

Les complexes terminaux de phosphinidène électrophile par cycloréversion: nouvelles approches.

Carine Compain

▶ **To cite this version:**

Carine Compain. Les complexes terminaux de phosphinidène électrophile par cycloréversion: nouvelles approches.. Chimie. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT : . pastel-00002294

HAL Id: pastel-00002294
https://pastel.hal.science/pastel-00002294

Submitted on 28 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.

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

SPECIALITE CHIMIE

Par

Carine COMPAIN

"Les complexes terminaux de phosphinidène électrophile par cycloréversion : nouvelles approches"

Soutenance effectuée le 20 décembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

Mme Angela MARINETTI	**Directrice de Recherches au CNRS, ICSN Gif/Yvette**	**Rapporteur**
M. Didier BOURISSOU	**Chargé de Recherches au CNRS, Toulouse**	**Rapporteur**
M. François MERCIER	**Directeur de Recherches au CNRS, Palaiseau**	
Mme Ngoc Hoa TRAN HUY	**Directeur de Recherches au CNRS, Palaiseau**	
M. François MATHEY	**Professeur à l'Université de Californie, Riverside, USA**	

Résumé

Cette thèse explore les limites de la chimie des complexes terminaux de phosphinidène électrophile. Après avoir présenté les résultats déjà obtenus dans ce domaine (considérations théoriques, synthèses et applications), notre étude s'est déroulée en trois points. Tout d'abord, nous avons mimé la chimie des phosphinidènes en nous appuyant sur l'électrophilie du phosphore dans le précurseur 7-phosphanorbornadiène. L'attaque de divers nucléophiles sur ce précurseur donne dans des conditions douces des produits semblables à ceux pouvant être obtenus de manière classique mais les nucléophiles forts ne peuvent être utilisés. Pour remédier à ce problème, nous avons conçu une nouvelle structure dérivée de la version classique, le benzophosphanorbornadiène. Plus résistante, cette structure donne des produits identifiables avec les nucléophiles forts. Son principal intérêt repose cependant sur le fait que sa décomplexation nous donne le premier accès thermique raisonnable aux phosphinidènes libres. Enfin, nous avons appliqué les enseignements concernant la stabilisation/déstabilisation du précurseur pour obtenir le premier accès au complexe de fluorophosphinidène, le plus électrophile de toute la série.

Summary

In this study, we are exploring the limits of the chemistry of electrophilic terminal phosphinidene complexes. After reviewing the results described in the litterature, (theoretical calculations, synthesis and applications), our study is divided in three parts. First, we tried to mimic the phosphinidene chemistry relying on the electrophilicity of the phosphorus atom in the 7-phosphanorbornadiene precursor. Under milder conditions than normal ones, several nucleophiles give the expected compounds but no hard nucleophile can be used. In order to solve this problem, we designed a new structure, the benzophosphanorbornadiene. More resistant, this compound gives some results with hard nucleophiles. Its main interest lies in its decomplexation which gives the first easy thermal access to free phosphinidenes. Finally, we applied what we learnt to the design of a viable precursor for the complex of fluorophosphinidene, the most electrophilic of the series.

REMERCIEMENTS

Au menu des gros poutous :

Les "Classiques" :

Au Pr. F. MATHEY pour m'avoir d'abord accueilli au DCPH puis pour m'avoir pris dans ses bagages à Riverside
A Mme N. H. TRAN HUY pour la direction des deux premières années de thèse, un vrai stage intensif de colonne chromatographie
A Mme A. Marinetti, MM. D. Bourissou et F. Mercier pour participer au jury de cette thèse
A l'équipe du DCPH pour leur soutien et leur conseil
A l'équipe de Riverside pour leur soutien, le montage et le déménagement d'un labo et les fous-rire qui vont avec
A ma famille pour leur soutien même avec 9000 km de distance
A mes amis parce qu'ils me supportent dans les bons comme les mauvais moments

Les "Spéciales" :

Au Chef, parce que c'est le chef, et pour la French Connexion aux USA
A Magali, courage, la fin de la thèse se rapproche tous les jours
A Irina et son mari, merci pour les super repas de labo et la bonne ambiance
A Jo, pour son soutien parfois fort immoral
A Zheng, pour les fous-rire et le professionnalisme, bonne chance à un super chimiste
A Wayne, Tina, Pris, Barbara et les autres, merci pour votre aide précieuse et votre accueil chaleureux
A Mike et Amy et leur fils Saman, merci pour avoir fait de l'Amérique un pays accueillant pour les froggies
A Mme A. Marinetti, et oui, sans votre travail de pionnier, cette thèse ne serait pas

La "Spéciale avec bonus" :

A Sylvain, pour tous les efforts, le soutien et beaucoup d'autres choses que je ne dévoilerai pas ici...

Les "Suppléments" :

Square Enix, courage les gars, FFXII is on the way !!
La minette de mes proprios qui venait s'installer sur mon clavier pendant ma rédaction

A tous, MERCI !!!!!

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS p. 1

TABLE DES MATIERES p. 3

INTRODUCTION p. 7

CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES p. 11

I. Définitions p. 13
- A. Qu'est ce qu'un phosphinidène ? p. 13
- B. Etat fondamental : singulet ou triplet ? p. 14
- C. Nucléophiles ou électrophiles ? p. 15

II. Synthèses p. 16
- A. Phosphidène libre à fondamental triplet p. 16
- B. Phosphinidène à fondamental singulet p. 17
  1. Stabilisation par conjugaison interne p. 17
  2. Stabilisation par complexation p. 18
- C. La méthode 7-phosphanorbornadiène p. 18
- D. Des problèmes et quelques solutions p. 20

III. Réactivité : une chimie "complexe" p. 22
- A. Réactions de cycloaddition p. 22
  1. Cycloadditions avec les doubles liaisons p. 23
  2. Cycloadditions avec les triples liaisons p. 27
- B. Formation d'adduits avec les bases de Lewis p. 29

IV. Conclusion p. 32

Bibliographie p. 33

CHAPITRE 2 : 7-PHOSPHANORBORNADIENE : NOUVELLE APPROCHE DE LA RUPTURE DU PONT p. 37

I. Les nucléophiles carbonés p. 39
- A. Nucléophiles de force moyenne à fort encombrement stérique : les ylures de Wittig stabilisés p. 40
  1. Insertion dans une liaison C-H : une chimie de type phosphinidène p. 40
  2. Des réactions moins classiques des ylures de Wittig ou bienvenue au bazar du bizarre p. 43
- B. Formation de phosphines fonctionnalisées par le diéthyl malonate de sodium p. 46
  1. Réaction initiale de l'anion diéthylmalonate p. 46
  2. Réactivité de l'anion : fonctionnalisation de la phosphine p. 47
  3. Vers la formation de petits cycles p. 49
- C. Un autre nucléophile carboné : le cyanure p. 50
  1. Réaction générale p. 50
  2. Formation du cyanophosphirane p. 51

II. Les nucléophiles comportant des hétéroatomes p. 52
- A. Les phosphites et la réaction de phospha-Arbuzov p. 53

B. Vers les nucléophiles forts : l'anion fluorure p. 55
1. Réaction générale : double condensation p. 55
2. Quelques calculs sur les espèces anioniques p. 57
3. Formation de bisphophirane par cyclisation/dismutation p. 60
III. Conclusion : possibilités et limites de la méthode p. 61
Bibliographie p. 63

CHAPITRE 3 : LE 2,3-BENZO-7-PHOSPHANORBONADIENE p. 65

I. Synthèse p. 67
A. Pourquoi cette structure ? p. 67
B. Synthèse du benzyne in situ p. 68
C. Molybdène ou tungstène ? p. 69
D. Synthèse du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle p. 71
II. Réactivité : attaque nucléophile et décomplexation p. 74
A. Attaque par des nucléophiles forts p. 74
B. Accès aux phosphinidènes libres par voie thermique p. 75
1. Les phosphinidènes libres : si loins, si proches p. 75
2. La décomplexation : un problème complexe... p. 77
3. Décomplexation par la dppe et phosphinidènes libres p. 80
4. Décomplexation par le soufre p. 82
III. Conclusion p. 84
Bibliographie p. 85

CHAPITRE 4 : LE COMPLEXE TERMINAL DE FLUOROPHOSPHINIDENE p. 87

I. Quelques considérations théoriques p. 89
II. Le 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle p. 91
III. Le complexe terminal de fluorophosphinidène p. 92
IV. Conclusion p. 96
Bibliographie p. 97

CONCLUSION p. 99

ANNEXE 1 : PARTIE EXPERIMENTALE p. 103

ANNEXE 2 : STRUCTURES RAYONS X p. 121

ANNEXE 3 : CALCULS THEORIQUES p. 161

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les phosphinidènes, petites briques presque élémentaires présentes dans les nuages interstellaires, ont toujours éveillé la curiosité des chimistes : comment reproduire en laboratoire ces espèces hautement réactives et instables ?

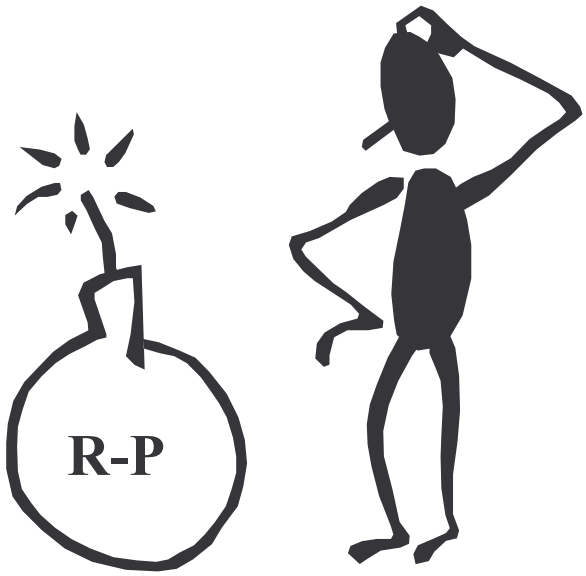
La question semble simple, la réalité est plus complexe. Puisque l'on veut développer une chimie, il faut s'assurer que l'espèce phosphinidène que l'on va engendrer aura une réactivité propre et sera manipulable dans des conditions acceptables.

C'est pourquoi l'essentiel des efforts s'est porté vers la génération de complexes terminaux de phosphinidène électrophile, dont l'état électronique fondamental est singulet contrairement aux phosphinidènes libres dont le fondamental est triplet.

La solution de ces problèmes a été conçue et réalisée il y a aujourd'hui plus de 20 ans par A. Marinetti et F. Mathey avec la structure 7-phosphanorbornadiène. Facile d'accès et permettant une grande variété de substituants sur le phosphore puisque s'appuyant sur la chimie des phospholes, les complexes de 7-phosphanorbornadiène ont permis le véritable essor de la chimie des phosphinidènes. Cycloadditions, insertions, formations d'adduits forment la base de la gamme des réactions possibles.

Malgré toutes les avancées réalisées, quelques zones d'ombre subsistent telles que la formation de phosphinidènes libres par simple craquage thermique, ou celle de quelques complexes que la méthode 7-phosphanorbornadiène ne peut pas encore prendre en compte tels les complexes de fluorophosphinidène ou ceux à groupements encombrés.

Nous avons ici essayé de répondre à quelques unes de ces questions afin de repousser un peu plus les frontières de cette chimie et ouvrir de nouveaux axes de développement.



CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Définitions

A. Qu'est ce qu'un phosphinidène ?

Un phosphanylidène ou plus simplement phosphinidène est un composé du phosphore monovalent de la forme R-P. Pouvant être trouvé sous forme libre ou complexée, ces espèces sont généralement hautement instables et réactives. Sous forme libre, leur existence a essentiellement été établie par des techniques spectroscopiques et, à moindre degré, par leurs produits de piégeage, notamment lors d'insertions intramoléculaires dans les liaisons C-H ou lors de la formation d'oligomères. Elles n'ont été identifiées en propre qu'une seule fois par un spectre EPR dans une matrice basse température en 1994 par P.P. Gaspar[1]. La situation des espèces complexées est plus variée : pouvant être terminal η^1 ou pontant μ_2[2], μ_3 ou μ_4, seuls les premiers sont susceptibles de produire une réactivité exploitable et intéressante. De fait, la plupart des études menées l'ont été sur des complexes terminaux, dont l'extrême variabilité, tant au niveau du choix des substituants du phosphore qu'au niveau du groupe complexant, a permis le véritable essor de cette chimie il y a plus de 20 ans. Analogue des complexes de carbènes, ils existent comme eux sous deux formes : électrophiles et nucléophiles. Seuls les phosphinidènes libres et les complexes terminaux électrophiles nous intéresseront principalement dans cet exposé.

Pour les espèces libres, la structure électronique est simple, comprenant généralement un triplet fondamental et des états singulets excités.

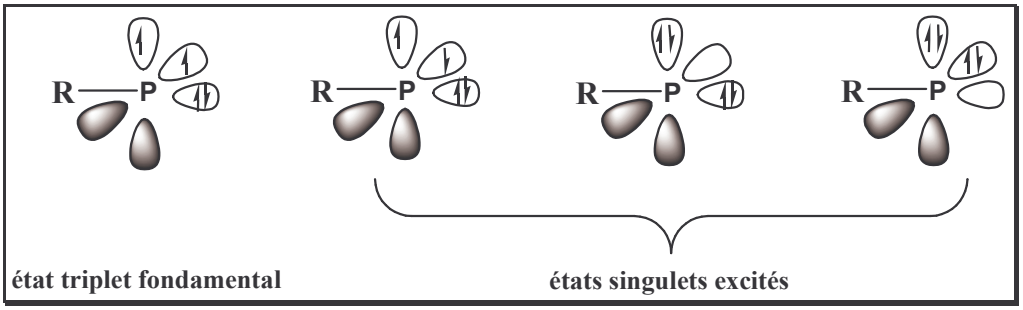


Figure 1 Structure électronique des phosphinidènes R-P

Ces espèces étant difficiles à "voir", elles ont souvent éveillé l'intérêt des chimistes théoriciens et ont donné lieu, quasiment dès la preuve de leur existence, à de nombreuses publications. La première étude ab initio de la structure électronique du formylphosphinidène HCOP remonte à 1980[3]. Elle conclut à un état fondamental triplet, estime la différence triplet - singulet à 6,9 kcal/mol et établit quelques éléments de comparaison entre HCOP et le nitrène correspondant. De nombreuses données ont été ainsi calculées. Du fait de la difficulté d'effectuer des calculs en "open-shell", les recherches sur les phosphinidènes simples (CH_3-P,

Ph-P) demeurent rares. En 1993, une étude[4] portant sur le réarrangement CH_3P / CH_2PH conduit à une optimisation géométrique du phosphinidène CH_3P, une définition du fondamental triplet et du premier état excité singulet et une différence triplet - singulet de 22,6 kcal/mol. Proposant une observation du fondamental triplet en matrice basse température, elle préfigure la publication un an plus tard du spectre EPR du mésitylphosphinidène[1]. Le dynamisme apporté par cette preuve directe et la puissance de calcul qui augmente de façon quasi-exponentielle ont engendré de nouvelles tentatives pour saisir complètement la nature et les propriétés de ces espèces : calcul de la structure électronique, de la géométrie et des fréquences associées au phénylphosphinidène et comparaison avec le nitrène correspondant[5], éléments géométriques, et énergie de formation[6, 7] ; étude du p-phénylbiphosphinidène et comparaison avec les analogues carbènes et nitrènes[8], potentiel d'ionisation et affinité électronique de quelques phosphinidènes "simples" PH, PF...[9], énergie de dissociation de P-Cl dans l'état fondamental[10]...

De nombreuses questions restent cependant à résoudre : quels sont les facteurs influençant un état fondamental singulet ou triplet puis, concernant les complexes, qu'est-ce qui différencie les espèces nucléophiles des espèces électrophiles, comment les engendre-t-on en laboratoire, quelle est enfin leur réactivité ?

B. Etat fondamental : singulet ou triplet ?

La détermination de l'état fondamental est un préalable au développement ordonné de la chimie et des applications de ces espèces. Dès 1985, G. Trinquier et G. Bertrand[11] étudient la stabilisation de l'état singulet des phosphinidènes par conjugaison interne π (substitution du phosphore par des hétéroatomes (R_2N-P ou R_2P-P)) et par complexation par des métaux de transition type $Cr(CO)_5$. Cette étude conclut à un état fondamental singulet dans les deux cas, avec un écart singulet-triplet de 6 kcal/mol environ pour la substitution par N ou P. La stabilisation est plus importante encore pour les complexes.

Concernant les effets de la complexation, ces résultats seront confirmés par D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo[12] qui effectuent une étude orbitalaire complète de $HPCr(CO)_5$ et $HPFe(CO)_4$ et établissent un état fondamental singulet avec un écart singulet-triplet de 12,47 kcal/mol. D'autres études seront menées, notamment sur $HPNi(CO)_3$[13] et d'autres études complémentaires concernant $HPCr(CO)_5$[14,15], les moyens de calculs et les algorithmes utilisés permettant au fil du temps une meilleure représentation et des données quantitatives affinées quant à la géométrie, structure orbitalaire et propriétés thermodynamiques, toutes confirmant le fondamental singulet.

Pour la conjugaison interne, des études similaires ont souvent été menées plus récemment. Les substitutions par de nombreux hétéroatomes (bore, azote, phosphore, halogènes...) ont été calculées et comparées[16] : l'état fondamental est généralement singulet pour les substitutions par phosphore PX_2 et azote NX_2, avec X choisi de manière adéquate (pour P, X= CH_3, ΔE(S-T)= 3,7 kcal/mol ; X=H, ΔE(S-T)= - 3,9 kcal/mol). Les borylphosphinidènes X_2BP sont un cas particulier : singulet si X=H, triplet si X= Cl, situation plus probable si une réalisation pratique venait à être expérimentée.

L'état fondamental singulet est essentiel à une réactivité variée et à des réactions nettes, raison pour laquelle, nous le verrons, l'essentiel de la chimie existante sur ces espèces a été faite en partie sur les singulets obtenus par conjugaison interne et de manière majoritaire sur les complexes terminaux de phosphinidène.

C. Nucléophiles ou électrophiles ?

La nucléophilie et l'électrophilie étant essentiellement fondées sur des considérations qualitatives dépendant des charges partielles, du caractère radicalaire des espèces et des positions relatives de la HO et de la BV, on ne peut établir que des tendances générales et estimer, avec plus ou moins de succès, le devenir effectif des réactifs engagés. Rappelons que seuls les complexes terminaux sont évidemment concernés par ces questions.

En 1998, une tentative de rationalisation du caractère électrophile ou nucléophile des phosphinidènes dans les complexes a été réalisée par le calcul des propriétés électroniques des complexes suivants : $HPCr(CO)_5$, $HPTiCp_2$, $HPTiCl_2$[17]. La conclusion indique que le caractère plus ou moins prononcé de la double liaison phosphore-métal constitue une indication fiable de la réactivité potentielle du complexe : si la double liaison est faible, le phosphore est généralement électrophile ; forte, il est nucléophile. En ceci, on retrouve le parallèle déjà effectué avec les complexes de carbènes électrophiles de Fischer et ceux nucléophiles de Schrock.

Les phosphinidènes ayant été identifiés comme nucléophiles le sont souvent dans des complexes de métaux de transition à haut degré d'oxydation : Mo^{IV}, W^{IV} [18], Zr^{IV}... Caractérisés par structure aux rayons X, ils confirment les études menées sur $HPTiCp_2$ avec une véritable double liaison P – métal. Leur chimie est similaire à celle des carbènes de Schrock, auxquels ils sont souvent comparés : insertion dans les liaisons type A-H, cycloadditions [2+2] avec les alcynes et surtout réaction de *phospha*-Wittig avec les composés carbonylés.

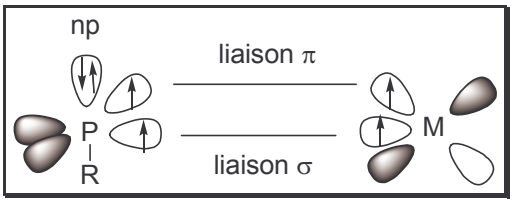


Figure 2 Structure électronique d'un complexe terminal de phosphinidène nucléophile

Les phosphinidènes électrophiles se retrouvent, quant à eux, dans des complexes de métaux de transition à degré d'oxydation nul et pourvus de substituants électro-attracteurs : $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$ ou $Fe(CO)_4$ en sont les exemples les plus courants. La liaison P-métal est souvent décrite comme une donation σ avec une rétrodonation π plus ou moins importante.

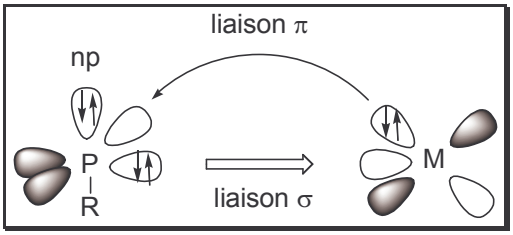


Figure 3 Struture électronique d'un complexe terminal de phosphinidène électrophile

Cette structure est isolobale de celle d'un carbène singulet libre, type fragment CH_2.



Figure 4 Comparaison complexe de phosphinidène / carbène singulet libre

Comme nous le verrons, ceci explique pour beaucoup la richesse de la réactivité de ces complexes dont l'état fondamental est singulet.

II. Synthèses

Ayant établi que les phosphinidènes sont des espèces hautement instables, il nous faut donc à présent nous pencher sur les moyens de les engendrer dans le milieu réactionnel.

A. Phosphidène libre à fondamental triplet

La principale publication concernant ce type de phosphinidène reste bien sûr celle de P. P. Gaspar et le mésitylphosphinidène triplet engendré en matrice basse température et détecté par spectroscopie EPR[1].

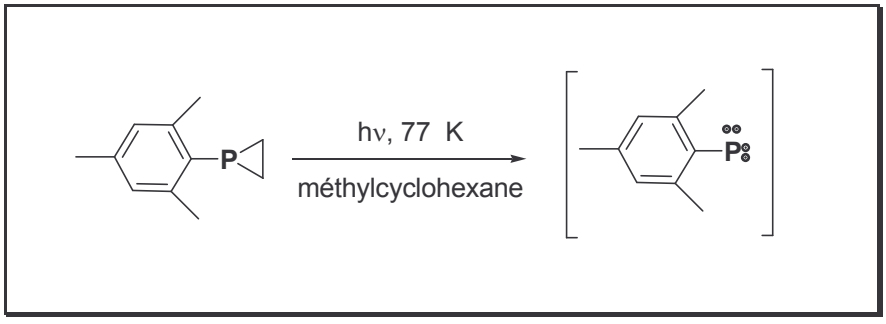


Schéma 1 Engendrement du mésitylphosphinidène par irradiation du mésitylphosphirane

D'autres voies, toutes photochimiques ou thermiques à très hautes températures, ont été utilisées pour produire ces phosphinidènes libres : clivage thermique de $(PhP)_5$[19], irradiation de phosphaalcènes[20], craquage d'une dichlorophosphine par pyrolyse flash sous vide[21], clivage photochimique de $ArP{=}PMe_3$ (réactif de phospha-Wittig)[22]...

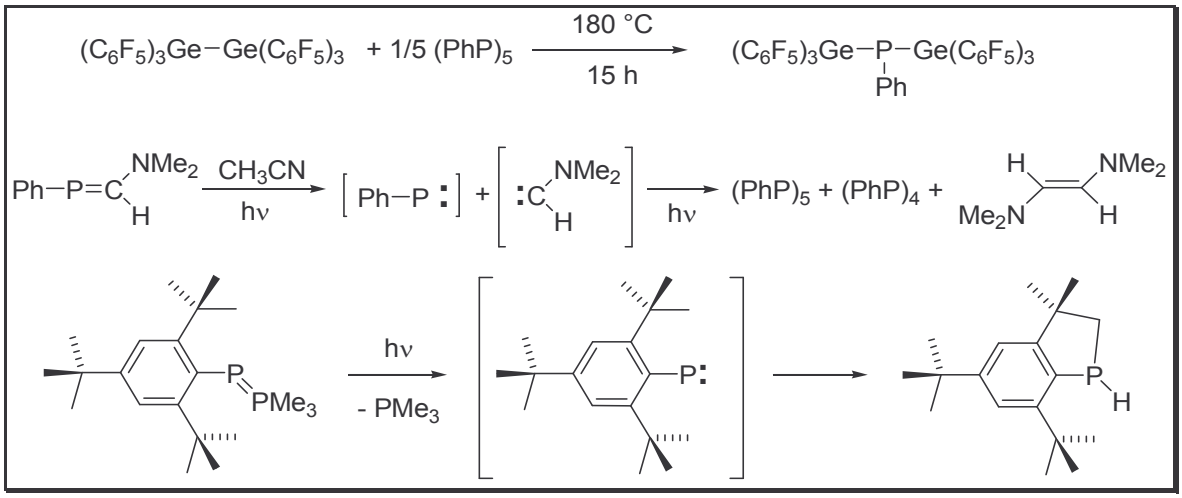


Schéma 2 Autres méthodes d'engendrement des phosphidènes triplets

Comme on peut le constater, obtenir des phosphinidènes libres triplets reste une gageure car chacune de ces méthodes suppose soit une irradiation toujours susceptible de conduire à des réactions radicalaires parasites, soit un craquage à haute température auquel bien peu de réactifs peuvent se soumettre. Ces difficultés empêchent le développement d'une chimie pour ces espèces.

B. Phosphinidène à fondamental singulet

1. Stabilisation par conjugaison interne

Le principal exemple de ce type de chimie a été réalisé par G. Fritz[23]. Il repose sur le clivage thermique dans des conditions douces de $^tBu_2P\text{-}P{=}P(X)^tBu_2$ (X = Br, Me), pour donner le phosphinidène $^tBu_2P\text{-}P$. Comme nous l'avons dit précédemment, son état fondamental est singulet avec un écart singulet-triplet de 3,7 kcal/mol.

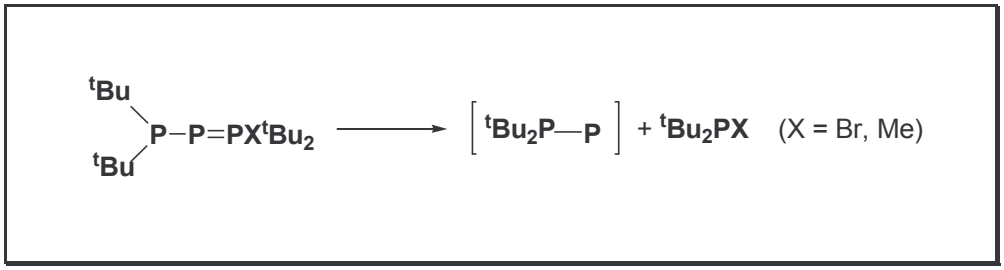


Schéma 3 Phosphinophosphinidène

2. Stabilisation par complexation

La stabilisation de l'état singulet est le plus souvent accomplie par ce moyen. De nombreux complexes de phosphinidène sont connus, notamment dans des structures de type cluster. Malheureusement, ceux-ci sont souvent inutilisables directement en synthèse.

Lorsqu'ils le sont, les substituants portés par le phosphore sont malheureusement peu flexibles et ne permettent pas une grande diversité dans la nature des réactions pouvant être réalisées. Un cas cependant a permis d'ouvrir les portes d'une véritable chimie de synthèse à partir de la "brique" phosphinidène : le précurseur 7-phosphanorbornadiène.

C. La méthode 7-phosphanorbornadiène

Cette méthode a été pour la première fois introduite en 1982 par Marinetti et Mathey[24]. Elle repose sur la formation d'un 7-phosphanorbornadiène par cycloaddition [4+2] d'un complexe de phosphole et d'un alcyne. Par chauffage, ce bicycle subit ensuite une cycloréversion aboutissant à la libération dans le milieu réactionnel d'un complexe terminal de phosphinidène et d'un sous-produit aromatique inerte de type phtalate. La formation d'un sous-produit aromatique est bien entendu l'une des forces motrices de la réaction.

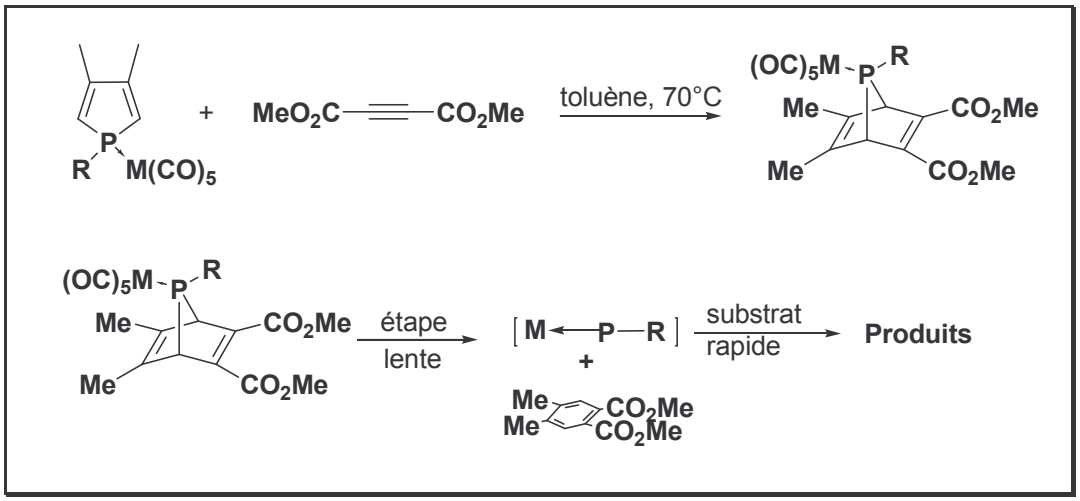


Schéma 4 Synthèse du 7-phosphanorbornadiène et formation du complexe terminal de phosphinidène

Fondamentalement basée sur la synthèse du phosphole, simple et accessible en grande quantité, cette méthode présente un avantage certain en ce qui concerne la variété des substituants R portés par le phosphore : presque tous les groupes admissibles dans la synthèse des dérivés du phosphole le sont également pour le 7-phosphanorbornadiène. Le tableau suivant récapitule les précurseurs déjà synthétisés par cette méthode[25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38] :

R	Réactions	Référence
Ph	alcènes, alcynes…	23
Me	alcènes, alcynes…	23
$ClCH_2$	alcynes, diènes, réarrangement	27
$ClCH_2CH_2$	alcynes	28
$Cl(CH_2)_n$ n=3-5	Bu_3P	29
$CH_2=CH(CH_2)_n$ n=1,2	alcynes	30
$CH_2=CH(CH_2)_3$	auto-condensation	30
$EtOC(O)CH_2CH_2$	alcynes	31
$MeC(O)(CH_2)_n$ n=1,3,4	Bu_3P	32
MeO	alcènes, alcynes,…	33
^tBuO	alcynes	24
N≡C	alcynes	24
9H-fluoren-9-yle	alcynes	24
EtOC(O)	alcynes	24
CH_2CH_2	alcènes, alcynes,…	34
$CH_2CH=CHCH_2$ (Z)	alcynes, diènes	35
$CH_2=C(Me)$	dimérisation, diènes	36
PhC≡C	alcynes	25

Deux exceptions notables peuvent toutefois être relevées : on ne peut pas produire par cette voie des précurseurs à substituant NR_2, ou ayant des groupements très encombrés.

Pour les groupes NR_2, ceci est dû à la réactivité du diénophile : l'acétylènedicarboxylate de méthyle privilégie en effet l'insertion dans la liaison P-N à la cycloaddition [4+2] sur le système diénique. Cela interdit l'accès à une structure type norbornadiène. Pour les groupements encombrés, le problème est similaire, la cycloaddition n'ayant tout simplement pas lieu, vraisemblablement car le système diénique est difficilement accessible.

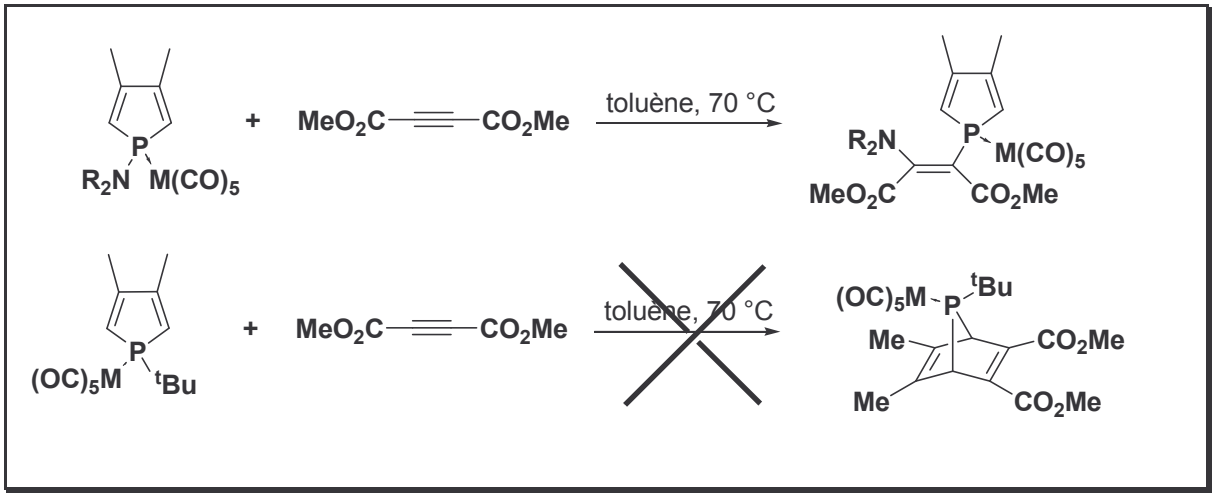


Schéma 5 Problème avec les groupements de type NR_2 ou R encombrés

Concernant le métal utilisé pour la complexation de la paire libre, la plupart des applications synthétiques ont été réalisées avec M = W pour des raisons de stabilité et de réactivité. Des complexes 7-phosphanorbornadiène ont également été synthétisés avec M = Cr, Mo et Fe mais, notamment dans le cas du chrome et du fer, la réactivité semble plus limitée. Les phosphinidènes obtenus à partir de ce dernier précurseur ne réagissent pas avec les alcènes[39] sauf en version intramoléculaire[40], les complexes de chrome ne donnant pas d'insertion dans les liaisons C-H.

Une fois le précurseur synthétisé, il ne reste plus qu'à engendrer le complexe terminal de phosphinidène dans le milieu. Pour cela, deux options sont possibles : soit un chauffage à 110 °C[25], soit un chauffage à 55 °C en présence de CuCl en quantité catalytique[41]. Pour cette dernière voie, une étude théorique complète a été menée pour tenter d'en déterminer le mécanisme[28] : faisant appel à une séquence catalytique comprenant l'intervention du solvant, il présente une grande similarité avec celui de la catalyse de la réaction de cyclopropanation par des espèces Cu(I). Néanmoins, cette étude théorique n'explique pas pourquoi le rôle catalytique de CuCl se limite aux complexes de tungstène. Nous développerons le volet réactivité de ces phosphinidènes ultérieurement.

D. Des problèmes et quelques solutions

Comme nous l'avons vu, des problèmes majeurs se posent pour engendrer les complexes terminaux d'aminophosphinidène et ceux à groupement R très encombré.

Pour les groupements amino, l'une des solutions est de passer par un précurseur de type phosphirane ou phosphirène[42]. La formation du cycle phosphirane est obtenue par bi-métallation de l'aminophosphine puis condensation sur le 1,2-dichloroéthane. Comme on peut le constater, cette synthèse demeure délicate malgré un rendement correct de 40 %. La formation du complexe terminal d'aminophosphinidène est confirmée par différentes réactions de piégeage.

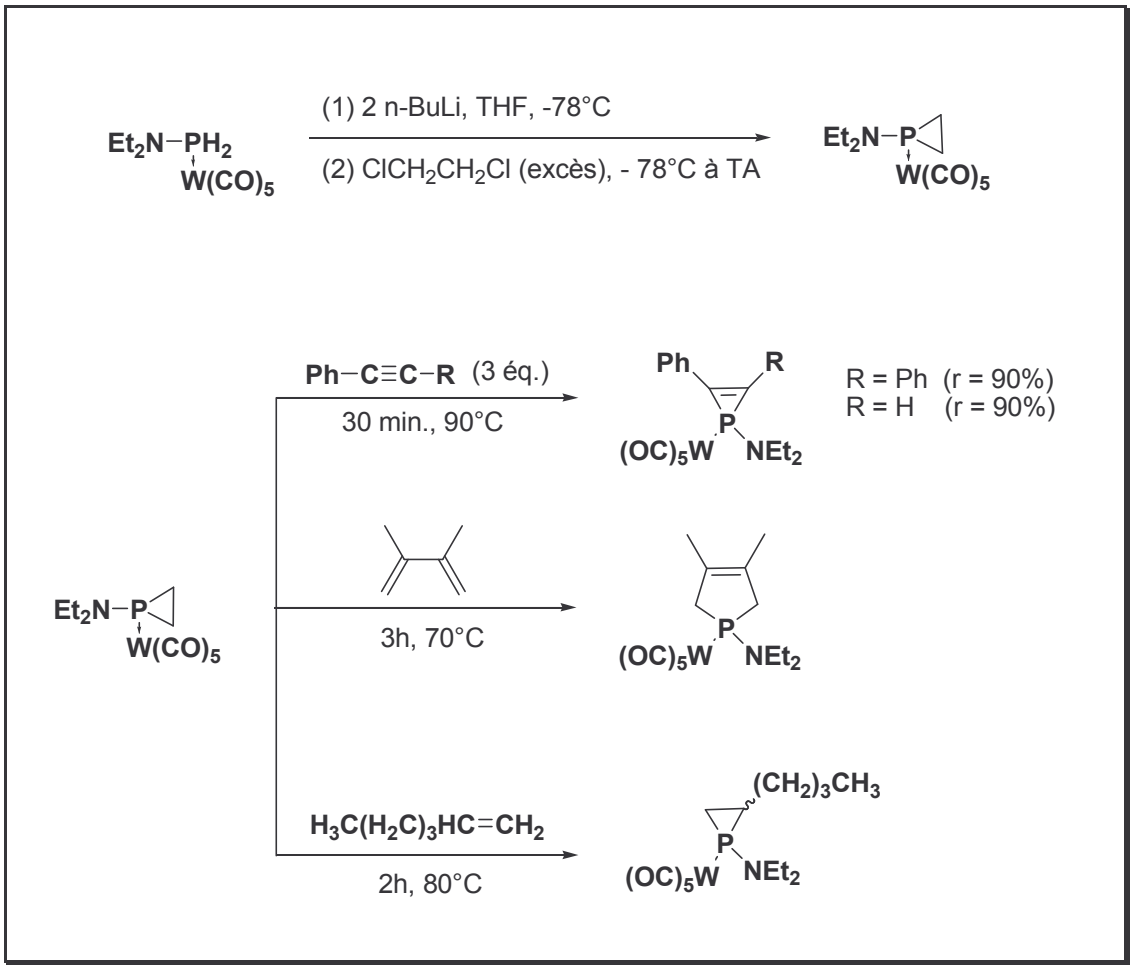


Schéma 6 Synthèse du précurseur et réactions de piégeage d'un complexe terminal d'aminophosphinidène

Concernant les substituants encombrés, une solution différente a été conçue par R. Streubel par passage par un 2H-1,2-azaphosphirène puis clivage thermique de ce dernier[43]. La réactivité de ces espèces est très similaire à celle des autres phosphinidènes engendrés par la méthode 7-phosphanorbornadiène ou par la méthode phosphirane.

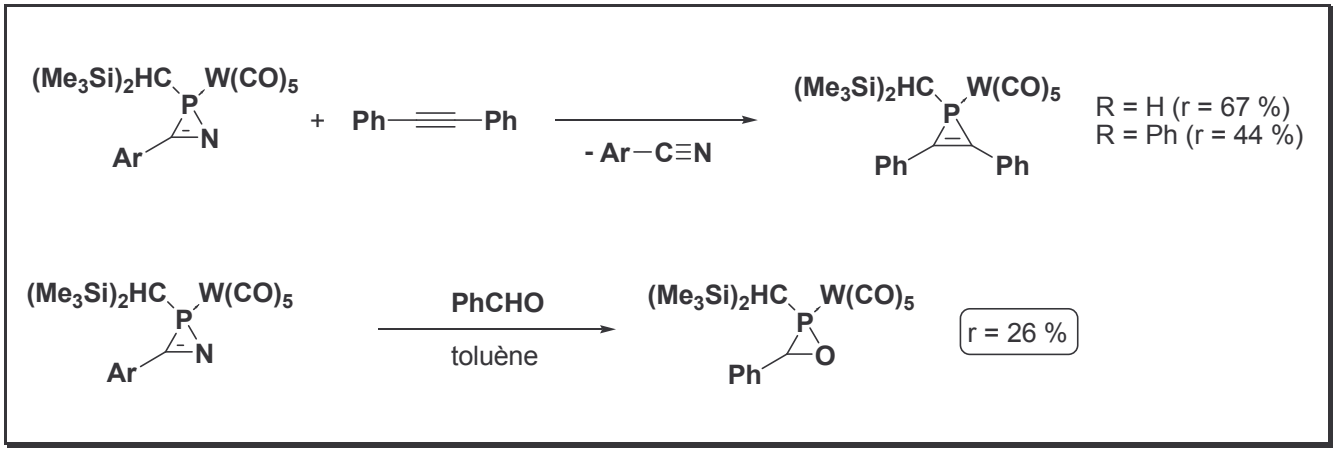


Schéma 7 Azaphosphirène et complexe terminal de phosphinidène encombré

Une dernière méthode a été développée récemment par K. Lammertsma permettant une plus grande variabilité sur le métal[44]. Cette méthode s'appuie sur la formation d'un cycle de type phosphépine, connu dans plusieurs cas pour expulser lorsqu'il est non complexé le phosphinidène libre R-P que l'on identifie par formation de $(RP)_5$[45]. Complexé, le clivage thermique de ce cycle conduit à la formation d'un complexe terminal de phosphinidène.

