119.1 (2)
C (42)–C (41)–C (31)	123.7 (2)	C (43)–C (42)–C (41)	121.3 (2)
C (44)–C (43)–C (42)	121.0 (2)	C (45)–C (44)–C (43)	118.8 (2)
C (44)–C (45)–C (46)	120.5 (2)	C (41)–C (46)–C (45)	121.2 (2)
C (48)–C (47)–C (52)	117.9 (2)	C (48)–C (47)–C (32)	119.0 (2)
C (52)–C (47)–C (32)	123.1 (2)	C (49)–C (48)–C (47)	120.9 (2)
C (50)–C (49)–C (48)	120.1 (2)	C (51)–C (50)–C (49)	119.7 (2)
C (50)–C (51)–C (52)	120.4 (2)	C (51)–C (52)–C (47)	121.0 (2)

Crystal data for **IV.2**



Compound
Molecular formula
Molecular weight
Crystal habit
Crystal dimensions(mm)
Crystal system

IV.2
C26H25PS
400.49
colorless block
0.20x0.20x0.20
monoclinic

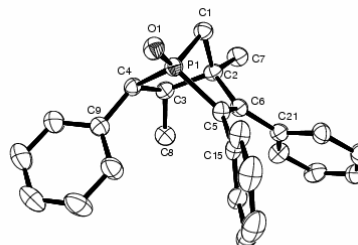
Space group	Cc
a(Å)	9.3230(10)
b(Å)	27.6650(10)
c(Å)	8.1420(10)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	98.1500(10)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	2078.8(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.280
F000	848
μ (cm ⁻¹)	0.242
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9532 min, 0.9532 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.01
HKL ranges	-9 13 ; -38 34 ; -11 10
Reflections measured	7303
Unique data	4455
Rint	0.0191
Reflections used	3931
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	255
Reflections / parameter	15
wR2	0.0869
R1	0.0350
Flack's parameter	0.00(6)
Weights a, b	0.0483 ; 0.0000
GoF	1.038
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.331(0.048) / -0.257(0.048)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.2**

S(1)-P(1)	1.9448(6)	P(1)-C(4)	1.815(2)
P(1)-C(1)	1.817(2)	P(1)-C(5)	1.845(2)
C(1)-C(2)	1.551(3)	C(2)-C(3)	1.523(3)
C(2)-C(7)	1.529(3)	C(2)-C(6)	1.586(3)
C(3)-C(4)	1.357(3)	C(3)-C(8)	1.505(3)
C(4)-C(9)	1.476(3)	C(5)-C(21)	1.515(3)
C(5)-C(6)	1.581(2)	C(6)-C(15)	1.517(3)
C(9)-C(10)	1.395(3)	C(9)-C(14)	1.402(3)
C(10)-C(11)	1.380(3)	C(11)-C(12)	1.380(3)
C(12)-C(13)	1.388(3)	C(13)-C(14)	1.386(3)
C(15)-C(16)	1.395(3)	C(15)-C(20)	1.398(3)
C(16)-C(17)	1.398(3)	C(17)-C(18)	1.376(3)
C(18)-C(19)	1.386(3)	C(19)-C(20)	1.386(3)
C(21)-C(26)	1.390(3)	C(21)-C(22)	1.393(3)
C(22)-C(23)	1.385(3)	C(23)-C(24)	1.376(3)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(25)-C(26)	1.381(3)
C(4)-P(1)-C(1)	91.5(1)	C(4)-P(1)-C(5)	103.6(1)
C(1)-P(1)-C(5)	90.9(1)	C(4)-P(1)-S(1)	121.64(7)
C(1)-P(1)-S(1)	125.20(7)	C(5)-P(1)-S(1)	117.40(6)
C(2)-C(1)-P(1)	94.5(1)	C(3)-C(2)-C(7)	114.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	104.0(2)	C(7)-C(2)-C(1)	113.2(2)
C(3)-C(2)-C(6)	111.0(2)	C(7)-C(2)-C(6)	111.0(2)
C(1)-C(2)-C(6)	101.9(2)	C(4)-C(3)-C(8)	125.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	113.8(2)	C(8)-C(3)-C(2)	120.7(2)
C(3)-C(4)-C(9)	128.1(2)	C(3)-C(4)-P(1)	105.4(1)
C(9)-C(4)-P(1)	126.5(1)	C(21)-C(5)-C(6)	118.3(2)
C(21)-C(5)-P(1)	118.4(1)	C(6)-C(5)-P(1)	103.1(1)
C(15)-C(6)-C(5)	115.8(2)	C(15)-C(6)-C(2)	116.3(2)
C(5)-C(6)-C(2)	107.1(2)	C(10)-C(9)-C(14)	118.3(2)
C(10)-C(9)-C(4)	121.7(2)	C(14)-C(9)-C(4)	120.0(2)

C(11)-C(10)-C(9)	121.3(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	119.8(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)
C(13)-C(14)-C(9)	120.1(2)	C(16)-C(15)-C(20)	117.8(2)
C(16)-C(15)-C(6)	118.1(2)	C(20)-C(15)-C(6)	124.1(2)
C(15)-C(16)-C(17)	121.3(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.3(2)
C(19)-C(20)-C(15)	120.9(2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.0(2)
C(26)-C(21)-C(5)	123.5(2)	C(22)-C(21)-C(5)	118.6(2)
C(23)-C(22)-C(21)	121.3(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(2)
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.7(2)
C(25)-C(26)-C(21)	120.6(2)		

Crystal data for **IV.3**

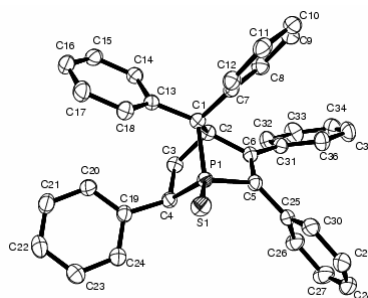


Compound	IV.3
Molecular formula	C ₂₆ H ₂₅ OP
Molecular weight	384.43
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.18
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	10.7930(10)
b(Å)	13.0300(10)
c(Å)	14.6390(10)
α(°)	86.2600(10)
β(°)	89.7400(10)
γ(°)	85.4500(10)
V(Å ³)	2047.9(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.247
F000	816
μ(cm ⁻¹)	0.148
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9710 min, 0.9739 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-10 14 ; -16 17 ; -19 19
Reflections measured	16079
Unique data	10561
Rint	0.0231
Reflections used	7181
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	509
Reflections / parameter	14
wR2	0.1294
R1	0.0471
Weights a, b	0.0680 ; 0.0000
GoF	1.017
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.397(0.049) / -0.433(0.049)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.3**

P(1)-O(1)	1.484(1)	P(1)-C(1)	1.793(2)
P(1)-C(5)	1.809(2)	P(1)-C(4)	1.827(2)
P(2)-O(2)	1.480(1)	P(2)-C(27)	1.799(2)
P(2)-C(31)	1.808(2)	P(2)-C(30)	1.827(2)
C(1)-C(2)	1.554(2)	C(2)-C(7)	1.525(2)
C(2)-C(6)	1.546(2)	C(2)-C(3)	1.580(2)
C(3)-C(8)	1.523(2)	C(3)-C(4)	1.576(2)
C(4)-C(9)	1.508(2)	C(5)-C(6)	1.355(2)
C(5)-C(15)	1.484(2)	C(6)-C(21)	1.477(2)
C(9)-C(14)	1.379(2)	C(9)-C(10)	1.381(2)
C(10)-C(11)	1.390(2)	C(11)-C(12)	1.360(3)
C(12)-C(13)	1.372(3)	C(13)-C(14)	1.377(3)
C(15)-C(16)	1.392(2)	C(15)-C(20)	1.399(2)
C(16)-C(17)	1.389(2)	C(17)-C(18)	1.384(3)
C(18)-C(19)	1.375(3)	C(19)-C(20)	1.390(2)
C(21)-C(22)	1.397(2)	C(21)-C(26)	1.399(2)
C(22)-C(23)	1.382(2)	C(23)-C(24)	1.381(2)
C(24)-C(25)	1.385(2)	C(25)-C(26)	1.385(2)
C(27)-C(28)	1.555(2)	C(28)-C(33)	1.523(2)
C(28)-C(32)	1.544(2)	C(28)-C(29)	1.583(2)
C(29)-C(34)	1.519(2)	C(29)-C(30)	1.574(2)
C(30)-C(35)	1.510(2)	C(31)-C(32)	1.355(2)
C(31)-C(41)	1.485(2)	C(32)-C(47)	1.482(2)
C(35)-C(36)	1.384(2)	C(35)-C(40)	1.388(2)
C(36)-C(37)	1.382(3)	C(37)-C(38)	1.371(3)
C(38)-C(39)	1.367(3)	C(39)-C(40)	1.385(2)
C(41)-C(46)	1.393(2)	C(41)-C(42)	1.397(2)
C(42)-C(43)	1.387(2)	C(43)-C(44)	1.374(3)
C(44)-C(45)	1.386(3)	C(45)-C(46)	1.386(2)
C(47)-C(48)	1.393(2)	C(47)-C(52)	1.399(2)
C(48)-C(49)	1.387(2)	C(49)-C(50)	1.381(2)
C(50)-C(51)	1.388(2)	C(51)-C(52)	1.378(2)
O(1)-P(1)-C(1)	124.81(7)	O(1)-P(1)-C(5)	119.55(6)
C(1)-P(1)-C(5)	91.89(7)	O(1)-P(1)-C(4)	118.89(7)
C(1)-P(1)-C(4)	91.08(7)	C(5)-P(1)-C(4)	104.38(7)
O(2)-P(2)-C(27)	125.29(7)	O(2)-P(2)-C(31)	118.95(7)
C(27)-P(2)-C(31)	91.96(7)	O(2)-P(2)-C(30)	119.31(7)
C(27)-P(2)-C(30)	91.07(7)	C(31)-P(2)-C(30)	103.99(7)
C(2)-C(1)-P(1)	94.6(1)	C(7)-C(2)-C(6)	115.6(1)
C(7)-C(2)-C(1)	111.4(1)	C(6)-C(2)-C(1)	103.1(1)
C(7)-C(2)-C(3)	112.7(1)	C(6)-C(2)-C(3)	109.8(1)
C(1)-C(2)-C(3)	103.2(1)	C(8)-C(3)-C(4)	113.9(1)
C(8)-C(3)-C(2)	114.6(1)	C(4)-C(3)-C(2)	107.6(1)
C(9)-C(4)-C(3)	119.5(1)	C(9)-C(4)-P(1)	117.9(1)
C(3)-C(4)-P(1)	102.4(1)	C(6)-C(5)-C(15)	128.3(1)
C(6)-C(5)-P(1)	106.7(1)	C(15)-C(5)-P(1)	124.8(1)
C(5)-C(6)-C(21)	125.0(1)	C(5)-C(6)-C(2)	111.7(1)
C(21)-C(6)-C(2)	123.2(1)	C(14)-C(9)-C(10)	117.5(2)
C(14)-C(9)-C(4)	118.5(2)	C(10)-C(9)-C(4)	123.9(2)
C(9)-C(10)-C(11)	121.2(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.4(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.0(2)
C(13)-C(14)-C(9)	121.0(2)	C(16)-C(15)-C(20)	118.9(1)
C(16)-C(15)-C(5)	120.6(1)	C(20)-C(15)-C(5)	120.4(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(2)
C(19)-C(18)-C(17)	120.2(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.7(2)
C(19)-C(20)-C(15)	119.8(2)	C(22)-C(21)-C(26)	117.6(2)
C(22)-C(21)-C(6)	123.4(1)	C(26)-C(21)-C(6)	119.0(1)
C(23)-C(22)-C(21)	121.2(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(2)
C(23)-C(24)-C(25)	119.4(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(25)-C(26)-C(21)	121.0(2)	C(28)-C(27)-P(2)	94.4(1)
C(33)-C(28)-C(32)	116.0(1)	C(33)-C(28)-C(27)	111.8(1)
C(32)-C(28)-C(27)	103.2(1)	C(33)-C(28)-C(29)	111.8(1)
C(32)-C(28)-C(29)	109.5(1)	C(27)-C(28)-C(29)	103.5(1)
C(34)-C(29)-C(30)	114.4(1)	C(34)-C(29)-C(28)	114.8(1)
C(30)-C(29)-C(28)	107.5(1)	C(35)-C(30)-C(29)	119.7(1)
C(35)-C(30)-P(2)	117.1(1)	C(29)-C(30)-P(2)	102.5(1)
C(32)-C(31)-C(41)	128.1(1)	C(32)-C(31)-P(2)	106.8(1)
C(41)-C(31)-P(2)	124.9(1)	C(31)-C(32)-C(47)	124.8(1)
C(31)-C(32)-C(28)	111.6(1)	C(47)-C(32)-C(28)	123.5(1)
C(36)-C(35)-C(40)	117.3(2)	C(36)-C(35)-C(30)	118.7(2)
C(40)-C(35)-C(30)	124.0(2)	C(37)-C(36)-C(35)	121.3(2)
C(38)-C(37)-C(36)	120.6(2)	C(39)-C(38)-C(37)	119.0(2)
C(38)-C(39)-C(40)	120.7(2)	C(39)-C(40)-C(35)	121.0(2)
C(46)-C(41)-C(42)	118.9(1)	C(46)-C(41)-C(31)	120.7(1)
C(42)-C(41)-C(31)	120.4(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(2)
C(44)-C(43)-C(42)	120.2(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120.4(2)
C(46)-C(45)-C(44)	119.7(2)	C(45)-C(46)-C(41)	120.6(2)
C(48)-C(47)-C(52)	117.9(2)	C(48)-C(47)-C(32)	118.7(1)
C(52)-C(47)-C(32)	123.3(1)	C(49)-C(48)-C(47)	121.2(2)
C(50)-C(49)-C(48)	120.1(2)	C(49)-C(50)-C(51)	119.5(2)
C(52)-C(51)-C(50)	120.5(2)	C(51)-C(52)-C(47)	120.8(2)

Crystal data for **IV.5**



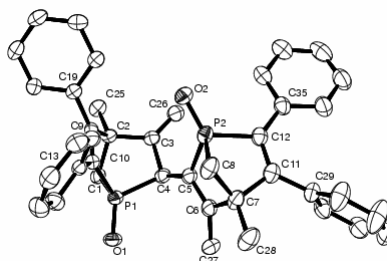
Compound	IV.5
Molecular formula	C ₃₆ H ₂₉ PS
Molecular weight	524.62
Crystal habit	colorless cube
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.18x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	12.5270(10)
b(Å)	13.0880(10)
c(Å)	16.8090(10)
α(°)	90.00
β(°)	101.6700(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2698.9(3)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.291
F000	1104
μ(cm ⁻¹)	0.204
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9643 min, 0.9643 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-17 17 ; -16 18 ; -23 23
Reflections measured	14450
Unique data	7875
Rint	0.0211
Reflections used	5900
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	344
Reflections / parameter	17
wR2	0.1292
R1	0.0426
Weights a, b	0.0713 ; 0.0583
GoF	1.109
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.435(0.052) / -0.366(0.052)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.5**

S(1)-P(1)	1.9392(5)	P(1)-C(5)	1.817(1)
P(1)-C(4)	1.867(1)	P(1)-C(1)	1.869(1)
C(1)-C(7)	1.525(2)	C(1)-C(13)	1.531(2)
C(1)-C(2)	1.563(2)	C(2)-C(6)	1.526(2)
C(2)-C(3)	1.556(2)	C(3)-C(4)	1.552(2)
C(4)-C(19)	1.515(2)	C(5)-C(6)	1.343(2)
C(5)-C(25)	1.479(2)	C(6)-C(31)	1.484(2)
C(7)-C(12)	1.394(2)	C(7)-C(8)	1.398(2)
C(8)-C(9)	1.388(2)	C(9)-C(10)	1.377(2)
C(10)-C(11)	1.390(2)	C(11)-C(12)	1.383(2)