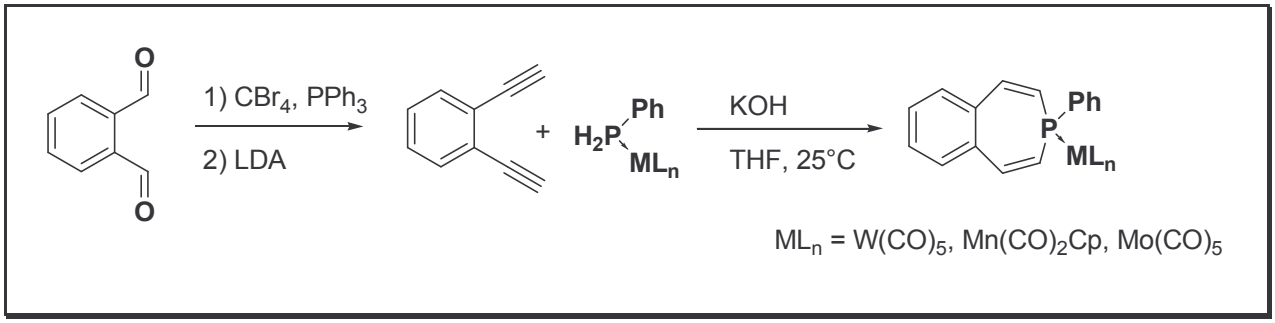


Schéma 8 Synthèse de cycle phosphépine

Les moyens d'engendrer ces complexes terminaux de phosphinidène ayant été développés et mis au point pour de nombreux substituants, quel rôle chimique peuvent-ils à présent jouer dans des schémas de synthèse ?

III.Réactivité : une chimie "complexe"

A. Réactions de cycloaddition

Les complexes terminaux de phosphinidène, tout comme leurs équivalents carbonés les carbènes singulets isolobaux, réagissent de manière très variée avec les liaisons insaturées pour donner des cycles à 3, 4 ou 5 chaînons, ou des produits de réarrangement.

1. Cycloadditions avec les doubles liaisons

Les cycloadditions [1+2] sont les réactions parmi les plus connues et les plus caractéristiques de la chimie des complexes terminaux de phosphinidène électrophile. Avec les alcènes, les complexes terminaux de phosphinidène ont pratiquement la même réactivité que leurs homologues carbonés. Ils réagissent très proprement avec presque tous les alcènes tels l'éthylène[46], le trinorbornadiène[47], les éthers d'énol[41], les énamines[48], les vinylhalogènes[49,50]... Les réactions se déroulent toujours avec rétention de configuration, indiquant un mécanisme concerté.

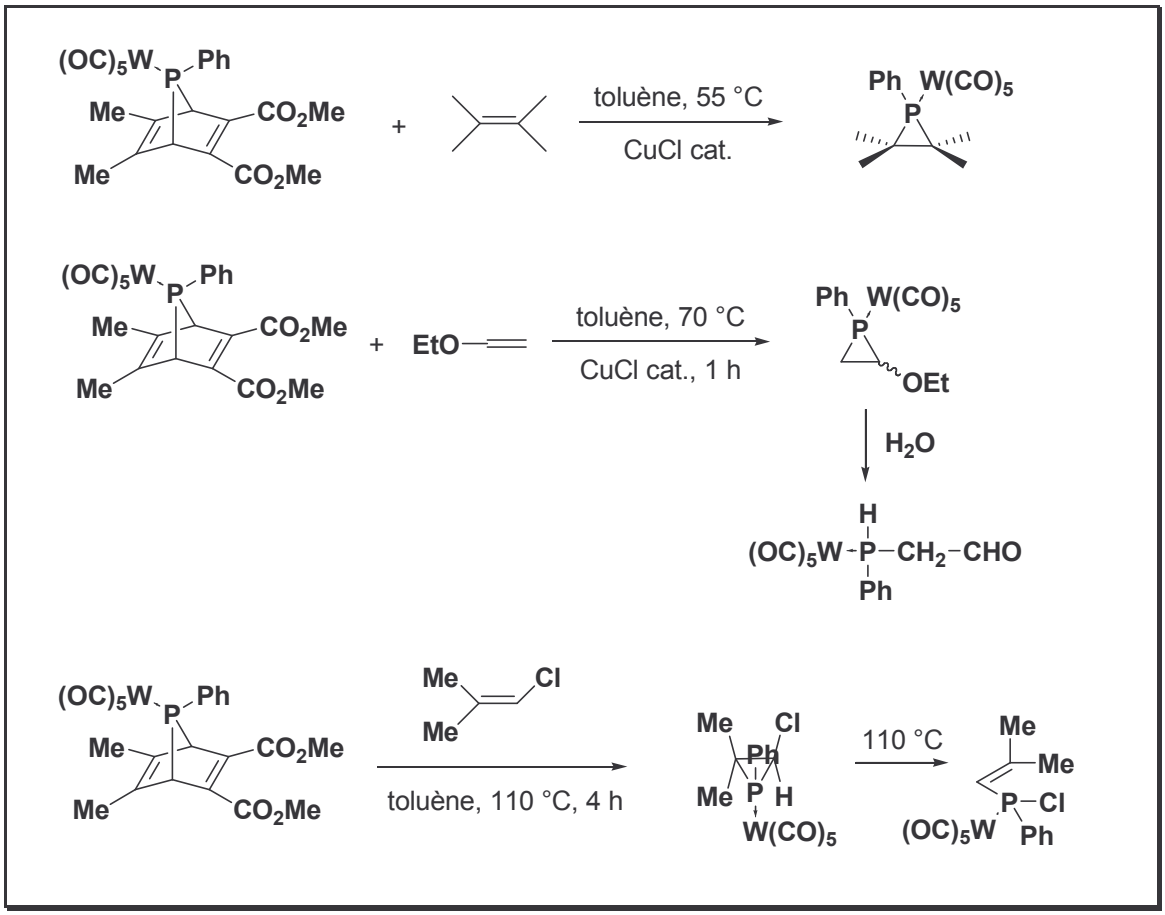


Schéma 9 Cycloadditions [1+2] des complexes terminaux de phosphinidène

Dans certains cas particuliers, les liaisons phosphore-carbone du cycle phosphirane sont fragilisées par l'un des groupements substituants : OEt ou chlore. On peut alors avoir ouverture du cycle par attaque nucléophile ou par simple chauffage (ouverture-migration). Ce dernier cas a été étudié plus en profondeur par les moyens de la chimie computationnelle par le groupe de M. T. Nguyen[51]. Cette étude suggère un mécanisme en une étape : ouverture du cycle phosphirane avec, de manière concertée, migration sigmatropique de l'halogène. En revanche, les calculs étant réalisés sur les espèces non-complexées, on distingue quelques différences intéressantes : pour un tel mécanisme, la barrière énergétique d'activation se situe à 45 kcal/mol, beaucoup trop élevée pour être réalisable hors conditions extrêmes ; par ailleurs, l'étude des diverses voies d'évolution possibles pour le phosphirane conclut à une propension nette pour la migration de l'hydrogène, jamais pour celle de l'halogène,

contrairement au cas complexé. Dernièrement, K. Lammertsma a refait ces calculs sur les espèces complexées et confirmé l'observation expérimentale : la migration du chlore est plus facile que celle de l'hydrogène[52].

La réaction avec les diènes est une autre part importante de ce type de cycloadditions. Pour les diènes conjugués, la première observation a montré la formation d'un vinylphosphirane qui se réarrange en phospholène sous l'effet de la température[41].

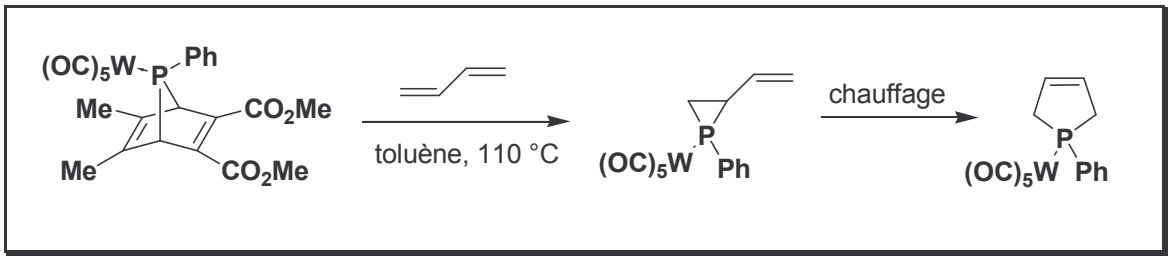


Schéma 10 Première réaction du complexe de 7-phosphanorbornadiène avec les diènes conjugués

Une étude plus poussée par K. Lammertsma a montré l'existence possible de deux mécanismes pour l'extension de cycle suivant la configuration du vinylphosphirane[53,54] : soit un mécanisme biradicalaire, soit un shift sigmatropique concerté [1,3] avec inversion de configuration au niveau de l'atome de phosphore, ce dernier étant favorisé par la présence du CuCl.

De plus, si l'on substitue le diène, le rendant ainsi thermiquement plus stable, il devient possible de greffer une deuxième unité phosphinidène et obtenir un biphosphirane[55].

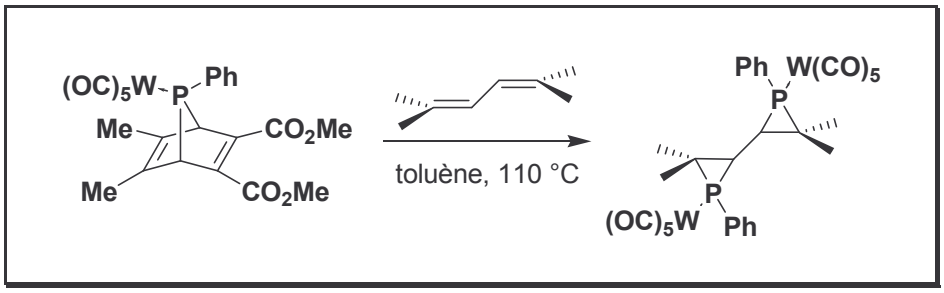


Schéma 11 Formation d'un biphosphirane

En revanche, si le diène est bloqué dans une conformation cis, on peut alors observer en plus de la cycloaddition [1+2] une cycloaddition [1+4]. Le rapport entre les deux produits est alors indépendant de la température, prouvant que l'adduit [1+4] n'est pas issu du réarrangement de l'adduit [1+2][56].

La réaction avec les allènes et dérivés est également bien connue. Elle donne, comme dans le cas des autres doubles liaisons, un cycle phosphirane[57].

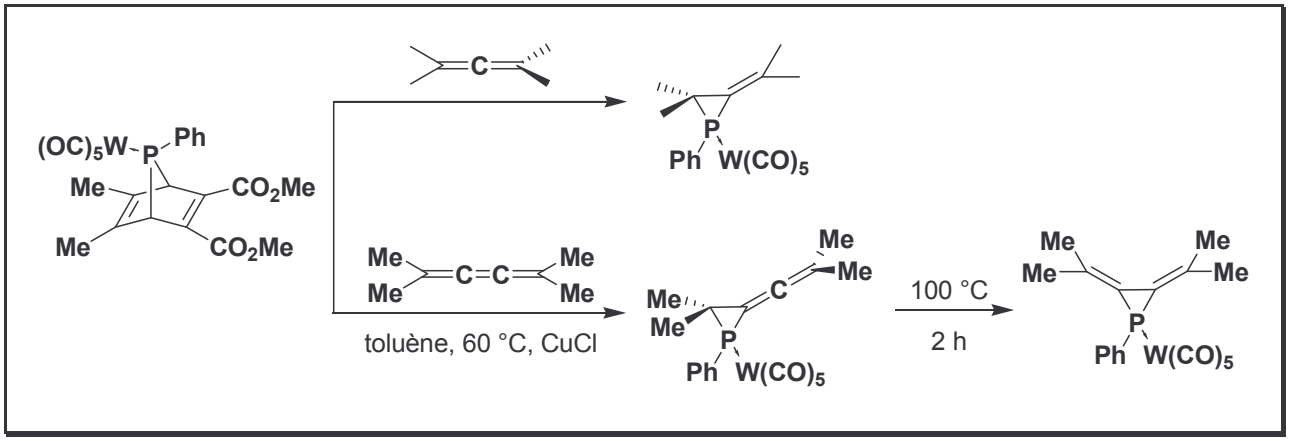


Schéma 12 Réaction du complexe de 7-phosphanorbornadiène avec les allènes

Ici encore, on peut jouer sur les réarrangements pour obtenir des structures originales. A noter qu'un complexe de $Fe(CO)_4$ peut être condensé sur des allènes et des diallènes[58].

Avec les doubles liaisons polaires comportant des hétéroatomes, on a encore une chimie riche et variée. En effet, on a tout d'abord formation d'un adduit zwittérionique avec l'hétéroatome puis réarrangement de la structure. En présence d'un substituant encombrant sur le phosphore, on obtient le cycle phosphirane attendu.

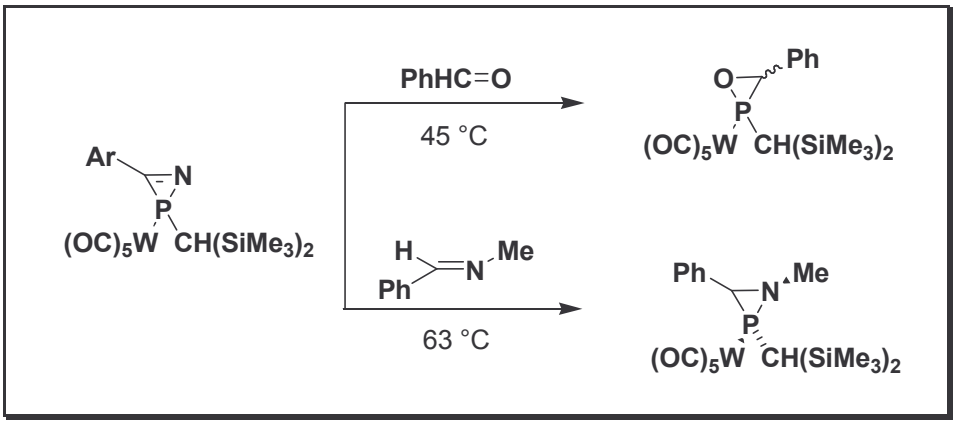


Schéma 13 Réaction des liaisons polaires avec les complexes de phosphinidène encombrés

Dès lors que le complexe de phosphinidène n'est plus encombré, on assiste à la formation de produits très différents, cycles à 4 et 5 chaînons, résultant probablement de diverses évolutions à partir du phosphirane initial.

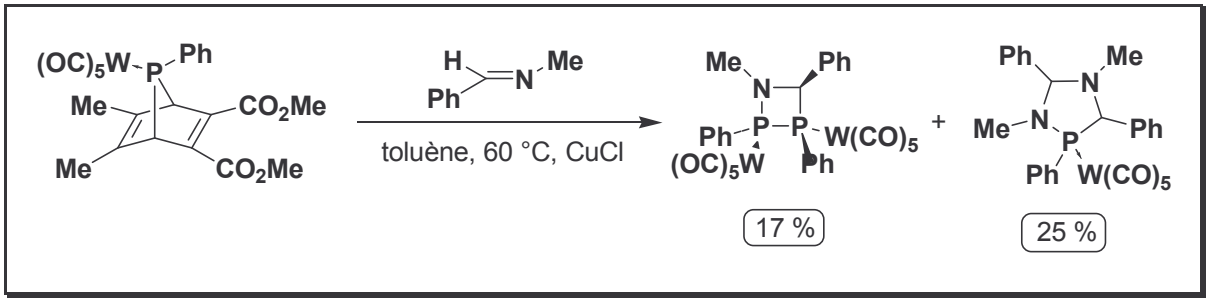


Schéma 14 Réaction des liaisons polaires avec les complexes de phosphinidène non encombrés

La réaction des phosphaalcènes est à classer à part puisque l'on obtient bien le cycle à trois chaînons mais que celui-ci se décomplexe spontanément[59].

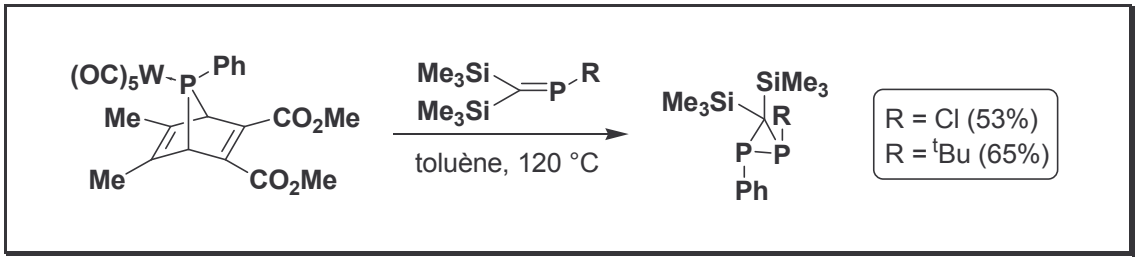


Schéma 15 Réaction des phosphaalcènes encombrés avec les complexes de phosphinidène encombrés

Les réactions des hétérodiènes sont un peu différentes : ils donnent le plus souvent une cycloaddition [1+4] sans aucun autre produit observé.

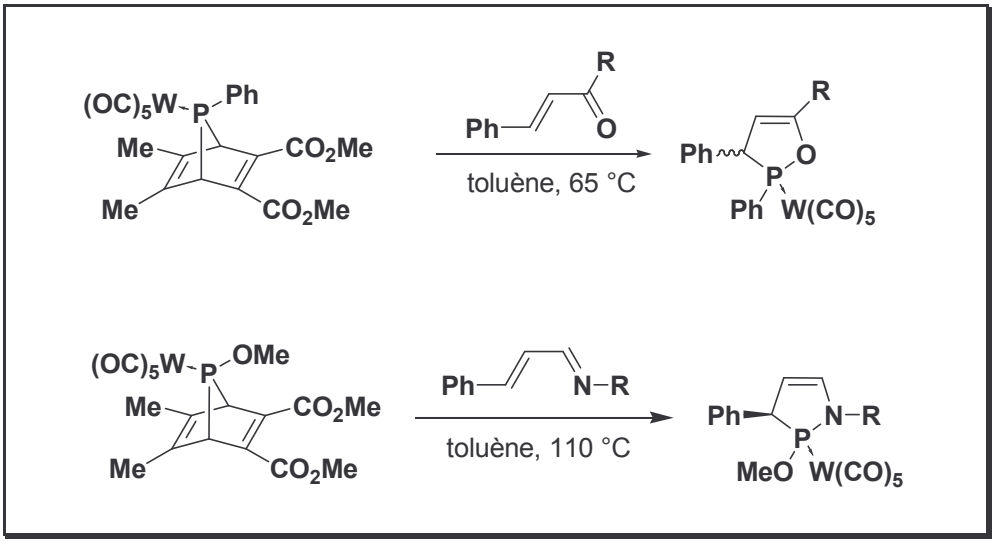


Schéma 16 Réaction des hétérodiènes avec les complexes terminaux de phosphinidène

Enfin, pour clore cette partie sur les cycloadditions [1+2], quelles réactions sont possibles avec les doubles liaisons comprenant des métaux de transition ?

Avec une liaison de type C=M, on a vraisemblablement formation initiale du cycle métallaphosphirane puis, sous l'effet de la contrainte stérique, élimination du groupement métallique et formation in fine d'un phosphaalcène[60,61]. Pour ce qui est des doubles liaisons métal-métal, on obtient un bimétallaphosphirane.

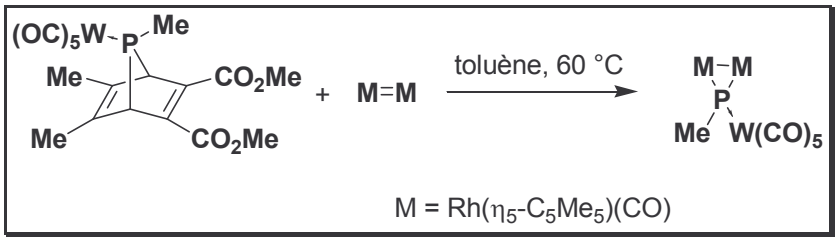


Schéma 17 Réaction avec les doubles liaisons M=M

Comme nous pouvons le constater, les réactions de cycloadditions [1+2] sont un domaine de réactivité très riche pour les complexes terminaux de phosphinidène, et ceci non seulement pour les doubles liaisons mais comme nous allons le voir, pour les triples.

2. Cycloadditions avec les triples liaisons

La chimie de cycloaddition avec les triples liaisons est également bien connue puisque le tolane est un piège classique des complexes de phosphinidène, ce qui a permis d'aboutir à la formation du premier complexe de phosphirène par Marinetti et Mathey[24].

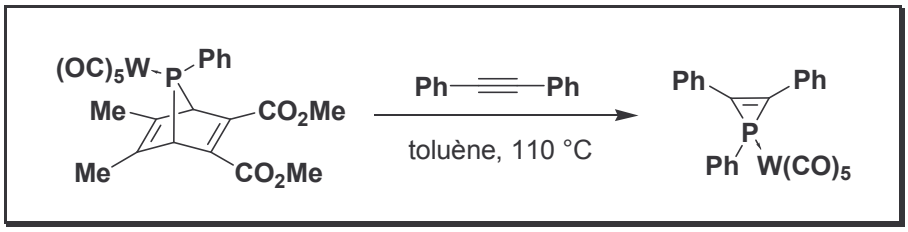


Schéma 18 Formation d'un complexe de phosphirène par réaction avec le tolane

De nombreuses réactions ont été réalisées sur des substrats variés tels l'acétylène[62], des alcynes mono et disubstitués[25] ou des alcynes pauvres[63].

Dans ce domaine, le générateur azaphosphirène permettant la réaction des complexes de phosphinidène encombrés brille par sa versatilité puisqu'il tolère des groupes réactionnels tels que alcoxy, silyle, stannyle et alcoxycarbonyle. C'est d'ailleurs le seul à pouvoir réaliser des cycloadditions avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

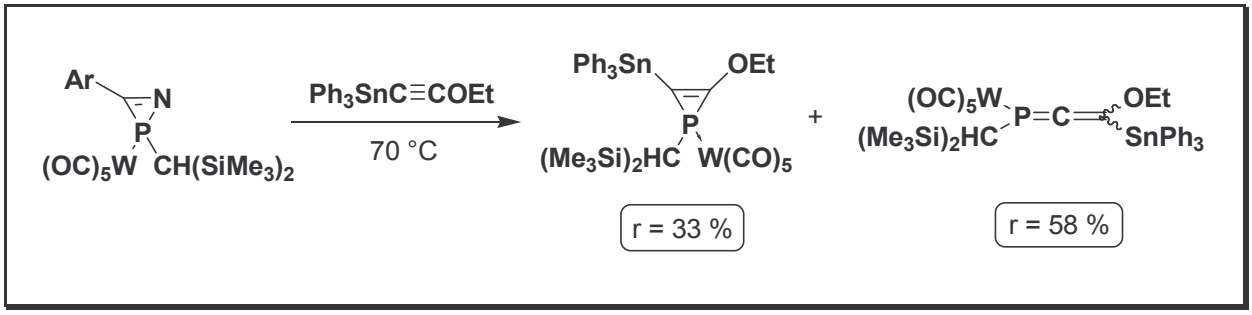


Schéma 19 Réaction d'un complexe de phosphinidène encombré avec une triple liaison substituée par un groupe stannyle

D'un point de vue mécanistique, on peut bien sûr supposer une réaction concertée comme pour les doubles liaisons mais la formation d'autres produits dans le cas de substituants électrodonneurs suggère la participation d'un mécanisme dipolaire pour ce type d'alcynes très fortement polarisés.

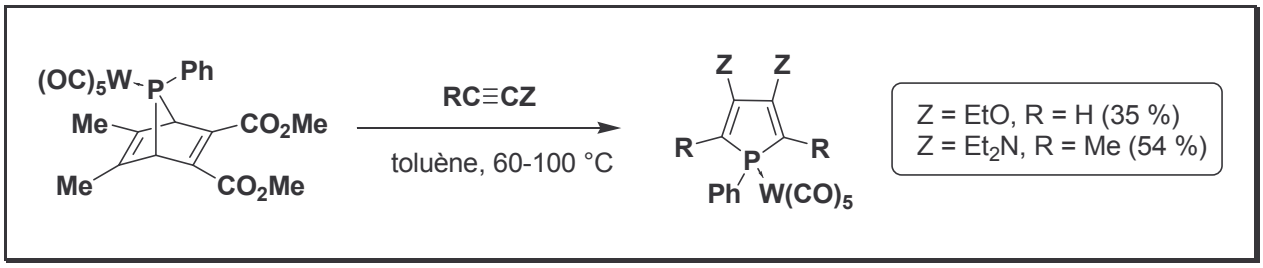


Schéma 20 Réaction des complexes de phosphinidène avec les alcynes polarisés

Par ailleurs, les triples liaisons comprenant des hétéroatomes ont été peu étudiées, les seuls exemples connus étant les phosphaalcynes et un complexe de carbyne. Pour les phosphaalcynes, les produits obtenus diffèrent suivant le schéma de substitution du phosphore.

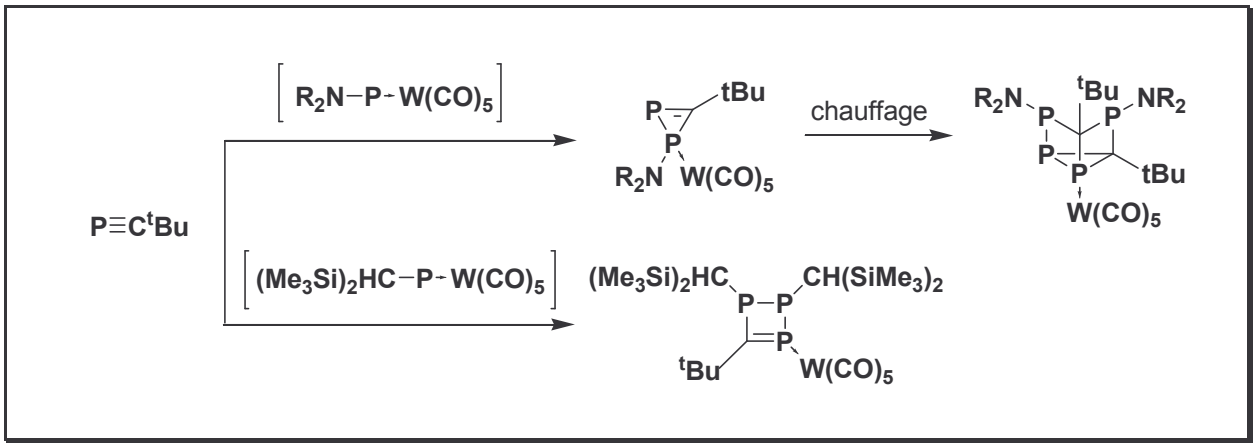


Schéma 21 Réaction avec les phosphaalcynes

Dans le premier cas, c'est bien le cycle à trois chaînons qui est formé, suivi par un réarrangement thermique[64]. Dans le second cas, on peut raisonnablement penser que ce même cycle est initialement formé, puis une insertion a lieu conduisant au cycle à 4 chaînons. De manière générale, la présence de substituants stériquement encombrants mène à des diphosphirènes stables[65].

Dans le cas du complexe de carbyne, on forme le métallaphosphirène attendu[66].

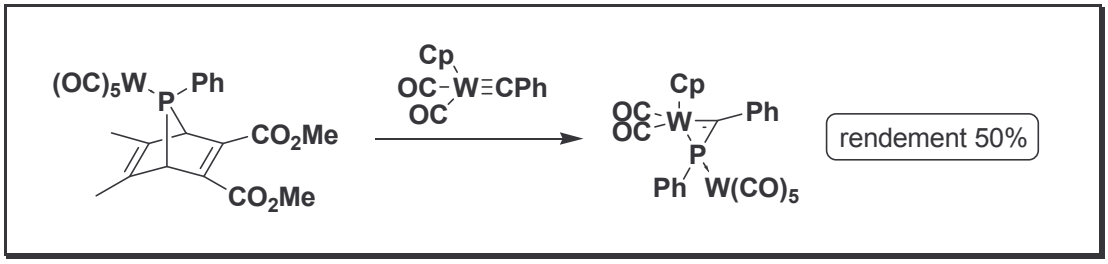


Schéma 22 Réaction avec un complexe de carbyne

La chimie de cycloaddition des complexes terminaux de phosphinidène est très riche et diverse mais ne représente pas toute la réactivité de ces espèces. Formation d'adduits avec les bases de Lewis et insertion dans divers types de liaison font également partie du schéma d'exploitation de ces complexes.

B. Formation d'adduits avec les bases de Lewis

De par leur caractère électrophile, les complexes terminaux de phosphinidène sont naturellement portés à former des adduits avec diverses bases de Lewis. Le premier suffisamment stable pour être caractérisé, a été réalisé par A. Cowley[67].

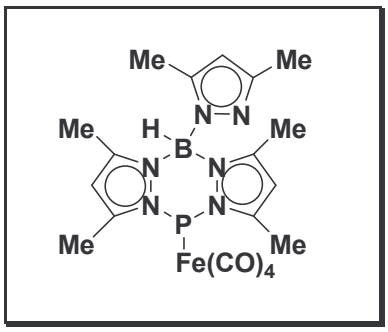


Schéma 23 Premier adduit phosphinidène / base de Lewis

Une application plus intéressante se trouve dans la réaction avec les phosphines. Le premier adduit dont la structure a été déterminée est celui avec la triéthylphosphine[68]. Ses caractéristiques sont frappantes : liaison P-P longue (2,156 Å) et constante de couplage P-W très faible (107,4 Hz). Ceci suggère fortement une structure zwittérionique P^--P^+ et fait donc penser à un complexe de "phospha-ylure". Et en effet, si le substituant porté par le phosphore est de type aryle ou alkyle, on réalise sans problème la réaction dite de "phospha-Wittig".

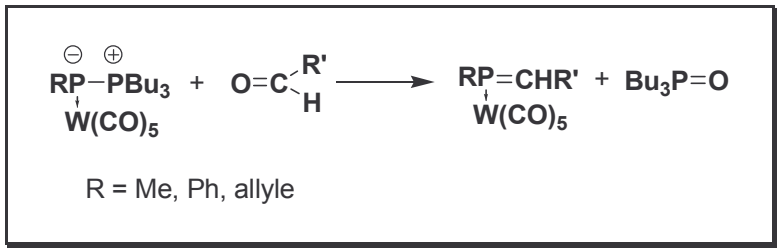


Schéma 24 Réaction de phospha-Wittig

Ce type de réaction a été étudié de manière exhaustive et une revue a été réalisée sur cette chimie[69].

Malheureusement, beaucoup de ces adduits phosphinidène / base de Lewis se révèlent instables en tant que tels et sont caractérisés (comme les complexes de phosphinidène) par réaction de piégeage ou après réarrangement de l'adduit lui-même. C'est notamment le cas pour la cyanopipéridine[70].

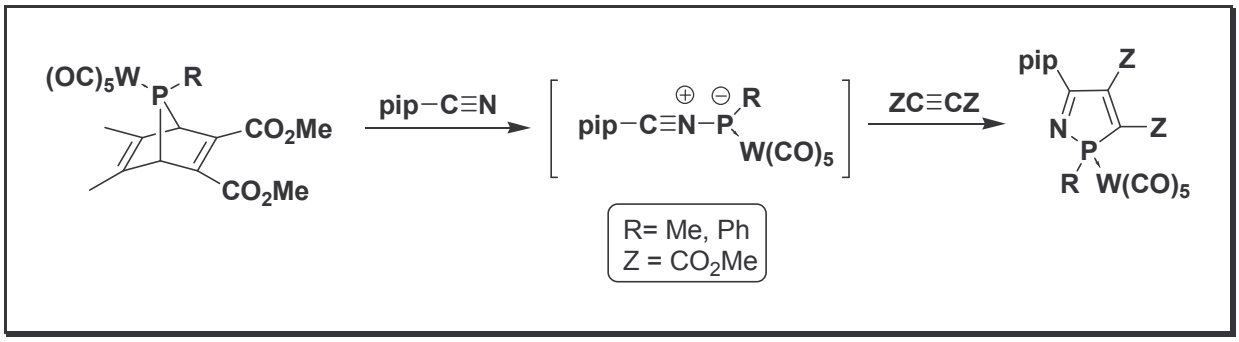


Schéma 25 Adduit avec la cyanopipéridine

Ces adduits de type zwitterioniques ont également été postulés dans la réaction des complexes de phosphinidène avec les cétones, le produit final dépendant fortement de la structure et des groupements fonctionnels portés par le réactif de départ[71,72].

Un cas particulier mais très commun de réarrangement de ces adduits résulte en des réactions d'insertion, dont les plus intéressantes sont sans conteste les insertions dans les liaisons C-H. L'électrophilie des complexes terminaux de phosphinidène est juste suffisante pour observer ce type de réaction. Deux exemples sont connus : le premier intramoléculaire avec un complexe terminal supermésityle[73] formé in situ à partir du phosphacétène correspondant et de sa réaction avec $Fe_2(CO)_9$; le deuxième intermoléculaire avec le ferrocène[74].

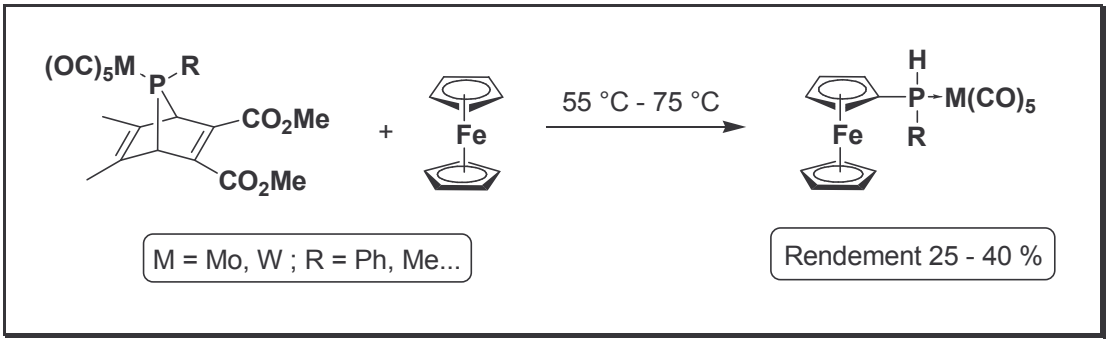


Schéma 26 Réaction avec le phosphaferrocène

A noter que pour cette réaction en particulier, les complexes de chrome ne sont pas assez réactifs.

La combinaison des deux étapes précédemment citées, formation d'un adduit suivi d'une insertion dans l'une des liaisons C-H vicinales, a été observée avec l'azobenzène[75].

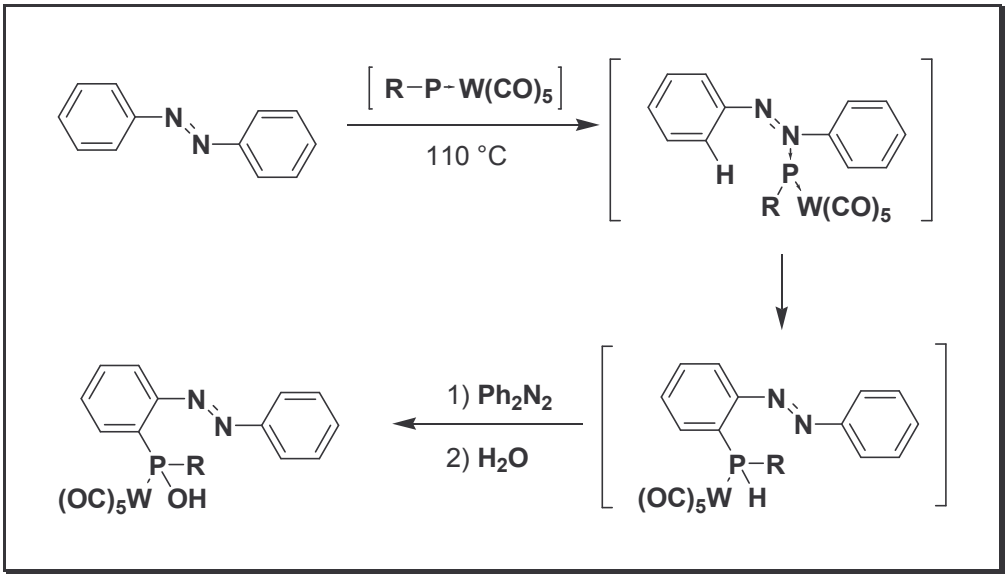


Schéma 27 Réaction avec l'azobenzène

Les autres réactions d'insertion connues sont celles mettant en jeux des hétérocycles à trois chaînons : époxides, aziridines[76] et 2-alcynylphosphirène[77].

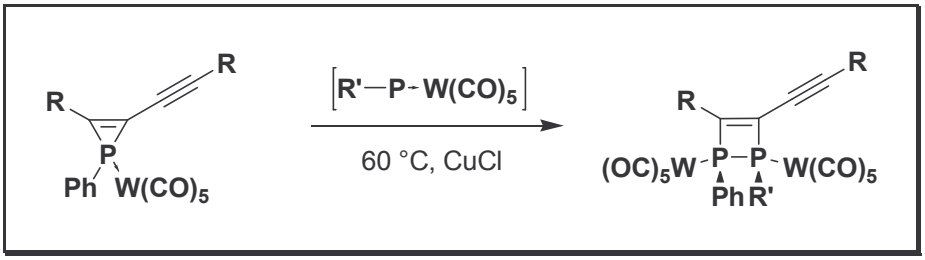


Schéma 28 Réaction avec les complexes de 2-alcynylphosphirène

Cette chimie très riche et simple d'accès s'est également traduit par de nombreuses applications dont nous ne parlerons pas ici, notre objet étant avant tout l'étude de la relation 7-phosphanorbornadiène / phosphinidène.

IV. Conclusion

Comme nous venons de le voir, l'étude globale des complexes terminaux de phosphinidène a été très développée mais comporte toujours quelques zones d'ombre. Quelles autres réactions peut-on réaliser ? Comment modifier la structure pour la rendre plus ou moins réactive ? Certains substituants sont encore inaccessibles par cette méthode, est-il possible de contourner ces problèmes ?

[1] Li, X. ; Weissman, S. I. ; Lin, T.-S. ; Gaspar, P. P. ; Cowley, A. H. ; Smirnov, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (17), 7899
[2] H. Lang, O. ; Orama, G. ; Huttner, G., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291(3), 293
[3] Mavridis, A. ; Harrison, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7651-7655
[4] Kim, S. J. ; Hamilton, T. P. ; Schaefer, H. F., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1872
[5] Hamilton, T. P. ; Willis, A. G. ; Williams, S. D., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 246(1-2), 59
[6] Nguyen, M. T. ; Van Keer, A. ; Eriksson, L. A. ; Vanquickenborne, L. G., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 254(5-6), 307
[7] Szieberth, D. ; Veszpremi, T. ; Nguyen, M. T., *J. Mol. Struct.*, **2000**, 556(1-3), 143
[8] Flock, M. ; Pierloot, K. ; Nguyen, M. T. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(17), 10998
[9] Jursic, B. S., *Theochem*, **2000**, 507, 11
[10] Bravo, R. ; Machado, F. B. C., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 307, 511
[11] Trinquier, G. ; Bertrand, G., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3842
[12] Gonbeau, D., Pfister-Guillouzo, G., Marinetti, A., Mathey, F., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4133
[13] Lee, J. G. ; Boggs, J. E. ; Cowley, A. H., *Polyhedron*, **1986**, 5(4), 1027
[14] Creve, S. ; Pierloot, K. ; Nguyen, M. T., *Chem. Phys. Lett*., **1998**, 285,(5-6), 429
[15] Creve, S. ; Pierloot, K. ; Nguyen, M. T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 11, 107
[16] Nguyen, M. T. ; van Keer, A. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 7077
[17] Frison, G. ; Mathey, F. ; Sevin, A., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570, 225
[18] Niecke, E. ; Hein, J. ; Nieger, M., *Organometallics*, **1989**, 8, 2290
[19] Castel, A. ; Escudie, J. ; Riviere, P. ; Satge, J. ; Bochkarev, M. N. ; Maiorova, L. P. ; Razuvaev, G. A., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 210(1), 37
[20] Meriem , A. ; Majoral, J.-P. ; Revel, M. ; Navech, J., *Tetrahedron Lett*., **1983**, 24(19), 1975
[21] Aitken, R. A. ; Masamba, W. ; Wilson, N. J., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38(48), 8417
[22] Shah, S. ; Cather Simpson, M. ; Smith, R. C. ; Protasiewicz, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6925
[23] Fritz, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 315
[24] Marinetti, A. ; Mathey, F. ; Fisher, J. ; Mitschler, A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1982**, 667
[25] Marinetti, A. ; Mathey, F. ; Fischer, J. ; Mitschler, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4484
[26] Holand, S. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1988**, 7, 1796
[27] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 1253
[28] Marinetti, A. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1984**, 3(3), 456
[29] Deschamps, B. ; Mathey, F. ; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985**, 1010
[30] Deschamps, B. ; Mathey, F., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 4595
[31] Le Floch, P. ; Mathey, F., *Synlett*, **1991**, 743
[32] Svara, J. ; Marinetti, A. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1986**, 5, 1161
[33] Espinosa-Ferao, A. ; Deschamps, B. ; Mathey, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, 130, 695
[34] Marinetti, A. ; Le Floch, P. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1991**, 10, 1190
[35] Alcaraz, J.-M. ; Svara, J. ; Mathey, F., *Nouveau J. Chim.*, **1986**, 10, 321
[36] Charrier, C. ; Maigrot, N. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1987**, 6, 586
[37] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 582, 53
[38] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1991**, 10, 3958
[39] Wit, J. B. M. ; van Eijkel, G. T. ; Schakel, M. ; Lammertsma, K., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 137
[40] Borst, M. L. G. ; van der Riet, N. ; Lemmens, R. H. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Mills, A. M. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K., *Chemistry*, **2005**, 11, 12, 3631
[41] Marinetti, A. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1984**, 3(3), 456
[42] Mercier, F. ; Deschamps, B. ; Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111(25), 9098
[43] Streubel, R. ; Kusenberg, A. ; Jeske, J. ; Jones, P. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33(23-24), 2427
[44] Borst, M. L. G. ; Bulo, R. E. ; Winkel, C. W. ; Gibney, D. J. ; Ehlers, A. W. ; Schakel, M. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5800
[45] Märkl, G. ; Burger, W., *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 2545
[46] Hung, J. T. ; Yang, S.-W. ; Gray, G. M. ; Lammertsma, K., *J. Org. Chem*., **1993**, 58, 6786
[47] Hung, J. T. ; Chand, P. ; Fronczek, F. R. ; Watkins, S. F. ; Lammertsma, K., *Organomet.*, **1993**, 12, 1401
[48] Marinetti, A. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1984**, 3, 1492
[49] Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., Synlett, **1995**, 353
[50] Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 652
[51] Matrai, J. ; Dransfeld, A. ; Veszpremi, T. ; Nguyen, M. T., *J. Org. Chem*., **2001**, 66, 5671
[52] Slootweg, J. C. ; van Zeist, W. - J. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K., *Organomet.*, **2005**, 24, 5172

[53] Lammertsma, K. ; Hung, J.-T. ; Chand, P. ; Gray, G. M., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6557
[54] Wang, B. ; Lake, C. H., Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1690
[55] Vlaar, M. J. M. ; Ehlers, A. W. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2943
[56] van Eis, M. J. ; Komen, C. M. D. ; de Kanter, F. J. J. ; de Wolf, W. H. ; Lammertsma, K. ; Bickelhaupt, F. ; Lutz, M. ; Spek, A. L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1547
[57] Krill, S. ; Wang, B. ; Hung, J.-T. ; Horan, C. J. ; Gray, G. M. ; Lammertsma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8432
[58] Wit, J. B. M. ; van Eijkel, G. T. ; de Kanter, F. J. J. ; Schakel, M. ; Ehlers, A. W. ; Lutz, M. ; Spek, A. L. ; Lammertsma, K. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2596
[59] Streubel, R. ; Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *Synthesis*, **1993**, 763
[60] Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1987**, 6, 207
[61] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1988**, 7, 1791
[62] Deschamps, B. ; Mathey, F., *Synthesis*, **1995**, 941
[63] Marinetti, A. ; Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4700
[64] Mercier, F. ; Ricard, L. ; Mathey, F. ; Regitz, M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1991**, 1305
[65] Streubel, R. ; Ernst, L. ; Jeske, J. ; Jones, P. G., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, 2113
[66] Tran Huy, N. H., Fischer, J. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1988**, 7, 240
[67] Cowley, A. H. ; Geerts, R. L. ; Nunn, C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6523
[68] Le Floch, P. ; Marinetti, A. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2407
[69] Shah, S. ; Protasiewicz, J. D., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 210, 181
[70] Streubel, R. ; Schiemann, U. ; Jones, P. G. ; Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **2000**, 39, 3686
[71] Inubushi, Y., Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1996**, 1903
[72] Inubushi, Y., Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 533, 83
[73] Champion, D. H. ; Cowley, A. H., *Polyhedron*, **1985**, 4, 1791
[74] Svara, J. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1986**, 5, 1159
[75] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *New J. Chem*., **1998**, 75
[76] Marinetti, A. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1987**, 6, 2189
[77] Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Organomet.*, **1997**, 16, 4501

CHAPITRE 2

7-PHOSPHANORBORNADIENE : NOUVELLE APPROCHE DE LA RUPTURE DU PONT

CHAPITRE 2 : 7-PHOSPHANORBORNADIENE : NOUVELLE APPROCHE DE LA RUPTURE DU PONT

La chimie que nous allons décrire ici ne fait pas intervenir d'espèces phosphinidènes en tant que telles. Il s'agit plutôt du développement d'une chimie dont le résultat net pourra être vu comme la réaction d'un complexe terminal de phosphinidène avec des espèces nucléophiles. Notre raisonnement repose sur le caractère déjà fortement électrophile de l'atome de phosphore dans le précurseur 7-phosphanorbornadiène. Plusieurs types d'attaques vont être étudiées, partant des nucléophiles carbonés pour la formation de liaisons phosphore – carbone et se dirigeant ensuite vers des réactifs comportant des hétéroatomes amenant à des structures parfois très originales.

I. Les nucléophiles carbonés

Notre choix de commencer par une gamme de nucléophiles carbonés s'est tout d'abord fait pour des raisons assez évidentes : peu d'essais ont été réalisés avec ce type de nucléophiles, et la formation de liaisons phosphore – carbone dans des conditions douces et par des méthodes peu contraignantes reste en effet un défi d'importance.

La seule expérience connue est celle de A. Marinetti et F. Mathey avec le n-butyllithium[1]. Cette expérience a abouti non à l'attaque du phosphore suivie de la réaction de cycloréversion mais à celle de la double liaison carbone - carbone fortement appauvrie par les deux groupements ester. Une observation tout à fait remarquable et très générale peut être faite à partir de cet exemple : même si le phosphore est assez fortement électrophile dans la structure, il n'est pas le seul type de sites possible pour une attaque nucléophile. Il faudra donc ajuster la puissance des nucléophiles utilisés et essayer de déterminer la "gamme" dans laquelle il est possible de travailler.

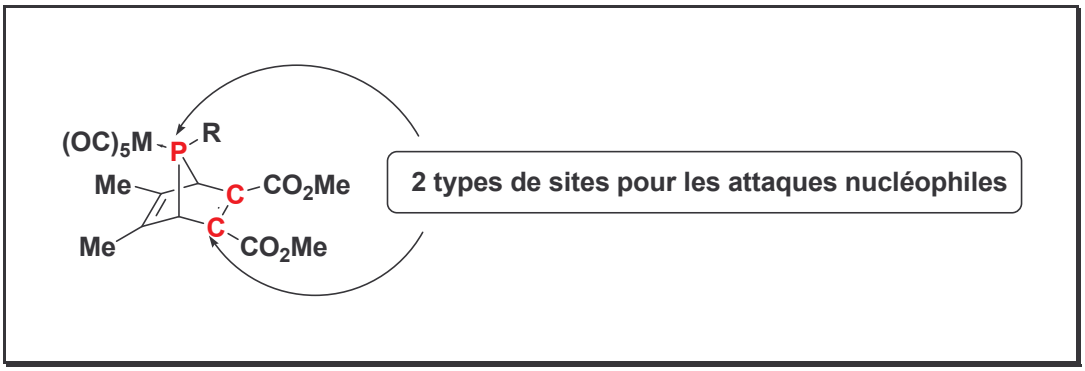


Schéma 29 Représentation des 2 types de sites pour les attaques nucléophiles

Réfléchissant toujours à la réactivité générale de la structure, il est nécessaire de poser la question de l'encombrement stérique. En effet, le phosphore est assez difficile d'accès en raison de la présence du tungstène pentacarbonyle qui, s'il protège très efficacement la

structure par son volume, aura sûrement le désavantage de défavoriser l'approche d'un nucléophile encombré comme le tert-butyle.

L'intérêt de ce type de chimie réside dans la formation de liaison phosphore – carbone dans des conditions douces puisque, dans ce cas, elles ne nécessitent pas le passage par l'intermédiaire phosphinidène : on évite donc soit l'introduction d'un catalyseur (CuCl), soit l'emploi d'une haute température (110 °C) si la réaction ne requiert pas trop d'énergie pour être réalisée.

A. Nucléophiles de force moyenne à fort encombrement stérique : les ylures de Wittig stabilisés

Nous avons tout d'abord tenté d'utiliser des nucléophiles connus pour leur force assez moyenne, les ylures de Wittig stabilisés. Cette caractéristique devrait permettre une attaque sélective mais leur encombrement stérique dû à la présence du fragment PPh_3 nous permettra de voir dans quelles conditions une telle attaque peut être menée.

1. Insertion dans une liaison C-H : une chimie de type phosphinidène

Nos deux premières expériences ont concerné deux ylures de Wittig stabilisés classiques $Ph_3P{=}CHCN$ et le cyclopentadiénylidènetriphénylphosphorane.

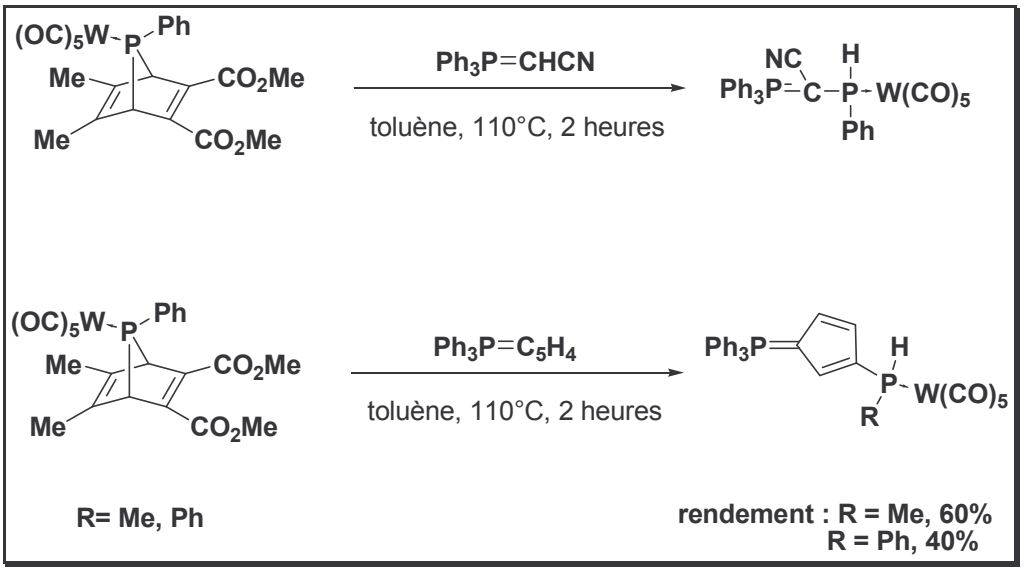


Schéma 30 Réactions des ylures stabilisés avec le complexe de 7-phosphanorbornadiène : insertion dans la liaison C-H

Le but est atteint, on a mimé la chimie des phosphinidènes en ayant visiblement attaque sur un seul site, le phosphore. Aucun produit secondaire résultant d'une attaque sur la double

liaison appauvrie n'a été isolé ou même simplement observé dans le spectre en RMN du phosphore du brut de solution.

La première remarque à faire sur ces deux équations concerne les conditions expérimentales : toluène, 110 °C. La question qui se pose est celle du mécanisme : simple attaque nucléophile de l'ylure ou passage par un intermédiaire complexe terminal de phosphinidène ? Etudions donc successivement ces deux voies.

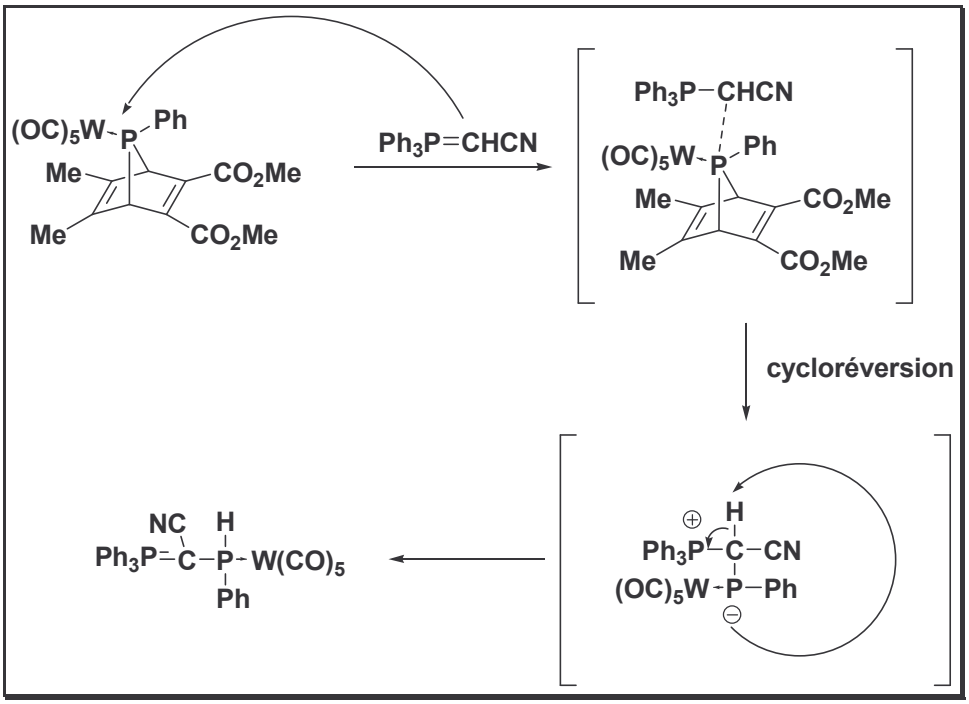


Schéma 31 Mécanisme par attaque nucléophile

Le mécanisme par attaque nucléophile est rendu difficile par l'encombrement stérique important, tant au niveau du 7-phosphanorbornadiène qu'au niveau de l'ylure. Il est facilité par la cycloréversion qui suit l'attaque puisqu'il est connu que les phosphores pentacoordinnés[2,3] subissent très facilement ce genre de réaction. Il peut donc justifier la température élevée nécessaire dans ce cas tandis que la force moyenne du nucléophile justifie la sélectivité de l'attaque sur le phosphore. Qu'en est-il à présent du passage par un véritable intermédiaire phosphinidène ?

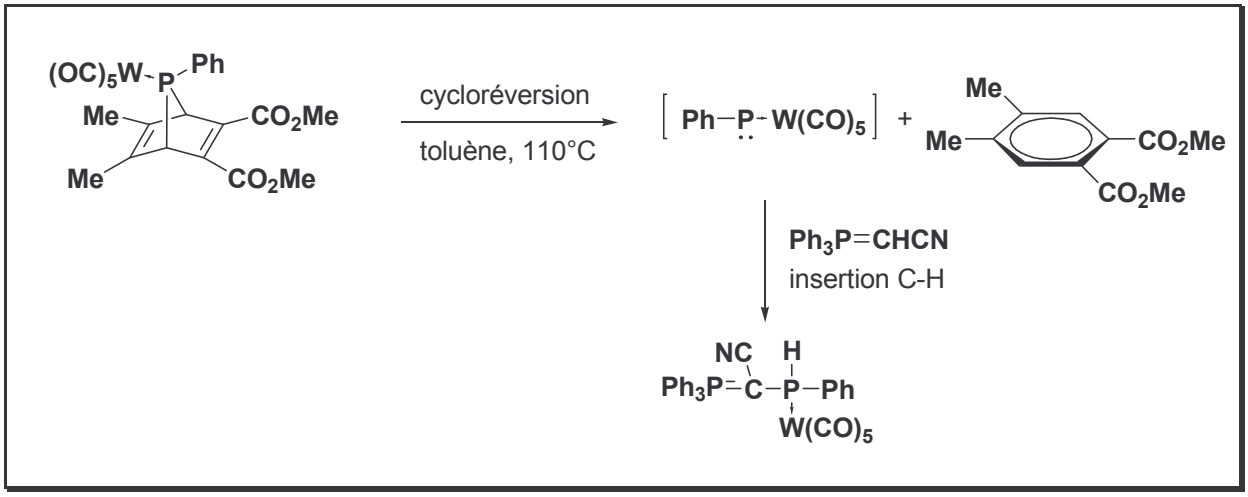


Schéma 32 Mécanisme par engendrement de complexe terminal de phosphinidène électrophile

Ici, toutes les conditions nécessaires pour engendrer le complexe terminal de phosphinidène sont réunies : précurseur, piège et haute température (en l'absence de catalyseur). La réaction d'insertion dans une liaison carbone – hydrogène est également connue. Ce mécanisme est donc tout à fait admissible dans ce cas et il semble difficile de le distinguer de celui proposé précédemment.

La deuxième remarque s'applique essentiellement au deuxième cas, celui du cyclopentadiénylidènephosphorane : tous les carbones du cycle ont ici la même puissance nucléophile, l'insertion sur le carbone en β résulte donc sûrement d'une contrainte stérique, les groupements PPh_3 et complexe de tungstène s'éloignant le plus possible l'un de l'autre. Cette contrainte stérique empêche d'ailleurs que dans les mêmes conditions, pour R = Me, on ait une seconde insertion : aucun site n'est accessible. Ceci se voit très bien sur la structure aux rayons X réalisée sur ce dernier produit.

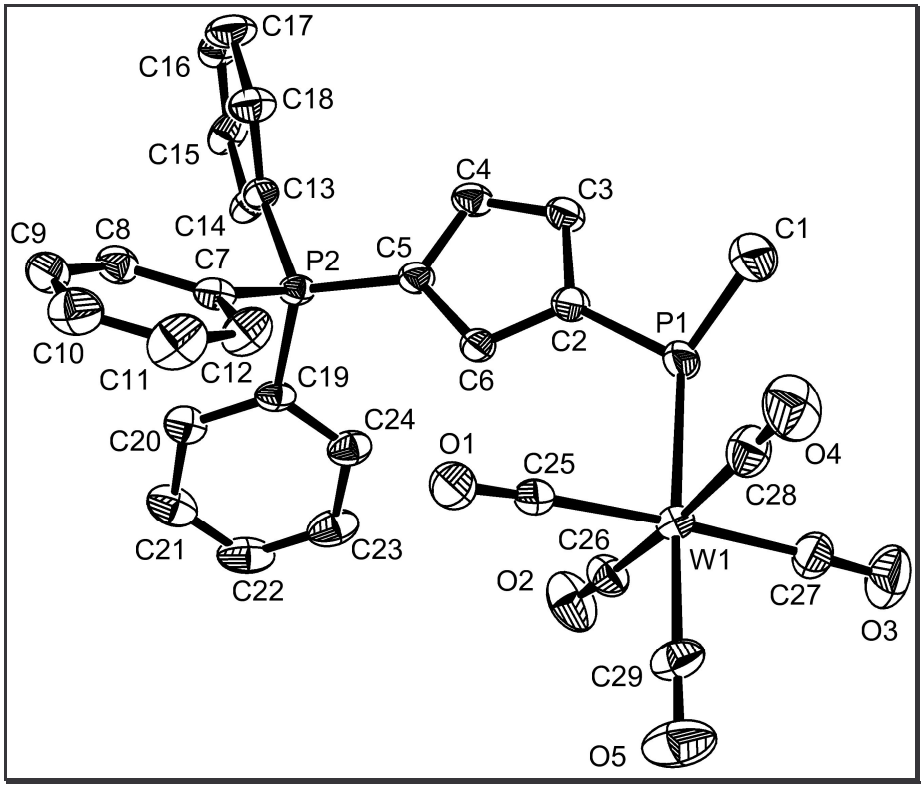


Figure 5 Structure aux rayons X adduit avec le cyclopentadiénylidènetriphénylphosphorane

Cette structure indique que le carbone de l'ylure est plan et que la liaison phosphore – carbone de ce même ylure est de 1,731(3) Å, dans la gamme normale pour les ylures classiques.

Nous avons vu ici quelques réactions somme toute classiques des ylures de Wittig stabilisés comme attaquants nucléophiles envers les complexes de 7-phosphanorbornadiène : nous avons ici un moyen très convenable de "mime" de la chimie des complexes de phosphinidène, avec création de nouvelles liaisons phosphore – carbone et fonctionnalisation des ylures de Wittig stabilisés (vu qu'en pratique, on obtient un autre ylure à la fin de l'expérience).

2. Des réactions moins classiques des ylures de Wittig ou bienvenue au bazar du bizarre

Ici, nous allons à présent nous intéresser à des réactions dont le résultat peut sembler plus surprenant, voire parfois inexplicable comme celle avec $Ph_3P{=}CHCO_2Et$.

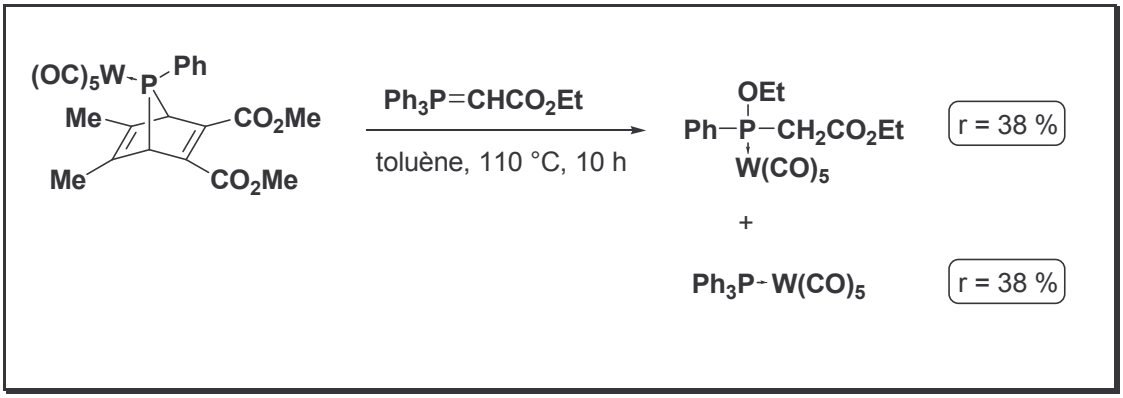


Schéma 33 Réaction de l'ylure stabilisé $Ph_3P{=}CH_2CO_2Et$ avec le complexe de 7-phosphanorbornadiène

Même si l'on admet que la réaction initiale est la réaction classique déjà observée d'insertion dans la liaison carbone - hydrogène, il semble ensuite que le carbone ylidique réagisse lui-même selon un mécanisme que nous n'avons pu déterminer et donne ensuite le fragment $Ph_3PW(CO)_5$ que l'on isole dans les mêmes proportions que le produit. De plus, en considérant les conditions expérimentales, il semble raisonnable de supposer que le fragment OEt provient d'une fragmentation du groupement ester. A part ces quelques remarques, nous avons malheureusement été incapables de comprendre la formation des produits majoritaires.

Une autre expérience, surprenante mais trouvant cette fois une explication raisonnable, a été réalisée dans le but de répondre à la question "que se passe-t-il si l'on a deux sites d'attaques nucléophiles sur l'ylure ?". Notre choix de l'ylure stabilisés $Ph_3P{=}CHCOMe$ a été guidé par le fait que la réaction des complexes terminaux de phosphinidène avec les groupements carbonyle a déjà été étudiée[4,5,6] et pourra donc nous guider dans la compréhension de la formation des produits obtenus.

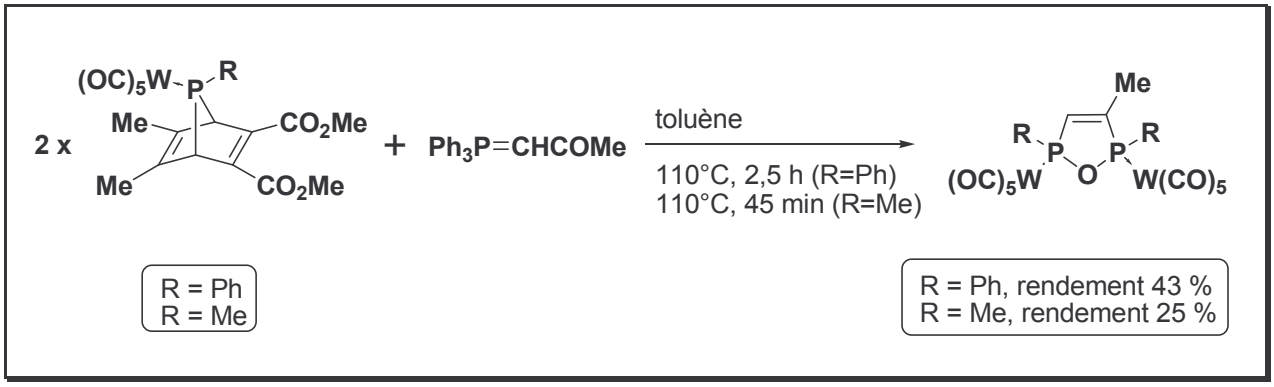


Schéma 34 Réaction du (2-oxopropylidène)triphénylphosphorane avec le complexe de 7-phosphanorbornadiène

Les mêmes conditions expérimentales étant utilisées, on peut toujours supposer que les deux mécanismes décrits précédemment sont valables. Néanmoins, un mécanisme raisonnable de formation du complexe de 1,2,5-oxadiphospholène peut en outre être proposé sur la base de la génération du complexe terminal de phosphinidène et de sa réaction attendue sur le groupement carbonyle.

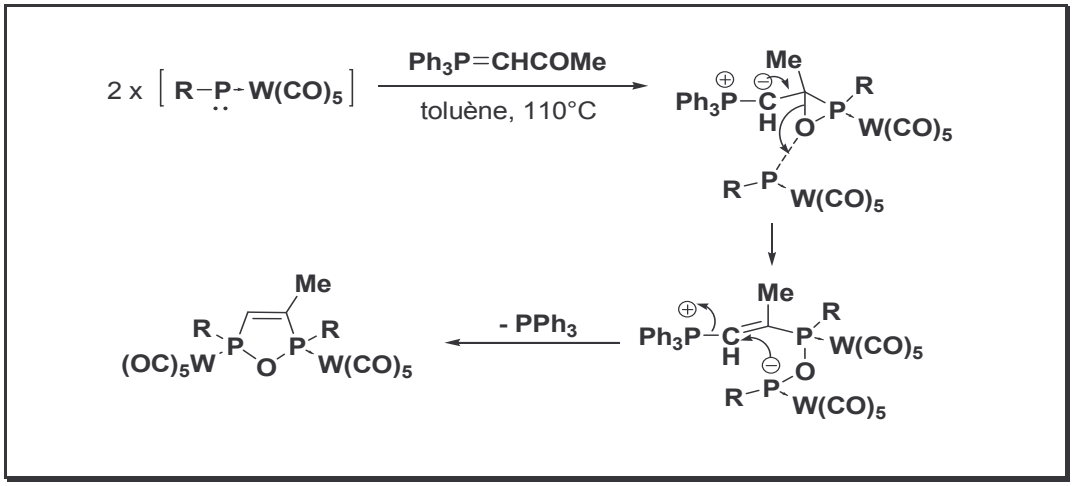


Schéma 35 Mécanisme de formation du 1,2,5-oxadiphospholène

La structure aux rayons X du complexe de 1,2,5-oxadiphospholène a été obtenue pour R = Ph.

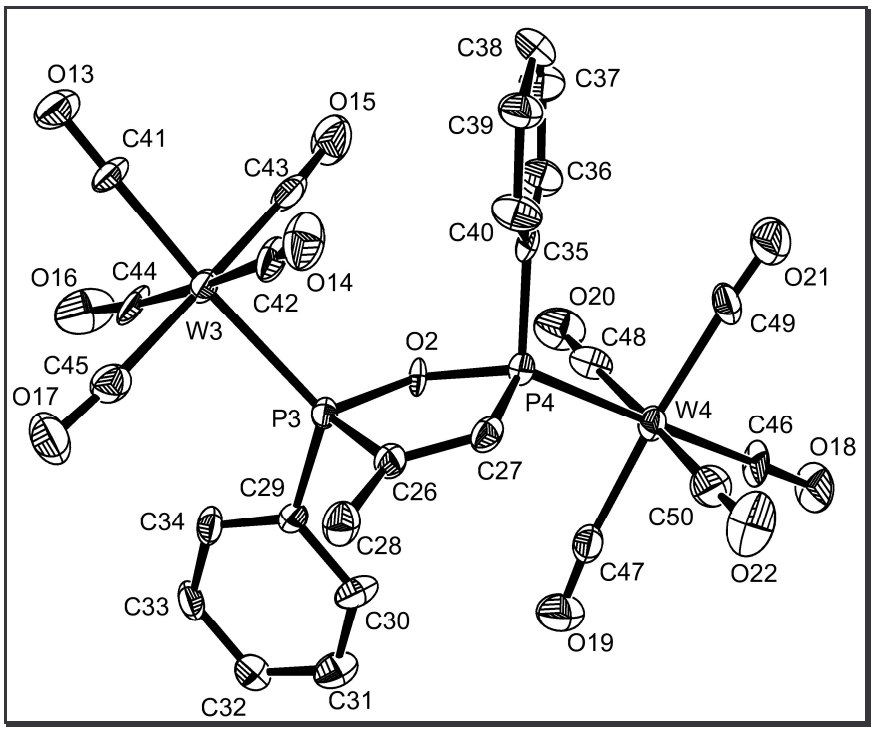


Figure 6 Structure aux rayons X du 1,2,5-oxadiphospholène bi tungstène pentacarbonyle

Deux observations : les groupements phényle et tungstène pentacarbonyle se positionnent en trans, certainement pour des raisons d'encombrement stérique ; le cycle de l'oxaphospholène est pratiquement plat, la somme des angles supplémentaires étant de 361,7°.

Cette chimie peut sûrement être étendue à d'autres composés de type ylure. Elle permet la formation de nouvelles liaisons P-C et souligne l'importance de l'encombrement stérique sur les conditions expérimentales nécessaires à la réalisation de ce type de synthèse.

B. Formation de phosphines fonctionnalisées par le diéthyl malonate de sodium

Le diéthyl malonate de sodium est l'exemple même d'un réactif de nucléophilie moyenne. La charge délocalisée par mésomérie et par effet de champ des groupements ester ne se comporte pas de manière agressive et semble constituer une bonne solution aux problèmes précédemment évoqués. La comparaison entre nucléophilie et basicité est à éviter, mais on peut tout de même noter que le pKa du malonate est de 13[7], signalant une base de force moyenne.

1. Réaction initiale de l'anion diéthylmalonate

Notre premier essai a été effectué sur le précurseur [7-phényl-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle pour des raisons expérimentales : c'est le plus simple des précurseurs à synthétiser et sa réactivité est généralement plus douce, avec moins de réactions parasites que ses analogues alkyles.

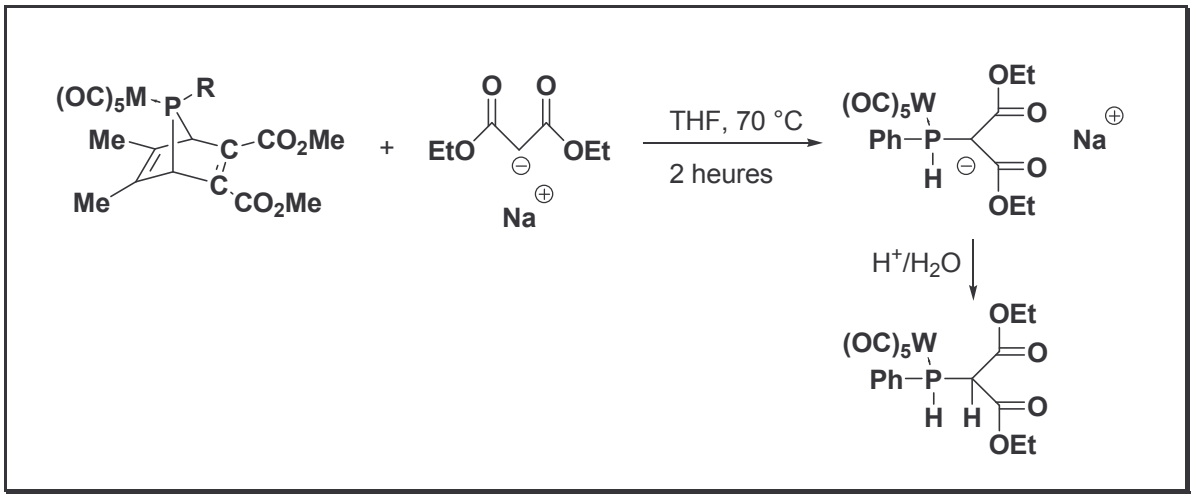


Schéma 36 Réaction du précurseur 7-phosphanorbornadiène avec l'anion diéthylmalonate

Comme prévu, les conditions réactionnelles sont nettement plus douces que celles nécessaires à l'obtention transitoire de complexes terminaux de phosphinidène. Le produit obtenu est le résultat de l'attaque de l'anion malonate sur le phosphore, suivi d'une cycloréversion qui libère le phtalate. Il est à préciser que ces cycloréversions de type rétro-McCormack sont grandement facilitées par un phosphore pentacoordiné[2,3], structure qu'adopte

presque sûrement l'intermédiaire réactionnel résultant de l'attaque sur le phosphore. L'hydrolyse qui suit permet de récupérer, après colonne de chromatographie sur gel de silice, le produit attendu avec un bon rendement de 69 %.

Néanmoins, plusieurs remarques et observations peuvent être faites concernant le déroulement de la réaction. Tout d'abord, le spectre en RMN du phosphore 31 de la solution brute après 2 heures de chauffage ne montre qu'un seul pic, signe que la réaction se fait de manière propre et sans aucun produit secondaire. Ceci résout donc un premier problème : on n'a pas d'attaque sur la double liaison appauvrie du cycle phosphanorbornadiène. Plus surprenant en revanche est la présence, lorsque l'on effectue le même spectre avec couplage proton, d'un doublet avec une constante de couplage $^{1}J_{P\text{-}H}$ de 352 Hz. Clairement, on attendrait normalement un phosphore anionique avec un carbone neutre, résultat direct de l'attaque. Or, le seul et unique produit observable est celui pour lequel la charge est localisée sur le carbone, le phosphore portant alors un hydrogène.

L'expérience est généralisable à d'autres précurseurs de type méthyle et 2-chloroéthyle, pour lesquels les observations précédentes sont également valables.

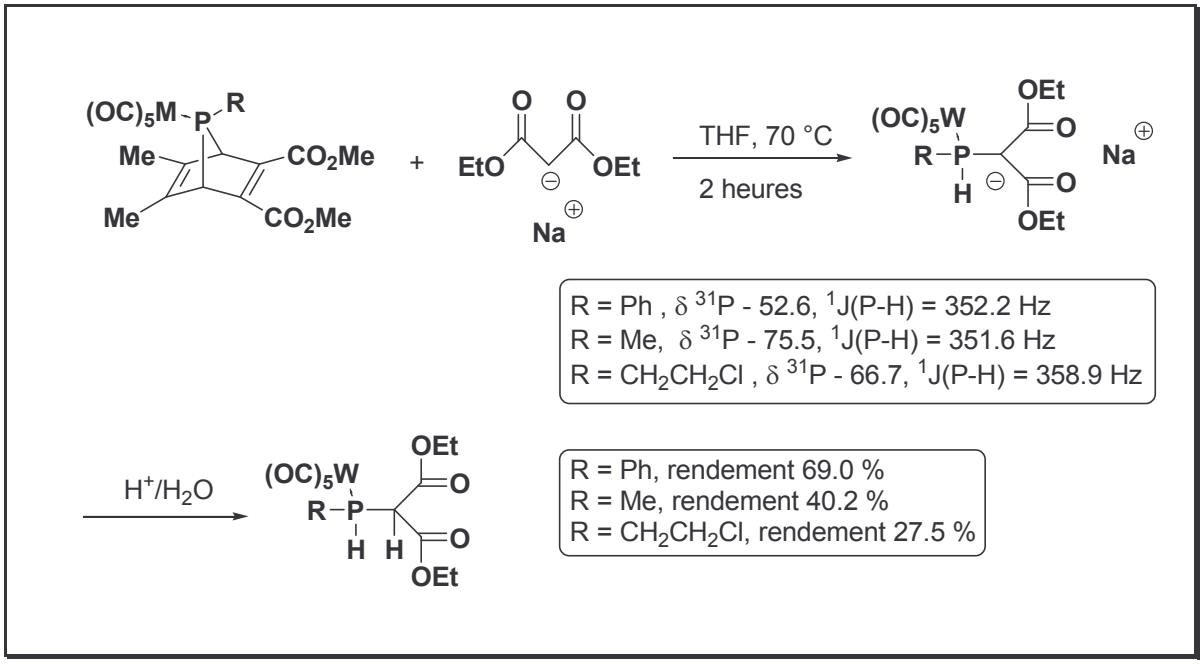


Schéma 37 Formation de phosphines fonctionnalisées à partir de différents précurseurs 7-phosphanorbornadiènes

Comme on peut déjà le prévoir, la réactivité de ces espèces va jouer sur cette charge qui se délocalise : si on cherche à fonctionnaliser l'anion, quel site va être attaqué ? Dans quelles proportions ? Peut-on contrôler le site d'attaque ?

2. Réactivité de l'anion : fonctionnalisation de la phosphine

Pour obtenir un anion le plus pur possible, nous avons choisi une base très douce et qui ne laisse aucun sous-produit : l'hydrure de sodium. La réaction est suivie par RMN du

phosphore, on contrôle dès que le dégagement gazeux d'hydrogène est terminé. Il est à noter qu'un excès important de NaH, ou bien la métallation par le tertiobutylate de potassium suivi d'un chauffage progressif jusqu'à de hautes températures (130 °C) ne donne aucun autre produit, et en tous cas jamais une seconde déprotonation du produit au niveau du phosphore. On récupère très proprement l'anion, que l'on va ensuite faire réagir dans différentes conditions expérimentales avec l'iodométhane.

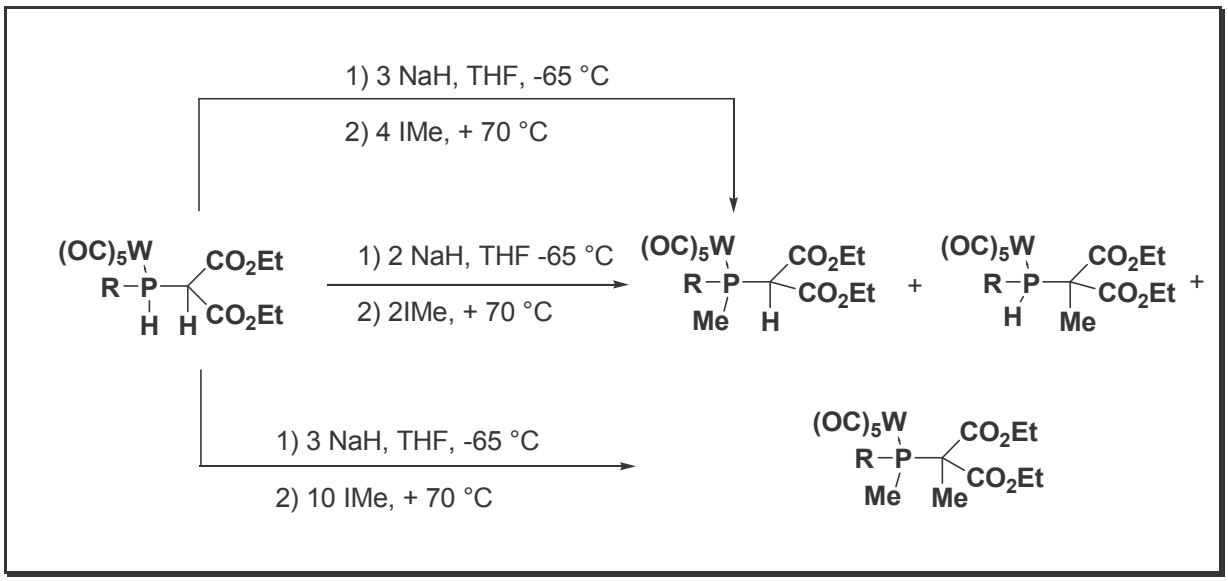


Schéma 38 Réaction de l'anion malonate-phosphine avec l'iodométhane : tentative de fonctionnalisation

On voit ici tout de suite que les questions posées précédemment amènent des réponses complexes : malgré l'observation d'un seul anion en solution avec une charge localisée exclusivement sur le carbone, ce site d'attaque n'est pas exclusif puisque l'on peut obtenir une mono-méthylation sur le phosphore. Il semble donc que l'on soit en présence d'un équilibre très rapide entre anion phosphoré et anion carboné, expliquant sûrement la diversité des résultats obtenus pour différentes conditions expérimentales.

Dans des conditions "standards" avec 2 équivalents de NaH et 2 équivalents de CH_3I, on obtient un mélange des deux monométhylés et du bi-méthylé, inséparables par colonne de chromatographie. Le suivi de la réaction par RMN du phosphore nous permet de constater la formation initiale du composé mono-méthylé sur le phosphore, suivie de celle du produit bi-méthylé puis du mono-méthylé sur le carbone.

Nous décidons alors d'augmenter l'excès en iodométhane à 4 équivalents afin de voir si l'une de ces espèces est favorisée. Ici, le résultat est plutôt surprenant : un seul produit se forme, le monométhylé sur la position phosphore. Un raisonnement logique simple aurait pourtant voulu que le bi-méthylé soit naturellement favorisé par l'augmentation d'agent méthylant, pendant que l'un ou les deux mono-méthylés le soient moins. Ici, aucune trace du bi-méthylé, on a seulement le mono-méthylé sur le phosphore prouvant l'existence d'un équilibre entre les deux types d'anion malgré l'observation RMN.

Le résultat du dernier test est plus logique, 10 équivalents d'iodométhane conduisant à la formation exclusive du bi-méthylé. Aucune explication valable et surtout complète n'a pour l'instant été trouvée concernant cette réactivité quelque peu chaotique.

La plupart de ces produits ont été caractérisés de manière complète par RMN ^{31}P, ^{1}H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse et parfois par microanalyse. Malheureusement,

aucune structure de l'anion ou des produits de méthylation n'a pu être obtenue. Quelques données remarquables de ces produits se trouvent dans les spectres RMN du carbone où les groupements ester du groupement malonate donnent deux ensembles de résonances complètement distincts, signe d'une asymétrie certaine de la structure (diastéréotopie).

3. Vers la formation de petits cycles

La réactivité de l'anion nous amène naturellement à vouloir exploiter la variété des substituants pouvant être placés sur le phosphore par l'intermédiaire de la structure 7-phosphanorbornadiène pour effectuer des réactions intramoléculaires conduisant à la formation de cycle. Dans cette optique, nous avons synthétisé le précurseur 7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle. La métallation par le tertiobutylate de potassium ^{t}BuOK de ce dernier donne comme attendu l'anion sur le carbone, puis le chauffage à 70 °C permet la formation d'un cycle phosphirane à 3 chaînons par cyclisation intramoléculaire sur le phosphore.