C(13)-C(18)	1.392(2)	C(13)-C(14)	1.395(2)
C(14)-C(15)	1.391(2)	C(15)-C(16)	1.385(2)
C(16)-C(17)	1.383(2)	C(17)-C(18)	1.392(2)
C(19)-C(24)	1.389(2)	C(19)-C(20)	1.394(2)
C(20)-C(21)	1.389(2)	C(21)-C(22)	1.376(2)
C(22)-C(23)	1.387(2)	C(23)-C(24)	1.385(2)
C(25)-C(30)	1.386(2)	C(25)-C(26)	1.397(2)
C(26)-C(27)	1.380(2)	C(27)-C(28)	1.382(3)
C(28)-C(29)	1.376(2)	C(29)-C(30)	1.395(2)
C(31)-C(32)	1.387(2)	C(31)-C(36)	1.395(2)
C(32)-C(33)	1.389(2)	C(33)-C(34)	1.384(2)
C(34)-C(35)	1.377(2)	C(35)-C(36)	1.391(2)
C(5)-P(1)-C(4)	96.99(6)	C(5)-P(1)-C(1)	91.79(6)
C(4)-P(1)-C(1)	94.71(6)	C(5)-P(1)-S(1)	119.91(5)
C(4)-P(1)-S(1)	120.19(4)	C(1)-P(1)-S(1)	125.98(4)
C(7)-C(1)-C(13)	109.2(1)	C(7)-C(1)-C(2)	114.2(1)
C(13)-C(1)-C(2)	113.8(1)	C(7)-C(1)-P(1)	112.75(8)
C(13)-C(1)-P(1)	114.87(8)	C(2)-C(1)-P(1)	91.14(8)
C(6)-C(2)-C(3)	108.3(1)	C(6)-C(2)-C(1)	104.9(1)
C(3)-C(2)-C(1)	106.4(1)	C(4)-C(3)-C(2)	108.7(1)
C(19)-C(4)-C(3)	118.6(1)	C(19)-C(4)-P(1)	116.2(1)
C(3)-C(4)-P(1)	101.73(8)	C(6)-C(5)-C(25)	128.6(1)
C(6)-C(5)-P(1)	106.1(1)	C(25)-C(5)-P(1)	124.1(1)
C(5)-C(6)-C(31)	126.6(1)	C(5)-C(6)-C(2)	112.7(1)
C(31)-C(6)-C(2)	120.7(1)	C(12)-C(7)-C(8)	117.9(1)
C(12)-C(7)-C(1)	120.2(1)	C(8)-C(7)-C(1)	121.8(1)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(1)	C(10)-C(9)-C(8)	120.4(1)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(1)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(1)
C(11)-C(12)-C(7)	121.4(1)	C(18)-C(13)-C(14)	118.3(1)
C(18)-C(13)-C(1)	121.1(1)	C(14)-C(13)-C(1)	120.5(1)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(1)	C(16)-C(15)-C(14)	120.6(1)
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(1)	C(16)-C(17)-C(18)	120.2(1)
C(13)-C(18)-C(17)	121.0(1)	C(24)-C(19)-C(20)	117.9(1)
C(24)-C(19)-C(4)	117.7(1)	C(20)-C(19)-C(4)	124.4(1)
C(21)-C(20)-C(19)	120.4(1)	C(22)-C(21)-C(20)	120.9(1)
C(21)-C(22)-C(23)	119.3(1)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(1)
C(23)-C(24)-C(19)	121.7(1)	C(30)-C(25)-C(26)	119.1(1)
C(30)-C(25)-C(5)	121.9(1)	C(26)-C(25)-C(5)	119.0(1)
C(27)-C(26)-C(25)	120.6(1)	C(26)-C(27)-C(28)	120.1(2)
C(29)-C(28)-C(27)	119.9(1)	C(28)-C(29)-C(30)	120.5(2)
C(25)-C(30)-C(29)	119.9(1)	C(32)-C(31)-C(36)	118.9(1)
C(32)-C(31)-C(6)	121.1(1)	C(36)-C(31)-C(6)	119.9(1)
C(31)-C(32)-C(33)	120.7(1)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(1)
C(35)-C(34)-C(33)	120.0(1)	C(34)-C(35)-C(36)	120.2(1)
C(35)-C(36)-C(31)	120.2(1)		

Crystal data for **IV.8**



Compound	IV.8
Molecular formula	C ₄₀ H ₃₆ O ₂ P ₂
Molecular weight	610.63
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /a
a(Å)	18.1630(10)
b(Å)	10.0750(10)
c(Å)	18.6560(10)
α(°)	90.00
β(°)	111.3530(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3179.6(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.276
F000	1288

$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.172
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9664 min, 0.9797 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-23 23 ; -13 11 ; -24 24
Reflections measured	12472
Unique data	7263
Rint	0.0412
Reflections used	4630
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	400
Reflections / parameter	11
wR2	0.1350
R1	0.0488
Weights a, b	0.0705 ; 0.0000
GoF	0.959
difference peak / hole ($\text{e \AA}^{-3}$)	0.384(0.055) / -0.440(0.055)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.8**

P(1)-O(1)	1.476(1)	P(1)-C(1)	1.800(2)
P(1)-C(10)	1.805(2)	P(1)-C(4)	1.842(2)
P(2)-O(2)	1.479(1)	P(2)-C(8)	1.800(2)
P(2)-C(5)	1.827(2)	P(2)-C(12)	1.845(2)
C(1)-C(2)	1.552(3)	C(2)-C(25)	1.517(3)
C(2)-C(3)	1.542(3)	C(2)-C(9)	1.562(2)
C(3)-C(26)	1.316(3)	C(3)-C(4)	1.530(2)
C(4)-C(5)	1.507(3)	C(5)-C(6)	1.346(3)
C(6)-C(27)	1.486(3)	C(6)-C(7)	1.544(3)
C(7)-C(28)	1.522(3)	C(7)-C(11)	1.562(3)
C(7)-C(8)	1.567(3)	C(9)-C(10)	1.336(2)
C(9)-C(19)	1.485(2)	C(10)-C(13)	1.486(3)
C(11)-C(12)	1.343(3)	C(11)-C(29)	1.486(3)
C(12)-C(35)	1.475(3)	C(13)-C(14)	1.387(3)
C(13)-C(18)	1.392(3)	C(14)-C(15)	1.387(3)
C(15)-C(16)	1.376(3)	C(16)-C(17)	1.380(3)
C(17)-C(18)	1.382(3)	C(19)-C(24)	1.383(3)
C(19)-C(20)	1.390(3)	C(20)-C(21)	1.388(3)
C(21)-C(22)	1.371(3)	C(22)-C(23)	1.377(3)
C(23)-C(24)	1.397(3)	C(29)-C(34)	1.380(3)
C(29)-C(30)	1.393(3)	C(30)-C(31)	1.388(3)
C(31)-C(32)	1.374(4)	C(32)-C(33)	1.364(4)
C(33)-C(34)	1.376(3)	C(35)-C(36)	1.395(3)
C(35)-C(40)	1.404(3)	C(36)-C(37)	1.390(3)
C(37)-C(38)	1.374(3)	C(38)-C(39)	1.381(4)
C(39)-C(40)	1.376(3)		
O(1)-P(1)-C(1)	124.7(1)	O(1)-P(1)-C(10)	120.55(8)
C(1)-P(1)-C(10)	93.0(1)	O(1)-P(1)-C(4)	119.43(8)
C(1)-P(1)-C(4)	91.9(1)	C(10)-P(1)-C(4)	100.6(1)
O(2)-P(2)-C(8)	123.8(1)	O(2)-P(2)-C(5)	122.2(1)
C(8)-P(2)-C(5)	90.9(1)	O(2)-P(2)-C(12)	120.3(1)
C(8)-P(2)-C(12)	91.4(1)	C(5)-P(2)-C(12)	100.5(1)
C(2)-C(1)-P(1)	94.3(1)	C(25)-C(2)-C(3)	114.6(2)
C(25)-C(2)-C(1)	113.5(2)	C(3)-C(2)-C(1)	104.2(1)
C(25)-C(2)-C(9)	114.7(1)	C(3)-C(2)-C(9)	105.2(2)
C(1)-C(2)-C(9)	103.4(2)	C(26)-C(3)-C(4)	124.6(2)
C(26)-C(3)-C(2)	125.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	109.9(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(2)	C(5)-C(4)-P(1)	113.9(1)
C(3)-C(4)-P(1)	101.9(1)	C(6)-C(5)-C(4)	125.1(2)
C(6)-C(5)-P(2)	105.3(2)	C(4)-C(5)-P(2)	129.6(1)
C(5)-C(6)-C(27)	127.1(2)	C(5)-C(6)-C(7)	112.6(2)
C(27)-C(6)-C(7)	120.2(2)	C(28)-C(7)-C(6)	114.2(2)
C(28)-C(7)-C(11)	114.9(2)	C(6)-C(7)-C(11)	106.8(2)
C(28)-C(7)-C(8)	113.8(2)	C(6)-C(7)-C(8)	103.6(2)
C(11)-C(7)-C(8)	102.3(2)	C(7)-C(8)-P(2)	93.0(1)
C(10)-C(9)-C(19)	127.2(2)	C(10)-C(9)-C(2)	113.5(2)
C(19)-C(9)-C(2)	119.3(2)	C(9)-C(10)-C(13)	128.6(2)
C(9)-C(10)-P(1)	105.6(1)	C(13)-C(10)-P(1)	125.6(1)