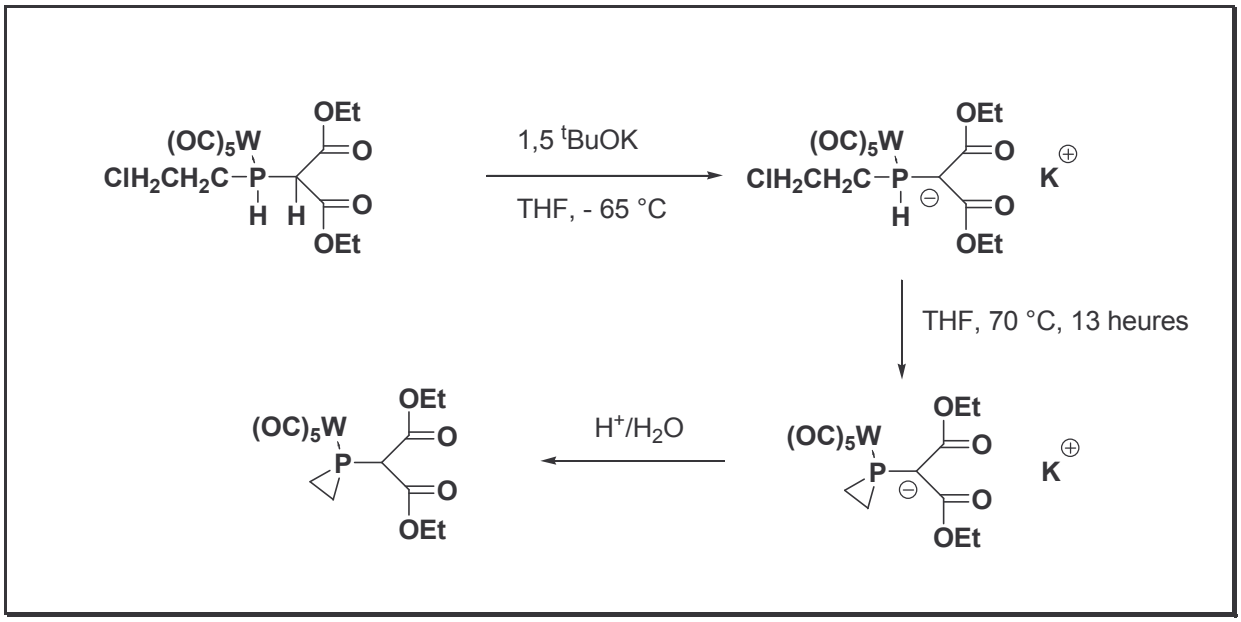


Schéma 39 Formation d'un cycle phosphirane par réaction intramoléculaire de la phosphine fonctionnalisée

Ce résultat prouve une fois encore que la réactivité de l'anion localisé sur le phosphore est en réelle compétition avec celui localisé sur le carbone puisque l'observant encore ici après métallation par le tertiobutylate de potassium.

Etudiant la réactivité de ce nouveau phosphirane, nous avons eu la surprise de constater que malheureusement, il n'était pas précurseur de complexe terminal de phosphinidène. Une explication possible semble être la grande stabilité électronique apportée par le fragment malonate et ses deux groupements ester attracteurs.

Une remarque peut être faite sur l'absence complète de formation de cycle phosphétane à 4 chaînons. Nous savons que ces cycles sont très difficiles à former[8] mais nous n'avons pu

dégager une explication convaincante pouvant expliquer la formation exclusive du cycle à trois chaînons dans notre cas de figure.

Néanmoins, ces cycles à 4 chaînons sont inhabituels et par la même intéressants. Nous avons donc essayé de les synthétiser en tirant parti des propriétés de la molécule de départ en tentant une double condensation par l'ajout de 1,2–dihalogénoéthane.

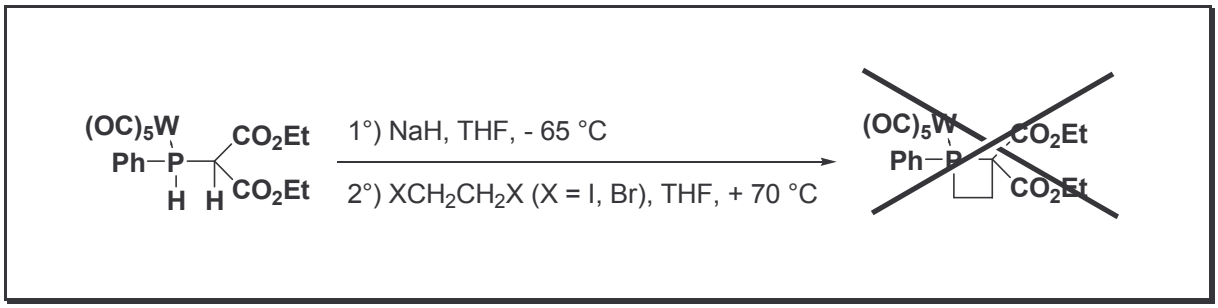


Schéma 40 Tentative de synthèse de cycle phosphétane à 4 chaînons

Malheureusement, cette approche ne donne aucun résultat exploitable, puisque l'on n'observe même pas sur le spectre en RMN du phosphore du brut de solution la simple formation d'un produit type P-CH_2-CH_2-X que l'on attendrait comme éventuel intermédiaire isolable.

Comme nous venons de le constater, l'approche "nucléophiles moyens" semble être parfaitement adaptée au problème de la formation de liaison P-C en conditions douces.

C. Un autre nucléophile carboné : le cyanure

Un dernier nucléophile propre à former des liaisons phosphore – carbone a été testé ici : l'anion cyanure. La comparaison basicité / nucléophilie est toujours à considérer avec précaution mais on peut s'appuyer sur le fait que le pKa du couple HCN/ CN^- est de 9,2. C'est donc une base un peu moins forte que le malonate de sodium mais son encombrement stérique est également très réduit.

L'anion cyanure est intéressant non seulement pour la liaison P-C qu'il permet de former mais également pour son rôle connu de pseudo-halogène. Un composé conçu dans cette optique pourrait permettre d'accéder à de vastes gammes par une substitution ultérieure du groupe CN.

1. Réaction générale

Comme précédemment, nos essais ont porté sur les complexes de 7-phosphanorbornadiène phényle et alkyle. Logiquement, nous avons tout d'abord appliqué les mêmes conditions expérimentales que précédemment :

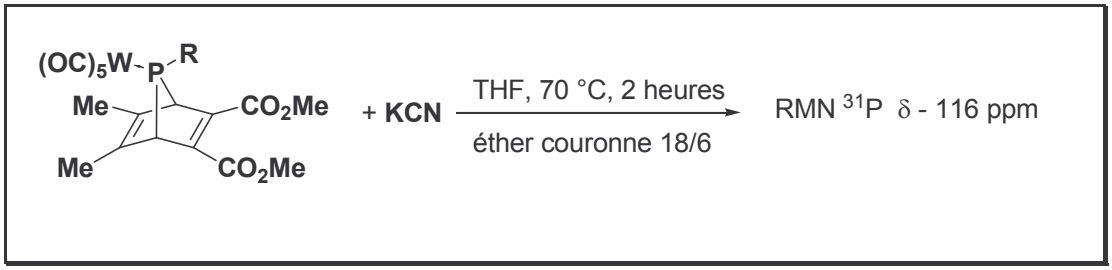


Schéma 41 Réaction générale de l'anion cyanure avec le complexe de 7-phosphanorbornadiène

Malheureusement, ce que nous supposons être l'anion résultant de l'attaque nucléophile sur le phosphore n'a pu être clairement identifié : le produit résultant de la neutralisation acide est instable et se décompose sur la colonne de chromatographie sur gel de silice ; on obtient au final le produit d'hydrolyse $[RPHOH]W(CO)_5$. Par ailleurs, l'emploi du cyanure de potassium comme agent de cyanation est exclusif : AgCN ne provoque aucune réaction, même dans des conditions plus dures.

Les conditions expérimentales sont calquées sur celles du malonate de sodium : THF à 70 °C. Ici, il est certain comme dans le cas du malonate que le mécanisme passe par l'attaque nucléophile de l'anion sur le précurseur et non par la formation d'un intermédiaire complexe terminal de phosphinidène. L'éther couronne aide ici à une meilleure solubilisation du cyanure de potassium en complexant le cation potassium. Néanmoins, les essais sans éther couronne donnent exactement les mêmes résultats avec un temps de réaction un peu plus long (3 heures au lieu de 2).

2. Formation du cyanophosphirane

Malgré ces premiers résultats quelque peu décourageants, nous avons persisté et fait l'essai avec le précurseur [7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle.

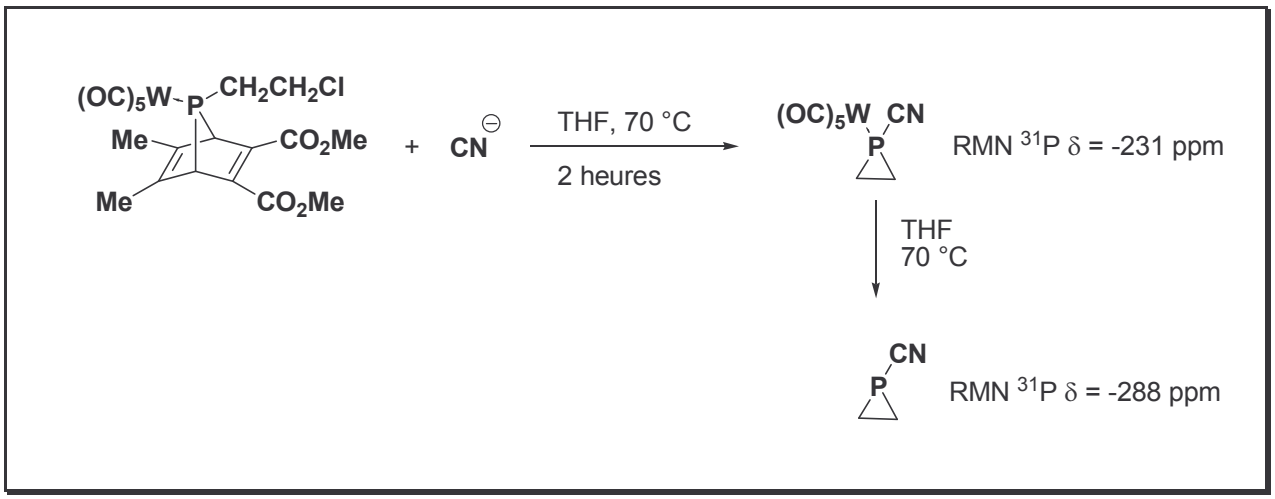


Schéma 42 Formation du 1-cyanophosphirane par attaque nucléophile sur le complexe de 7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanobornadiène

La décomplexation est ici spontanée, on suit clairement en RMN du phosphore la formation du complexe puis sa décomplexation par simple chauffage. Ceci peut être facilement expliqué par comparaison avec le phosphole P-CN : dans ce cas, plusieurs observations expérimentales appuyées par des séries de calculs théoriques ont prouvé que la paire libre portée par le phosphore était anormalement basse en énergie[9]. De ce fait, elle est très peu réactive et en tout cas peu encline à s'engager dans une complexation.

Les produits que nous obtenons ici sont connus puisqu'ils ont déjà été synthétisés par S. Haber[10] suivant la méthode mise au point par P. Le Floch[11] à partir des complexes de phospha-ylures :

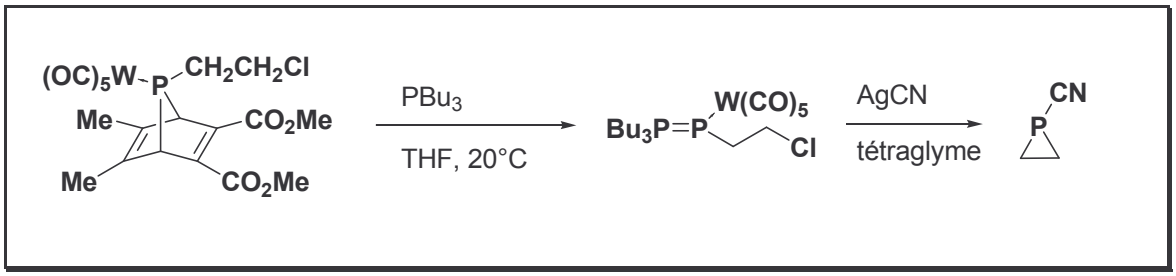


Schéma 43 Formation du 1-cyanophosphirane par l'intermédiaire de phospha-ylures

L'emploi du tétraglyme, solvant au point d'ébullition très élevé de 275 °C était ici justifié par le mode d'extraction : distillation sous basse pression permettant d'obtenir un rendement de 80 %.

Ce solvant peut tout à fait être utilisé dans notre cas, son fort pouvoir coordinant permettant une très bonne solubilisation du nucléophile.

Malheureusement, malgré de nombreux essais de distillation (évaporation / piégeage, four à boules...), nous n'avons jamais réussi à obtenir des résultats concluants concernant la séparation et donc le rendement, toujours inférieur à 10 %. De ce fait aucune application n'a été développée avec ce produit. A noter l'exceptionnelle stabilité thermique de ce phosphirane puisque les tentatives de craquage en vue de donner un phosphinidène ont échoué malgré un chauffage à plus de 160 °C et la présence de plusieurs pièges (tolane, diméthylbutadiène), un chauffage très prolongé conduisant simplement à une lente destruction.

La technique employée pour former des liaisons phosphore-carbone peut être parfaitement (ou presque) transposée pour former des liaisons phosphore-hétéroatome.

II. Les nucléophiles comportant des hétéroatomes

Les deux types de nucléophiles que nous avons choisis sont les phosphites et l'anion fluorure. Les phosphites sont des nucléophiles de force moyenne dont on peut largement faire varier l'encombrement stérique. L'anion fluorure est lui petit et très puissant, permettant de s'approcher de la limite des nucléophiles dits "forts".

A. Les phosphites et la réaction de phospha-Arbuzov

La réaction des phosphites sur le 7-phosphanorbornadiène donne in fine une réaction semblable à la réaction d'Arbuzov, bien connu en chimie organique pour donner des phosphonates utilisables dans la réaction de Wittig-Horner.

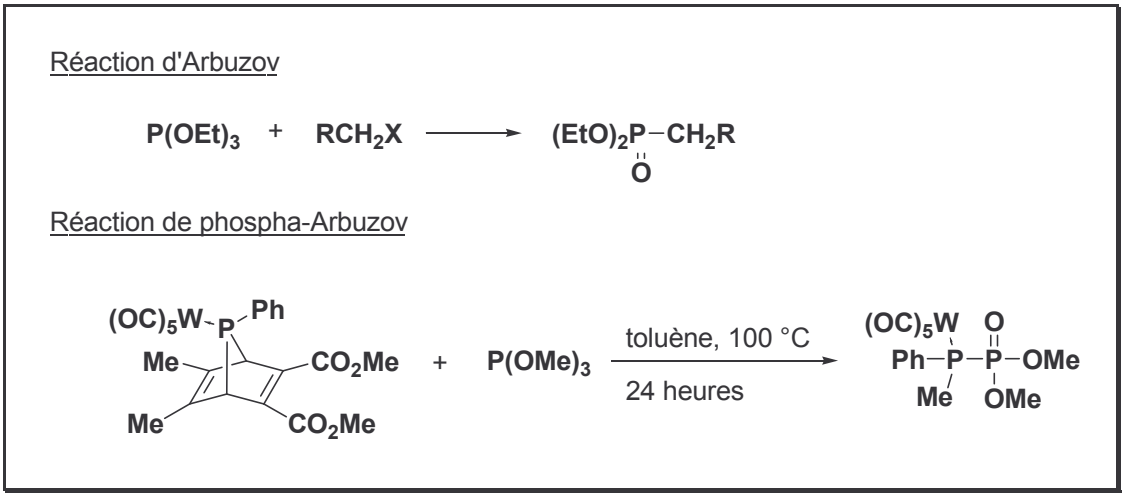


Schéma 44 Réaction d'Arbuzov et de phospha-Arbuzov

Dans notre cas, le produit obtenu ne peut malheureusement pas subir la réaction de phospha-Wittig puisque l'on ne peut pas métaller le phosphore provenant du 7-phosphanorbornadiène pour donner une double liaison P=P caractéristique d'un réactif de phospha-Wittig.

D'un point de vue expérimental, on constate que malgré un encombrement stérique peu exigeant de la part du nucléophile, les conditions peuvent être considérées comme dures : 100 °C durant 24 heures. Le spectre du brut en RMN du phosphore montre, outre le doublet de doublet du produit à + 26 ppm pour le phosphore **P**$(OMe)_2$, et -24 ppm pour le phosphore PhMe**P**W$(CO)_5$, la formation de nombreux autres produits, ce qui explique le rendement faible de 25 %. Les deux phosphores sont facilement identifiables puisque le signal du phosphore issu du 7-phosphanorbornadiène est entouré par les deux petits satellites provenant de la complexation avec le tungstène. Les constantes de couplage sont faibles : 67 Hz pour le couplage phosphore-phosphore et 234 Hz pour le couplage phosphore-tungstène. Ceci suggère un caractère δ- pour le phosphore issu du complexe de phosphinidène.

Intrigués par la température exigée par cette réaction, nous avons essayé de transposer l'expérience avec des substituants différents sur chaque phosphore.

Les variations au niveau du nucléophile sont très décevantes : $P(OPh)_3$ ne donne absolument aucun produit après plusieurs heures de chauffage, même à température plus élevée de 130 °C ; $P(OEt)_3$ donne au contraire une multitude de produits mais aucun doublet de doublet n'est observable dans le spectre RMN phosphore et rien ne peut être correctement isolé et identifié.

Espérant obtenir, comme c'est généralement le cas, une meilleure réactivité avec le 7-méthyl-7-phosphanorbornadiène, nous avons également réalisé l'expérience dans les conditions précédentes avec ce dernier.

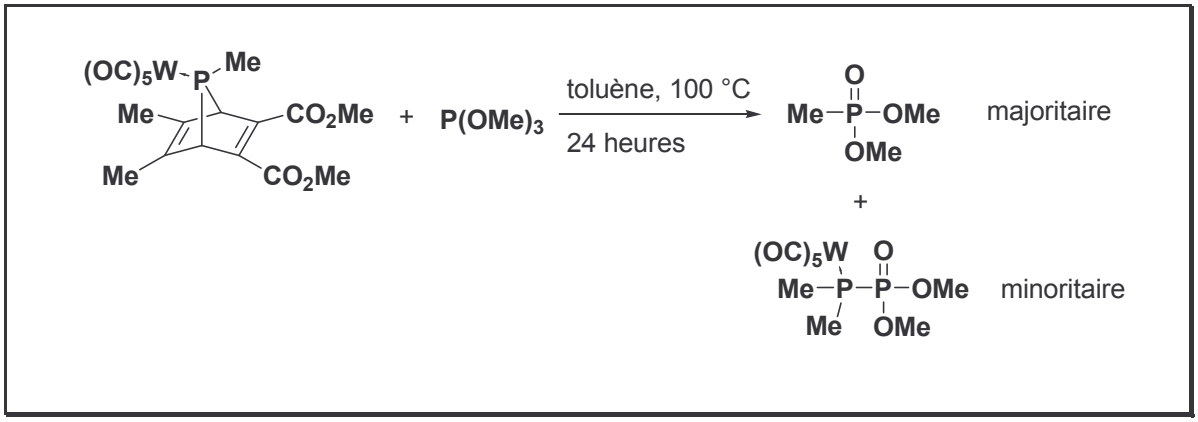


Schéma 45 Réaction du 7-méthyl-7-phosphanorbornadiène avec $P(OMe)_3$

Le premier problème est ici évident : le phosphite se réarrange, entraînant une compétition importante entre ce réarrangement intramoléculaire et l'attaque nucléophile intermoléculaire. Cette compétition était déjà présente dans le cas précédent mais pas de manière aussi prononcée. Ici, le produit de réarrangement est très largement majoritaire : le 7-méthyl-7-phosphanorbornadiène semble donc bien moins réactif que son équivalent phényle. Ceci peut expliquer le rendement très faible observé pour le produit attendu : 9 %. En fait, la meilleure procédure expérimentale consiste à travailler sans solvant, le complexe étant dissout dans le phosphite dans un tube de Schlenk puis chauffé à 100 °C.

Ici encore, le problème du mécanisme se pose : attaque directe du nucléophile ou passage par un complexe terminal de phosphinidène ? La multitude de pics observés dans le spectre phosphore ne permet malheureusement pas de trancher cette question.

Dans les deux cas, nous pouvons sans crainte supposer le passage par un intermédiaire plus ou moins fortement polarisé. C'est pourquoi, compte tenu de la difficulté à obtenir des rendements convenables dans des conditions opératoires aussi dures, nous avons voulu tester une approche très différente : la chimie micro-ondes[12,13]. Connue pour augmenter les rendements, diminuer les temps de réaction et parfois affiner la sélectivité, cette méthode semble parfaitement adaptée à notre exemple : réaction en solvant non-polaire (pas de perte énergétique à ce niveau) voire pouvant être conduite en l'absence de ce dernier[14], intermédiaire polarisé. La méthode micro-ondes possède des avantages à plusieurs niveaux : effet sur le terme entropique de l'énergie d'activation par alignement des intermédiaires polarisés à l'aide du champ micro-ondes, hautes températures microscopiques "hot spots" créées par la relaxation diélectrique à l'échelle moléculaire.

De nombreux essais ont été réalisés dans le laboratoire du Pr. André Loupy à Paris XI-Orsay. Temps de réaction, solvant, longueur d'onde de l'irradiation, substituants sont autant de facteurs dont la variation a été testée et n'ont malheureusement donné aucun résultat probant. Les temps de réaction n'ont pas été raccourcis et les rendements sont restés les mêmes à temps de réaction égal par rapport à un simple chauffage classique.

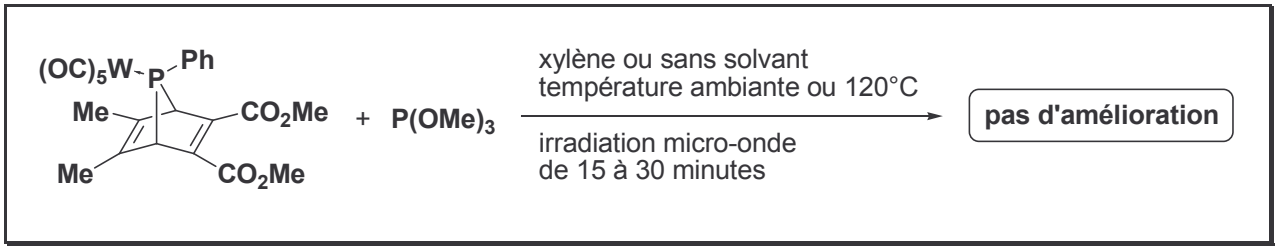


Schéma 46 Réaction du 7-méthyl-7-phosphanorbornadiène avec $P(OMe)_3$ avec micro-ondes

Cette série de réactions avec les nucléophiles de type phosphite apparaît donc comme relativement décevante, les rendements, la température élevée et l'impossibilité de faire varier les substituants d'un côté comme de l'autre limitant très sévèrement les applications pouvant résulter de ce travail.

Néanmoins, malgré ce relatif échec, nous avons poursuivi notre étude par un nucléophile plus petit et plus puissant que les phosphites : l'anion fluorure.

B. Vers les nucléophiles forts : l'anion fluorure

Les liaisons phosphore-fluor sont toujours des liaisons très intéressantes à former : effet stabilisant du fluor sur les phosphaalcènes, les thioxophosphines et leurs isomères[15], stabilisation des polyoléfines par les fluorophosphinites[16], hydrolyse de la liaison P-F dans les organismes biologiques[17]...

1. Réaction générale : double condensation

Nos premiers tests se sont déroulés avec les complexes de 7-phosphanorbornadiène portant comme substituant un groupe aryle et un groupe méthyle.

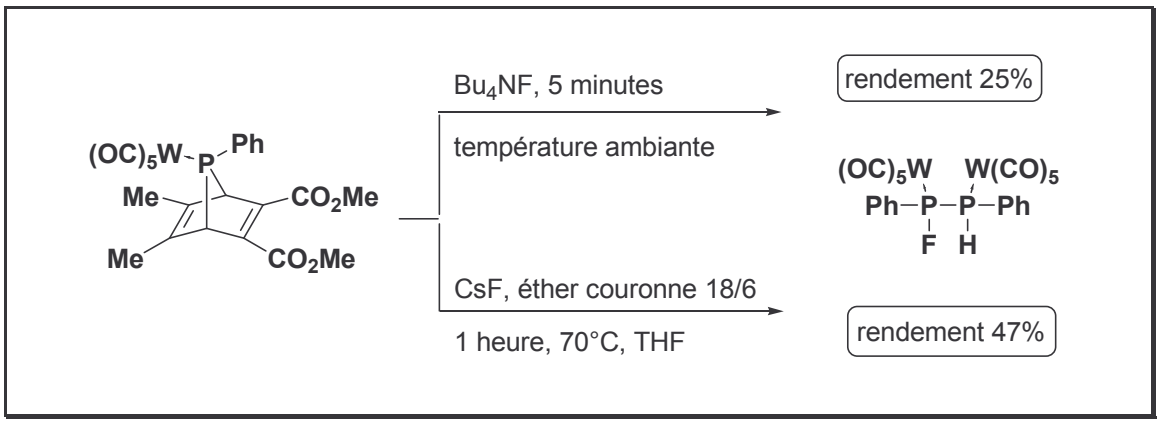


Schéma 47 Réaction de F^- avec le 7-phényl-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle

Dans le cas du phényle, la réaction est très nette, un seul produit est visible dans le brut de réaction. Le cas du méthyle est un peu plus compliqué et le produit n'a d'ailleurs pu être isolé correctement.

Discutons tout d'abord des conditions expérimentales : produit obtenu dans des conditions "record" : Bu_4NF, température ambiante, 5 minutes !!! Ceci vient en droite ligne confirmer ce que nous déduisions des essais avec les nucléophiles précédents : plus le nucléophile est petit et puissant, plus les conditions réactionnelles s'adoucissent. Le choix du Bu_4NF comme réactif de fluoration était dicté par un souci de solubilité dans le THF. Néanmoins, déçu par le rendement, nous avons tout de même tenté les conditions fonctionnant pour le malonate et le cyanure. Remplaçant le Bu_4NF par le fluorure de césium CsF, nous espérions atténuer quelque peu la réactivité et ainsi obtenir une réaction moins violente avec un meilleur rendement, l'éther couronne étant toujours présent pour assurer un minimum de solubilité du réactif. Objectif atteint, puisque le rendement passe de 25 à 47 % après purification sur colonne de chromatographie sur silice.

Concernant les différents produits et intermédiaires, on constate immédiatement un comportement très particulier : on n'a pas une mais deux condensations successives, comme si la puissance nucléophile du fluor était partiellement transmise et même amplifiée lors de la première attaque, entraînant une seconde attaque à partir du phosphore sur une autre unité 7-phosphanorbornadiène. Une remarque : même si le fluor est un nucléophile puissant, l'attaque reste exclusivement focalisée sur le site électrophile phosphore, preuve que les limites des nucléophiles "forts" tels le butyllithium ou le tertiobutylate de potassium ne sont pas encore atteintes.

A la vue des conditions expérimentales, on peut cette fois être certain du mécanisme par attaque nucléophile : il est impossible d'engendrer, même avec catalyseur, un complexe terminal de phosphinidène à température ambiante.

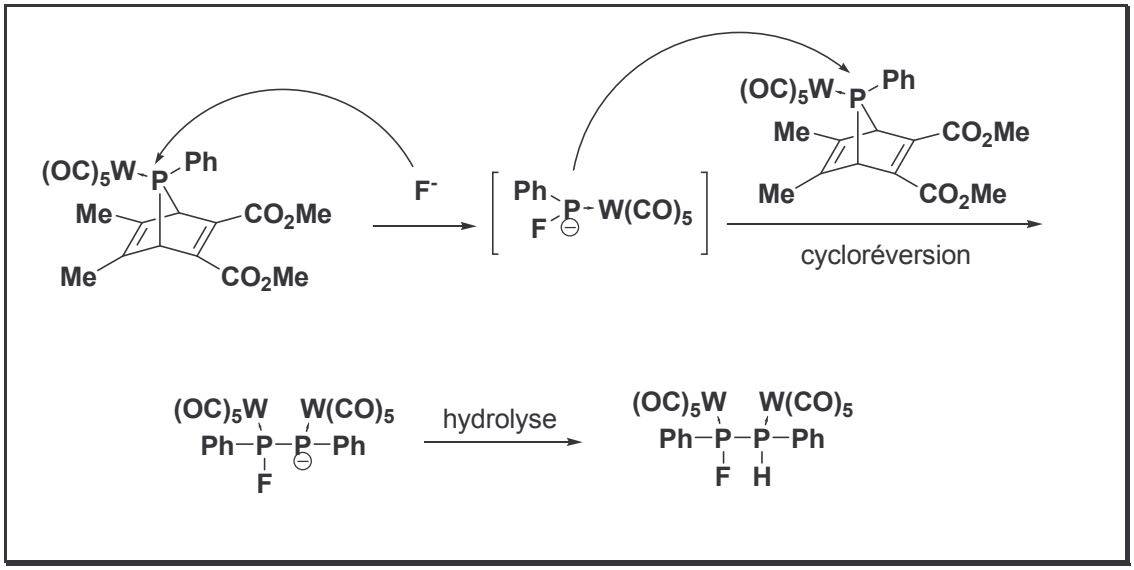


Schéma 48 Mécanisme d'attaque nucléophile de l'anion fluorure sur le complexe de 7-phosphanorbornadiène

Le spectre RMN du phosphore du brut de réaction montre donc deux doublets de doublets correspondant aux deux phosphores couplés entre eux et couplant avec l'atome de fluor 19. Ils sont aisément distinguables l'un de l'autre, celui portant le fluor étant nettement déblindé (+195 ppm pour P-F, -4 ppm pour P^-) et exhibant un couplage avec le fluor

beaucoup plus important (997 Hz pour P-F, 113 Hz pour P^-). Nous avons donc en solution avant hydrolyse une espèce du type $F\text{-}P\text{-}P^-$. L'intérêt principal de cette espèce provient du couplage entre les deux phosphores : 413 Hz. Celui-ci est bien plus important que celui attendu pour une simple liaison P-P, aux alentours généralement de 200 Hz. Il paraît donc probable qu'un fort caractère de double liaison soit à l'origine de ce couplage et permette d'envisager une utilisation de l'anion comme réactif de phospha-Wittig.

Après hydrolyse et protonation de l'anion, on observe la formation en quantité égale de deux isomères, isolables mais non séparables sur colonne de chromatographie sur gel de silice. Les caractéristiques spectrales sont conformes à celles attendues pour des produits comportant des liaisons P-F : $^1J_{P\text{-}F}$ de 883 et 878 Hz, $^1J_{P\text{-}P}$ de 165 Hz dans les deux cas, et $^1J_{P\text{-}H}$ de 331 et 334 Hz. L'hydrogène porté par le phosphore sort lui respectivement à 6,36 et 6,61 ppm.

Afin de mieux comprendre le comportement de ces espèces et essayer de confirmer le caractère de double liaison polarisée de l'anion, nous avons effectué quelques calculs théoriques DFT.

2. Quelques calculs sur les espèces anioniques

Afin de confirmer l'information donnée par la constante de couplage et tenter de comprendre la double condensation, nous avons effectué des calculs théoriques DFT sur les analogues méthyles de l'anion mono-phosphoré et sur celui du diphosphoré en version chrome pentacarbonyle.

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 2003. Les optimisations géométriques ont été faites avec la fonctionnelle B3LYP en combinaison avec l'ensemble de bases 6-31G(d) pour tous les atomes sauf le chrome où l'on a utilisé la base lanl2dz.

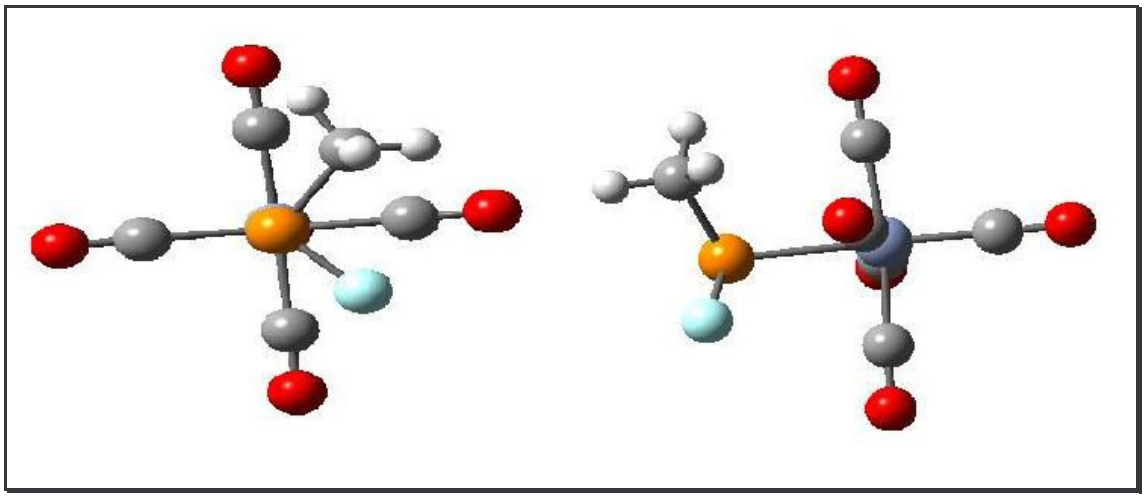


Figure 7 Structure optimisée de l'anion fluorophosphure complexé : vue sur l'axe P-F ; vue de profil

La première structure que nous avons calculée est celle du complexe de l'anion fluorophosphure. On constate que les groupements carbonyles du chrome adoptent une conformation décalée par rapport aux substituants méthyle et fluor de l'atome de phosphore. Les carbonyles eux-mêmes sont penchés vers le phosphore, au lieu de rester exactement dans le plan équatorial comme c'est le cas pour la majorité des autres structures, notamment le 7-phosphanorbornadiène de départ. Concernant les distances entre atomes, la liaison P-F est dans les normes attendues avec 1,670 Å, tandis que la liaison P-Cr est plutôt longue avec 2,524 Å à comparer aux 2,417 Å calculées avec le même formalisme pour le 7-phosphanorbornadiène $Cr(CO)_5$ de départ.

Du point de vue des orbitales, la HOMO est essentiellement centrée sur l'atome de phosphore, avec une contribution substantielle du chrome.

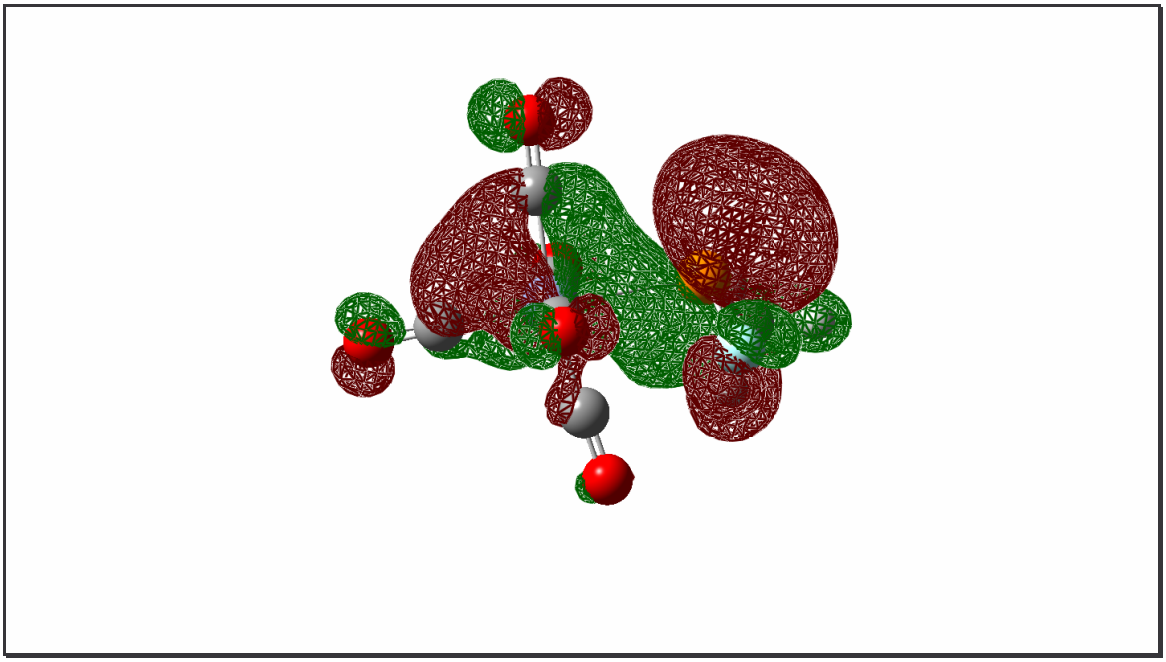


Figure 8 HOMO du complexe $[MePFCr(CO)_5]^-$

Ce résultat est attendu du fait de la réactivité exceptionnelle de cet intermédiaire.

Poursuivant notre étude, nous avons continué sur le même niveau de calculs avec l'anion biphosphoré.

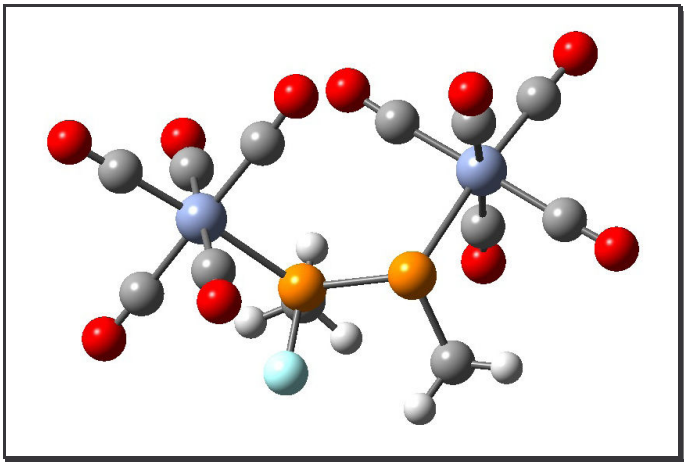


Figure 9 Structure optimisée de l'anion fluorophosphinephosphure bicomplexé

D'un point de vue géométrique, on remarque que les substituants se placent plus ou moins de manière à minimiser l'encombrement stérique, très important en raison des deux groupes chromepentacarbonyle. Les deux groupes ne sont pas en trans mais restent du moins en conformation décalée, avec un angle dihèdre de 86,2° pour Cr-P-P-Cr. Les liaisons P-Cr sont très différentes avec 2,419 Å pour la F-P-Cr et 2,579 Å pour Cr-P$^-$. Comme suggéré par la constante de couplage, la longueur de la liaison P-P est de 2,200 Å et se situe à mi-chemin entre une simple liaison à 2,24 Å et une liaison typique des complexes de phospha-Wittig à 2,156 Å. Ce caractère partiel de type phospha-Wittig est confirmé par les charges Mulliken calculées : 0,07 pour le P$^-$ et 0,71 pour le P-F. Les caractéristiques de la liaison P-F sont donc proches de celles attendues pour un complexe apte à donner une réaction de phospha-Wittig ; ces calculs sont donc très prometteurs.

En ce qui concerne les orbitales, elles confirment encore le caractère polaire de la liaison P-P avec une HOMO centrée essentiellement sur l'ensemble P$^-$-Cr(CO)$_5$ et une LUMO sur FPCr(CO)$_5$.

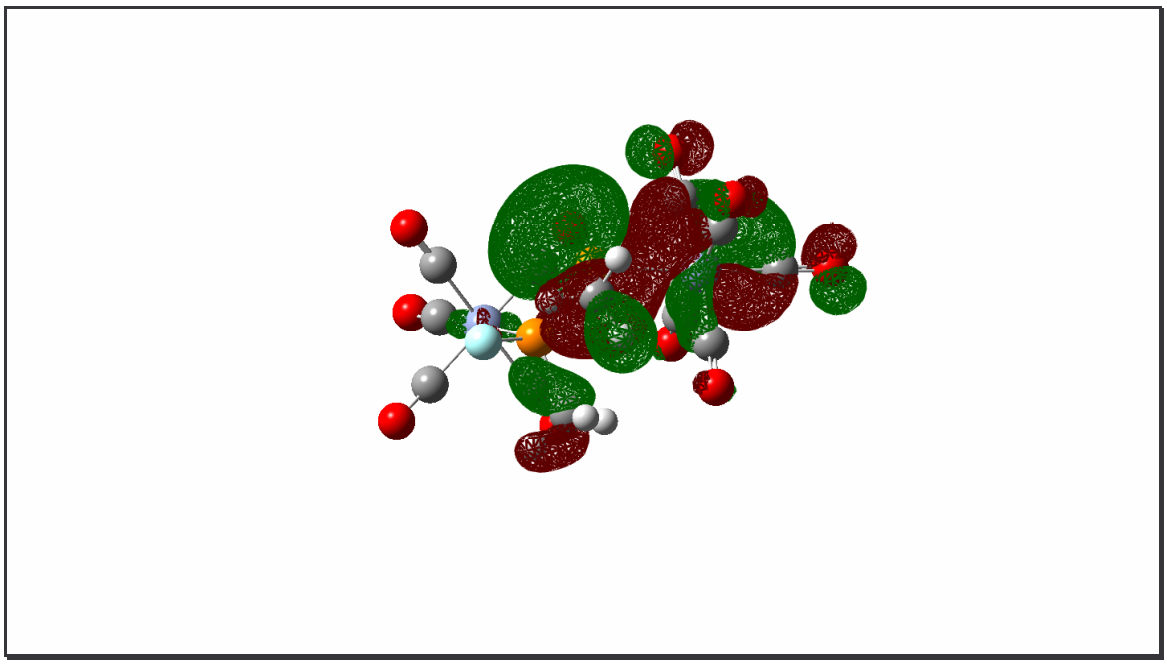


Figure 10 HOMO du complexe [(OC)$_5$CrPF(Me)PMeCr(CO)$_5$]$^-$

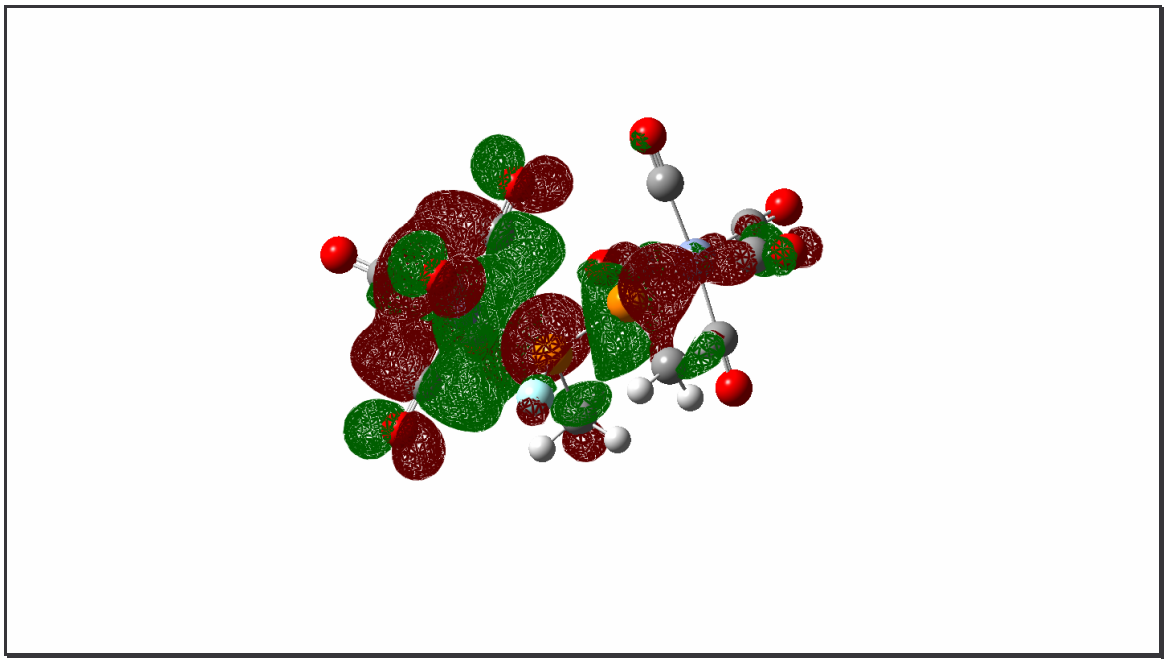


Figure 11 LUMO du complexe $[(OC)_5CrPF(Me)PMeCr(CO)_5]^-$

Les calculs expliquent donc partiellement les résultats que nous avons obtenus et nous enjoignent plus sûrement à tenter une réaction de phospha-Wittig à partir de l'anion.