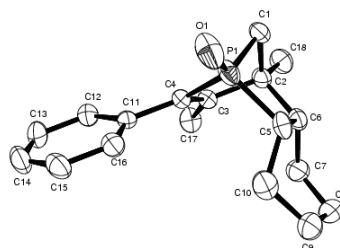
C(12)-C(11)-C(29)
 C(29)-C(11)-C(7)
 C(11)-C(12)-P(2)
 C(14)-C(13)-C(18)
 C(18)-C(13)-C(10)
 C(16)-C(15)-C(14)
 C(16)-C(17)-C(18)
 C(24)-C(19)-C(20)
 C(20)-C(19)-C(9)
 C(22)-C(21)-C(20)
 C(22)-C(23)-C(24)
 C(34)-C(29)-C(30)
 C(30)-C(29)-C(11)
 C(32)-C(31)-C(30)
 C(32)-C(33)-C(34)
 C(36)-C(35)-C(40)
 C(40)-C(35)-C(12)
 C(38)-C(37)-C(36)
 C(40)-C(39)-C(38)

129.4(2)
 117.8(2)
 105.0(2)
 118.3(2)
 121.0(2)
 119.9(2)
 119.8(2)
 119.1(2)
 118.3(2)
 119.7(2)
 120.3(2)
 118.2(2)
 121.1(2)
 119.9(2)
 120.6(3)
 117.2(2)
 122.7(2)
 120.1(2)
 120.9(2)

C(12)-C(11)-C(7)
 C(11)-C(12)-C(35)
 C(35)-C(12)-P(2)
 C(14)-C(13)-C(10)
 C(13)-C(14)-C(15)
 C(15)-C(16)-C(17)
 C(17)-C(18)-C(13)
 C(24)-C(19)-C(9)
 C(21)-C(20)-C(19)
 C(21)-C(22)-C(23)
 C(19)-C(24)-C(23)
 C(34)-C(29)-C(11)
 C(31)-C(30)-C(29)
 C(33)-C(32)-C(31)
 C(33)-C(34)-C(29)
 C(36)-C(35)-C(12)
 C(37)-C(36)-C(35)
 C(37)-C(38)-C(39)
 C(39)-C(40)-C(35)

112.7(2)
 129.2(2)
 125.7(2)
 120.8(2)
 120.8(2)
 120.2(2)
 121.0(2)
 122.5(2)
 120.8(2)
 120.3(2)
 119.8(2)
 120.6(2)
 120.5(2)
 119.9(2)
 121.0(2)
 120.1(2)
 121.3(2)
 119.4(2)
 120.8(2)

Crystal data for **IV.10**



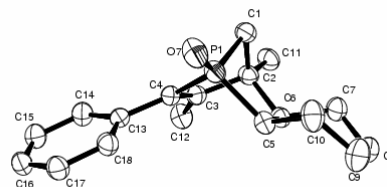
Compound	IV.10
Molecular formula	C ₁₈ H ₂₃ OP
Molecular weight	286.33
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.16x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	14.0220(10)
b(Å)	7.9350(10)
c(Å)	14.2020(10)
α(°)	90.00
β(°)	105.8900(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1519.8(2)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.251
F(000)	616
μ(cm ⁻¹)	0.175
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9626 min, 0.9793 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-18 18 ; -10 9 ; -18 18
Reflections measured	6217
Unique data	3474
Rint	0.0351
Reflections used	2262
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	184
Reflections / parameter	12
wR2	0.1170

R1	0.0443
Weights a, b	0.0581 ; 0.0000
GoF	0.978
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.294(0.046) / -0.324(0.046)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.10**

P(1)-O(1)	1.480(1)	P(1)-C(1)	1.795(2)
P(1)-C(4)	1.808(2)	P(1)-C(5)	1.816(2)
C(1)-C(2)	1.545(2)	C(2)-C(18)	1.516(2)
C(2)-C(3)	1.533(2)	C(2)-C(6)	1.569(3)
C(3)-C(4)	1.349(2)	C(3)-C(17)	1.500(2)
C(4)-C(11)	1.483(2)	C(5)-C(10)	1.530(3)
C(5)-C(6)	1.560(2)	C(6)-C(7)	1.520(2)
C(7)-C(8)	1.517(3)	C(8)-C(9)	1.524(3)
C(9)-C(10)	1.525(3)	C(11)-C(12)	1.395(2)
C(11)-C(16)	1.398(2)	C(12)-C(13)	1.382(2)
C(13)-C(14)	1.371(3)	C(14)-C(15)	1.379(3)
C(15)-C(16)	1.380(2)		
O(1)-P(1)-C(1)	124.78(8)	O(1)-P(1)-C(4)	120.30(8)
C(1)-P(1)-C(4)	91.83(8)	O(1)-P(1)-C(5)	119.3(1)
C(1)-P(1)-C(5)	93.32(8)	C(4)-P(1)-C(5)	100.79(8)
C(2)-C(1)-P(1)	94.3(1)	C(18)-C(2)-C(3)	115.1(2)
C(18)-C(2)-C(1)	112.6(1)	C(3)-C(2)-C(1)	104.7(1)
C(18)-C(2)-C(6)	112.6(1)	C(3)-C(2)-C(6)	107.8(1)
C(1)-C(2)-C(6)	103.0(1)	C(4)-C(3)-C(17)	127.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	112.7(1)	C(17)-C(3)-C(2)	119.8(1)
C(3)-C(4)-C(11)	130.0(2)	C(3)-C(4)-P(1)	105.8(1)
C(11)-C(4)-P(1)	123.8(1)	C(10)-C(5)-C(6)	112.4(1)
C(10)-C(5)-P(1)	115.9(1)	C(6)-C(5)-P(1)	102.7(1)
C(7)-C(6)-C(5)	111.6(1)	C(7)-C(6)-C(2)	115.8(2)
C(5)-C(6)-C(2)	107.8(1)	C(8)-C(7)-C(6)	110.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	112.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)	112.5(2)
C(9)-C(10)-C(5)	111.9(2)	C(12)-C(11)-C(16)	117.8(2)
C(12)-C(11)-C(4)	122.1(2)	C(16)-C(11)-C(4)	120.1(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.4(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.0(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(2)
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(2)		

Crystal data for **IV.11**



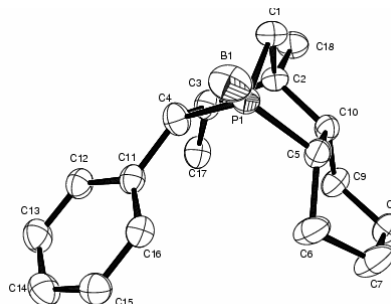
Compound	IV.11
Molecular formula	C ₁₈ H ₂₄ OP
Molecular weight	287.34
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.18
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a(Å)	8.2600(10)
b(Å)	19.1960(10)
c(Å)	19.3780(10)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3072.6(4)
Z	8
d(g-cm ⁻³)	1.242
F000	1240
μ(cm ⁻¹)	0.173
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9662 min, 0.9695 max
Diffractionmeter	KappaCCD

X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-11 11 ; -25 25 ; -26 26
Reflections measured	7446
Unique data	3963
Rint	0.0283
Reflections used	2715
Criterion	>2 σ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	184
Reflections / parameter	14
wR2	0.1600
R1	0.0511
Weights a, b	0.0935 ; 0.0000
GoF	1.066
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.620(0.056) / -0.485(0.056)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.11**