Malheureusement, il nous a été impossible de tester ces hypothèses par manque de temps.

3. Formation de bisphophirane par cyclisation/dismutation

Un dernier essai avec l'anion fluorure a bien entendu été réalisé avec le précurseur 7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle dans l'espoir d'obtenir la formation du complexe de 1-fluorophosphirane, pouvant être précurseur, au prix d'une substitution nucléophile, d'une large famille de composés.

Nous avons ici appliqué les conditions optimisant le rendement :

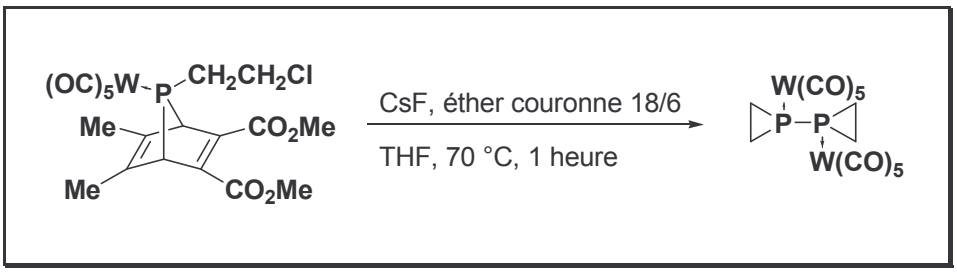


Schéma 49 Réaction de formation du complexe de biphosphirane tête à tête

De manière étonnante, le produit final ne contient plus de fluor mais la formation du cycle phosphirane a bien eu lieu. Le mécanisme partiel suivant peut expliquer cette réaction surprenante.

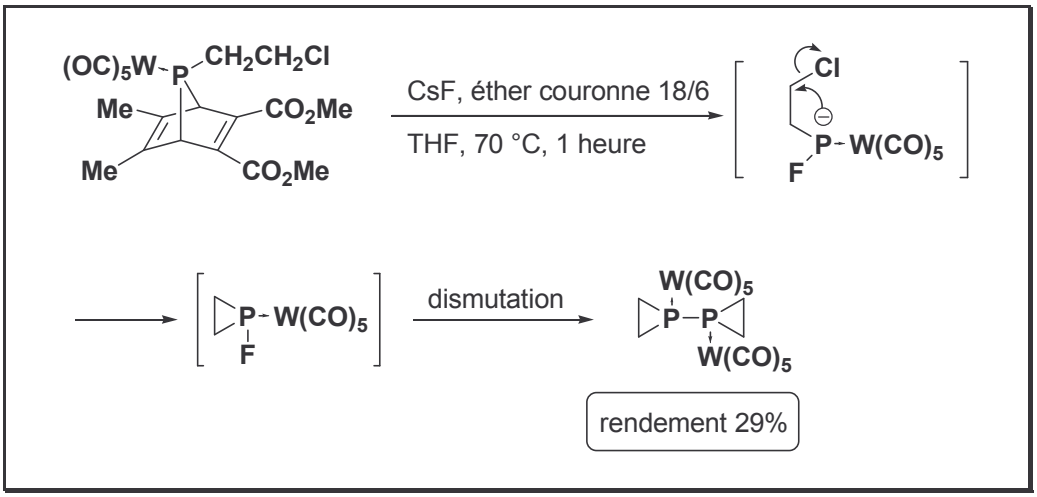


Schéma 50 Mécanisme supposé de formation du complexe de biphosphirane tête à tête

Les cycles phosphiranes sont parfaitement caractérisés par les données spectrales avec un spectre RMN ^{31}P qui donne un singulet à -192 ppm, caractéristique de ces cycles à trois chaînons ; le spectre ^{1}H montre deux types de proton à 1,59 et 1,76 ppm et le spectre ^{13}C donne un pseudo triplet à 13,67 ppm. L'aspect dimère est prouvé sur le spectre ^{31}P avec un couplage avec les satellites de deux atomes de tungstène différenciés : $^{1}J_{P\text{-}W}$ = 154 Hz et $^{2}J_{P\text{-}W}$ = 99 Hz. Par ailleurs, le pic moléculaire dans le spectre de masse s'établit à 766.

La formation de cette structure est difficile à expliquer ; on peut supposer la formation initiale du fluorophosphirane puis une dismutation du type de celle de R_2PF en $R_2P\text{-}PR_2$ et R_2PF_3 déjà décrite dans la littérature[18,19]. Malheureusement pour nous, ce mécanisme passe par un intermédiaire biphosphoré $R_2P\text{-}PR_2F_2$, parfaitement impossible dans notre cas puisque cela impliquerait la rupture de la liaison P-W, connue pour être très robuste.

Ayant en main un potentiel précurseur de complexe terminal de bisphosphinidène pouvant éventuellement conduire à la synthèse inédite d'une liaison P≡P stabilisée par la coordination possible avec le tungstène, nous avons essayé de le craquer en tentant un chauffage entre 110 °C et 150 °C, en présence d'un piège constitué par le tolane. Malheureusement, après un chauffage prolongé de plusieurs heures, on observe simplement une lente dégradation des réactifs. Aucune autre tentative n'a été faite avec ce produit en raison du rendement relativement faible de l'expérience.

III. Conclusion : possibilités et limites de la méthode

Le but était ici de pouvoir mimer la chimie des complexes terminaux de phosphinidènes dans des conditions plus douces que celles nécessitées par le passage par un intermédiaire phosphinidène (hors catalyseur).

Nous avons mis en lumière deux paramètres importants concernant les nucléophiles : plus le nucléophile est fort et d'encombrement réduit, moins les conditions expérimentales exigées sont dures, pouvant aller jusqu'à une réaction en 5 minutes à température ambiante.

Néanmoins, nous avons également constaté que cette méthode avait ses limites : on ne peut de cette manière greffer des nucléophiles dits "durs" de type butyllithium ou tertiobutylate de potassium car on a alors attaque sur la double liaison appauvrie par les groupements ester.

Les produits obtenus en eux-mêmes dépendent fortement des nucléophiles et surtout des substituants du phosphore sur le 7-phosphanorbornadiène, la présence d'un 2-chloroéthyle permettant d'obtenir de manière récurrente la formation de cycles phosphirane à trois chaînons.

Pour cette raison, nous nous sommes alors attachés à concevoir une nouvelle structure de précurseurs autorisant ce type de chimie avec des nucléophiles forts, tout en gardant l'extrême variété de substituants possibles par la méthode 7-phosphanorbornadiène.

[1] A. Marinetti, F. Mathey, résultats non publiés.
[2] Quin, L. D. ; Mesch, K. A. ; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1980**, 959
[3] Denney, D. B. ; Denney, D. Z. ; Hall, C. D. ; Marsi, K. L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 245
[4] Inubushi, Y. ; Tran Huy, N. H. ; Mathey, F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1996**, 1903
[5] Inubushi, Y. ; Tran Huy, N. H. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 533, 83
[6] Streubel, R. ; Ostrowski, A. ; Wilkens, H. ; Ruthe, F. ; Jeske, J. ; Jones, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 378
[7] Pearson ; Dillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 2439
[8] Marinetti, A. ; Carmichael, D., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 201
[9] Mattmann, E. ; Mathey, F. ; Sevin, A. ; Frison, G, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67(4), 1208
[10] Haber, S. ; Le Floch, P. ; Mathey, F., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1993**, 75, 225
[11] Le Floch, P. ; Mathey, F., *Synlett*, **1991**, 743
[12] Perreux, L. ; Loupy, A., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199
[13] Larhed, M. ; Moberg, C. ; Hallberg, A., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 717
[14] Loupy, A. ; Petit, A. ; Hamelin, J. ; Texier-Boullet, F. ; Jacquault, P. ; Mathé, D., *Synthesis*, **1998**, 1213
[15] Nguyen, M. T. ; Van Keer, A. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 529(1-2), 3
[16] Klender, G. J., *Advances in chemistry series*, **1996**, 249, 397423
[17] Yoza, N. ; Nakashima, S. ; Nakazato, T., *Chem. Lett.*, **1997**, 1, 53
[18] Riesel, L. ; Haenel, J., *J. Fluorine Chem.*, **1988**, 38, 335
[19] Haenel, J. ; Ohms, G. ; Riesel, L., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1992**, 607, 161

CHAPITRE 3

LE 2,3-BENZO-7-PHOSPHANORBORNADIENE

CHAPITRE 3 : LE 2,3-BENZO-7-PHOSPHANORBORNADIENE

Ayant déjà exploré quelques-unes des limites du précurseur 7-phosphanorbornadiène, nous souhaiterions à présent conserver la variété de substituants offerte par cette méthode tout en modifiant suffisamment la structure pour atteindre deux objectifs : pouvoir employer la chimie développée dans le chapitre précédent avec les nucléophiles forts et produire une structure bicyclique suffisament stable pour pouvoir tenter l'accès à un phosphinidène libre par chauffage après une étape de décomplexation.

I. Synthèse

Afin de satisfaire aux exigences des objectifs précédemment exposés, nous avons décidé de tenter la synthèse du [2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène]molybdènepentacarbonyle.

A. Pourquoi cette structure ?

Cette structure pourrait a priori répondre exactement à tous les problèmes posés précédemment. Tout d'abord, la synthèse d'un tel précurseur peut être envisagée en suivant une voie parallèle à celle utilisée pour les 7-phosphanorbornadiènes classiques : cycloaddition [4+2] du phosphole avec un diénophile, ici le benzyne. On conserve donc ce qui fait l'énorme avantage de la méthode, l'importante variété des substituants pouvant être portés par l'atome de phosphore via la synthèse du phosphole approprié.

Ensuite, rappelons nous que le principal problème concernant la réaction des précurseurs classiques avec les nucléophiles dits "forts" concerne l'attaque sur la double liaison C=C appauvrie par les groupements ester. Le problème peut être contourné lors de l'étape de cycloaddition en créant à cet endroit une double liaison non activée, ce qui est précisément le cas avec le benzyne. Dans ce cas, cette liaison est même stabilisée par délocalisation du noyau benzénique.

Pour ce qui concerne l'accès aux phosphinidènes libres par voie thermique, nous souhaitions une structure bicyclique forte i.e. qui ne casse pas aussi facilement que le 7-phosphanorbornadiène classique non complexé, connu pour être instable, et un groupement métallique suffisamment stabilisant mais moins fortement lié que le groupe tungstène pentacarbonyle. Là encore, le benzyne permet de renforcer la structure, une cycloréversion donnant le diméthylnaphtalène, moins aromatique que le phtalate obtenu habituellement. Le choix du molybdène semble par ailleurs s'imposer : on reste dans le groupe VI et on conserve la stabilisation des groupes carbonyles. Pour la décomplexation, le molybdène est le meilleur choix, sa liaison avec le phosphore ayant été calculée comme étant la plus faible de la colonne avec 37,9 kcal/mol, contre 43,8 pour le tungstène et 41,2 pour le chrome[1].

D'un point de vue pratique, la possibilité de réaliser une structure bicyclique 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène a été ouverte par Stille et Freeburger en 1972 avec la synthèse du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène-7-oxyde[2].

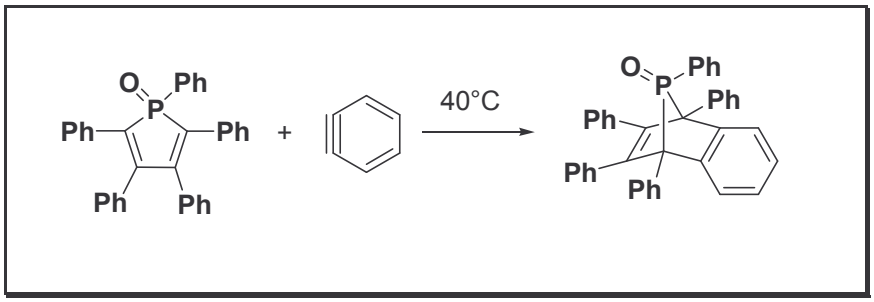


Schéma 51 Synthèse du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène-7-oxyde

Le rendement de cette synthèse est excellent avec 92 % et nous donne donc espoir de réaliser cette même synthèse avec un phosphole complexé. Malheureusement, la méthode utilisée pour engendrer le benzyne in situ n'est pas précisée. Plus récemment, Hughes a effectué une caractérisation de ce produit par structure aux rayons X[3]. Son rendement sur cette synthèse est de 42 %, en engendrant le benzyne par la méthode nitrite d'isoamyle et acide anthranilique.

Nous allons donc ici nous intéresser à la méthode que nous allons employer pour synthétiser notre propre complexe de 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène et analyser en détail les deux facteurs essentiels pour les applications que nous envisageons.

B. Synthèse du benzyne in situ

Plusieurs méthodes de synthèse du benzyne ont été conçues au cours des années mais seules certaines sont encore vraiment utilisées aujourd'hui.

Deux principales méthodes reposent sur l'emploi de cycles benzéniques bisubstitués subissant une élimination in situ[4].

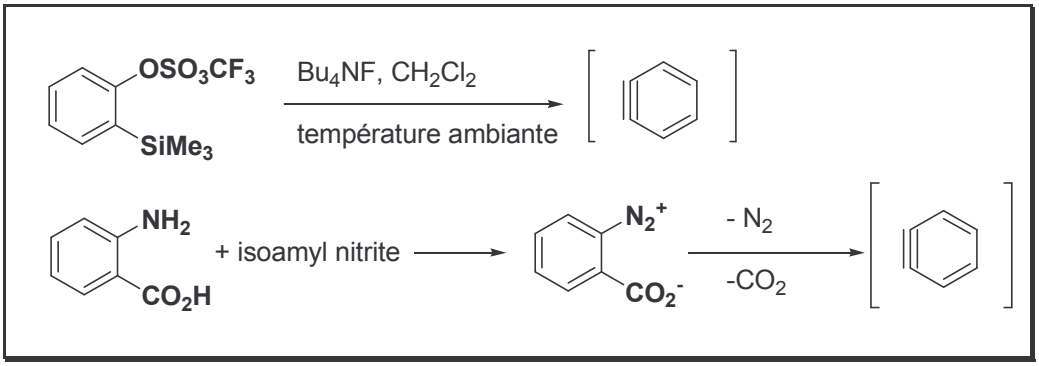


Schéma 52 Synthèse du benzyne in situ

On voit immédiatement que la première méthode va être difficilement applicable dans notre cas : la présence de l'anion fluorure engendré par Bu_4NF dans la synthèse n'est pas

compatible avec une structure 7-phosphanorbornadiène. Même en supposant que la structure 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène est plus résistante, nous avons choisi de nous orienter vers la deuxième méthode, simple d'accès puisque les produits de départ sont commerciaux. Cette méthode semble de plus avoir réellement fait ses preuves puisqu'elle a été utilisée pour des réactions sur des liaisons non activées telles celles du fullérène[5] C_{60}. Nous discuterons dans la partie synthèse proprement dite de l'efficacité et des limites de cette méthode.

C. Molybdène ou tungstène ?

Comme nous l'avons déjà souligné, le molybdène semble être plus approprié que le tungstène compte tenu de nos objectifs. D'un simple point de vue pratique, le molybdène est moins cher que le tungstène et bien moins toxique. D'un point de vue plus chimique, le molybdène est le plus à même d'être décomplexé de manière douce. En effet, la méthode de décomplexation employée généralement pour le tungstène peut être qualifiée de dure : oxydation du W^0 en W^{II} par le diiode, puis déplacement par le N-méthylimidazole. Cette voie a, en particulier, été utilisée pour synthétiser le premier et unique 7-phosphanorbornadiène non complexé[6]. Une autre méthode, moins agressive mais plus coûteuse, consiste à employer un ligand bidente tel que le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

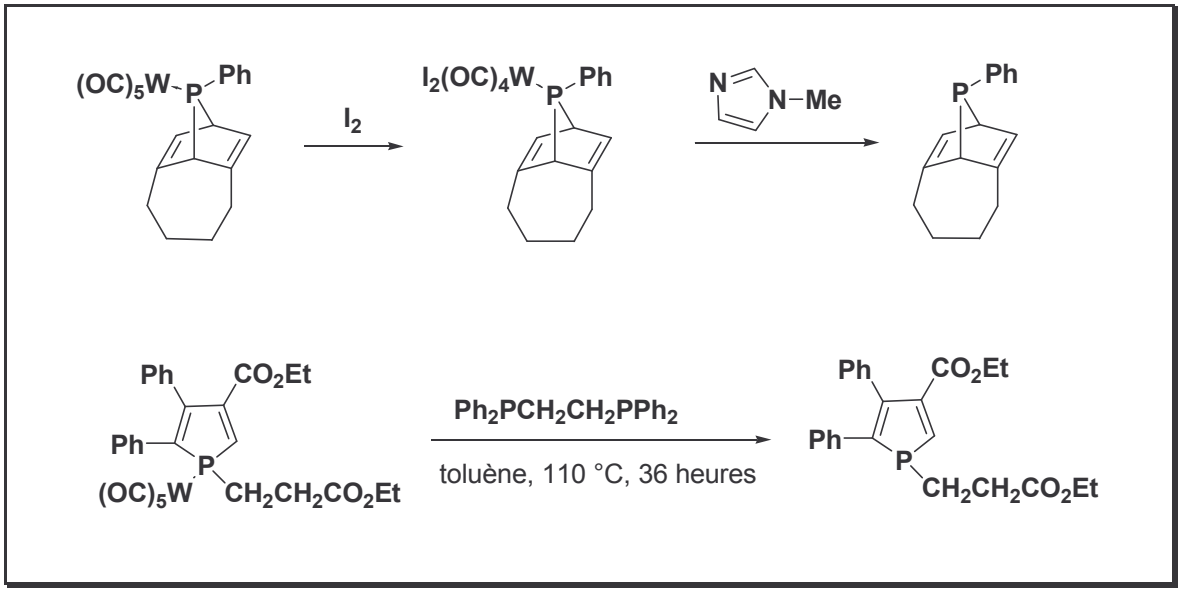


Schéma 53 Décomplexation d'une phosphine $W(CO)_5$

La décomplexation des complexes de phosphines molybdènepentacarbonyle est peu connue et a fait donc l'objet d'une étude de notre part afin de déterminer si des voies alternatives peuvent être employées par comparaison avec le tungstène.

Afin de pouvoir faire une comparaison juste entre notre nouvelle structure et les complexes de 7-phosphanorbornadiène classiques, nous avons mis au point la synthèse de ces derniers en version molybdène.

Tout d'abord, la synthèse des phospholes correspondants suit pour beaucoup le mode opératoire utilisé pour la version tungstène, mais le molybdène étant nettement plus réactif, nous sommes obligés d'adapter les conditions expérimentales.

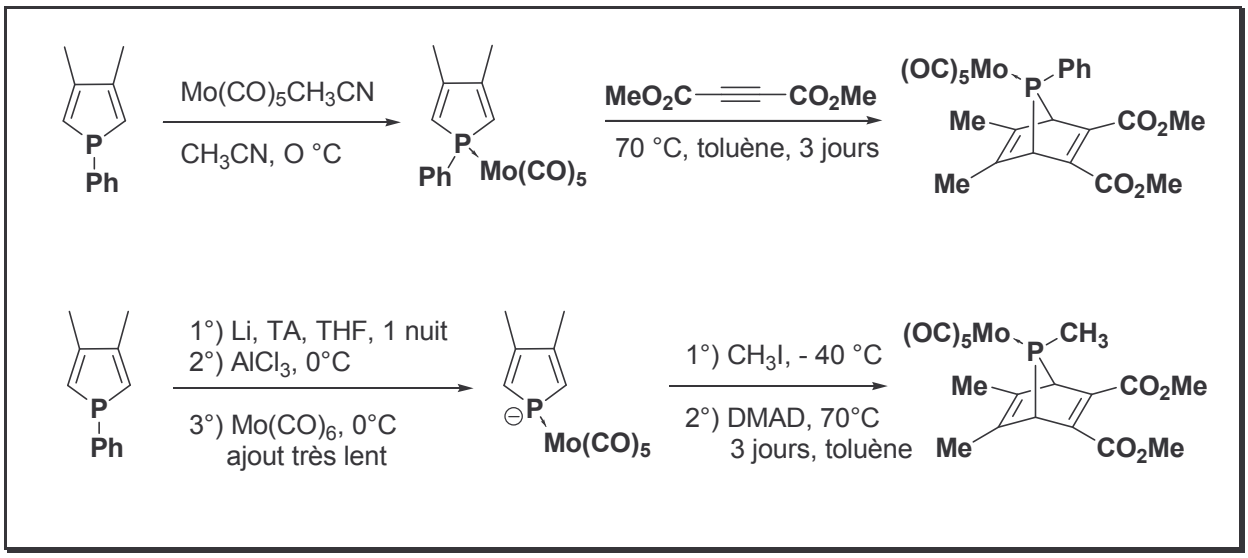


Schéma 54 Synthèse optimisée des complexes de molybdène 7-phosphanorbornadiène méthyle et phényle

Pour le cas des substituants aryles, on doit surtout faire très attention à la formation du $Mo(CO)_5CH_3CN$. L'ajout de l'oxydant $Me_3NO.2H_2O$ à la solution de $Mo(CO)_6$ dans l'acétonitrile doit se faire de manière lente et à 0 °C, afin d'éviter la formation de $Mo(CO)_4(CH_3CN)_2$ conduisant par la suite à celle de [(phosphole)$_2$Mo(CO)$_4$]. Suivant la même idée, on ajoute ensuite le phosphole à 0 °C, la première substitution étant plus facile que la seconde. Le phosphole complexé pur est alors récupéré par simple filtration sur gel de silice à l'hexane.

Pour le cas des substituants alkyles, on risque la formation du μ_2-phospholyl[$Mo(CO)_5]_2$, raison pour laquelle on effectue un ajout très lent à 0 °C du $Mo(CO)_6$ à la solution d'anion phospholyle.

Enfin, une fois le phosphole complexé formé, se pose le problème de la cycloaddition de l'acétylènedicarboxylate de méthyle. Cette étape semble nettement plus difficile que dans le cas du tungstène, nécessitant plusieurs équivalents de réactif et un temps de chauffage nettement plus long : 3 jours pour le molybdène contre une nuit pour le tungstène. Ceci est dû à la présence dans le phosphole complexé de traces de $Mo(CO)_6$ souvent résiduelles même à la suite d'une chromatographie. Le $Mo(CO)_6$ est connu pour catalyser de manière très efficace la polymérisation de l'acétylènecarboxylate de méthyle, raison pour laquelle plusieurs équivalents de ce dernier sont nécessaires pour mener la réaction à son terme. Pour tenter de réduire le temps de réaction, nous avons été tenté d'augmenter la température de chauffage. Malheureusement, la réaction de polymérisation devient alors franchement explosive et ne produit, pour ce qui reste dans le ballon, qu'un amalgame compact dont on ne peut rien extraire.

Discutons à présent de la possibilité d'engendrer le complexe terminal de phosphinidène à partir de ce précurseur : dans quelles conditions et avec quelle réactivité ?

Sans catalyseur, une température de 110 °C est nécessaire pour obtenir une réaction avec des pièges classiques comme le tolane.

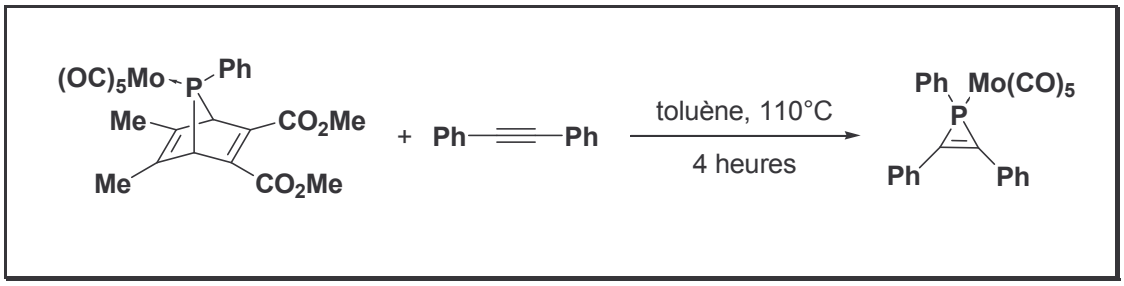


Schéma 55 Réaction du 7-phényl-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle avec le tolane

La réaction est un peu plus longue qu'avec le précurseur tungstène. Néanmoins, toutes les réactions classiques que nous avons testées sont valables avec le précurseur molybdène, signe que l'on peut complètement au moins transposer la chimie même en changeant de métal. Concernant l'existence de catalyseur comme le chlorure de cuivre pour le précurseur tungstène, nous n'avons malheureusement pas eu la chance d'en trouver un valable malgré un programme de test systématique : CuCl, $CuBrSMe_2$, $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$, Hg_2Cl_2. Nous devons cependant nous rappeler que concernant la catalyse par le chlorure de cuivre, les calculs théoriques de K. Lammerstma ont montré qu'il s'agissait d'un mécanisme complexe, dont il y a peu de chance qu'il soit aisément reproductible avec le même catalyseur sur un autre précurseur[7].

En résumé, l'équivalent molybdène de nos précurseurs 7-phosphanorbornadiène classiques est tout à fait utilisable dans les conditions suivantes : toluène, 110°C, pas de catalyseur. Il semble avoir en outre la même gamme de réactivité que son prédécesseur.

Qu'en est-il à présent de notre structure 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène ? Comment la synthétise-t-on en pratique et quels sont les problèmes survenant lors de cette réaction ?

D. Synthèse du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle

Comme déjà discuté dans la section B, nous avons choisi la méthode d'engendrement du benzyne passant par la voie acide anthranilique et nitrite d'isoamyle pour des raisons de compatibilité avec les structures phosphole et 7-phosphanorbornadiène.

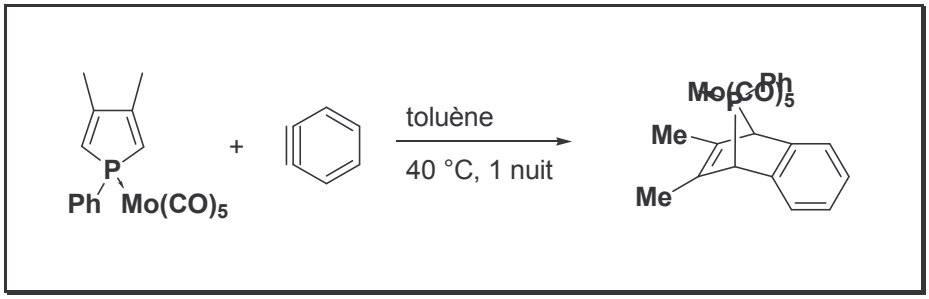


Schéma 56 Synthèse du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle

Notre mode opératoire est exactement calqué sur celui utilisé pour la réaction avec les fullérènes. Malheureusement, si la réaction semble démarrer de manière normale, elle s'arrête ensuite brutalement, comme si dans le courant de la synthèse se formait en produit secondaire un inhibiteur agissant sur la formation du benzyne. Le benzyne lui-même étant connu pour être une espèce hautement réactive, nous ne pensons pas que le problème se situe au niveau de la cycloaddition. Nous n'avons ainsi jamais pu obtenir un rendement supérieur à 40 %.

Une réaction à température ambiante comme cela a parfois été mentionné ne conduit à rien dans notre cas, tout comme le changement de solvant pour le dichlorométhane. Le changement du nombre d'ajouts de l'isoamyle nitrite ou du phosphole, le fait de chauffer avant ou après l'ajout, de les diluer ou non dans un solvant ne change rien à la vitesse de la réaction et n'augmente pas le rendement global.

Notre idée de formation d'un inhibiteur est renforcée d'une part par le fait que l'interaction du molybdène hexacarbonyle avec les nitrites est connue et pourrait en être à l'origine, d'autre part par l'observation expérimentale d'une diminution sensible du rendement lorsque le même ballon est utilisé plusieurs fois pour faire la réaction, celui-ci revenant à sa valeur initiale lorsque le récipient est lavé alternativement et plusieurs fois durant plusieurs heures dans des bains de base et d'acide forts.

In fine, nous sommes parvenus à une caractérisation complète de cette structure, spectrale et rayons X.

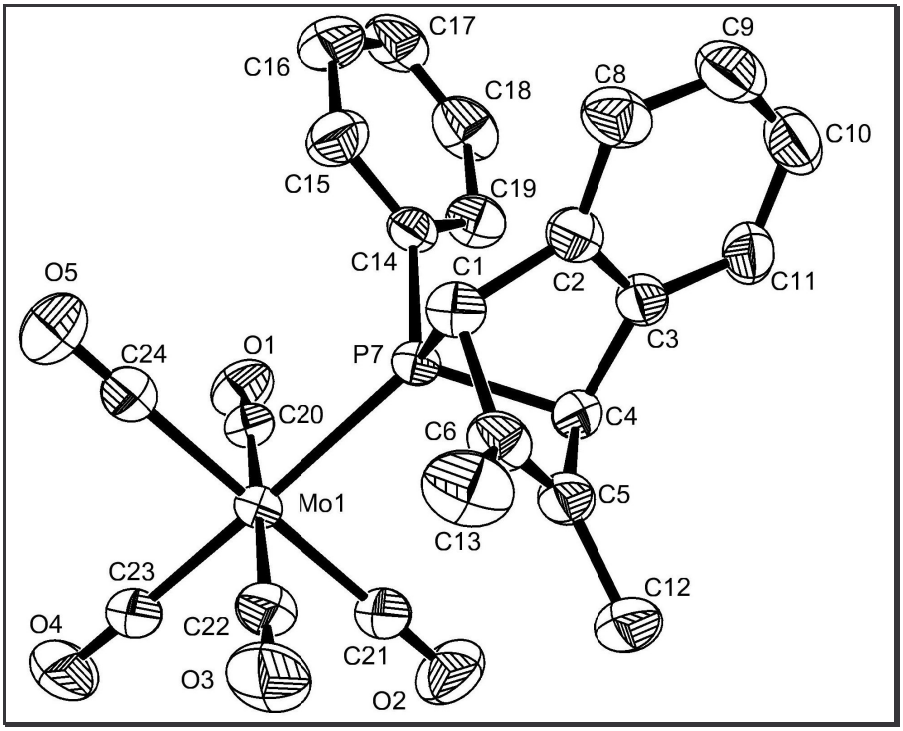


Figure 12 Structure aux rayons X du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle

Le spectre du phosphore ^{31}P est caractéristique d'un phosphore en tête de pont dans une structure 7-phosphanorbornadiène avec un déplacement à + 196 ppm. On distingue sur ce même spectre un pic beaucoup moins important correspondant, comme dans le cas classique, au deuxième isomère avec le $Mo(CO)_5$ du côté du noyau benzénique. Le spectre en RMN du proton est simple et permet simplement de s'assurer de la présence des hydrogènes portés par les carbones du pont C1 et C4 et des groupements méthyles. Le spectre ^{13}C est plus complexe mais demeure simple à analyser avec l'aide des deux spectres RMN 2D corrélation proton-proton et corrélation proton-carbone. Ils nous permettent d'attribuer tous les carbones des cycles sans ambiguïté. Ils sont bien évidemment groupés dans une zone de déplacements caractéristique des cycles aromatiques à 6 chaînons vers + 120 à + 150 ppm. Les deux carbones les plus déblindés sont ceux porteurs des groupes méthyles à + 139 ppm avec un couplage $^2J_{P-C}$ de 16,1 Hz et ceux à la jonction des cycles benzo et norbornadiène à 145,7 ppm. Par ailleurs, le couplage $^2J_{P-C}$ nul du côté du noyau benzénique est le résultat notable de la conformation du tricycle. Le spectre de masse indique quant à lui très clairement la présence du molybdène et des 5 carbonyles. Lorsque l'ionisation est réalisée par impact électronique, on observe également un fractionnement du produit en complexe terminal de phosphinidène $Mo(CO)_5$ et naphtalène.

La structure aux rayons X est celle de l'isomère majoritaire avec le groupement $Mo(CO)_5$ du côté le moins encombré du bicycle norbornadiène pour des raisons stériques. En considérant que le benzyne est très plat et par conséquent moins exigeant stériquement que l'acétylènecarboxylate de méthyle, on aurait pu s'attendre à une sélectivité moins marquée : il n'en est rien : la proportion reste celle observée dans le cas classique, environ 90 / 10. Du côté des données structurales, on note surtout l'angle C-P-C du pont qui, avec 80°, reste dans l'ordre de grandeur de celui du précurseur classique. Les longueurs des liaisons P-C du pont sont respectivement de 1,87 et 1,88 Å.

La synthèse en elle-même est aisément transposable pour d'autres substituants du phosphore tels que méthyle ou penténylе.

Voyons à présent quelle peut être la réactivité brute de cette structure et les méthodes envisageables quant à sa décomplexation.

II. Réactivité : attaque nucléophile et décomplexation

Notre nouvelle structure en main, nous allons à présent étudier dans quels types de réactions nous pouvons l'engager. La première approche concerne bien sûr les attaques nucléophiles impossibles avec la structure classique, puis nous envisagerons les différentes approches permettant de décomplexer cette structure et peut-être d'accéder par la même aux phosphinidènes libres.

A. Attaque par des nucléophiles forts

Afin d'avoir une base de comparaison fiable, nous avons commencé par tester la réactivité avec les nucléophiles moyens du chapitre précédent, notamment le diéthylmalonate de sodium. Dans les mêmes conditions expérimentales, aucune réaction n'est observée, et ceci demeure même avec un chauffage prolongé ou une augmentation de la température, signe de la robustesse de la structure norbornadiène et de son peu d'inclination à subir un mécanisme de rétro-McCormack.

Nous avons alors porté notre attention sur deux nucléophiles forts et classiques : le butyllithium et le tertiobutylate de potassium.

La réaction avec le premier semble prometteuse puisque dans le spectre en RMN du phosphore du brut de réaction, on observe la disparition du réactif et la formation exclusive d'un produit avec un signal à -35 ppm. Malheureusement, que ce soit après hydrolyse ou tentative de méthylation par l'iodométhane pour plus de stabilité, il s'est révélé impossible d'isoler un produit et de l'identifier.

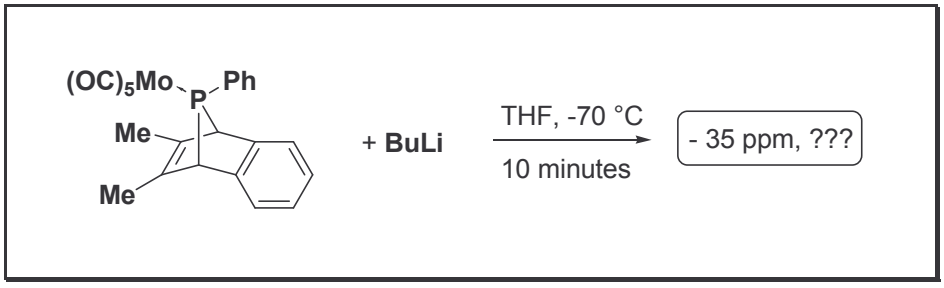


Figure 13 Réaction du complexe de 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène avec BuLi

Avec ^{t}BuOK en revanche, nous avons été plus chanceux puisque, pratiquement dans les mêmes conditions et après neutralisation de l'anion intermédiaire par l'iodométhane, on isole un produit après purification sur colonne de chromatographie sur gel de silice.

En suivi par RMN du phosphore, on observe tout d'abord la disparition du réactif avec l'apparition d'un pic à + 148 ppm n'ayant aucun couplage phosphore-proton. Après ajout de l'iodométhane, on a disparition du premier pic et apparition d'un second à + 76 ppm, toujours sans couplage phosphore-proton. Après purification par colonne de chromatographie sur gel

de silice, on ne retrouve pas ce produit mais un produit sortant à + 130 ppm que l'on identifie aisément comme le produit d'hydrolyse du complexe $CH_3(Ph)(^tBuO)PMo(CO)_5$. Une preuve supplémentaire de la rupture du pont est apportée par le diméthylnaphtalène que l'on récupère à hauteur de 51 %.

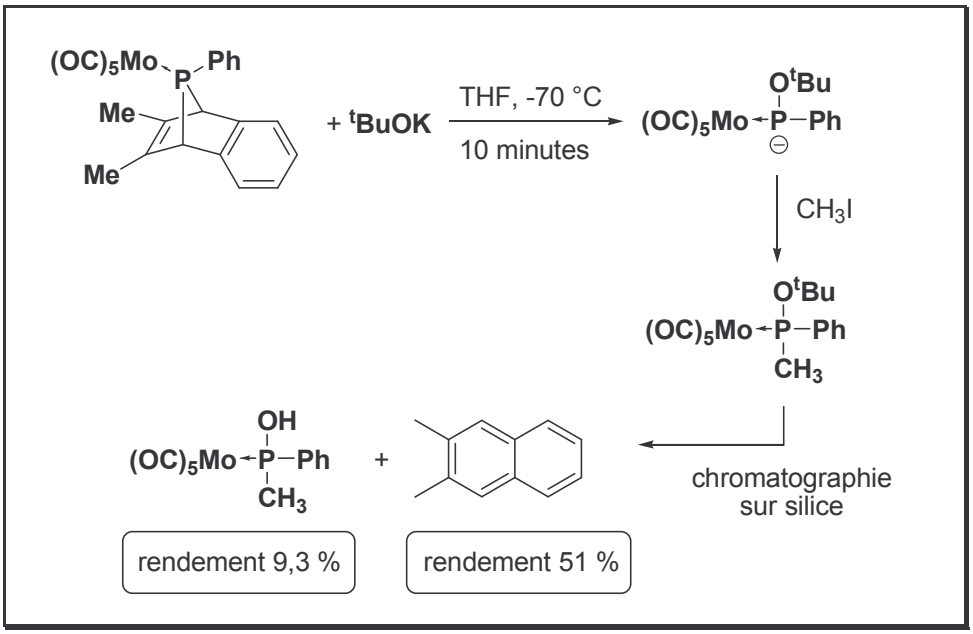


Figure 14 Réaction du complexe de 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène avec le ^tBuOK

Ces deux réactions nous montrent un premier intérêt potentiel de cette structure nettement plus résistante que le 7-phosphanorbornadiène classique. Elles nous laissent aussi espérer pour la suite de notre programme d'accès aux phosphinidènes libres par décomplexation de ce type de structure.

B. Accès aux phosphinidènes libres par voie thermique

Ce sujet étant d'une importance capitale et demeurant l'un des principaux problèmes controversés et toujours en suspens concernant la chimie des phosphinidènes en général, nous allons ici nous appliquer à donner un état des lieux le plus exhaustif possible suivi d'un récit détaillé de nos propres expériences et conclusions.

1. Les phosphinidènes libres : si loins, si proches

Comme nous l'avons déjà souligné dans le premier chapitre, la chimie des phosphinidènes s'est très essentiellement développée autour des complexes η^1 terminaux. Les phosphinidènes libres ont été peu étudiés en pratique pour deux raisons : leur synthèse par des voies simples a été peu développée, et pour la grande majorité, leur état électronique fondamental est triplet (sauf pour le cas des substituants amino et phosphino, comme déjà discuté précédemment), ne permettant pas une réactivité facile à contrôler.

Quelques études théoriques leur ont été consacrées, souvent par comparaison avec leurs équivalents singulets : CH_3P[8] et PhP[9,10] pour les états électroniques et fréquences, p-phénylbiphosphinidène[11] et analogue carbène et nitrène pour étude ab initio des structures, états électroniques et spectres IR, Ph et PF[12] pour les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques, HC_2P[13] pour une étude comparative sur la structure et la stabilité de ses différents isomères...

Une excellente publication de M. T. Nguyen[14] fait un bilan sur les caractéristiques structurales et les énergies relatives singulet – triplet des phosphinidènes libres suivant : PH, PLi, PBH_2, PCH_3, PNH_2, POH, PF, $PSiH_3$, PPH_2, PSH et PCl et d'autres dérivés par différentes méthodes de calcul. Cette étude confirme une fois encore que la plupart de ces espèces ont un état électronique fondamental triplet, hors exceptions constituées par certains groupements substitués par des hétéroatomes. Les plus "singulets" de tous sont les phosphinidènes PSF et PSCl avec un état singulet éloigné de 20 kcal/mol et 16 kcal/mol de l'état triplet. Pour les groupes amino et phosphino, les substituants en β jouent un rôle important : plus ces groupements sont encombrants, plus ils dépyramidalisent la structure au niveau du substituant hétéroatomique, stabilisant l'état singulet.

Concernant leur réactivité, les phosphinidènes libres triplets ont suscité peu d'engouement : pas d'étude théorique et peu de synthèses et essais de réactivité.

A notre connaissance, leur synthèse a seulement été réalisée deux fois par craquage à haute température[15,16] et deux fois par irradiation[17,18].