P(1)-O(7)	1.476(1)	P(1)-C(1)	1.794(2)
P(1)-C(4)	1.807(2)	P(1)-C(5)	1.821(2)
C(1)-C(2)	1.548(2)	C(2)-C(11)	1.524(2)
C(2)-C(3)	1.534(2)	C(2)-C(6)	1.579(2)
C(3)-C(4)	1.353(2)	C(3)-C(12)	1.498(2)
C(4)-C(13)	1.479(2)	C(5)-C(10)	1.539(2)
C(5)-C(6)	1.563(2)	C(6)-C(7)	1.526(2)
C(7)-C(8)	1.518(3)	C(8)-C(9)	1.526(3)
C(9)-C(10)	1.537(3)	C(13)-C(18)	1.391(2)
C(13)-C(14)	1.395(2)	C(14)-C(15)	1.387(3)
C(15)-C(16)	1.381(3)	C(16)-C(17)	1.381(3)
C(17)-C(18)	1.384(2)		
O(7)-P(1)-C(1)	125.27(8)	O(7)-P(1)-C(4)	119.83(8)
C(1)-P(1)-C(4)	92.34(8)	O(7)-P(1)-C(5)	119.12(8)
C(1)-P(1)-C(5)	93.76(8)	C(4)-P(1)-C(5)	100.04(8)
C(2)-C(1)-P(1)	94.3(1)	C(11)-C(2)-C(3)	114.4(1)
C(11)-C(2)-C(1)	114.0(2)	C(3)-C(2)-C(1)	104.6(1)
C(11)-C(2)-C(6)	112.8(1)	C(3)-C(2)-C(6)	105.6(1)
C(1)-C(2)-C(6)	104.5(1)	C(4)-C(3)-C(12)	126.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	113.0(2)	C(12)-C(3)-C(2)	119.7(1)
C(3)-C(4)-C(13)	129.4(2)	C(3)-C(4)-P(1)	105.4(1)
C(13)-C(4)-P(1)	124.5(1)	C(10)-C(5)-C(6)	113.0(1)
C(10)-C(5)-P(1)	112.9(1)	C(6)-C(5)-P(1)	102.9(1)
C(7)-C(6)-C(5)	111.0(2)	C(7)-C(6)-C(2)	113.7(1)
C(5)-C(6)-C(2)	107.3(1)	C(8)-C(7)-C(6)	110.7(2)
C(7)-C(8)-C(9)	113.4(2)	C(8)-C(9)-C(10)	112.2(2)
C(9)-C(10)-C(5)	110.1(2)	C(18)-C(13)-C(4)	117.8(2)
C(18)-C(13)-C(4)	120.1(2)	C(14)-C(13)-C(4)	122.1(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.4(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.9(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
C(17)-C(18)-C(13)	121.0(2)		

Crystal data for **IV.17-BH₃**



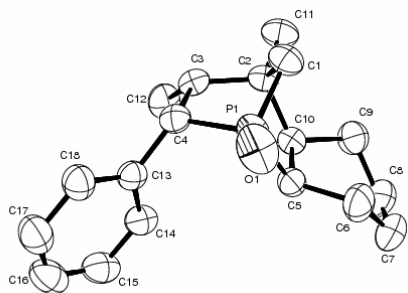
Compound	IV.17-BH₃
Molecular formula	C ₁₈ H ₂₈ BP
Molecular weight	286.18
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	?x?x?
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	8.5580(10)
b(Å)	13.5580(10)
c(Å)	14.2830(10)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1657.2(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.147
F(000)	624
μ(cm ⁻¹)	0.155
Absorption corrections	multi-scan ; ? min, ? max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.45
HKL ranges	-11 11 ; -17 17 ; -18 18
Reflections measured	3760
Unique data	3760
Rint	0.0000
Reflections used	3336
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	199
Reflections / parameter	16
wR2	0.0961
R1	0.0368
Flack's parameter	0.47(9)
Weights a, b	0.0527 ; 0.1643
GoF	1.033
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.278(0.036) / -0.201(0.036)
Note: Refined as an inversion twin.	

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.17-BH₃**

P(1)-C(1)	1.819(2)	P(1)-C(5)	1.827(2)
P(1)-C(4)	1.831(2)	P(1)-B(1)	1.911(2)
C(1)-C(2)	1.549(2)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-C(18)	1.526(2)
C(2)-C(10)	1.554(2)	C(2)-C(3)	1.554(2)

C(3)-C(17)	1.516(2)	C(3)-C(4)	1.566(2)
C(3)-H(3)	1.06(2)	C(4)-C(11)	1.514(2)
C(4)-H(4)	1.13(2)	C(5)-C(6)	1.525(3)
C(5)-C(10)	1.564(2)	C(5)-H(5)	1.0000
C(6)-C(7)	1.543(3)	C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900	C(7)-C(8)	1.515(3)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.528(3)	C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900	C(9)-C(10)	1.527(2)
C(9)-H(9A)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-H(10)	1.0000	C(11)-C(16)	1.393(2)
C(11)-C(12)	1.393(2)	C(12)-C(13)	1.377(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.387(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.380(3)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.386(2)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
B(1)-H(1BH)	1.11(2)	B(1)-H(2BH)	1.07(2)
B(1)-H(3BH)	1.15(2)		
C(1)-P(1)-C(5)	91.48(8)	C(1)-P(1)-C(4)	89.64(8)
C(5)-P(1)-C(4)	107.5(1)	C(1)-P(1)-B(1)	122.0(1)
C(5)-P(1)-B(1)	118.5(1)	C(4)-P(1)-B(1)	121.0(1)
C(2)-C(1)-P(1)	96.1(1)	C(2)-C(1)-H(1A)	112.5
P(1)-C(1)-H(1A)	112.5	C(2)-C(1)-H(1B)	112.5
P(1)-C(1)-H(1B)	112.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	110.1
C(18)-C(2)-C(1)	113.1(1)	C(18)-C(2)-C(10)	111.1(1)
C(1)-C(2)-C(10)	102.0(1)	C(18)-C(2)-C(3)	111.1(1)
C(1)-C(2)-C(3)	103.0(1)	C(10)-C(2)-C(3)	116.0(1)
C(17)-C(3)-C(2)	118.4(1)	C(17)-C(3)-C(4)	116.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	108.1(1)	C(17)-C(3)-H(3)	104(1)
C(2)-C(3)-H(3)	103(1)	C(4)-C(3)-H(3)	105(1)
C(11)-C(4)-C(3)	120.1(2)	C(11)-C(4)-P(1)	121.2(1)
C(3)-C(4)-P(1)	103.9(1)	C(11)-C(4)-H(4)	105(1)
C(3)-C(4)-H(4)	105(1)	P(1)-C(4)-H(4)	99(1)
C(6)-C(5)-C(10)	112.8(2)	C(6)-C(5)-P(1)	118.9(1)
C(10)-C(5)-P(1)	103.8(1)	C(6)-C(5)-H(5)	106.9
C(10)-C(5)-H(5)	106.9	P(1)-C(5)-H(5)	106.9
C(5)-C(6)-C(7)	109.8(2)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.7
C(7)-C(6)-H(6A)	109.7	C(5)-C(6)-H(6B)	109.7
C(7)-C(6)-H(6B)	109.7	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.2
C(8)-C(7)-C(6)	112.4(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.1
C(6)-C(7)-H(7A)	109.1	C(8)-C(7)-H(7B)	109.1
C(6)-C(7)-H(7B)	109.1	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9
C(7)-C(8)-C(9)	113.0(2)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.0
C(9)-C(8)-H(8A)	109.0	C(7)-C(8)-H(8B)	109.0
C(9)-C(8)-H(8B)	109.0	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8
C(10)-C(9)-C(8)	110.7(2)	C(10)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5	C(10)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.1
C(9)-C(10)-C(5)	119.0(1)	C(9)-C(10)-C(5)	110.9(1)
C(2)-C(10)-C(5)	108.3(1)	C(9)-C(10)-H(10)	105.9
C(2)-C(10)-H(10)	105.9	C(5)-C(10)-H(10)	105.9
C(16)-C(11)-C(12)	117.3(2)	C(16)-C(11)-C(4)	123.2(2)
C(12)-C(11)-C(4)	119.4(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.4(2)
C(13)-C(12)-H(12)	119.3	C(11)-C(12)-H(12)	119.3
C(12)-C(13)-C(14)	120.3(2)	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(14)-C(13)-H(13)	119.8	C(15)-C(14)-C(13)	119.3(2)
C(15)-C(14)-H(14)	120.3	C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(16)-C(15)-H(15)	120.0	C(15)-C(16)-C(11)	121.5(2)
C(15)-C(16)-H(16)	119.3	C(11)-C(16)-H(16)	119.3
C(3)-C(17)-H(17A)	109.5	C(3)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	C(3)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(2)-C(18)-H(18A)	109.5	C(2)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(2)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
P(1)-B(1)-H(1BH)	106(1)	P(1)-B(1)-H(2BH)	108(1)
H(1BH)-B(1)-H(2BH)	114(2)	P(1)-B(1)-H(3BH)	106(1)
H(1BH)-B(1)-H(3BH)	110(2)	H(2BH)-B(1)-H(3BH)	112(2)