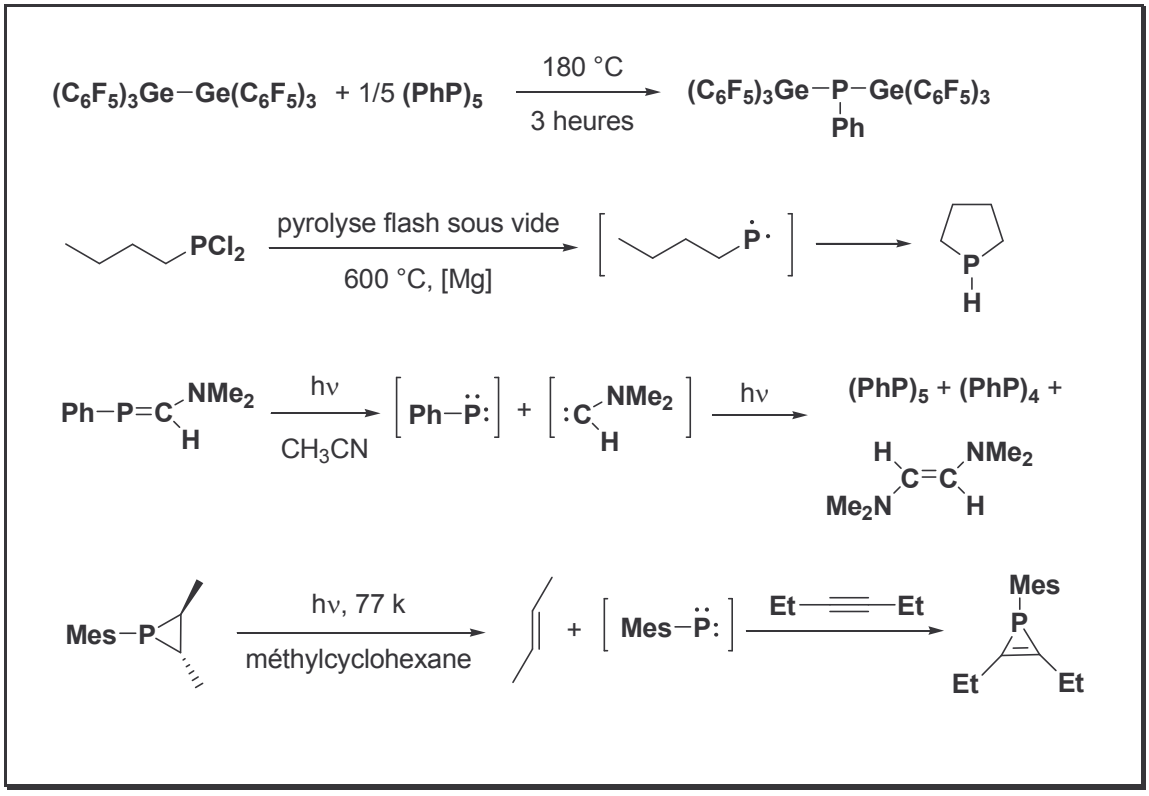


Schéma 57 Méthodes connues de synthèse d'un phosphinidène triplet

Une remarque concernant les synthèses par photochimie : l'énergie apportée ici aux réactifs peut être suffisante pour passer d'un état triplet fondamental à un état singulet excité,

ce dernier réagissant alors en bon singulet avec des pièges classiques (cycloadditions..). Ce cas a déjà été identifié récemment avec les silylènes[19]. Comme nous pouvons le constater, les phosphinidènes libres sont relativement difficiles d'accès et leur chimie a été peu étudiée en tant que telle, leur état fondamental triplet ne semblant pas faciliter une réactivité aisément contrôlable et "propre".

Dans ce contexte, comment obtenir un générateur simple de phosphinidène libre ?

2. La décomplexation : un problème complexe...

La structure du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène a été en partie conçue pour répondre à cette question, à une condition : il reste à trouver une méthode de décomplexation efficace.

Nous avons déjà partiellement discuté les méthodes de décomplexation connues, soit par l'oxydation du métal, soit par l'attaque d'un ligand bidente. Comme mentionnée dans la littérature, l'approche par ligand bidente est tout à fait transposable aux complexes du molybdène. Nous avons choisi de ne pas tester l'approche oxydation-déplacement puisqu'il s'agissait précisément de celle que nous souhaitions absolument éviter. Nous allons présenter ici les essais et résultats que nous avons obtenus pour nos produits complexés par le molybdène. Pour des raisons pratiques, nous avons réalisé nos tests sur les phospholes complexés méthyle ou phényle en raison de leur simplicité d'accès puis, si la méthode s'avère efficace, sur le complexe de 2,3-benzophosphanorbornadiène. La dppe a été choisie comme exemple de ligand bidente et les phosphirènes comme exemples de ligands labiles.

Notre premier test a été inspiré par une publication de Larson et Moore[20] qui forment le complexe de molybdène (III)($C_5H_7O_2$) par réaction du $Mo(CO)_6$ au reflux dans l'acétylacétone.

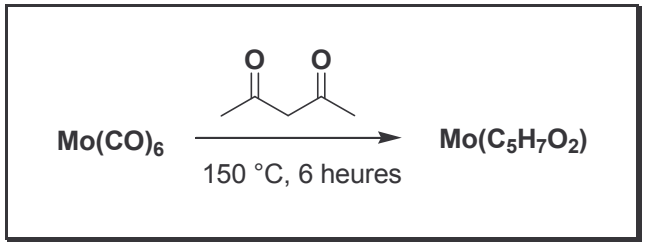


Schéma 58 Réaction du $Mo(CO)_6$ avec l'acétylacétone

Malheureusement, cette approche ne fonctionne pas dans notre cas puisque même dans des conditions sévères (toluène, 110 °C durant plusieurs heures), nous n'obtenons rien d'autre que le produit de départ.

Notre deuxième approche a été guidée par des résultats non publiés de notre laboratoire faisant état de la décomplexation de phospholes fonctionnalisés sous forte pression de monoxyde de carbone. Là encore, plusieurs essais ont été réalisés, allant d'une température de 80 °C sous 30 bars de pression à 140 °C sous 60 bars. Malheureusement, cette voie s'est également révélée infructueuse : on obtient soit uniquement le produit de départ soit une destruction lente de celui-ci sans qu'il soit possible d'observer même de manière transitoire la formation d'un autre produit en présence ou non d'un piège.

Notre dernière approche a enfin consisté en une tentative de décomplexation / protection par réaction d'un réactif de sulfuration. Le soufre est en effet connu pour former en présence

de molybdène le précipité MoS_2, fine poudre noire caractéristique. L'étape de protection s'effectue bien entendu dans le même temps, le phosphore trivalent étant connu pour être oxophile et thiophile.

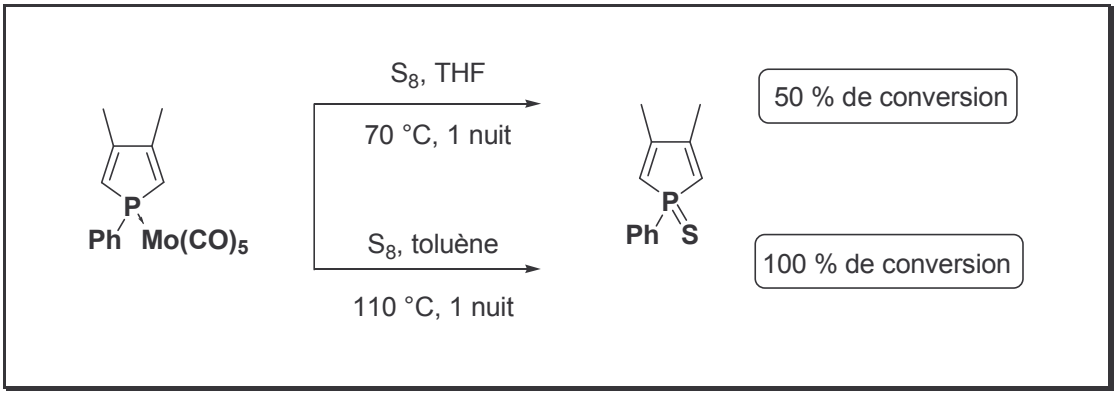


Schéma 59 Décomplexation / sulfuration du phosphole $Mo(CO)_5$

L'expérience se déroule très bien même si elle est très lente. Nous constatons que la voie "température élévée dans le toluène" demeure la plus efficace : ceci peut s'expliquer par un manque de réactivité du soufre et par sa solubilité peu élevée, que ce soit dans le THF ou dans le toluène. Nous avons alors essayé de modifier les conditions expérimentales pour tenter d'abaisser la température et / ou la durée de chauffage.

Afin de déterminer sur quels paramètres agir, nous nous sommes d'abord interrogés sur le mécanisme : le soufre attaque-t-il d'abord le molybdène, déplaçant ensuite le phosphore pour former MoS_2 puis réagissant ensuite avec la paire libre pour former la liaison P=S ; ou avons-nous d'abord attaque et sulfuration du phosphore avec déplacement puis formation de MoS_2 ? Si l'on suppose que le premier mécanisme exposé est au moins partiellement valable, on aura intérêt à faciliter l'attaque du soufre sur le molybdène. Par ailleurs, dans les deux cas, la solubilité de l'agent sulfurant est importante.

Pour faciliter une éventuelle attaque nucléophile sur le molybdène, nous pouvons nous inspirer de ce qui se réalise déjà en pratique lorsque nous complexons le phosphole : l'oxydation de l'un des carbonyles par un oxydant tel que $Me_3NO.2H_2O$. Ceci transforme le groupe carbonyle en groupement dioxyde de carbone extrêmement labile et prompt à être déplacé par un nucléophile même de force très moyenne tel le soufre.

Concernant la solubilité, nous avons envisagé de changer d'agent sulfurant. Parmi les nombreux réactifs à notre disposition, nous en avons retenu deux : le CS_2 et le réactif de Lawesson.

Le CS_2 a un avantage certain sur le soufre : il est liquide, ne pose donc aucun problème de solubilité et peut même servir de solvant si on l'utilise dans un récipient clos sécurisé (point d'ébullition à 46°C). De plus, une combinaison CS_2 + soufre aura l'avantage de combiner les deux approches en aidant à la solubilisation du soufre moléculaire par un solvant lui-même sulfuré.

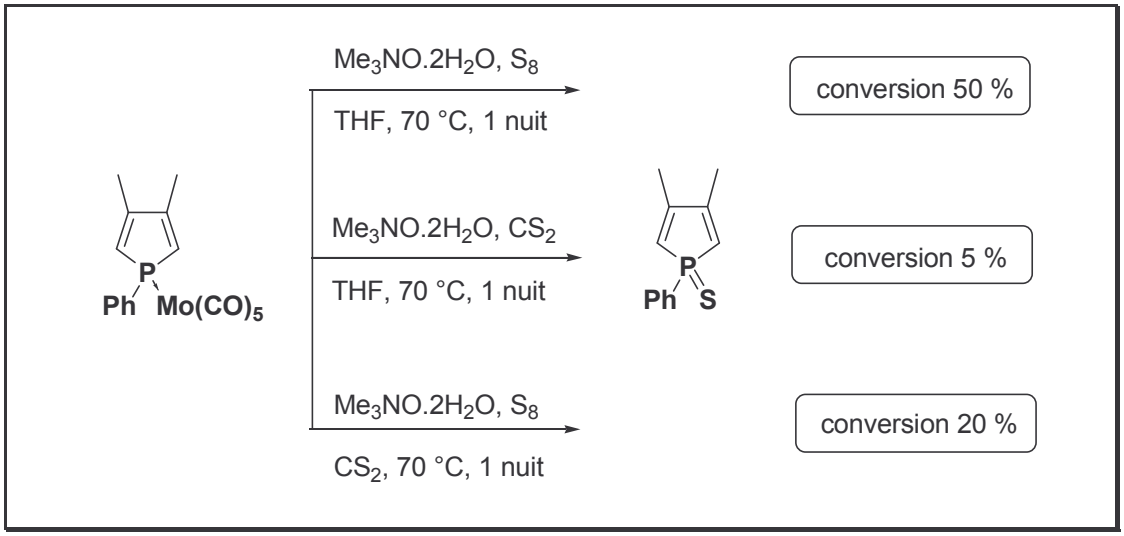


Schéma 60 Tests concernant la décomplexation / sulfuration du phosphole $Mo(CO)_5$ par soufre et CS_2

Comme nous pouvons le voir, le résultat brut de cet ensemble de tests n'est pas satisfaisant : aucune amélioration de la vitesse ou du rendement. Il semble même que CS_2 ait tendance à freiner le déroulement de la réaction. De plus, le point d'ébullition de ce dernier étant très bas, nous avons choisi de ne pas poursuivre dans cette voie.

Un autre réactif de sulfuration est envisageable dans notre cas : le réactif de Lawesson. Ici, la solubilité est correcte et il est connu pour être un agent de sulfuration efficace même dans des conditions assez douces. Son seul vrai désavantage est son prix, nettement plus important que celui du soufre surtout ramené au nombre de mole.

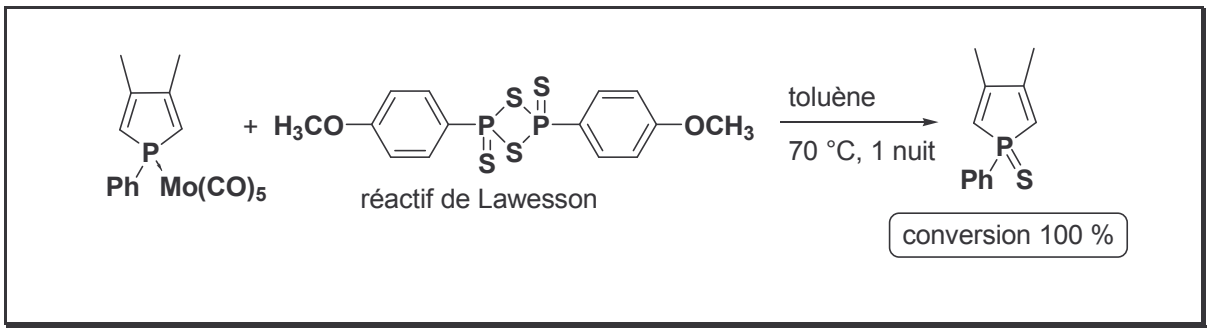


Schéma 61 Décomplexation du phosphole $Mo(CO)_5$ par le réactif de Lawesson

Comme nous pouvons le remarquer, le réactif de Lawesson semble fonctionner aussi bien que le soufre et à plus basse température. Nous avons donc deux voies à tester à présent sur des produits plus difficiles : dppe$Mo(CO)_4$ et triphénylphosphirène $Mo(CO)_5$.

La dppe est l'exemple typique d'un ligand bidente et par conséquent difficile à décomplexer en raison de la très grande stabilité de son complexe $Mo(CO)_4$. Les phosphirènes sont eux aussi très attrayants d'un point de vue pratique, fragiles mais intéressants pour la catalyse.

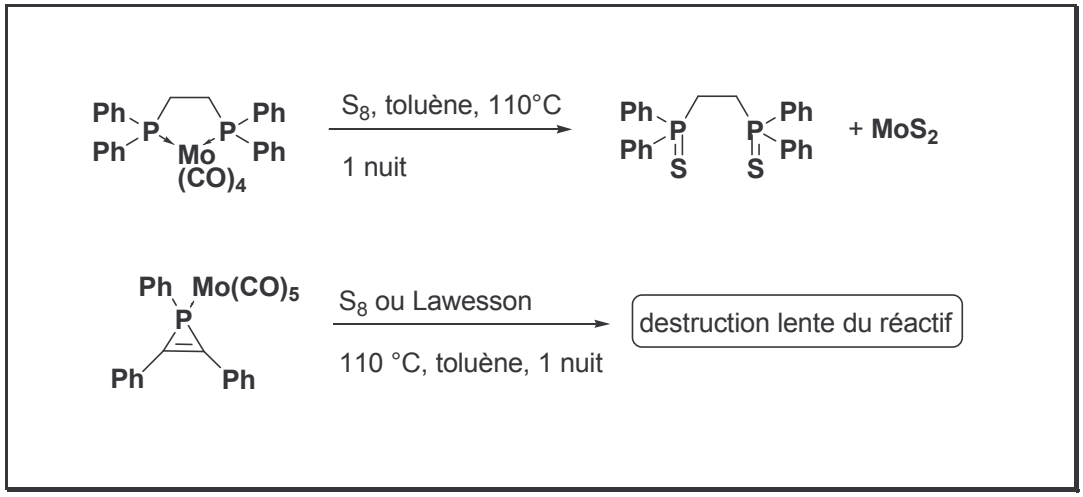


Schéma 62 Tentative de décomplexation de ligands bidentes et ligands fragiles

Ici, il semble relativement aisé de décomplexer les ligands bidentes à l'aide du soufre même si la température quelque peu élevée nous empêchera certainement d'appliquer cette technique à des ligands structurellement plus fragiles. La preuve en est du ligand phosphirène, dont la tentative de décomplexation dans ces mêmes conditions ne mène qu'à la destruction complète de tous les réactifs ou éventuels produits phosphorés.

Pour ce qui est de l'utilisation du réactif de Lawesson, il semble que celle-ci est limitée au cas des ligands monodentes, puisque la décomplexation de la dppe ne peut s'effectuer à 70 °C mais requiert 110 °C, auquel cas elle peut s'effectuer de façon tout aussi efficace avec le soufre. De plus, il ne donne aucune réaction à 70 °C avec le complexe de phosphirène et la destruction des réactifs est la même qu'avec le soufre à 110 °C.

Au final, nous allons pouvoir essayer deux méthodes : déplacement du groupe $Mo(CO)_5$ par une phosphine bidente et déplacement / sulfuration par le soufre à 110 °C.

3. Décomplexation par la dppe et phosphinidènes libres

Avant de tenter une décomplexation, il convient de vérifier que le 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle est un générateur thermique de complexe terminal de phosphinidène.

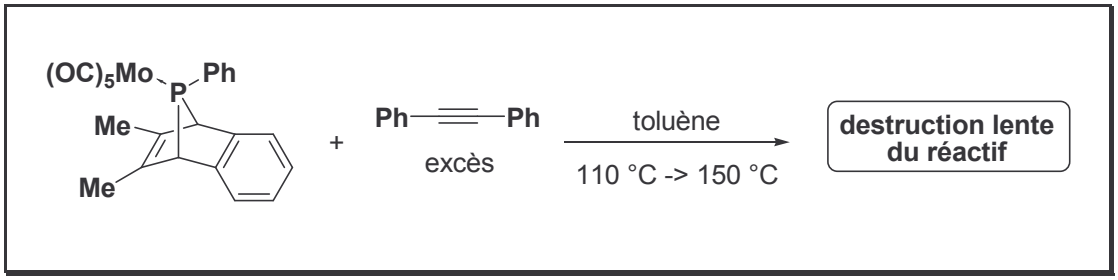


Schéma 63 Réaction thermique du 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle avec le tolane

En fait, la structure est trop stable pour engendrer le complexe de phosphinidène, un chauffage prolongé en présence d'un grand excès de tolane ne conduit qu'à une destruction lente du réactif sans jamais avoir observé la formation même transitoire d'un complexe de phosphirène.

Nous avons alors voulu savoir s'il était possible de décomplexer simplement la molécule pour obtenir soit la structure avec un phosphore trivalent qui pourra être utilisée par la suite soit la cycloréversion immédiate du pont et la libération dans le milieu d'un phosphinidène P-Ph libre.

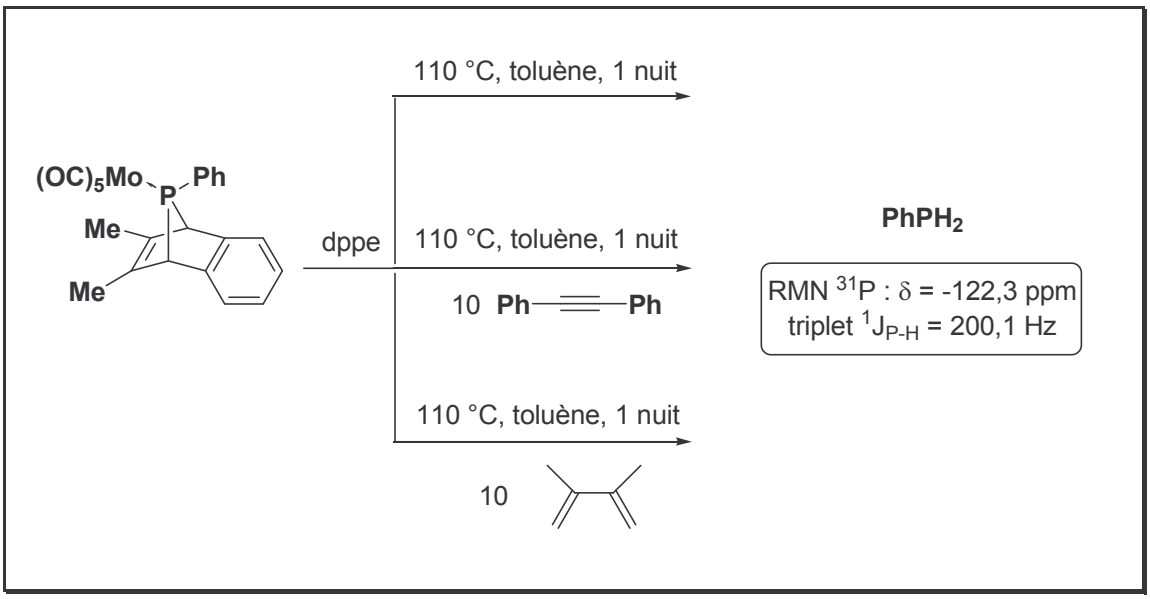


Schéma 64 Décomplexation par la dppe du complexe de 2,3-benzophosphanorbornadiène

Le déroulement de la réaction apparaît clairement par un suivi RMN ^{31}P : on a disparition progressive du 7-phosphanorbornadiène et de la dppe libre, et dans le même temps apparition de la dppe$Mo(CO)_4$ et de la phénylphosphine.

Une première remarque concerne la structure 7-phosphanorbornadiène : on ne peut pas, par cette méthode, obtenir la structure décomplexée et l'isoler. Sous l'effet de la température, le bicycle libre subit une cycloréversion pour donner le phosphinidène Ph-P libre. Cette suite réactionnelle est confirmée par plusieurs éléments : tout d'abord, c'est bien le bicycle 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène qui est décomplexé pour donner Ph-P puisqu'il ne donne pas le complexe terminal de phosphinidène dans ces conditions ; ensuite, même s'il nous a été

impossible de récupérer, même sous forme de complexe, la phénylphosphine, on identifie aisément le diméthylnaphtalène issu de la rupture du pont.

Une seconde remarque provient de la réactivité du phosphinidène libre : quelles que soient la nature ou la quantité du piège que l'on introduit, on n'obtient qu'un seul et même résultat : l'abstraction d'hydrogène provenant du solvant. Ceci semble en contradiction avec les résultats de P. P. Gaspar concernant la réactivité du mésitylphosphinidène. Il faut cependant se souvenir que, dans ce cas, le phosphinidène libre était engendré par irradiation photochimique d'un phosphirane. Une hypothèse raisonnable pouvant expliquer la condensation du phosphinidène sur le piège serait le passage à un état singulet excité qui alors réagirait en cycloaddition [1+2]. Ce cas a déjà été observé et analysé dans le cas des silylènes. Ici, notre réactivité correspond à celle attendu pour un phosphinidène libre à état fondamental triplet engendré à haute température.

Par conséquent, nous pouvons espérer développer une chimie à partir de ces espèces quasi uniquement par des condensations intramoléculaires. Malheureusement, nos essais avec le 2,3-benzo-7-(4-penténYl)-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle se sont révélés infructueux.

Devant les difficultés rencontrées pour développer plus avant cette chimie, nous avons tenté la décomplexation par le soufre pour travailler à partir du sulfure et non du complexe.

4. Décomplexation par le soufre

En passant par la sulfuration de notre complexe, nous espérions pouvoir malgré tout obtenir le bicycle benzophosphanorbornadiène libre en désulfurant par la méthode douce déjà employée dans notre laboratoire qui utilise la formation d'un complexe de nickel puis le déplacement du groupe métallique par l'iodure d'allyle[21].

Cependant, une réaction directe du soufre avec le 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle ne donne que la destruction du réactif, rien ne peut être observé en RMN ^{31}P. L'étape suivante est naturellement de tenter la même expérience en présence d'un agent jouant le rôle de piège, ici le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène.

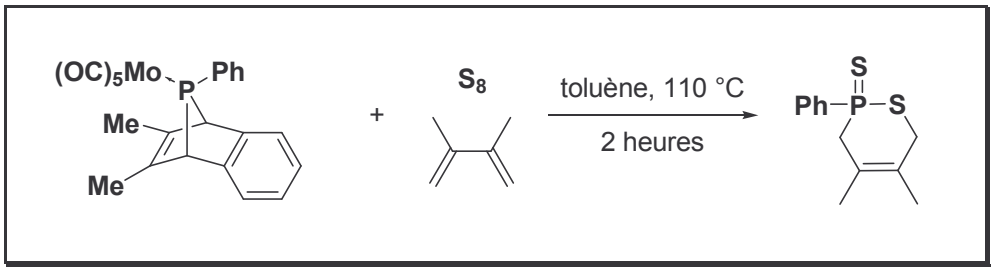


Schéma 65 Piégeage d'un sulfure de phosphinidène par le diméthylbutadiène

En réalité, le sulfure du bicycle n'est pas stable à haute température ; il subit une cycloréversion pour donner le sulfure de phosphinidène qui forme, en présence d'un excès de soufre et du diène, un cycle à 6 chaînons. L'expérience est très propre puis que l'on ne voit apparaître en suivi RMN que le pic du produit à + 66,4 ppm. Logiquement, la formation de cette structure implique que le sulfure de phosphinidène réagit plus rapidement avec le soufre

pour former Ph-PS_2 qui subit alors la cycloaddition qu'avec le diméthylbutadiène, ce qui donnerait dans ce cas un cycle phospholène à 5 chaînons.

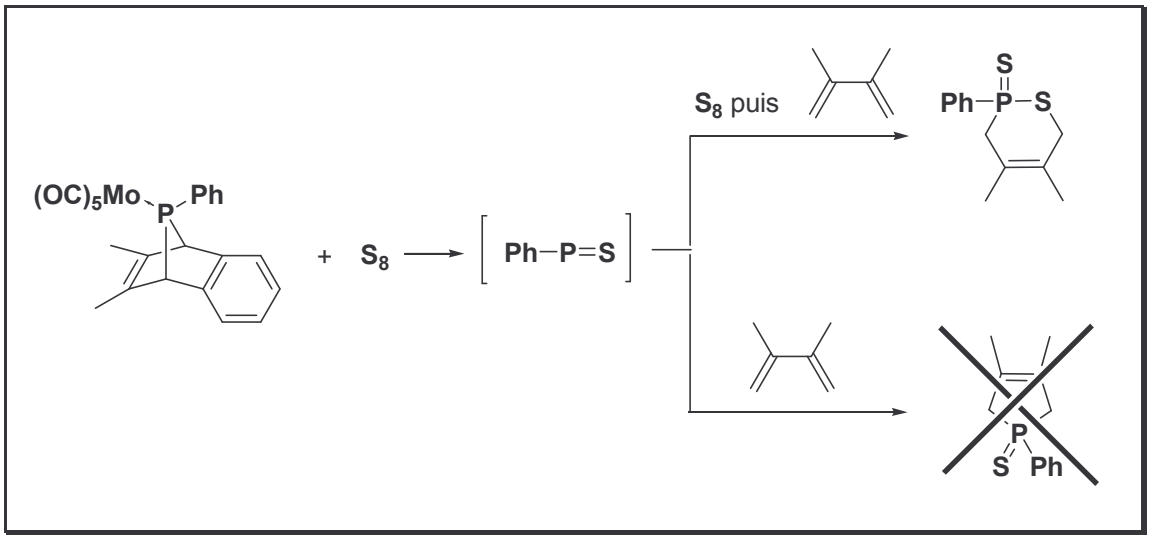


Schéma 66 Deux voies d'évolution possibles après réaction avec le soufre

Cette structure avait déjà été synthétisée par une autre voie[22] mais aucune structure aux rayons X n'en avait été réalisée.

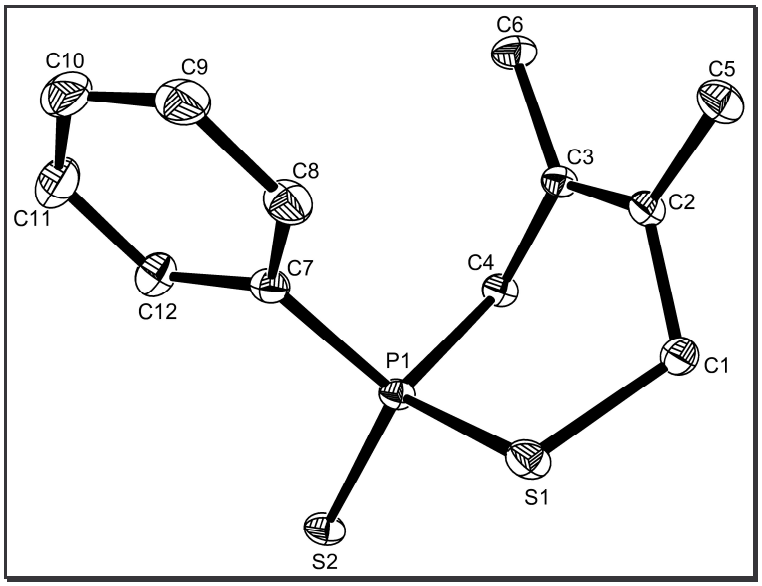


Figure 15 Structure aux rayons X du cycle à 6 chaînons $C_{12}H_{15}PS_2$

Nous constatons que le plan comprenant l'ensemble C-P-S-C fait un angle de 122,9° avec le plan C1-C2-C3-C4, et que, de manière surprenante, le diène semble avoir approché la double liaison P=S du côté du substituant phényle, au lieu de l'avoir attaqué du côté du soufre comme attendu en raison des considérations d'encombrement stérique.

En dehors du fait que la réactivité des sulfures de phosphinidène a été peu étudiée, nous nous sommes surtout intéressés à l'aspect engendrement des phosphinidènes, notre but restant de produire des phosphinidènes libres à basse température.

Nous avons donc tout d'abord vérifié que ce cycle pouvait à son tour devenir générateur en le désulfurant par l'emploi de $Mo(CO)_5$.

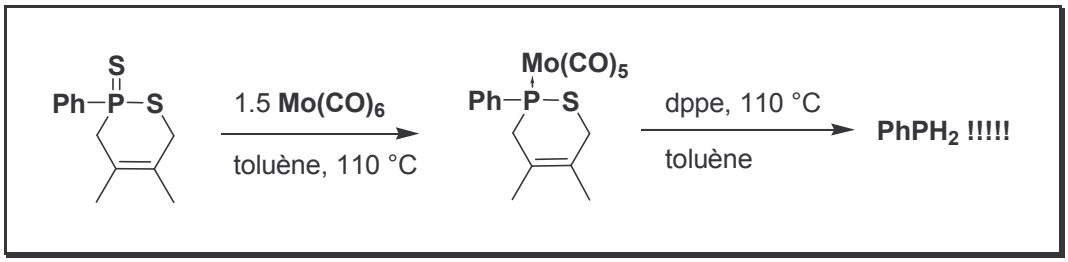


Schéma 67 Engendrement de phosphinidène libre par désulfuration du cycle à 6 chaînons $C_{12}H_{15}PS_2$

Cette méthode est employée dans des conditions aussi dures que pour celles du benzophosphanorbornadiène, et ce cycle à 6 chaînons n'a aucune raison d'être plus stable une fois décomplexé : on reproduit donc naturellement le résultat obtenu précédemment, abstraction d'hydrogène du solvant et formation de phénylphosphine.

Mais, comme nous l'avons déjà souligné, il existe une méthode de désulfuration très douce reposant sur l'emploi du $NiCp_2$. A notre grande déception, nous n'avons pu reproduire cette désulfuration sur ce cycle.

III. Conclusion

En conclusion, la structure 2,3-benzo-7-phosphanorbornadiène a rempli son rôle : elle nous a donné accès aux réactions avec les nucléophiles forts et nous a permis d'obtenir les phosphinidènes libres par voie thermique, permettant de s'assurer de leur réactivité de triplet. Le travail concernant la décomplexation peut certainement être poursuivi et amélioré pour accéder de façon plus générale aux structures permises par la chimie des phosphinidènes sans la contrainte représentée par la présence in fine du métal.

[1] Frenking, G. ; Wichmann, K. ; Fröhlich, N. ; Grobe, J. ; Golla, W. ; Le Van, D. ; Krebs, B. ; Läge, M., *Organomet.*, **2002**, 21, 2921
[2] Stille, J. K. ; Eichelberger, J. L. ; Higgins, J. ; Freeburger, M. E., *J. Am Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4761
[3] Gottardo, C. ; Fratpietro, S. ; Hughes, A. N. ; Stradiotto, M., *Heteroatom Chemistry*, **2000**, 11, 3, 182
[4] Okuma, K. ; Okada, A. ; Koga, Y. ; Yokomori, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7166
[5] Hoke II, S. H. ; Molstad, J. ; Dilettato, D. ; Jay, M. J. ; Carlson, D. ; Kahr, B. ; Cooks, R. G., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5069
[6] Van Eis, M. J. ; Zappey, H. ; de Kanter, F. J. J. ; de Wolf, W. H. ; Lammertsma, K. ; Bickelhaupt, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3386
[7] Lammertsma, K. ; Ehlers, A. W. ; McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14750
[8] Seung-Joon, K. ;Hamilton, T. P. ; Schaefer, H. F., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1872
[9] Hamilton, T. P. ; Willis, A. G. ; Williams, S. D. ; *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 246(1-2), 59
[10] Nguyen, M. T. ; Van Keer, A. ;Eriksson, L. A. ; Vanquickenborne, L. G., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 254(5-6), 307
[11] Flock, M. ; Pierloot, K. ; Nguyen, M. T. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(17), 4022
[12] Jursic, B. S., *Theochem*, **2000**, 507, 11
[13] Yi-hong, D. ; Ze-sheng, L. ; Yu-guo, T. ; Xu-ri, H. ; Chia-chung, S., *Theoretical Chem. Acc.*, **2002**, 107(5), 253
[14] Nguyen, M. T. ; Van Keer, A. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 7077
[15] Castel, A. ; Escudié, J. ; Rivière, P. ; Satgé, J. ; Bochkarev, M. N. ; Maiorova, L. P . ; Razuvaev, G. A., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 210, 37
[16] Aitken, R. A. ; Masamba, W. ; Wilson, N. J., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38(48), 8417
[17] Meriem, A. ; Majoral, J. P. ; Revel, M. ; Navech, J., *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24(19), 1975
[18] Li, X. ; Weissman, S. I. ; Lin, T. S. ; Gaspar, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(7), 7899
[19] Kira, M. ; Ishida, S. ; Iwamoto, T. ; de Meijere, A. ; Fujitsuka, M. ; Ito, O., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 4510
[20] Larson, M. L. ; Moore, F. W., *Inorg. Chem.*, **1962**, 856
[21] Mathey, F. ; Mercier, F., *Tetrahedron Lett*., **1981**, 22, 319
[22] Kawashima, T. ; Shimamura, M. ; Inamoto, N., *Heterocycles*, **1982**, 17, 341

CHAPITRE 4

LE COMPLEXE TERMINAL DE FLUOROPHOSPHINIDENE

CHAPITRE 4 : LE COMPLEXE TERMINAL DE FLUOROPHOSPHINIDENE

Pour la dernière partie de cet exposé, nous avons choisi de nous intéresser à un complexe terminal qui n'a jamais été synthétisé : le complexe de fluorophosphinidène. L'intérêt de la formation des liaisons P-F a déjà été évoqué, et la recherche d'un complexe de phosphinidène le plus électrophile possible semble l'aboutissement naturel de cette étude cherchant les frontières de cette chimie.

I. Quelques considérations théoriques

Pour bien comprendre l'importance pratique de pouvoir engendrer ce complexe, nous avons tout d'abord choisi d'en faire une étude théorique et de le comparer avec son équivalent méthyle classique. L'optimisation géométrique donne comme attendu un complexe terminal coudé avec un angle Cr-P-F de 109,4°, nettement plus courbé cependant que pour le méthyle (112,5°) et une liaison P-F de 1,632 Å. La longueur de la liaison P-Cr est également significative, passant de 2,270 Å pour le méthyle à 2,207 Å.

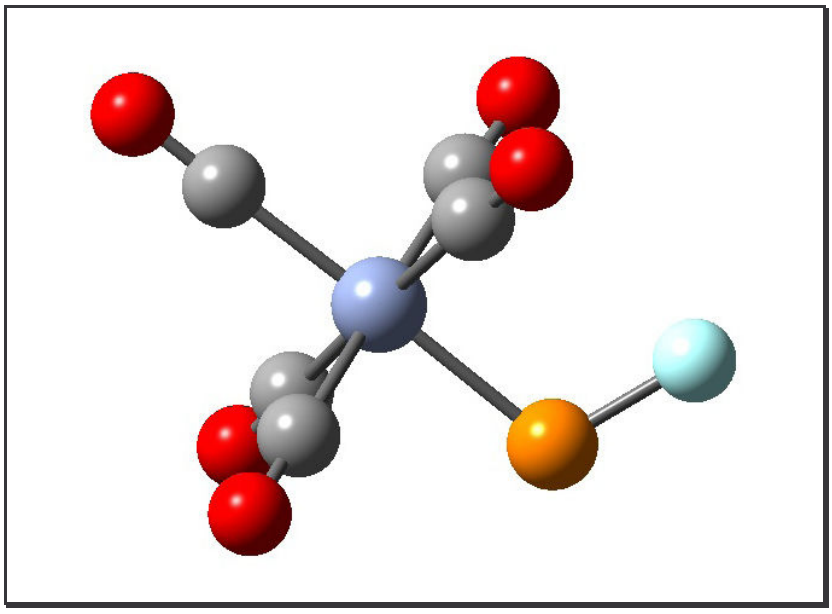


Figure 16 Optimisation géométrique du complexe terminal de fluorophosphinidène

Nous nous sommes ensuite intéressés à la localisation de la HOMO et de la LUMO, et aux charges formelles portées par les atomes de phosphore et de fluor par comparaison avec le complexe de méthylphosphinidène. Pour les orbitales, la HOMO est plutôt centrée sur le chrome et la paire d'électrons libre du phosphore comme cela se voit très bien sur la représentation suivante.

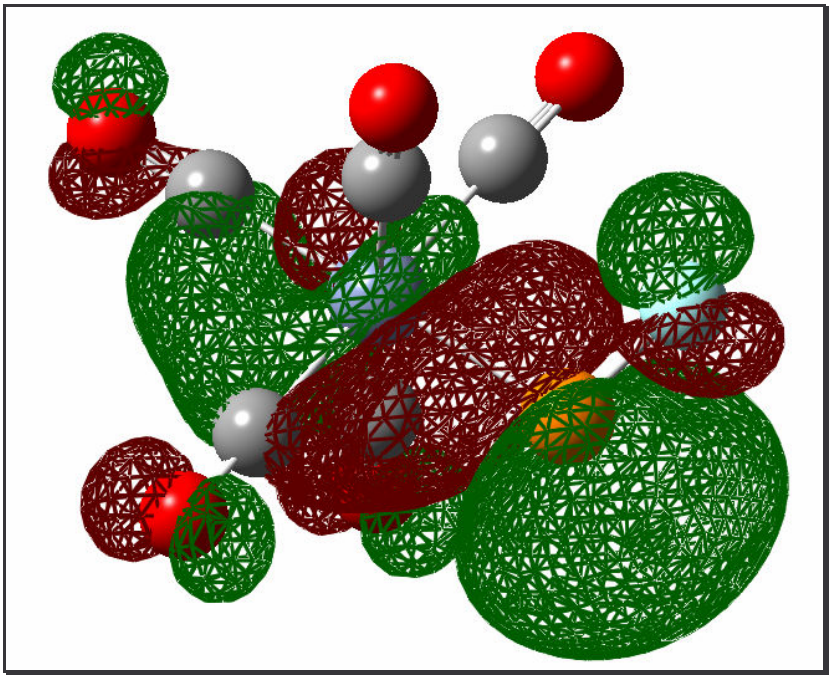


Figure 17 HOMO de F-P-Cr(CO)$_5$

En revanche la LUMO est toujours essentiellement localisée sur le phosphore, comme prévu pour un complexe de phosphinidène, la participation principale étant celle de l'orbitale atomique p vide perpendiculaire au plan Cr-P-F.

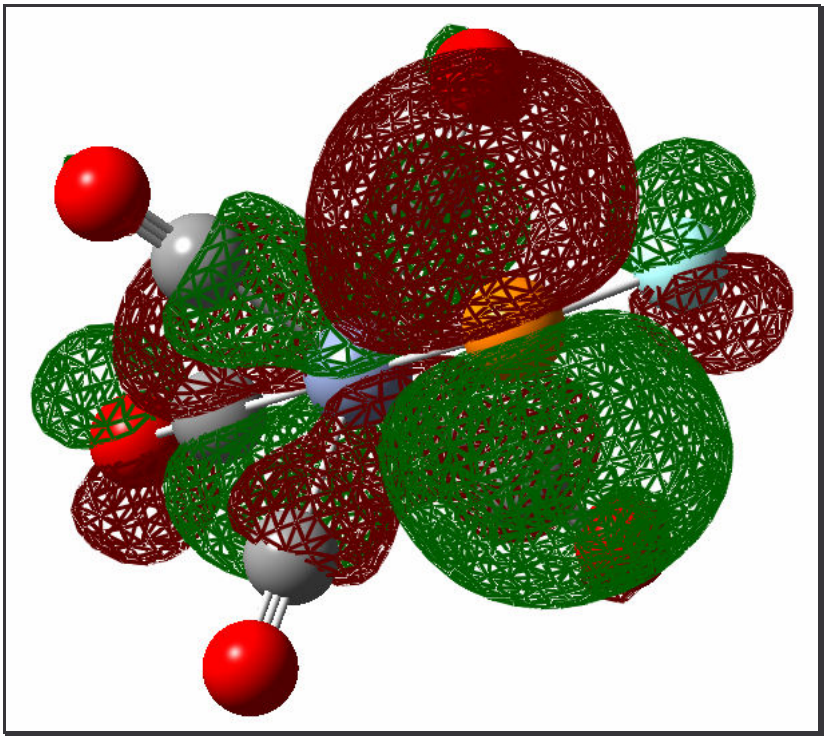


Figure 18 LUMO de F-P-Cr(CO)$_5$

Pour avoir une idée de la puissance électrophile de ce phosphinidène, nous avons également calculé les charges formelles dans le formalisme NBO. Pour le complexe F-P-$Cr(CO)_5$, le phosphore est porteur d'une charge de 0,94375 (-1,50481 pour Cr et -0,54202 pour F) ; pour Me-P-$Cr(CO)_5$, le phosphore est à 0,59988 (-1,41800 pour Cr et -1,05046 pour le carbone du CH_3). L'évidente conclusion est que la possibilité d'engendrer une telle espèce devrait certainement permettre de réaliser des réactions impossibles avec les complexes "classiques" du fait de leur trop faible électrophilie.

Du point de vue de la synthèse, l'approche 7-phosphanorbornadiène en version tungstène avait été tentée mais, comme nous allons le voir, sans succès et avec quelques difficultés.

II. Le 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle

La synthèse du 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle a été réalisée il y a de cela plusieurs années[1]. La synthèse suit le schéma classique : synthèse du phosphole correctement substitué et cycloaddition. La première partie de la synthèse se fait par synthèse du complexe de 1-chlorophosphole puis substitution nucléophile.

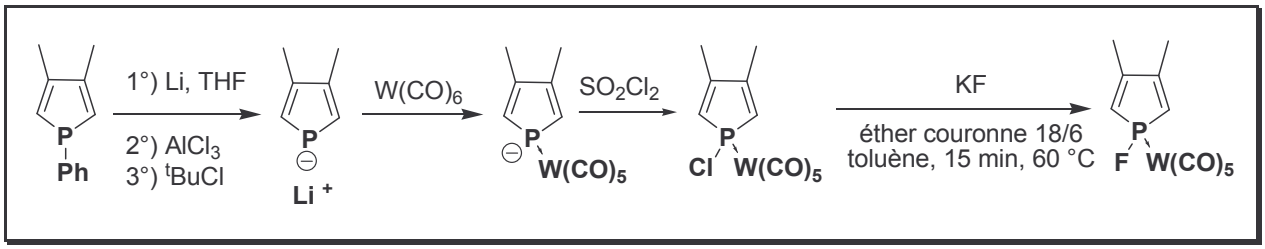


Schéma 68 Synthèse du 1-chloro-3,4-diméthylphosphole tungstène pentacarbonyle

La synthèse donne un très bon rendement de 69 % mais la manipulation du SO_2Cl_2 peut être délicate. De plus, l'emploi d'un échantillon de fluorure de potassium non sec entraîne la formation d'un produit non fluoré issu d'une dimérisation / hydrolyse. Par ailleurs, si on laisse le produit tel quel ou si le temps de chauffage est prolongé au-delà du nécessaire, on aboutit à la formation d'un dimère endo. La description spectrale du complexe est claire, le déplacement en RMN ^{31}P indiquant un phosphore très déblindé (+161,8 ppm) par rapport à la plupart des autres complexes de phosphole avec un couplage P-F très important (908,2 Hz).

L'étape de cycloaddition se réalise de manière habituelle, même si elle est très rapide.

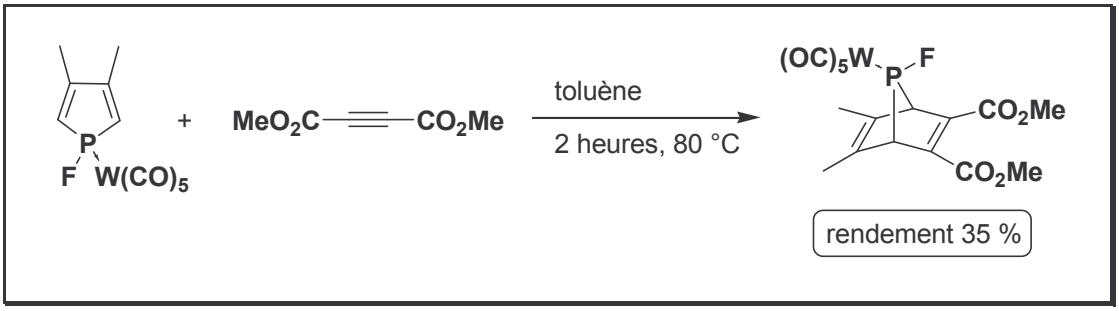


Schéma 69 Formation du 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle

En revanche, la cycloréversion menant à la libération d'un complexe de phosphinidène n'a pas lieu dans ce cas. Le fluor est connu pour stabiliser grandement les structures phosphorées, dans ce cas au point de n'aboutir qu'à des produits de décomposition même avec un chauffage prolongé.

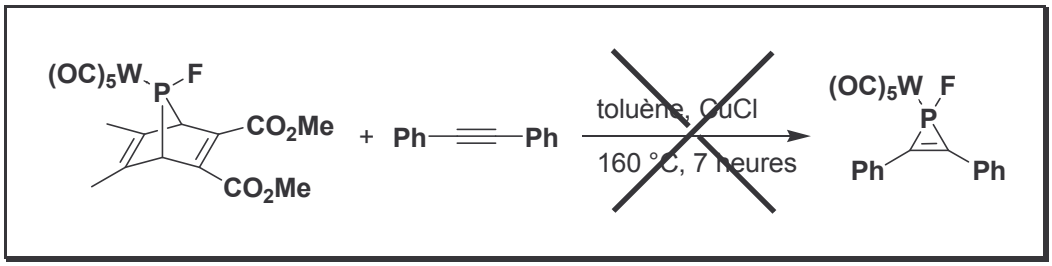


Schéma 70 Réaction du 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène tungstène pentacarbonyle avec le tolane

L'approche 7-phosphanorbornadiène ne peut donc dans ce cas être menée jusqu'au bout : le produit final est trop stable pour pouvoir effectivement engendrer le complexe terminal de fluorophosphidène. Nous avons étudié précédemment plusieurs facteurs permettant soit de stabiliser, soit de déstabiliser ce type de structure. Pouvons-nous dans ce cas reprendre l'approche et la modifier de façon à obtenir le phosphinidène ?

III.Le complexe terminal de fluorophosphinidène

Comme nous l'avons déjà souligné, le remplacement du tungstène par le molybdène introduit un facteur d'instabilité dans la structure 7-phosphanorbornadiène. Malheureusement, il semble alors impossible d'utiliser l'approche employant le SO_2Cl_2, le fragment $Mo(CO)_5$ étant connu pour sa réactivité envers les réactifs de chloration. Nous avons donc décidé d'une voie alternative par l'emploi direct d'un réactif de fluoration électrophile. Le Selectfluor était tout indiqué pour cette tâche[2], son emploi facile et sa robustesse le rendant propre à subir l'attaque d'un anion phospholyle.

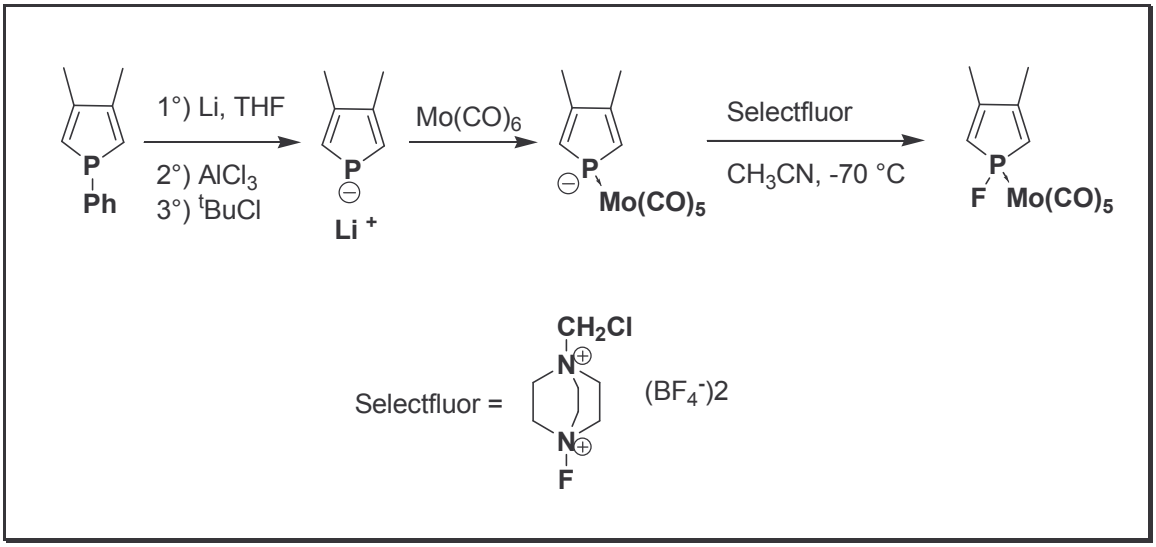


Schéma 71 Synthèse du 1-fluoro-3,4-diméthylphosphole molybdène pentacarbonyle

Le rendement de cette synthèse est acceptable avec 40 %. Le complexe de fluorophosphole apparaît comme son prédécesseur tungstène très déblindé à 191,5 ppm avec un couplage P-F de 914,4 Hz. L'étape de cycloaddition parait un peu plus complexe que dans le cas précédent. En effet, dans le cas du tungstène, on a bien une dimérisation si le produit est chauffé longtemps sans piège, mais en aucun cas cette réaction n'entre en compétition avec la cycloaddition [4+2] de formation du bicycle.

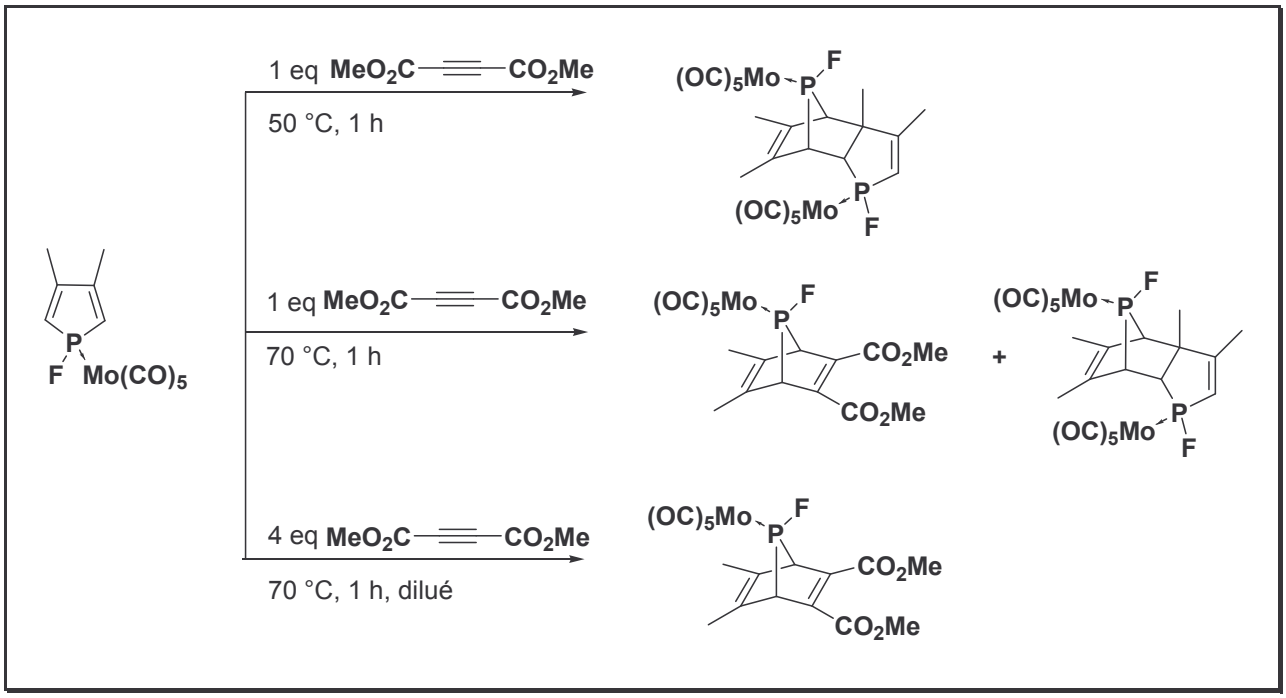


Schéma 72 Compétition dimérisation / cycloaddition pour le complexe de fluorophosphole

Pour le molybdène en revanche, il semble que la compétition soit bien présente et nous oblige à adapter les conditions expérimentales. Il apparait qu'un abaissement de la température favorise la dimérisation alors qu'une augmentation favorise la cycloaddition, toutes conditions étant égales par ailleurs. Etant donné que nous ne pouvons augmenter la température de manière importante à cause de la réaction en chaîne de l'acétylènecarboxylate de méthyle, nous avons choisi de déplacer l'équilibre en ajoutant non pas un mais quatre équivalents de réactifs et en diluant nettement la solution (1 ml de toluène pour 100 mg de complexe de phosphole). Cette stratégie s'est révélée efficace et on obtient comme prévu le 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle. En RMN ^{31}P, celui-ci apparaît un peu plus déblindé que les complexes de références aryle ou méthyle à + 239 ppm avec une constante de couplage P-F de 1016 Hz. Les spectres ^{1}H et ^{13}C sont faciles à analyser et ne procurent aucune donnée inhabituelle. Plus intéressant en revanche est le spectre de masse : on obtient bien le pic moléculaire, mais aucun pic concernant le complexe terminal de phosphinidène comme c'est le cas dans les complexes classiques. Ceci n'est pas un signal rassurant quand à sa réactivité, l'espèce demeurant très stable même sous impact électronique. La stéréochimie du précurseur a par ailleurs été établie par structure aux rayons X.

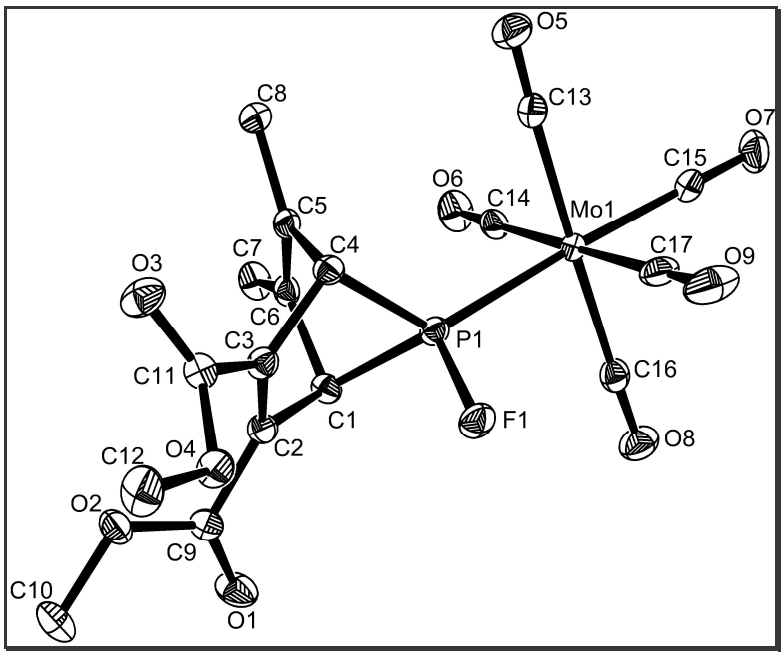


Figure 19 Structure aux rayons X du 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle

On constate que, une fois encore, la cycloaddition se déroule sur le côté le moins encombré du phosphole. L'angle C-P-C est plus large que d'habitude à 80,3° contre 79,0° en moyenne alors que les liaisons P-C du cycle sont plus courtes à 1,8605 Å contre 1,877 Å, indication qui semble encore en faveur d'une grande stabilité de la structure.

Malgré tout, nous avons décidé d'étudier la réactivité de cette espèce face à divers pièges classiques des complexes de phosphinidène tels que le tolane ou le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène.

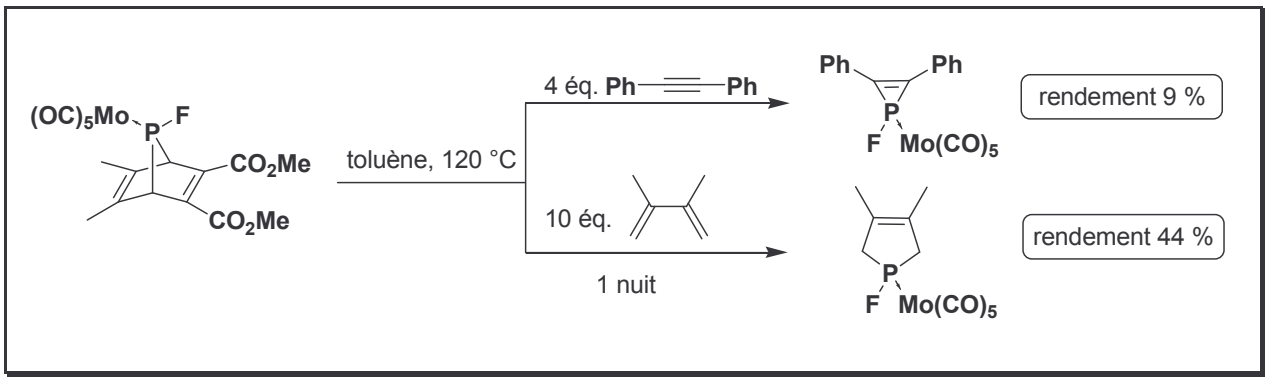


Schéma 73 Réactivité du complexe terminal de fluorophosphinidène

Les réactions sont très claires lorsqu'on les suit en RMN du phosphore : disparition du réactif, apparition du produit. Malheureusement pour nous, ces produits fluorés sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et ils se sont révélés très difficiles à isoler. Ceci explique à la fois les rendements moyens voire faibles après purification chromatographique, et le fait que les caractérisations ne soient pas optimales, notamment pour le phosphirène. La caractérisation du phospholène est quant à elle indiscutable puisque l'on a réussi à obtenir la structure aux rayons X.

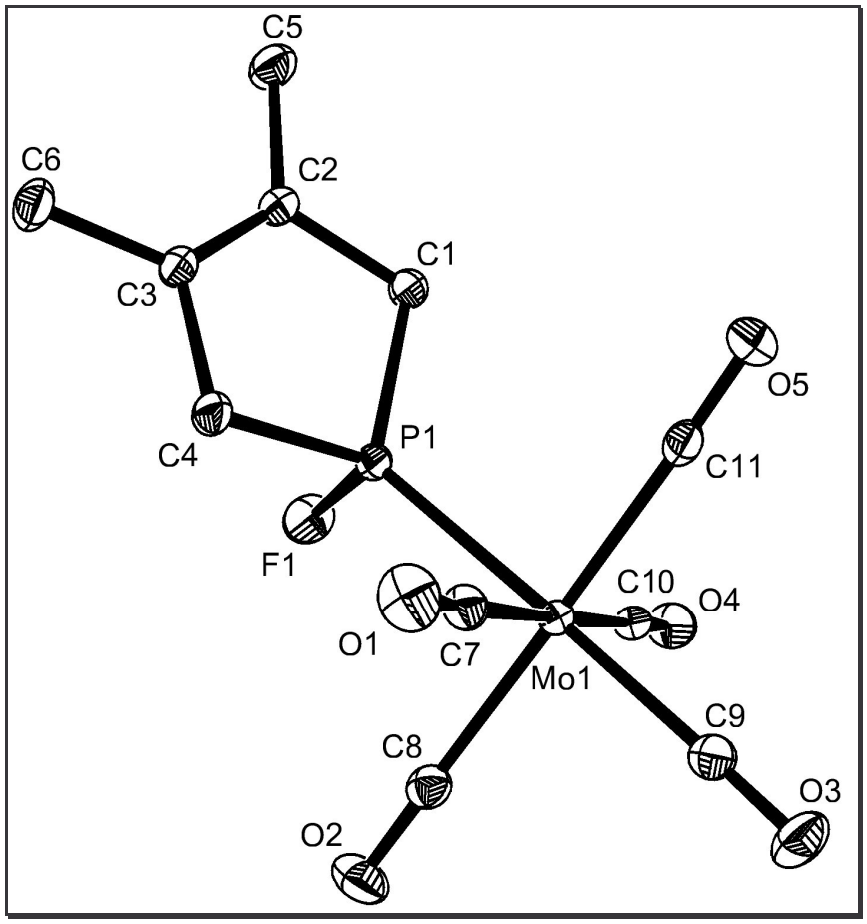


Figure 20 Structure aux rayons X du 3,4-diméthyl-1-fluorophospholène molybdène pentacarbonyle

Rien d'exceptionnel à noter sur la structure de ce complexe, mais il demeure la preuve indiscutable que nous avons réussi à engendrer le complexe terminal de flurorophosphinidène.

Concernant la réactivité de cette espèce, dont nous attendons qu'elle puisse être qualifiée de "super-électrophile", nous avons bien sûr tenté quelques réactions, notamment d'insertion dans une C-H du ferrocène, réaction face aux phospholes... Cependant, nous n'avons pu pour l'instant déterminer les conditions expérimentales permettant d'observer la formation sélective de produit.

IV. Conclusion

Pour la première fois, le complexe terminal de fluorophosphinidène a pu être synthétisé et son utilisation a déjà conduit à la structure originale du complexe de fluorophospholène. La"superélectrophilie" potentielle de ce complexe peut nous laisser entrevoir de nombreuses applications au delà de ce que peuvent faire les phosphinidènes à substitutions classiques, notamment dans le domaine des insertions. La structure du précurseur est en elle-même intéressante et pourrait également servir de support à une étude de réarrangement.

[1] Alcaraz, J. M. ; Svara, J. ; Mathey, F., *Nouveau Journal de Chimie*, **1986**, 321
[2] Sankar Lal, G. ; Pez, G. P. ; Syvret, R. G., *Chem. Rev.*, **1996**, 1737

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons donc tenté de repousser les limites d'une chimie déjà très développée au cours des deux dernières décennies.

Concernant les attaques par des nucléophiles, nous avons défini une gamme sur laquelle il est possible de travailler, établissant une frontière entre nucléophiles moyens et forts, et étudiant les possibilités de nouvelles formations de liaison phosphore – carbone/hétéroatome. Les conditions souvent plus douces que la génération de phosphinidène classique pourraient permettre d'envisager des applications dans le domaine biologique, par exemple pour des marquages.

La structure benzophosphanorbornadiène nous a quant à elle permis d'aborder des problèmes plus fondamentaux. La génération de phosphinidène libre peut certainement être améliorée par des techniques de décomplexation plus efficaces, permettant une étude plus approfondie de ces espèces difficiles à engendrer en laboratoire. Néanmoins, beaucoup d'améliorations semblent encore nécessaires pour parvenir à une utilisation efficace de ces générateurs. En revanche, les méthodes que nous avons mises au point pour stabiliser/déstabiliser la structure peuvent être reprises et adaptées sur des produits similaires.

Enfin, la synthèse du premier complexe de fluorophosphinidène semble être très prometteuse, même si nous n'avons pu pour l'instant prouver de manière certaine sa "superélectrophilie". Les applications peuvent provenir de l'utilisation directe de complexes de phosphinidènes comme nous l'avons déjà observé avec la formation du premier fluorophospholène mais aussi de l'évolution de la structure 7-fluoro-7-phosphanorbornadiène elle-même, par exemple pour donner par réarrangement un cycle phosphatropylium par analogie avec le réarrangement des cations 7-norbornadiényles en cations tropyliums tel qu'il a été décrit dans le travail classique de Winstein (*J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 2347).

En conclusion, la chimie des complexes terminaux de phosphinidène électrophile demeure un domaine ouvert qui peut à présent s'orienter vers des applications à la fois plus pratiques, par exemple vers les domaines biologiques (marquage) ou nouveaux matériaux (P-F) et plus fondamentales (phosphinidènes libres).

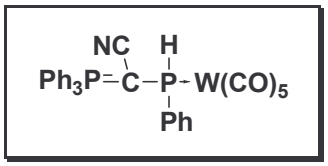


ANNEXE 1

PARTIE EXPERIMENTALE

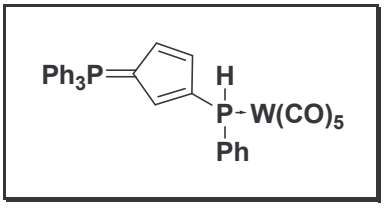
ANNEXE 1 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 2 : 7-PHOSPHANORBORNADIENE : NOUVELLE APPROCHE DE LA RUPTURE DU PONT



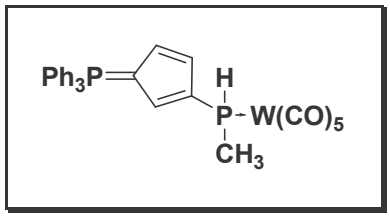
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 1 équivalent de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle avec 1 équivalent de Ph_3P=CHCN dans du toluène anhydre. On chauffe la solution durant 2 heures à 110 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane 10 / diéthyléther 1). Rendement 70 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -31,08 pour HPW, 23,4 pour PPh_3 ($^2J_{P-P}$ = 11,6 Hz, $^1J_{P-H}$ = 354,4 Hz, $^1J_{P-W}$ = 231,8 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 5,80 (dd, $^1J_{P-H}$ = 354,7 Hz, $^3J_{P-H}$ = 6,9 Hz, PH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 9,55 (dd, $^1J_{C-P}$ = 106,6 et 47,4 Hz, CP_2), 126,99 (dd, $^2J_{C-P}$ = 17,5 et 8,4 Hz, CN), 197,37 (d, $^2J_{C-P}$ = 6,5 Hz, CO cis), 201,11 (d, $^2J_{C-P}$ = 21,3 Hz, CO trans)
m/z (^{184}W) : 707 (M^{2+}-CO, 2,6 %), 651 (M^{2+} -3CO, 16,9 %), 594 (M^+-5CO, 13,0 %), 300 (Ph_3PCCN, 100 %), 262 (PPh_3, 84,0 %)



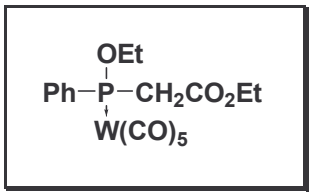
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 1 équivalent de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle avec 1 équivalent de cyclopentadiénylidènetriphénylphosphorane dans du toluène anhydre. On chauffe la solution durant 2 heures à 110 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 1 / dichlorométhane 3). Rendement 40 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -40,7 pour PW, 14,0 pour PPh_3 ($^1J_{P-W}$ = 220,0 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 6,28 et 6,33 et 6,66 (3 m, Cp), 6,75 (d, $^1J_{P-H}$ = 340,5 Hz, PH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 84,88 (dd, $^1J_{C-P}$ = 110,6, $^3J_{P-C}$ = 15,9 Hz, P=C)
m/z (^{184}W) : 760 (M^{2+}, 1,6 %), 704 (M^{2+} -2CO, 63 %), 262 (PPh_3, 100 %)



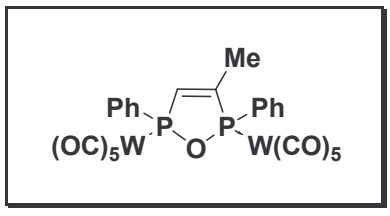
Le mode opératoire est le même que celui suivi précédemment pour le P-phényl. On isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 1 / dichlorométhane 3). Rendement 60 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -71,9 pour PW, 13,6 pour PPh_3 ($^1J_{P-W}$ = 220,4 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 5,98 (d, $^1J_{P-H}$ = 332 Hz, PH), 6,28 et 6, 47 (m, Cp)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 84,53 (dd, $^1J_{C-P}$ = 110,9, $^3J_{P-C}$ = 15,3 Hz, P=C)
m/z (^{184}W) : 698 (M^{2+}, 6,3 %), 642 (M^{2+} -2CO, 100 %), 262 (PPh_3, 75 %)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 1 équivalent de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle avec 1 équivalent de $Ph_3P{=}CHCO_2Et$ dans du toluène anhydre. On chauffe la solution durant 10 heures à 110 °C. Après évaporation du solvant, on isole les produits par colonne de chromatographie sur gel de silice : Ph_3P-$W(CO)_5$ avec éluant hexane 4 / dichlorométhane 1 puis l'ylure avec éluant hexane 2 / dichlorométhane 1. Rendement 38 %.

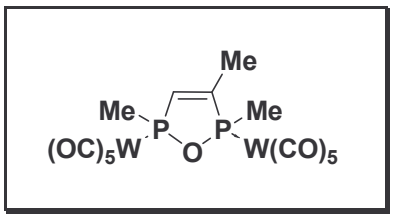
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -114,1 ($^1J_{P-W}$ = 286,8 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,05 (m, CH_3), 1,32 (m, CH_3), 3,35 (m, P-CH_2), 3, 86 (m, OCH_2), 3,98 (m, OCH_2), 7,43 (m, Ph)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 14,50 (s, **C**H_3), 16,75 (d, $^3J_{C-P}$ = 8,7 Hz, $POCH_2$**C**H_3), 45,53 (d, $^1J_{C-P}$ = 12,2 Hz, P**C**H_2), 62,10 (s, CO_2**C**H_2), 64,63 (d, $^2J_{P-C}$ = 4,3 Hz, PO**C**H_2), 167,64 (s, **C**O_2), 196,71 (d, $^2J_{P-C}$ = 7,9 Hz, CO cis), 199,52 (d, $^2J_{P-C}$ = 26,7 Hz, CO trans)
m/z (^{184}W) : 537 (M^+ -CO, 50 %), 425 (M^+ -5CO, 75 %), 382 (100 %)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 1 équivalent de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle avec 1 équivalent de Ph_3P=CHCOMe dans du toluène anhydre. On chauffe la solution durant 2,5 heures à 110 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 5 / dichlorométhane 1). Rendement 43 %.

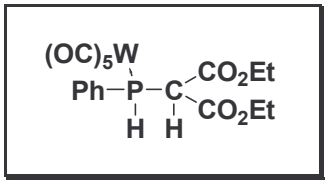
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 147,7 et 156,8 (ΣJ_{P-P} = 44,6 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 2,20 (d, $^{3}J_{P-H}$ = 11,8 Hz, C**H**$_3$), 6,8(dd, J_{P-H} = 32,5 et 43,6 Hz, =C**H**)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 16,51 (dd, J_{C-P} = 13,9 et 19,2 Hz, **C**H_3), 134,32 (dd, J_{C-P} = 12,5 et 35,0 Hz, H**C**=), 155,88 (dd, J_{C-P} = 5,8 et 25,0 Hz, CH_3-**C**-P), 195,45 et 195, 67 (2d, J_{C-P} = 7,7 et 7,5 Hz, **C**O cis), 198,24 et 199,01 (2d, J_{C-P} = 27,8 et 27,3 Hz, **C**O trans)
m/z (^{184}W) : 922 (M^{2+}, 47 %), 698 (M^{+} -8CO, 100 %), 642 (M^{+} -10 CO, 78 %)

microanalyse : théorique : %C = 32,64
%H = 1,53
expérimentale : %C = 32,71
%H = 1,51



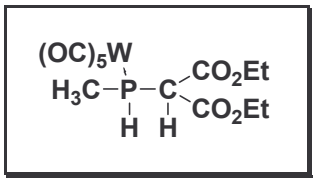
Le mode opératoire est le même que celui suivi précédemment pour le P-phényl avec un chauffage de 45 minutes. On isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 5 / dichlorométhane 1). Rendement 25 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 148,5 et 151,5 (ΣJ_{P-P} = 43,7 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 2,04 et 2,06 (2d, $^{3}J_{P-H}$ = 7,3 et 7,4 Hz, C**H**$_3$-P), 2,16 (dm, J_{P-H} =12,0 Hz, C**H**$_3$-C), 6,57 (dd, J_{H-P} = 7,3 et 7,4 Hz, CH_3-P), 2,16 (dm, J_{P-H} = 12,0 Hz, C**H**$_3$-C), 6,57 (dd, J_{H-P} = 32,6 et 45,1 Hz, =CH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 15,55 (dd, J_{C-P} = 14,0 et 20,1 Hz, **C**H_3-C), 28,07 (d, J_{C-P} = 19,4 Hz, **C**H_3-P), 29,80 (d, J_{C-P} = 20,4 Hz, **C**H_3-P), 136,60 (dd, J_{C-P} = 12,5 et 32,7 Hz, H**C**=), 154,58 (dd, J_{C-P} = 5,7 et 24,8 Hz, CH_3-**C**-P), 195,69 et 195, 72 (2d, J_{C-P} = 7,6 et 7,7 Hz, **C**O cis), 198,76 et 199,19 (2d, J_{C-P} = 26,4 et 26,3 Hz, **C**O trans)
m/z (^{184}W) : 798 (M^{2+}, 70 %), 600 (M^{+} -7CO, 100 %)



A une solution de 300 mg d'hydrure de sodium NaH lavé et séché (12,5 mmol) dans 10 ml de THF anyhydre, on ajoute lentement 1,89 ml de diéthylmalonate (12,5 mmol) dans 5 ml de THF anhydre à température ambiante. On agite la solution pendant 20 minutes toujours à température ambiante. Après décantation, on prélève 3,6 ml (2,7 mmol) de la solution surnageante et on l'ajoute goutte à goutte à 2 g de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène]tungstène pentacarbonyle (3 mmol) en solution dans 10 ml de THF anhydre sous atmosphère inerte d'azote dans un tube de Schlenk clos. On chauffe alors à 70 °C durant 2 heures. On isole le produit par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 19 / diéthyléther 1) sous la forme d'une poudre blanche. Rendement 69 % (1,22 g).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -18,46 ($^{1}J_{P-W}$ = 241,1 Hz, $^{1}J_{P-H}$ = 360,3 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,07 et 1,20 (2t, 6H, $^{3}J_{H-H}$ = 7,1 Hz, $OCH_2C\mathbf{H}_3$), 3,99 et 4,20 (2m, 4H, $OC\mathbf{H}_2CH_3$), 4,24 (m, 1H, P-C**H**), 6,43 (d de d, 1H, $^{1}J_{P-H}$ = 360,3 Hz, $^{3}J_{H-H}$ = 6,8 Hz, P-**H**), 7,5 (m, 5H, $C_6\mathbf{H}_5$-P)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 13,8 et 14,0 (2s, $OCH_2\mathbf{C}H_3$), 54,3 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 14,2 Hz, P-**C**H), 62,7 et 63,0 (2s, O**C**H_2CH_3), 131,1 (m, $\mathbf{C}_6H_5$-P), 165,3 et 165,7 (2s, **C**=O), 195,5 (d, $^{2}J_{P-C}$ = 6,8 Hz, $^{1}J_{W-C}$ = 125,5 Hz, **C**O cis), 198,3 (d, $^{2}J_{P-C}$ = 24,8 Hz, **C**O trans)
m/z (^{184}W) : 593 (M^+, 1,5 %), 564 (M-CO, 64,5 %), 537 (M^+ -2CO, 16,0 %), 509 (M^+-3CO, 100 %), 480 (M-4CO, 5,5 %), 453 (M^+-5CO, 89,5 %)
microanalyse : théorique : %C = 36,51
%H = 2,89
expérimentale : %C = 36,52
%H = 2,88



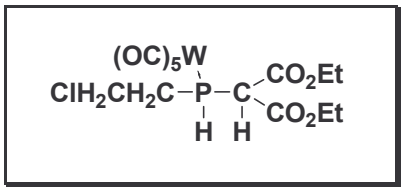
A une solution de 150 mg d'hydrure de sodium NaH (6,25 mmol) dans 15 ml de THF anyhydre, on ajoute lentement 0,85 ml de diéthylmalonate (5,6 mmol) dans 5 ml de THF anhydre à température ambiante. On agite la solution pendant 20 minutes toujours à température ambiante. Après décantation, on prélève 2,0 ml (0,56 mmol) de la solution surnageante et on l'ajoute goutte à goutte à 300 mg de [7-méthyl-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle (0,5 mmol) en solution dans 2 ml de THF anhydre sous atmosphère inerte d'azote dans un tube de Schlenk clos. On chauffe alors à 70 °C durant 1 heure. On isole le produit par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 9 / diéthyléther 1) sous la forme d'une huile blanche. Rendement 40,2 % (110 mg).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -48,9 ($^1J_{P-W}$ = 239,9 Hz, $^1J_{P-H}$ = 348,9 Hz)

RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 1,25 (t, 6H, $^3J_{H-H}$ = 7,1 Hz, OCH2C**H**3), 1,79 (d de d, 3H, $^2J_{P-H}$ = 7,6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6,5 Hz, P-C**H**$_3$), 3,99 (d de d, 1H, $^2J_{P-H}$ = 5,6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 4,2 Hz, P-C**H**), 4,22 (q, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7,1 Hz, OC**H**$_2$CH$_3$), 5,5 (ddq, 1H, $^1J_{P-H}$ = 348,9 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6,5 Hz, $^3J_{H-H}$ = 4,2 Hz, P-**H**)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 12,5 (d, $^1J_{P-C}$ = 44,9 Hz, P-**C**H$_3$), 15,4 et 15,5 (2s, OCH$_2$**C**H$_3$), 52,9 (d, $^1J_{P-C}$ = 17,6 Hz, P-**C**H), 64,3 et 64,4 (2s, O**C**H$_2$CH$_3$), 167,3 et 167,4 (2s, **C**O$_2$C$_2$H$_5$), 196,9 (d, $^2J_{P-C}$ = 7,0 Hz, **C**O cis), 199,7 (d, ^{2}JP-C = 24,5 Hz, **C**O trans)

m/z (^{184}W) : 530 (M, 1,7 %), 503 (M^+-CO, 69,5 %), 474 (M-2CO, 11,3 %), 447 (M^+, -3CO, 100 %), 419 (M^+-4CO, 12,2 %), 391 (M^+-5CO, 27,0 %)

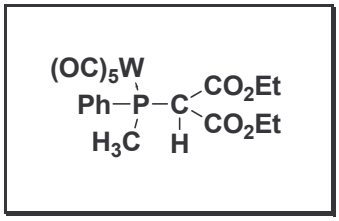


A une solution de 300 mg d'hydrure de sodium NaH (12,5 mmol) dans 15 ml de THF anyhydre, on ajoute lentement 1,7 ml de diéthylmalonate (11,2 mmol) dans 5 ml de THF anhydre à température ambiante. On agite la solution pendant 20 minutes toujours à température ambiante. Après décantation, on prélève 1,6 ml (0,9 mmol) de la solution surnageante et on l'ajoute goutte à goutte à 600 mg de [7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle (0,9 mmol) en solution dans 3 ml de THF anhydre sous atmosphère inerte d'azote dans un tube de Schlenk clos. On chauffe alors à 70 °C durant 20 minutes. On isole le produit par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 9 / diéthyléther 1) sous la forme d'une huile incolore. Rendement 27,5 % (142,5 mg).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -43,28 ($^1J_{P-W}$ = 243,3 Hz, $^1J_{P-H}$ = 359,6 Hz)

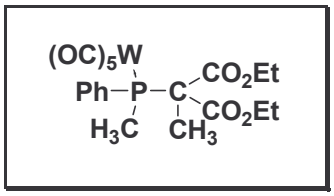
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 1,33 et 1,34 (2t, 6H, $^3J_{P-H}$ = 7,2 Hz), 2,7 et 2,8 (2m, 2H, P-C**H**$_2$-CH$_2$-Cl), 3,8 (m, 2H, P-CH$_2$-C**H**$_2$-Cl), 4,22 (d de d, 1H, $^2J_{P-H}$ = 6,6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 3,5 Hz, P-C**H**), 4,30 et 4,31 (2q, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7,2 Hz, OC**H**$_2$CH$_3$), 5,72 (dddd, $^1J_{P-H}$ = 359,6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 3,5 Hz, $^3J_{H-H}$ = 5,6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6,8 Hz, P-**H**)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 3,6 et 3,7 (2s, OCH$_2$**C**H$_3$), 30,2 (d, $^1J_{P-C}$ = 23,5 Hz, P-**C**H$_2$-CH$_2$-Cl), 41,2 (s, P-CH$_2$-**C**H$_2$-Cl), 50,3 (d, $^1J_{P-C}$ = 18,20 Hz, P-**C**H), 63,5 (s, O**C**H$_2$CH$_3$), 165,8 et 166,2 (2s, **C**=O), 195,6 (d, $^2J_{P-C}$ = 6,9 Hz, **C**O cis), 197,8 (d, $^2J_{P-C}$ = 25,5 Hz, **C**O trans)



A une solution de 25 mg d'hydrure de sodium NaH (1 mmol) dans 2 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 200 mg de malonate phénylphosphine tungstène pentacarbonyle (0,34 mmol) dans 3 ml de THF anhydre à -65 °C. On laisse remonter l'ensemble à température ambiante puis on ajoute 0,085 ml d'iodométhane CH_3I (1,36 mmol) sous atmosphère inerte d'azote. La solution est ensuite chauffée à 70 °C pendant 4 heures dans un tube de Schlenk clos. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur silice (éluant : hexane 22 / diéthyléther 1) sous la forme d'une poudre blanche. Rendement 83 % (171 mg).

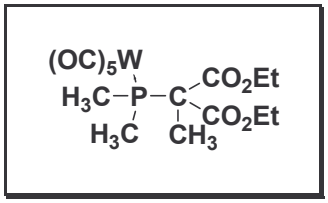
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -1,39 ($^1J_{P-W}$ = 249,2 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 0,9 et 1,2 (2t, 6H, $^3J_{H-H}$ = 7,1 Hz, $OCH_2C\mathbf{H}_3$), 2,3 (d, 3H, $^2J_{P-H}$ = 6,3 Hz, P-C$\mathbf{H}_3$), 3,8 et 4,1 (2q, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7,1 Hz, O$\mathbf{C}H_2CH_3$), 4,2 (d, 1H, $^2J_{P-H}$ = 4,8 Hz, P-C**H**), 7,4 (m, 5H, $C_6\mathbf{H}_5$-P)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 11,7 et 11,9 (2s, $OCH_2\mathbf{C}H_3$), 13,7 (d, $^1J_{P-C}$ = 26,4 Hz, P-**C**H_3), 54,0 (d, $^1J_{P-C}$ = 10,0 Hz, P-**C**H), 60,2 et 60,7 (2s, O**C**H_2CH_3), 131,0 (m, C_6H_5-P), 162,9 et 163,1 (2s, **C**=O), 194,4 (d, $^2J_{P-C}$ = 7,0 Hz, **C**O cis), 196,7 (d, $^2J_{P-C}$ = 24,0 Hz, **C**O trans)
m/z (^{184}W) : 607 (M^+, 0,2 %), 577 (M^--CO, 19,4 %), 549 (M^--2CO, 18,6 %), 521 (M^--3CO, 100 %), 493 (M^--4CO, 0,6 %), 466 (M-5CO, 23,4 %)
microanalyse : théorique %C = 37,65
%H = 3,16
expérimentale %C = 37,64
%H = 3,28



A une solution de 94 mg d'hydrure de sodium, (3,9 mmol) dans 2 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 780 mg de [malonatephénylphosphine]tungstènepentacarbonyle (1,3 mmol) dans 3 ml de THF anhydre à -65 °C. On laisse remonter l'ensemble à température ambiante puis on ajoute 0,81 ml d'iodométhane CH_3I (13 mmol) sous atmosphère inerte d'azote. La solution est alors chauffée à 70 °C pendant 2 heures dans un tube de Schlenk clos. Après évaporation du solvant, on isole le produit sur colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane 19 / diéthyléther 1) sous la forme d'une huile jaunâtre. Rendement 98 % (789 mg).