Crystal data for **IV.13**



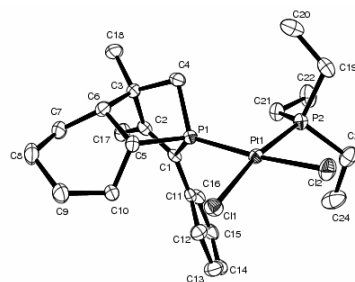
Compound	IV.13
Molecular formula	$C_{18}H_{25}OP \cdot H_2O \cdot 1/4 C_4H_{10}O$
Molecular weight	324.90
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	26.7060(10)
b(Å)	11.6340(10)
c(Å)	12.3680(10)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	101.6100(10)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	3764.1(5)
Z	8
d(g-cm-3)	1.147
F000	1412
μ (cm-1)	0.153
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9700 min, 0.9730 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	293.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.48
HKL ranges	-26 34 ; -15 14 ; -16 13
Reflections measured	10354
Unique data	4178
Rint	0.0202
Reflections used	3257
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	199
Reflections / parameter	16
wR2	0.1437
R1	0.0438
Weights a, b	0.0886 ; 0.3004
GoF	1.072
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.179(0.035) / -0.196(0.035)
Note: 1/4 disordered ether molecule located on a two fold axis was accounted for using the Platon SQUEEZE function.	

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.13**

P(1)-O(1)	1.485(1)	P(1)-C(5)	1.803(2)
P(1)-C(1)	1.804(2)	P(1)-C(4)	1.809(1)
C(1)-C(2)	1.543(2)	C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700	C(2)-C(11)	1.526(2)
C(2)-C(3)	1.558(2)	C(2)-C(10)	1.563(2)

C (3) -C (12)	1.521 (2)	C (3) -C (4)	1.577 (2)
C (3) -H (3)	0.9800	C (4) -C (13)	1.512 (2)
C (4) -H (4)	0.9800	C (5) -C (6)	1.537 (2)
C (5) -C (10)	1.569 (2)	C (5) -H (5)	0.9800
C (6) -C (7)	1.525 (3)	C (6) -H (6A)	0.9700
C (6) -H (6B)	0.9700	C (7) -C (8)	1.507 (3)
C (7) -H (7A)	0.9700	C (7) -H (7B)	0.9700
C (8) -C (9)	1.525 (3)	C (8) -H (8A)	0.9700
C (8) -H (8B)	0.9700	C (9) -C (10)	1.526 (2)
C (9) -H (9A)	0.9700	C (9) -H (9B)	0.9700
C (10) -H (10)	0.9800	C (11) -H (11A)	0.9600
C (11) -H (11B)	0.9600	C (11) -H (11C)	0.9600
C (12) -H (12A)	0.9600	C (12) -H (12B)	0.9600
C (12) -H (12C)	0.9600	C (13) -C (18)	1.382 (2)
C (13) -C (14)	1.390 (2)	C (14) -C (15)	1.380 (2)
C (14) -H (14)	0.9300	C (15) -C (16)	1.369 (3)
C (15) -H (15)	0.9300	C (16) -C (17)	1.364 (3)
C (16) -H (16)	0.9300	C (17) -C (18)	1.383 (2)
C (17) -H (17)	0.9300	C (18) -H (18)	0.9300
O (2) -H (2A)	0.84 (3)	O (2) -H (2B)	0.91 (3)
O (1) -P (1) -C (5)	118.00 (7)	O (1) -P (1) -C (1)	123.22 (7)
C (5) -P (1) -C (1)	94.01 (7)	O (1) -P (1) -C (4)	117.81 (7)
C (5) -P (1) -C (4)	104.86 (6)	C (1) -P (1) -C (4)	94.09 (7)
C (2) -C (1) -P (1)	94.4 (1)	C (2) -C (1) -H (1A)	112.8
P (1) -C (1) -H (1A)	112.8	C (2) -C (1) -H (1B)	112.8
P (1) -C (1) -H (1B)	112.8	H (1A) -C (1) -H (1B)	110.3
C (11) -C (2) -C (1)	113.0 (1)	C (11) -C (2) -C (3)	110.4 (1)
C (1) -C (2) -C (3)	102.9 (1)	C (11) -C (2) -C (10)	113.1 (1)
C (1) -C (2) -C (10)	105.2 (1)	C (3) -C (2) -C (10)	111.7 (1)
C (12) -C (3) -C (2)	116.0 (1)	C (12) -C (3) -C (4)	116.7 (1)
C (2) -C (3) -C (4)	108.3 (1)	C (12) -C (3) -H (3)	104.9
C (2) -C (3) -H (3)	104.9	C (4) -C (3) -H (3)	104.9
C (13) -C (4) -C (3)	120.6 (1)	C (13) -C (4) -P (1)	116.5 (1)
C (3) -C (4) -P (1)	102.0 (1)	C (13) -C (4) -H (4)	105.5
C (3) -C (4) -H (4)	105.5	P (1) -C (4) -H (4)	105.5
C (6) -C (5) -C (10)	113.4 (1)	C (6) -C (5) -P (1)	111.5 (1)
C (10) -C (5) -P (1)	102.37 (8)	C (6) -C (5) -H (5)	109.8
C (10) -C (5) -H (5)	109.8	P (1) -C (5) -H (5)	109.8
C (7) -C (6) -C (5)	111.5 (2)	C (7) -C (6) -H (6A)	109.3
C (5) -C (6) -H (6A)	109.3	C (7) -C (6) -H (6B)	109.3
C (5) -C (6) -H (6B)	109.3	H (6A) -C (6) -H (6B)	108.0
C (8) -C (7) -C (6)	112.8 (1)	C (8) -C (7) -H (7A)	109.0
C (6) -C (7) -H (7A)	109.0	C (8) -C (7) -H (7B)	109.0
C (6) -C (7) -H (7B)	109.0	H (7A) -C (7) -H (7B)	107.8
C (7) -C (8) -C (9)	112.9 (2)	C (7) -C (8) -H (8A)	109.0
C (9) -C (8) -H (8A)	109.0	C (7) -C (8) -H (8B)	109.0
C (9) -C (8) -H (8B)	109.0	H (8A) -C (8) -H (8B)	107.8
C (8) -C (9) -C (10)	110.9 (1)	C (8) -C (9) -H (9A)	109.5
C (10) -C (9) -H (9A)	109.5	C (8) -C (9) -H (9B)	109.5
C (10) -C (9) -H (9B)	109.5	H (9A) -C (9) -H (9B)	108.0
C (9) -C (10) -C (2)	114.7 (1)	C (9) -C (10) -C (5)	110.2 (1)
C (2) -C (10) -C (5)	108.3 (1)	C (9) -C (10) -H (10)	107.8
C (2) -C (10) -H (10)	107.8	C (5) -C (10) -H (10)	107.8
C (2) -C (11) -H (11A)	109.5	C (2) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5	C (2) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5	H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (3) -C (12) -H (12A)	109.5	C (3) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5	C (3) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5	H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (18) -C (13) -C (14)	117.5 (1)	C (18) -C (13) -C (4)	118.2 (1)
C (14) -C (13) -C (4)	124.4 (1)	C (15) -C (14) -C (13)	121.0 (2)
C (15) -C (14) -H (14)	119.5	C (13) -C (14) -H (14)	119.5
C (16) -C (15) -C (14)	120.4 (2)	C (16) -C (15) -H (15)	119.8
C (14) -C (15) -H (15)	119.8	C (17) -C (16) -C (15)	119.5 (2)
C (17) -C (16) -H (16)	120.2	C (15) -C (16) -H (16)	120.2
C (16) -C (17) -C (18)	120.4 (2)	C (16) -C (17) -H (17)	119.8
C (18) -C (17) -H (17)	119.8	C (13) -C (18) -C (17)	121.2 (2)
C (13) -C (18) -H (18)	119.4	C (17) -C (18) -H (18)	119.4
H (2A) -O (2) -H (2B)	106 (2)		

Crystal data for **IV.15-Pt** : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.15)]



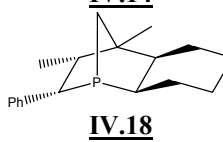
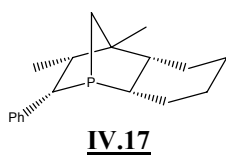
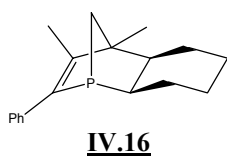
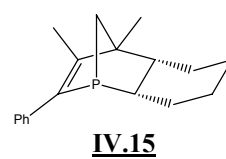
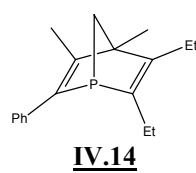
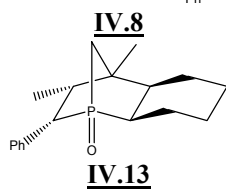
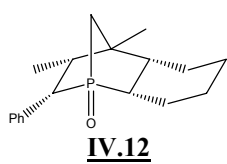
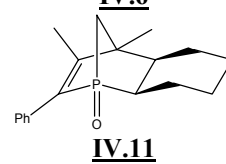
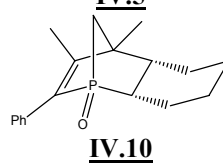
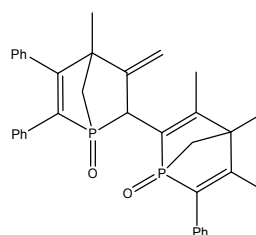
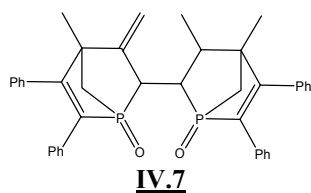
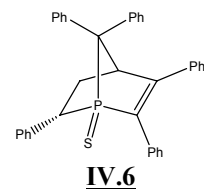
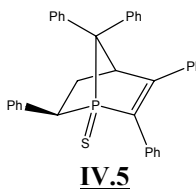
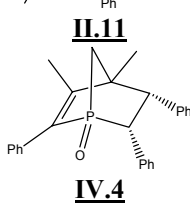
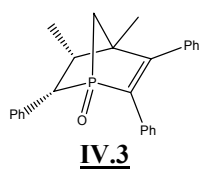
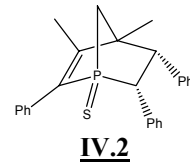
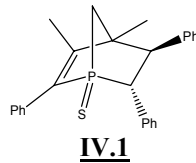
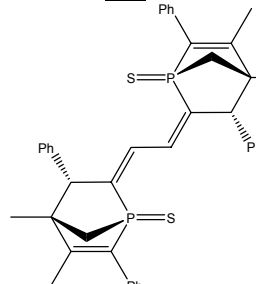
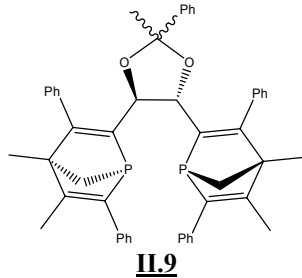
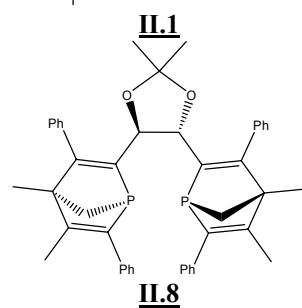
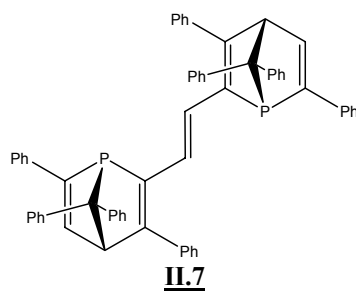
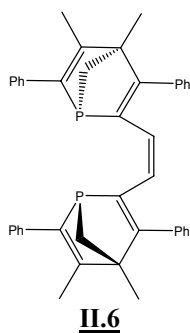
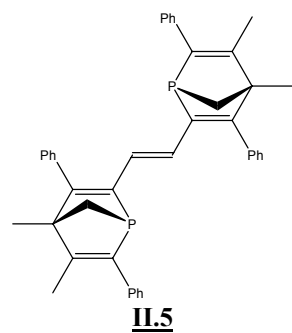
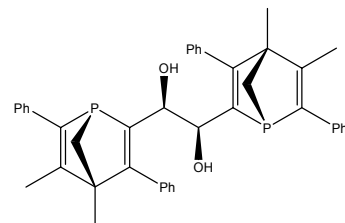
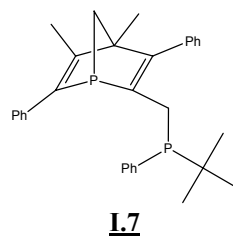
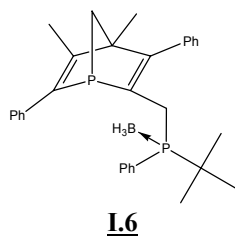
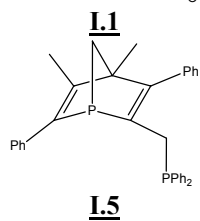
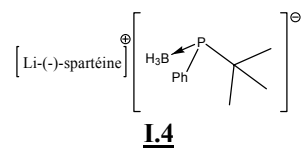
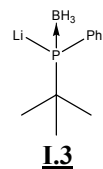
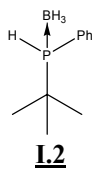
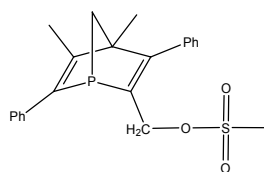
Compound	IV.15-Pt : [Pt(PEt ₃)Cl ₂ (IV.15)]
Molecular formula	C ₂₄ H ₃₈ Cl ₂ P ₂ Pt
Molecular weight	654.47
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.16x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	17.4940(10)
b(Å)	17.2060(10)
c(Å)	18.6860(10)
α(°)	90.00
β(°)	115.2200(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5088.4(5)
Z	8
d(g-cm ⁻³)	1.709
F000	2592
μ(cm ⁻¹)	5.861
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4185 min, 0.5398 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-24 24 ; -21 24 ; -26 26
Reflections measured	23296
Unique data	14741
Rint	0.0288
Reflections used	10671
Criterion	>2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	533
Reflections / parameter	20
wR2	0.0592
R1	0.0330
Weights a, b	0.0118 ; 0.0000
GoF	0.901
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.866(.158) / -1.794(.158)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for **IV.15-Pt** : [Pt(PEt₃)Cl₂(IV.15)]

Pt(1)-P(1)	2.225(1)	Pt(1)-P(2)	2.253(1)
Pt(1)-Cl(1)	2.3582(8)	Pt(1)-Cl(2)	2.360(1)
Pt(2)-P(3)	2.223(1)	Pt(2)-P(4)	2.249(1)
Pt(2)-Cl(3)	2.351(1)	Pt(2)-Cl(4)	2.364(1)
P(1)-C(4)	1.814(3)	P(1)-C(1)	1.825(3)
P(1)-C(5)	1.866(3)	P(2)-C(23)	1.819(3)
P(2)-C(19)	1.821(3)	P(2)-C(21)	1.824(3)
P(3)-C(25)	1.815(3)	P(3)-C(28)	1.816(3)
P(3)-C(29)	1.851(3)	P(4)-C(45)	1.814(3)
P(4)-C(47)	1.816(3)	P(4)-C(43)	1.821(4)
C(1)-C(2)	1.358(4)	C(1)-C(11)	1.475(4)

C(2)-C(17)	1.493(4)	C(2)-C(3)	1.534(4)
C(3)-C(18)	1.531(4)	C(3)-C(4)	1.537(4)
C(3)-C(6)	1.570(4)	C(5)-C(10)	1.530(4)
C(5)-C(6)	1.565(4)	C(6)-C(7)	1.525(5)
C(7)-C(8)	1.525(5)	C(8)-C(9)	1.543(5)
C(9)-C(10)	1.531(4)	C(11)-C(12)	1.392(4)
C(11)-C(16)	1.401(4)	C(12)-C(13)	1.388(4)
C(13)-C(14)	1.385(5)	C(14)-C(15)	1.384(5)
C(15)-C(16)	1.385(4)	C(19)-C(20)	1.531(5)
C(21)-C(22)	1.527(4)	C(23)-C(24)	1.521(5)
C(25)-C(26)	1.346(4)	C(25)-C(35)	1.489(4)
C(26)-C(41)	1.498(4)	C(26)-C(27)	1.536(4)
C(27)-C(42)	1.523(4)	C(27)-C(28)	1.549(4)
C(27)-C(30)	1.564(4)	C(29)-C(34)	1.530(4)
C(29)-C(30)	1.558(4)	C(30)-C(31)	1.534(5)
C(31)-C(32)	1.521(4)	C(32)-C(33)	1.545(5)
C(33)-C(34)	1.524(4)	C(35)-C(36)	1.394(4)
C(35)-C(40)	1.398(4)	C(36)-C(37)	1.384(4)
C(37)-C(38)	1.374(5)	C(38)-C(39)	1.378(5)
C(39)-C(40)	1.378(4)	C(43)-C(44)	1.532(4)
C(45)-C(46)	1.520(5)	C(47)-C(48)	1.537(5)
P(1)-Pt(1)-P(2)	97.12(3)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	89.67(3)
P(2)-Pt(1)-Cl(1)	170.37(3)	P(1)-Pt(1)-Cl(2)	170.27(3)
P(2)-Pt(1)-Cl(2)	86.74(3)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	87.64(3)
P(3)-Pt(2)-P(4)	96.57(3)	P(3)-Pt(2)-Cl(3)	89.65(3)
P(4)-Pt(2)-Cl(3)	170.15(3)	P(3)-Pt(2)-Cl(4)	175.53(3)
P(4)-Pt(2)-Cl(4)	86.75(3)	Cl(3)-Pt(2)-Cl(4)	87.46(3)
C(4)-P(1)-C(1)	91.2(2)	C(4)-P(1)-C(5)	91.3(2)
C(1)-P(1)-C(5)	98.1(2)	C(4)-P(1)-Pt(1)	121.7(1)
C(1)-P(1)-Pt(1)	125.3(1)	C(5)-P(1)-Pt(1)	120.7(1)
C(23)-P(2)-C(19)	104.2(2)	C(23)-P(2)-C(21)	103.1(2)
C(19)-P(2)-C(21)	106.0(2)	C(23)-P(2)-Pt(1)	109.6(1)
C(19)-P(2)-Pt(1)	114.0(1)	C(21)-P(2)-Pt(1)	118.6(1)
C(25)-P(3)-C(28)	91.2(2)	C(25)-P(3)-C(29)	98.8(2)
C(28)-P(3)-C(29)	91.4(1)	C(25)-P(3)-Pt(2)	121.4(1)
C(28)-P(3)-Pt(2)	126.2(1)	C(29)-P(3)-Pt(2)	120.1(1)
C(45)-P(4)-C(47)	104.1(2)	C(45)-P(4)-C(43)	105.2(2)
C(47)-P(4)-C(43)	104.1(2)	C(45)-P(4)-Pt(2)	119.8(1)
C(47)-P(4)-Pt(2)	114.8(1)	C(43)-P(4)-Pt(2)	107.4(1)
C(2)-C(1)-C(11)	130.1(3)	C(2)-C(1)-P(1)	106.3(2)
C(11)-C(1)-P(1)	123.2(2)	C(1)-C(2)-C(17)	126.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	113.1(3)	C(17)-C(2)-C(3)	120.5(3)
C(18)-C(3)-C(2)	114.6(3)	C(18)-C(3)-C(4)	112.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	104.9(3)	C(18)-C(3)-C(6)	113.1(3)
C(2)-C(3)-C(6)	108.6(3)	C(4)-C(3)-C(6)	102.3(3)
C(3)-C(4)-P(1)	96.0(2)	C(10)-C(5)-C(6)	111.8(3)
C(10)-C(5)-P(1)	116.3(2)	C(6)-C(5)-P(1)	103.3(2)
C(7)-C(6)-C(5)	111.6(3)	C(7)-C(6)-C(3)	115.0(3)
C(5)-C(6)-C(3)	107.6(3)	C(6)-C(7)-C(8)	110.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	112.0(3)	C(10)-C(9)-C(8)	112.3(3)
C(5)-C(10)-C(9)	110.0(3)	C(12)-C(11)-C(16)	117.9(3)
C(12)-C(11)-C(1)	120.5(3)	C(16)-C(11)-C(1)	121.6(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.3(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121.0(3)
C(15)-C(16)-C(11)	120.5(3)	C(20)-C(19)-P(2)	113.7(3)
C(22)-C(21)-P(2)	114.7(3)	C(24)-C(23)-P(2)	112.8(3)
C(26)-C(25)-C(35)	128.3(3)	C(26)-C(25)-P(3)	107.2(2)
C(35)-C(25)-P(3)	124.3(2)	C(25)-C(26)-C(41)	127.3(3)
C(25)-C(26)-C(27)	112.8(3)	C(41)-C(26)-C(27)	119.9(3)
C(42)-C(27)-C(26)	115.6(3)	C(42)-C(27)-C(28)	112.9(3)
C(26)-C(27)-C(28)	104.4(2)	C(42)-C(27)-C(30)	112.6(3)
C(26)-C(27)-C(30)	108.5(3)	C(28)-C(27)-C(30)	101.6(3)
C(27)-C(28)-P(3)	95.6(2)	C(34)-C(29)-C(30)	112.5(3)
C(34)-C(29)-P(3)	115.1(2)	C(30)-C(29)-P(3)	102.9(2)
C(31)-C(30)-C(29)	111.4(3)	C(31)-C(30)-C(27)	116.2(3)
C(29)-C(30)-C(27)	108.7(2)	C(32)-C(31)-C(30)	108.8(3)
C(31)-C(32)-C(33)	112.2(3)	C(34)-C(33)-C(32)	112.1(3)
C(33)-C(34)-C(29)	110.4(3)	C(36)-C(35)-C(40)	118.1(3)
C(36)-C(35)-C(25)	120.3(3)	C(40)-C(35)-C(25)	121.6(3)
C(37)-C(36)-C(35)	120.8(3)	C(38)-C(37)-C(36)	120.4(4)
C(37)-C(38)-C(39)	119.6(3)	C(40)-C(39)-C(38)	120.7(4)
C(39)-C(40)-C(35)	120.5(3)	C(44)-C(43)-P(4)	113.0(2)
C(46)-C(45)-P(4)	116.6(3)	C(48)-C(47)-P(4)	112.9(2)

ANNEXE 6 : RECAPITULATIF DES COMPOSES SYNTHETISES



Résumé

Cette thèse présente des avancées dans la synthèse et l'utilisation en catalyse énantiosélective de structures bicycliques à phosphore optiquement actif : les 1-phosphanorbornadiènes (**1-PNBD**).

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les diphosphines chélatantes à phosphore asymétrique et leurs performances en catalyse énantiosélective.

Le second chapitre décrit la mise au point et les performances catalytiques d'une nouvelle famille de diphosphines mixtes 1-PNBD-Phosphine.

Le troisième chapitre reporte la synthèse d'un bis-1-PNBD de symétrie C_2 par réaction de McMurry. Les tests catalytiques réalisés permettent de démontrer l'efficacité de cette nouvelle structure, en hydrogénation des oléfines et sur des réactions de couplage de type Heck asymétrique ou Tsuji-Trost.

Le quatrième chapitre reporte l'emploi de cette nouvelle structure pour stabiliser des nanoparticules de palladium. Les résultats obtenus en C- et N-alkylation allylique, ainsi que la possibilité de recyclage de ce type de catalyseur démontrent l'intérêt de cette approche.

Le dernier chapitre présente une nouvelle voie d'accès aux 1-phosphanorbornanes. Ces phosphines sont difficilement accessibles par synthèse directe. Grâce à une étude physico-chimique, il a été démontré que les phosphanorbornanes possèdent un caractère basique prononcé par rapport aux 1-PNBD. Ceci pourrait permettre d'élargir le champ d'application de la structure 1-PNBD en catalyse asymétrique.

Abstract

This work deals with the synthesis and the catalytic applications of P-stereogenic bicyclic ligands called 1-phosphanorbornadienes (**1-PNBD**).

Previous data on P-chirogenic diphosphine ligands (synthesis and use in asymmetric catalysis) are gathered in a literature study.

The second chapter describes a new synthetic way to mixed 1-PNBD-phosphine ligands.

The third chapter reports the synthesis of a C_2 -bis-1-PNBD ligand using a McMurry coupling. This ligand shows a wide range of catalytic applications. In asymmetric hydrogenation of olefins and Heck coupling, it seems to be competitive with the best ligands proposed in the literature.

The fourth chapter deals with the use of this new structure as stabilizer for palladium nanoparticles. Promising results are obtained in asymmetric allylic substitution. This catalyst can also be recovered and recycled.

The fifth chapter describes the synthesis of 1-phosphanorbornanes. The donor properties of these ligands have been studied. Possible applications of these electron-rich phosphines are discussed.