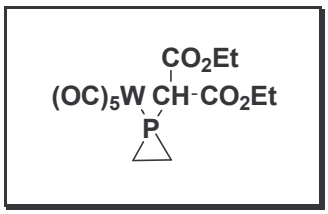
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 8,8 ($^1J_{P-W}$ = 250,4 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 1,1 et 1,2 (2t, 6H, $^3J_{H-H}$ = 7,2 Hz, $OCH_2C\mathbf{H}_3$), 1,6 (d, 3H, $^3J_{P-H}$ = 14,0 Hz, P-C-C$\mathbf{H}_3$), 2,3 (d, 3H, $^2J_{P-H}$ = 5,4 Hz, P-C$\mathbf{H}_3$), 4,1 (m, 4H, O$\mathbf{C}H_2CH_3$), 7,5 (m, 5H, $C_6\mathbf{H}_5$-P)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 13,8 et 14,8 (2s, $OCH_2\mathbf{C}H_3$), 16,4 (d, $^1J_{P-C}$ = 26,7 Hz, P-**C**H_3), 19,7 (d, $^2J_{P-C}$ = 4,8 Hz, P-C-**C**H_3), 57,3 (d, $^1J_{P-C}$ = 11,6 Hz, P-C), 62,5 et 62,6 (2s, O**C**H_2CH_3), 131,0 (m, **C**$_6H_5$-P), 197,2 (d, $^2J_{P-C}$ = 6,9 Hz, $^1J_{W-C}$ = 126,3 Hz, **C**O cis), 199,0 (d, $^2J_{P-C}$ = 25,2 Hz, **C**O trans)

m/z (^{184}W) : 592 (M-CO, 7,2 %), 564 (M-2CO, 32,0 %), 536 (M-3CO, 100 %), 508 (M-4CO, 1,3 %), 480 (M-5CO, 15,1 %)



Ce produit avec la même méthode que le produit précédent. Isolé sous la forme d'une poudre jaunâtre. Rendement 78,9 % (572 mg)

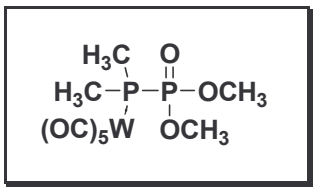
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -2,5 ($^1J_{P\text{-}W}$ = 245,1 Hz)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,3 (t, 6H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7,2 Hz, $OCH_2C\mathbf{H}_3$), 1,6 (d, 3H, $^3J_{P\text{-}H}$ = 14,4 Hz, P-C-C$\mathbf{H}_3$), 1,8 (d, 6H, $^2J_{P\text{-}H}$ = 6,5 Hz, $P(C\mathbf{H}_3)_2$), 4,2 et 4,3 (2q, 4H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7,2 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_3$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 14,1 (s, $OCH_2\mathbf{C}H_3$), 18,1 (d, $^1J_{P\text{-}C}$ = 25,7 Hz, P-($\mathbf{C}H_3)_2$), 18,6 (d, $^2J_{P\text{-}C}$ = 5,7 Hz, P-C-$\mathbf{C}H_3$), 55,7 (d, $^1J_{P\text{-}C}$ = 13,6 Hz, P-**C**), 62,6 (s, $O\mathbf{C}H_2CH_3$), 197,0 (d, $^2J_{P\text{-}C}$ = 7,0 Hz, $^1J_{W\text{-}C}$ = 125,8 Hz, **C**O cis), 199,35 (d, $^2J_{P\text{-}C}$ = 23,9 Hz, **C**O trans)
m/z (^{184}W) : 530 (M-CO, 32,8 %), 502 (M-2CO, 43,5 %), 474 (M-3CO, 100 %), 447 (M^+-4CO, 17,9 %), 417 (M^--5CO, 46,4 %)
microanalyse : théorique %C = 32,28
%H = 3,43
expérimentale %C = 32,53
%H = 3,46



A une solution de 56,7 mg de tertiobutylate de potassium ^{t}BuOK (0,5 mmol) dans 2 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de [(2-chloroéthyl)malonatephosphine]tungstènepentacarbonyle à -65 °C. On laisse remonter l'ensemble à température ambiante puis la solution est chauffée à 70 °C pendant 13 heures dans un tube de Schlenk clos. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 17 / diéthyléther 3) sous la forme d'une huile incolore. Rendement 38,2 %.

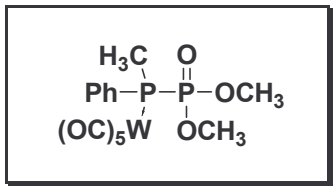
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -186,7 ($^1J_{P\text{-}W}$ = 272,0 Hz).
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,32 (t, 6H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7,2 Hz, $OCH_2C\mathbf{H}_3$), 1,59 (d, 4H, $^2J_{P\text{-}H}$ = 7,4 Hz, [P-C$\mathbf{H}_2$-C$\mathbf{H}_2$]), 3,24 (d,1H $^2J_{P\text{-}H}$ = 8,8 Hz, P-C**H**), 4,28 (q, 4H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 7,2 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_3$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 9,79 (d, $^1J_{P-C}$ = 12,7 Hz, [P-**C**H_2-**C**H_2]), 14,3 (s, OCH_2**C**H_3), 55,1 (d, $^1J_{P-C}$ = 2,3 Hz, P-**C**H), 63,2 (s, O**C**H_2CH_3), 165,6 (s, **C**$O_2C_2H_5$), 195,3 (d, $^2J_{P-C}$ = 9,2 Hz, **C**O cis), 197,4 (d, $^2J_{P-C}$ = 35,7 Hz, **C**O trans).
m/z (^{184}W) : 542 (M, 2,8 %), 514 (M-CO, 49,1 %), 486 (M-2CO, 11,0 %), 458 (M-3CO, 2,0 %), 431 (M^+-4CO, 100 %), 400 (M^{--}-5CO, 92,6 %).



Dans un tube de Schlenk clos, on mélange 1 g de [7-méthyl-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle avec 2 ml de $P(OCH_3)_3$. On chauffe alors à 110 °C pendant 24 heures. On isole le produit par colonne de chromatographie sur silice (éluant : hexane 1/ diéthyléther 2) sous la forme d'une huile blanchâtre. Rendement 9 %.

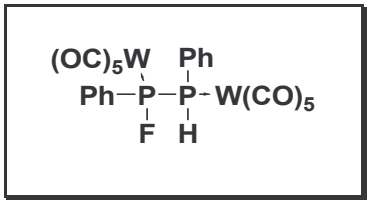
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -37,8 (d, $^1J_{P-P}$ = 71,5 Hz, $^1J_{P-W}$ = 230,1 Hz), 29,2 (d, 1JP-P = 71,8 Hz).
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 1,8 (dd, 6H, $^2J_{P-H}$ = 14,7 Hz, $^3J_{P-H}$ = 7,7 Hz, P-P-(C**H**$_3$)$_2$), 3,8 (d, 6H, $^3J_{P-H}$ = 11,2 Hz, P-P(OC**H**$_3$)$_2$).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 15,9 (d, $^1J_{P-C}$ = 24 Hz, P(**C**H_3)$_2$), 54,1 (s, P(O**C**H_3)), 196,0 (d, $^2J_{P-C}$ = 6,8 Hz, **C**O cis), 198,8 (d, $^2J_{P-C}$ = 23,1 Hz, **C**O trans).
m/z (^{184}W) : 494 (M, 19,8 %), 467 (M^+-CO, 100 %), 439 (M^+-2CO, 21,5 %), 409 (M^--3CO, 25,3 %), 383 (M^+-4CO, 87,0 %), 353 (M^--5CO, 58,0 %).



Dans un tube de Schlenk clos, on mélange 1,58 g de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle avec 0,9 ml de $P(OCH_3)_3$ dans 8 ml de toluène distillé. On chauffe alors à 110 °C pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur silice (éluant : hexane 1/ diéthyléther 2) sous la forme de cristaux blancs. Rendement 25 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -23,9 (d, $^1J_{P-P}$ = 66,8 Hz, $^1J_{P-W}$ = 234 Hz), 26,7 (d, $^1J_{P-P}$ = 66,8 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ =2,2 (dd, 3H, $^2J_{P-H}$ = 14,02 Hz, $^3J_{P-H}$ = 6,8 Hz, P-P-C**H**$_3$), 3,6 (dd, 6H, $^3J_{P-H}$ = 17,3 Hz, $_4J_{P-H}$ = 11,2 Hz, P-P(OC**H**$_3$)$_2$), 7,6 (m, 5H, C_6**H**$_5$-P-P)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 14,1 (d, $^1J_{P-C}$ = 24,7 Hz, P-**C**H_3), 54,3 (dd, $^2J_{P-C}$ = 17,6 Hz, $^3J_{P-C}$ = 8,1 Hz, P(O**C**H_3)$_2$), 131,4 (m, P-C_6H_5), 196,1 (d, $^2J_{P-C}$ = 6,7 Hz, **C**O cis), 198,6 (d, $^2J_{P-C}$ = 23,9 Hz, **C**O trans).
m/z (^{184}W) : 556 (M, 5,9 %), 528 (M-CO, 66,0 %), 501 (M^+-2CO, 9,9 %), 473 (M^+-3CO, 100 %), 445 (M^+-4CO, 50,4 %), 417 (M^+-5CO, 77,8 %).
microanalyse : théorique %C = 30,24

	%H = 2,54
expérimentale	%C = 30,43
	%H = 2,56



Méthode par Bu_4NF :

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 1,2 g de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle ($1,8x10^{-3}$ mol) avec 1,8 ml de Bu_4NF ($2x10^{-3}$ mol) dans 2 ml de THF anhydre. On agite pendant 5 minutes à température ambiante. Après évaporation du solvant, le mélange des 2 isomères est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 8 / dichlorométhane 2) sous la forme de cristaux noirs (200 mg, $0,226x10^{-3}$ mol). Rendement 25 %.

Méthode par CsF :

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 0,6 g de [7-phényl-7-phosphanorbornadiène] tungstènepentacarbonyle ($0,9x10^{-3}$ mol), 70 mg de CsF ($0,45x10^{-3}$ mol) et 60 mg d'éther couronne 18/6 dans 2 ml de THF anhydre. On chauffe alors la solution pendant 4 heures à 70 °C. Après évaporation du solvant, le mélange des 2 isomères est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 8 / dichlorométhane 2) sous la forme de cristaux noirs (185 mg, $0,21x10^{-3}$ mol). Rendement 47 %.

Isomère 1 :

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 5,6 ($^1J_{P-H}$ = 331,9 Hz, $^1J_{P-P}$ = 165,4 Hz, $^2J_{P-F}$ = 62,7 Hz), 174,6 ($^1J_{P-P}$ = 165,4 Hz, $^1J_{P-F}$ = 883,8 Hz).
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 6,36 (ddd, 1H, $^1J_{P-H}$ = 331,3 Hz, $^2J_{P-H}$ = 12,0 Hz, $^3J_{F-H}$ = 12,0 Hz, P-**H**), 7,34 (m, 10H, $C_6\mathbf{H}_5$).

Isomère 2 :

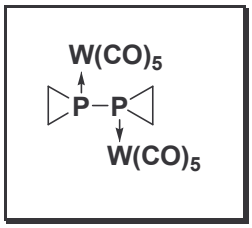
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 10,0 ($^1J_{P-H}$ = 334,1 Hz, $^1J_{P-P}$ = 155,6 Hz, $^2J_{P-F}$ = 77,9 Hz), 170,3 ($^1J_{P-P}$ = 155,6 Hz, $^1J_{P-F}$ = 878,2 Hz).
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 6,61 (ddd, 1H, $^1J_{P-H}$ = 334,1 Hz, $^2J_{P-H}$ = 6,6 Hz, $^3J_{F-H}$ = 15,5 Hz, P-**H**), 7,34 (m, 10H, $C_6\mathbf{H}_5$).

Mélange des deux isomères :

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 129,2 (m, $\mathbf{C}_6H_5$), 193,5 (m, **C**O cis), 196,2 (m, **C**O trans).

m/z (^{184}W) : 888 (M^{4+}, 6,1 %), 746 (M^{2+} -5CO, 3,5 %), 718 (M^{2+} -6CO, 3,5 %), 690 (M^{2+} -7CO, 3,8 %), 662 (M^{2+} -8CO, 3,7 %), 635 (M^{3+} -9CO, 6,2 %), 604 (M -10CO, 21,0 %), 452 ($PhPFW(CO)_5^+$, 100 %).

microanalyse : théorique %C = 29,85
%H = 1,25
expérimentale %C = 29,76
%H = 1,14

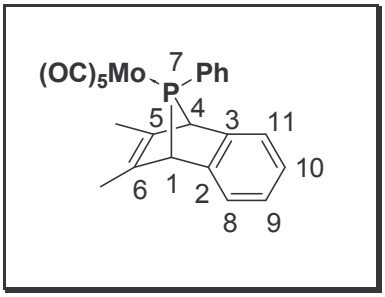


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 450 mg de [7-(2-chloroéthyl)-7-phosphanorbornadiène]tungstènepentacarbonyle ($0,7x10^{-3}$ mol), 150 mg de CsF ($1x10^{-3}$ mol) dans 2 ml de THF anhydre. On chauffe alors la solution pendant 30 minutes à 70 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 9 / dichlorométhane 1) sous la forme de cristaux marron (80 mg, $0.104x10^{-3}$ mol). Rendement 29,7 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = - 192,7 ($^1J_{P-W}$ = 154,0 Hz, $^2J_{P-W}$ = 98,9 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 1,58 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 2,6 Hz, P-C**H**$_2$), 1,59 (d, 4H, $^3J_{H-H}$ = 2,6 Hz, P-C**H**$_2$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 13,9 (d, $^1J_{P-C}$ = 6,8 Hz, P-**C**H_2), 14,0 (d, $^1J_{P-C}$ = 6,6 Hz, P-**C**H_2)
m/z (^{184}W) : 767 (M^+, 58,5 %), 712 (M^{2+} -2CO, 4,5 %), 684 (M^+ -3CO, 60,3 %), 654 (M^+ -4CO, 52,5 %), 628 (M^+ -5CO, 79,9 %), 597 (M^{2-} -6CO, 87,3 %), 570 (M^- -7CO, 100 %), 542 (M^- -8CO, 39,9 %), 514 (M^- -9CO, 39,3 %), 486 (M^- -10CO, 29,5 %)

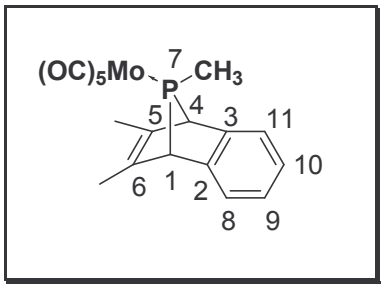
microanalyse : théorique %C = 21,96
%H = 1,05
expérimentale %C = 21,76
%H = 1,09

CHAPITRE 3 : LE 2,3-BENZO-7-PHOSPHANORBORNADIENE



A une solution de 2 g de 1-phényl-3,4-diméthylphosphole molybdène pentacarbonyle ($4{,}71 \times 10^{-3}$ mol) dans 160 ml de toluène anhydre, on ajoute une solution de 646 mg d'acide anthranilique ($4{,}71 \times 10^{-3}$ mol) dans 4 ml d'acétone, puis immédiatement 2 ml de nitrite d'isoamyle ($14{,}15 \times 10^{-3}$ mol) en une seule fois. On agite alors pendant 30 minutes à température ambiante puis on chauffe à 40 °C pendant 1 nuit. Après évaporation des solvants, on isole le produit par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane) sous la forme de cristaux marron (0,46 g). Rendement 19,5 %. Le phosphole de départ est récupéré à hauteur de 1,31 g, donnant un taux de conversion de 56 %.

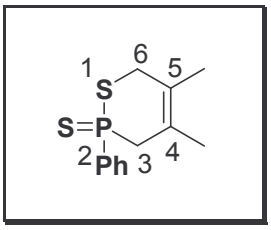
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 196,0 et 216,3
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 2,01 (s, 6H, C**H**$_3$), 3,87 (d, 2H, $^{2}J_{P\text{-}H}$ = 3,5 Hz, C**H** pont), 7,11 (m, 9H, **H** benzo et phényle)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 15,67 (s, **C**H_3), 57,49 (d, $^{1}J_{P\text{-}C}$ = 18,4 Hz, **C**H pont), 123,08 (s, **C**$_8$, **C**$_{11}$), 125,28 (s, **C**$_9$, **C**$_{10}$), 128,45 (m, phényle), 139,06 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 16,1 Hz, **C**$_5$, **C**$_6$), 145,73 (s, **C**$_2$, **C**$_3$), 205,49 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 9,2 Hz, **C**O cis), 209,93 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 25,3 Hz, **C**O trans)
m/z (^{96}Mo) : 502 (M^{2+}, 7 %), 472 (M-CO, 7 %), 418 (M^{2+}-3CO, 20 %), 360 (M-5CO, 38 %), 346 ([Ph-P->Mo(CO)$_5$]$^{2+}$, 57 %), 318 ([Ph-P->Mo(CO)$_5$]$^{2+}$-CO, 61 %)
microanalyse : théorique %C = 55,22
%H = 3,42
expérimentale %C = 55,28
%H = 3,48



Ce produit est obtenu selon la même méthode que le produit précédent. Rendement 8,5%

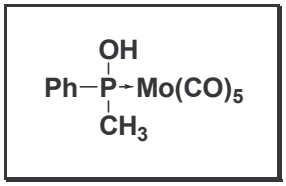
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 180,2
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,12 (d, 3H, $^{2}J_{P\text{-}H}$ = 4,1 Hz, P-C**H**$_3$), 1,94 (2s, 6H, **H**$_3$C-C=C-C**H**$_3$), 3,46 (d, 2H, $^{2}J_{P\text{-}H}$ = 4,1 Hz, C**H** bridge), 7,08 (m, C$_8$-**H**, C$_9$-**H**), 7,29 (m, C$_7$-**H**, C$_{10}$-**H**)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 15,44 (s, H$_3$**C**-C=C-**C**H$_3$), 20,12 (s, P-**C**H$_3$), 57,91 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 19,6 Hz, **C**H pont), 123,52 (s, **C**$_9$-H, **C**$_{10}$-H), 125,62 (s, **C**$_8$-H, **C**$_{11}$-H), 139,61 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 16.1 Hz, **C**$_5$ et

C$_6$), 145,71 (s, **C**$_2$ et **C**$_3$), 205,80 (d, $^2J_{P-C}$ = 8,1 Hz, **C**O cis), 209,59 (d, $^2J_{P-C}$ = 25.3 Hz, **C**O trans)
m/z (^{96}Mo) : 440 (M^{2+}, 35 %), 412 (M^{2+}-CO, 34 %), 356 (M^{2+}-3CO, 62 %), 326 (M-4CO, 37 %), 298 (M -5CO, 58 %), 284 ($[CH_3\text{-P->Mo(CO)}_5]^{2+}$, 100 %), 256 ($[CH_3\text{-P->Mo(CO)}_5]^{2+}$-CO, 68 %)
microanalyse : théorique %C = 49,33
%H = 3,45
expérimentale %C = 49,05
%H = 3,20



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, on mélange 100 mg de [2,3-benzo-7-phényl-7-phosphanobornadiène]molybdènepentacarbonyle ($0{,}2\text{x}10^{-3}$ mol), 51,2 mg de soufre ($1{,}6\text{x}10^{-3}$ mol) et 181 µl de 2,3-diméthylbuta-1,3-diène dans 2 ml de toluène. On chauffe cette solution durant 7 heures à 110 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant hexane 3 / dichlorométhane 7) sous la forme de cristaux marron foncé. Rendement 53 % (27 mg). On récupère également du diméthylnaphtalène sous la forme de cristaux blancs pour 64 % (20 mg) et identifié par RMN ^{1}H, ^{13}C et spectrométrie de masse.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 66,4
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,64 (s, S-CH_2-C-C**H**$_3$), 1,92 (d, 3H, $^4J_{P-H}$ = 5,3 Hz, P-CH_2-C-C**H**$_3$), 2,97 (m, 2H, P-C**H**$_2$), 3,33 (dd, 1H, $^3J_{P-H}$ = 20,2 Hz, $^2J_{H-H}$ = 15,1 Hz, P-S-C**H**$_2$), 3,67 (dd, 1H, $^3J_{P-H}$ = 15,1 Hz, $^2J_{H-H}$ = 15,1 Hz, P-S-C**H**$_2$), 7,71 (m, 5H, P-C_6**H**$_5$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 19,73 (s, S-CH_2-C-**C**H_3), 21,42 (d, $^3J_{P-C}$ = 5,7 Hz, P-CH_2-C-**C**H_3), 35,21 (d, $^2J_{P-C}$ = 5,7 Hz, S-**C**H_2), 45,37 (d, $^1J_{P-C}$ = 44,9 Hz, P-**C**H_2), 127,20 (d, $^3J_{P-C}$ = 11,5 Hz, S-CH_2-**C**=), 128,55 (d, $^2J_{P-C}$ = 12,6 Hz, **C** meta), 130,81 (d, $^2J_{P-C}$ = 12,6 Hz, P-CH_2-**C**=), 131,64 (d, $^3J_{P-C}$ = 10,4 Hz, **C** ortho), 131,95 (s, **C** para), 134,75 (d, $^1J_{P-C}$ = 78,3 Hz, **C** ipso)
m/z (^{96}Mo) : 254 (M, 33 %)



A une solution de 100 mg de [2,3-benzo-7-phényl-7-phosphanorbornadiène]molybdènepentacarbonyle ($0{,}2\text{x}10^{-3}$ mol) dans 2 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 112 mg de tertiobutylate de potassium ($1\text{x}10^{-3}$ mol) dans 3 ml de THF anhydre à -78 °C. Toujours à -78 °C, on agite la solution durant 30 minutes

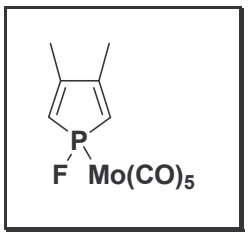
puis on ajoute goutte à goutte 142 mg de CH_3I ($1x10^{-3}$ mol). On laisse alors remonter à température ambiante et on agite encore 30 minutes. En RMN ^{31}P, on observe un singulet à 148,8 ppm. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane) sous la forme de cristaux blancs. Rendement 9,3 % (7 mg). On récupère également le diméthylnaphtalène sous la forme de cristaux blancs à hauteur de 51 % (16 mg), identifié par RMN ^{1}H, ^{13}C et spectrométrie de masse.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 130,63
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ = 1,95 (d, 3H, $^{2}J_{P-H}$ = 5,3 Hz, PC**H**3), 3,19 (broad s, 1H, O**H**), 7,45 (m, C_6**H**$_5$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 27,20 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 23,0 Hz, P-**C**H_3), 127,69 (d, $^{2}J_{P-C}$ = 13,8 Hz, **C** meta), 128,95 (d, $^{3}J_{P-C}$ = 10,4 Hz, **C** ortho), 130,48 (s, **C** para), 205,30 (d, $^{2}J_{P-C}$ = 10,4 Hz, **C**O cis)

Formation de $PhPH_2$

Une solution de 50 mg de 2,3-benzo-7-phényl-7-phosphanorbornadiène molybdène pentacarbonyle (0,01 mol), 120 mg de bis-(diphenylphosphino)éthane (0,03 mol) et 180 mg de tolane (0,1 mol) dans 2 ml de toluène est chauffée dans un tube de Schlenk durant 4 heures. En RMN ^{31}P, on observe la formation de dppeMo$(CO)_4$ (δ = 57,29) et $PhPH_2$ (δ = -122,98, triplet, $^{1}J_{P-H}$ = 200,1 Hz). Pas d'isolation des produits possible.

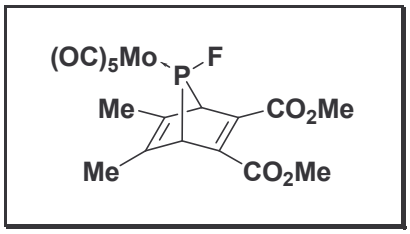
CHAPITRE 4 : LE COMPLEXE TERMINAL DE FLUOROPHOSPHINIDENE



Dans un ballon sous atmosphère inerte d'azote, on mélange 3 g de 3,4-diméthyl-1-phénylphosphole dans 40 ml de THF anhydre. On ajoute alors 4 cm de lithium (excès) en fil et on laisse agiter 1 nuit à température ambiante. On retire alors le lithium en excès et on neutralise par 0,5 g de $AlCl_3$ que l'on ajoute lentement à 0 °C. On laisse revenir à température ambiante et on agite durant 45 minutes. On ajoute alors 0,4 ml de ^{t}BuCl et on agite encore pendant 30 minutes. On refroidit ensuite la solution à 0 °C et on ajoute 4,2 g de molybdène hexacarbonyle très lentement (sur plus d'une demi-heure). On laisse agiter durant 45 minutes en maintenant à 0°C. Après contrôle en RMN ^{31}P, on refroidit à -70 °C et on ajoute 4,2 g de Selectfluor dissous dans 70 ml d'acétonitrile distillé. On laisse agiter durant 30 minutes à -70 °C puis on laisse remonter à température ambiante. Après évaporation des solvants, on extrait

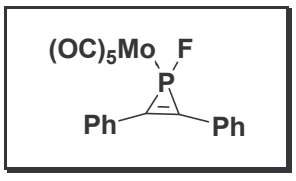
le résidu au pentane. Après évaporation du solvant d'extraction, on obtient le produit sous la forme de cristaux jaunes. Rendement 40 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 191,5 ($^1J_{P-F}$ = 914,4 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 2,09 (d, 6H, $^4J_{P-H}$ = 2,7 Hz, C**H**$_3$), 6,17 (d, 2H, $^2J_{P-H}$ = 39,2 Hz, C=C**H**-P)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 16,9 (d, $^3J_{P-C}$ = 11,5 Hz, **C**H_3), 125,3 (dd, $^1J_{P-C}$ = 36,8 Hz, $^2J_{F-C}$ = 10,3 Hz, P-**C**=C), 151,0 (d, $^2J_{P-C}$ = 11,5 Hz, CH_3-**C**=C), 204,1 (d, $^2J_{P-C}$ = 10,3 Hz, **C**O cis), 208,0 (d, $^2J_{P-C}$ = 26,5 Hz, **C**O trans)



Dans un ballon sous atmosphère inerte, on mélange 200 mg de [3,4-diméthyl-1-fluoro-phosphole]molybdène pentacarbonyle ($0,54x10^{-3}$ mol) avec 310 mg de acétylènedicarboxylate de méthyle ($2,18x10^{-3}$ mol) dans 2 ml de toluène anhydre. On chauffe la solution durant 1 heure à 70 °C. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur Florisil (éluant : hexane 1 / dichlorométhane 1) sous la forme de cristaux marron. Rendement 32 %.

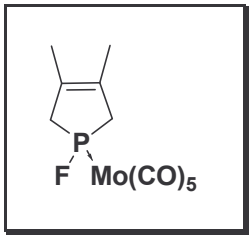
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 239 (d, $^1J_{P-F}$ = 1016,3 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 2,07 (s, 6H, C**H**$_3$-C=), 2.33 (s, 6H, C**H**$_3CO_2$), 3.9 (pseudo t, 2H, $^2J_{P-H}$ = $^3J_{F-H}$ = 12.3 Hz, **H** bridge)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 16,1 (s, **C**H_3-C=), 52,8 (d, $^3J_{P-C}$ = 11,5 Hz, **C**H_3CO_2), 62,1 (pseudo t, $^1J_{P-C}$ = $^2J_{P-F}$ = 8,1 Hz, **C** bridge), 134,3 (d, $^2J_{P-C}$ = 20,7 Hz, CH_3-**C**=), 141,9 (s, =**C**-CO_2CH_3), 164,7 (s, **C**=O), 203,4 (s, **C**O cis)
EIMS (^{96}Mo) : 508 (M^+, 30 %), 426 (M^--3CO, 58 %), 370 (M^--5CO, 100 %)



Dans un tube de Schlenk clos, on mélange 453 mg de [7-fluoro-7-phosphanorbornadiène]molybdène pentacarbonyle avec 637 mg de tolane dans 4 ml de xylène distillé. On chauffe alors à 120 °C pendant 1 nuit. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur Florisil (éluant : hexane) sous la forme de cristaux blancs. Rendement 9 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = -16,7 (d, $^1J_{P-F}$ = 1127.4 Hz)
RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ = 7,4 (m, 10H, C_6**H**$_5$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : δ = 128,6 (m, **C**$_6$H$_5$), 149,4 (pseudo t, $^1J_{P-C} = {}^2J_{F-C}$ = 19,1 Hz, P-**C**=), 204,2 (d, $^2J_{P-C}$ = 12,7 Hz, **C**O cis), 208,6 (d, $^2J_{P-C}$ = 44,6 Hz, **C**O trans)



Dans un tube de Schlenk clos, on mélange 320 mg de [7-fluoro-7-phosphanorbornadiène]molybdène pentacarbonyle avec 516 mg de 2,3-diméthylbuta-1,3-diène dans 8 ml de xylène distillé. On chauffe alors à 120 °C pendant 11 heures. Après évaporation du solvant, on isole le produit par colonne de chromatographie sur Florisil (éluant : hexane 4 / dichlorméthane 1) sous la forme de cristaux blancs. Rendement 44 %.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : δ = 217,3(d, $^1J_{P-F}$ = 856,7 Hz)
RMN ^1H (C_6D_6) : δ = 1,22 (s,6H, C**H**$_3$), 2,33 (m, 4H, P-C**H**$_2$)
RMN ^{13}C (C_6D_6) : δ = 15,7 (d, $^3J_{P-C}$ = 8,1 Hz, **C**H$_3$), 49,8 (dd, $^1J_{P-C}$ = 16,1 Hz, $^2J_{F-C}$ = 13,8 Hz, P-**C**H$_2$), 128,3 (s, **C**=**C**), 204,9 (d, $^2J_{P-C}$ = 10,3 Hz, **C**O cis), 209,1 (d, $^2J_{P-C}$ = 28,8 Hz, **C**O trans)

ANNEXE 2

STRUCTURES AUX RAYONS X

ANNEXE 2 : STRUCTURES AUX RAYONS X

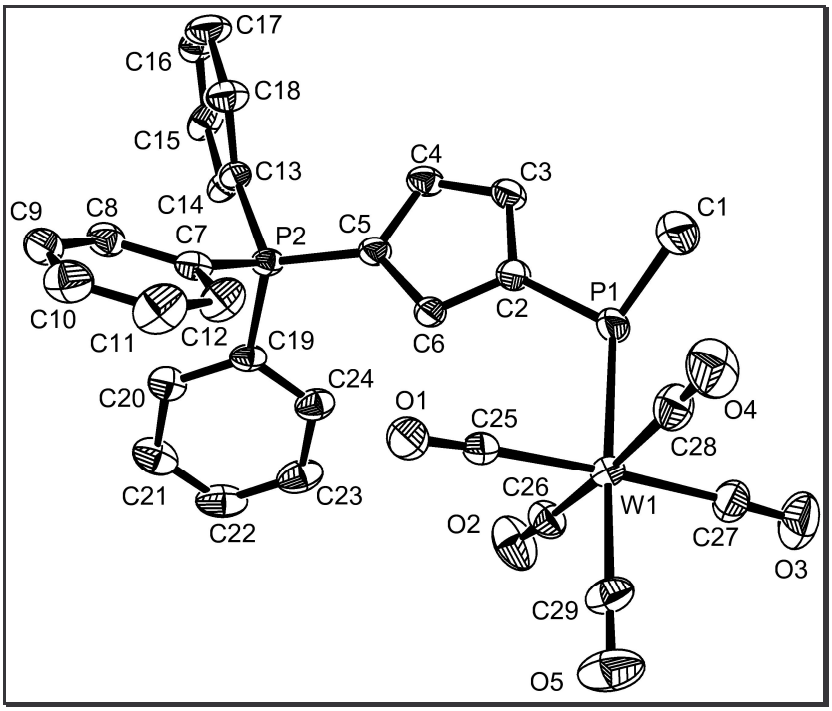


Table 1. Crystal data for wp2

Compound	wp2
Molecular formula	$C_{29}H_{22}O_5P_2W$
Molecular weight	696.26
Crystal habit	beige cube
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.18x0.18
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a(Å)	10.619(5)
b(Å)	11.423(5)
c(Å)	12.628(5)
α(°)	65.710(5)
β(°)	79.290(5)
γ(°)	80.010(5)
V(Å^3)	1363.8(10)
Z	2
d(g-cm^{-3})	1.696
F(000)	680
μ(cm^{-1})	4.389
Absorption corrections	multiple scans ; 0.5055 min, 0.5055 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)

Scan mode	phi
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-14 14 ; -16 15 ; -17 17
Reflections measured	10933
Unique data	7864
Rint	0.0290
Reflections used	7157
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	338
Reflections / parameter	21
wR2	0.0730
R1	0.0278
Weights a, b	0.0 78 ; 1.5030
GoF	1.027
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.795(.109) / -2.287(.109)

TABLE XX. Atomic Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2

atom	x	y	z	U(eq)
W(1)	2078(1)	-521(1)	3051(1)	26(1)
P(1)	4292(1)	3(1)	1952(1)	38(1)
P(2)	3323(1)	4860(1)	-1704(1)	23(1)
O(1)	890(3)	2373(3)	2611(3)	45(1)
O(2)	1352(3)	-186(3)	603(3)	55(1)
O(3)	3011(3)	-3495(3)	3647(3)	59(1)
O(4)	3082(3)	-752(3)	5359(2)	58(1)
O(5)	-624(3)	-1327(3)	4446(3)	60(1)
C(1)	5547(4)	-183(4)	2802(4)	55(1)
C(2)	4484(3)	1521(3)	741(2)	29(1)
C(3)	5677(3)	1993(3)	153(3)	29(1)
C(4)	5434(3)	3172(3)	-742(2)	29(1)
C(5)	4081(3)	3470(3)	-732(2)	26(1)
C(6)	3490(3)	2422(3)	205(2)	28(1)
C(7)	2347(3)	5900(3)	-1043(2)	26(1)
C(8)	2108(3)	7227(3)	-1690(3)	32(1)
C(9)	1303(3)	7998(3)	-1188(3)	37(1)
C(10)	731(4)	7463(4)	-46(3)	43(1)
C(11)	968(4)	6158(4)	597(3)	49(1)
C(12)	1779(4)	5373(4)	110(3)	40(1)
C(13)	4516(3)	5800(3)	-2769(2)	25(1)
C(14)	4737(3)	5867(3)	-3908(2)	28(1)
C(15)	5726(4)	6536(3)	-4687(3)	38(1)
C(16)	6477(4)	7145(3)	-4329(3)	41(1)
C(17)	6244(4)	7090(4)	-3194(3)	45(1)
C(18)	5271(3)	6421(3)	-2407(3)	36(1)
C(19)	2247(3)	4489(3)	-2454(2)	26(1)
C(20)	1399(3)	5460(3)	-3137(2)	32(1)
C(21)	532(4)	5148(4)	-3654(3)	42(1)
C(22)	518(4)	3875(4)	-3497(3)	44(1)
C(23)	1366(4)	2915(4)	-2840(3)	42(1)

C(24)	2240(3)	3213(3)	-2309(3)	34(1)
C(25)	1352(3)	1339(3)	2740(3)	31(1)
C(26)	1599(3)	-318(3)	1490(3)	34(1)
C(27)	2706(4)	-2422(3)	3415(3)	38(1)
C(28)	2718(4)	-675(3)	4535(3)	38(1)
C(29)	365(4)	-1029(3)	3934(3)	38(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE XX. Bond lengths (A) and angles (deg) for wp2

W(1)-C(29)	1.992(4)	W(1)-C(25)	2.031(3)
W(1)-C(26)	2.038(3)	W(1)-C(27)	2.039(4)
W(1)-C(28)	2.040(3)	W(1)-P(1)	2.530(1)
P(1)-C(2)	1.793(3)	P(1)-C(1)	1.796(4)
P(1)-H(1P)	1.46(4)	P(2)-C(5)	1.731(3)
P(2)-C(13)	1.794(3)	P(2)-C(7)	1.803(3)
P(2)-C(19)	1.811(3)	O(1)-C(25)	1.154(4)
O(2)-C(26)	1.142(4)	O(3)-C(27)	1.138(4)
O(4)-C(28)	1.142(4)	O(5)-C(29)	1.152(4)
C(1)-H(1A)	0.9800	C(1)-H(1B)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	C(2)-C(6)	1.395(4)
C(2)-C(3)	1.416(4)	C(3)-C(4)	1.376(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.417(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.431(4)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(12)	1.387(4)
C(7)-C(8)	1.399(4)	C(8)-C(9)	1.381(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.378(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.377(6)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.383(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.385(4)	C(13)-C(18)	1.398(4)
C(14)-C(15)	1.389(4)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.382(5)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.385(5)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.381(5)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.393(4)
C(19)-C(24)	1.393(4)	C(20)-C(21)	1.390(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.387(6)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.374(6)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.398(4)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500

C(29)-W(1)-C(25)	87.5(1)	C(29)-W(1)-C(26)	94.1(2)
C(25)-W(1)-C(26)	90.0(1)	C(29)-W(1)-C(27)	89.2(2)
C(25)-W(1)-C(27)	176.7(1)	C(26)-W(1)-C(27)	90.2(1)
C(29)-W(1)-C(28)	91.1(2)	C(25)-W(1)-C(28)	90.1(1)
C(26)-W(1)-C(28)	174.8(1)	C(27)-W(1)-C(28)	89.9(1)
C(29)-W(1)-P(1)	177.1(1)	C(25)-W(1)-P(1)	95.5(1)
C(26)-W(1)-P(1)	85.8(1)	C(27)-W(1)-P(1)	87.8(1)
C(28)-W(1)-P(1)	88.9(1)	C(2)-P(1)-C(1)	104.1(2)
C(2)-P(1)-W(1)	120.2(1)	C(1)-P(1)-W(1)	117.2(2)
C(2)-P(1)-H(1P)	111(2)	C(1)-P(1)-H(1P)	68(2)
W(1)-P(1)-H(1P)	124(2)	C(5)-P(2)-C(13)	109.3(1)
C(5)-P(2)-C(7)	114.6(1)	C(13)-P(2)-C(7)	106.6(1)
C(5)-P(2)-C(19)	111.6(1)	C(13)-P(2)-C(19)	109.0(1)
C(7)-P(2)-C(19)	105.5(1)	P(1)-C(1)-H(1A)	109.5
P(1)-C(1)-H(1B)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5

P(1)-C(1)-H(1C)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(6)-C(2)-C(3)	108.6(3)
C(6)-C(2)-P(1)	125.9(2)	C(3)-C(2)-P(1)	125.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	108.5(3)	C(4)-C(3)-H(3)	125.8
C(2)-C(3)-H(3)	125.8	C(3)-C(4)-C(5)	108.3(3)
C(3)-C(4)-H(4)	125.8	C(5)-C(4)-H(4)	125.8
C(4)-C(5)-C(6)	107.6(3)	C(4)-C(5)-P(2)	124.8(2)
C(6)-C(5)-P(2)	127.5(2)	C(2)-C(6)-C(5)	106.9(3)
C(2)-C(6)-H(6)	126.5	C(5)-C(6)-H(6)	126.5
C(12)-C(7)-C(8)	119.3(3)	C(12)-C(7)-P(2)	119.7(3)
C(8)-C(7)-P(2)	120.9(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.9	C(7)-C(8)-H(8)	119.9
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.9
C(8)-C(9)-H(9)	119.9	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)
C(11)-C(10)-H(10)	120.0	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	120.7(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7
C(12)-C(11)-H(11)	119.7	C(11)-C(12)-C(7)	119.8(3)
C(11)-C(12)-H(12)	120.1	C(7)-C(12)-H(12)	120.1
C(14)-C(13)-C(18)	120.2(3)	C(14)-C(13)-P(2)	121.5(2)
C(18)-C(13)-P(2)	118.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(3)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(3)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(3)
C(15)-C(16)-H(16)	120.0	C(17)-C(16)-H(16)	120.0
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)	C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(17)-C(18)-C(13)	119.3(3)
C(17)-C(18)-H(18)	120.4	C(13)-C(18)-H(18)	120.4
C(20)-C(19)-C(24)	120.0(3)	C(20)-C(19)-P(2)	120.5(2)
C(24)-C(19)-P(2)	119.5(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.7(3)
C(21)-C(20)-H(20)	120.1	C(19)-C(20)-H(20)	120.1
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(3)	C(22)-C(21)-H(21)	120.0
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8	C(21)-C(22)-H(22)	119.8
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(19)-C(24)-C(23)	119.6(3)
C(19)-C(24)-H(24)	120.2	C(23)-C(24)-H(24)	120.2
O(1)-C(25)-W(1)	176.4(3)	O(2)-C(26)-W(1)	178.5(3)
O(3)-C(27)-W(1)	177.2(3)	O(4)-C(28)-W(1)	179.4(4)
O(5)-C(29)-W(1)	179.8(5)		

TABLE XX. Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	25(1)	24(1)	28(1)	-8(1)	-2(1)	-6(1)
P(1)	25(1)	36(1)	36(1)	6(1)	-9(1)	-7(1)
P(2)	22(1)	26(1)	17(1)	-4(1)	-1(1)	-9(1)
O(1)	41(2)	35(1)	67(2)	-25(1)	-17(1)	0(1)
O(2)	59(2)	63(2)	59(2)	-39(2)	-27(2)	15(2)
O(3)	67(2)	33(1)	62(2)	-12(1)	-1(2)	5(1)
O(4)	72(2)	66(2)	36(1)	-16(1)	-19(1)	-5(2)
O(5)	45(2)	69(2)	75(2)	-43(2)	24(2)	-26(2)
C(1)	50(2)	53(2)	50(2)	-2(2)	-21(2)	-11(2)
C(2)	27(2)	32(2)	23(1)	-2(1)	-6(1)	-9(1)
C(3)	21(1)	36(2)	27(1)	-8(1)	-4(1)	-5(1)
C(4)	23(1)	36(2)	24(1)	-9(1)	-1(1)	-9(1)
C(5)	23(1)	28(1)	23(1)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
C(6)	23(1)	28(1)	25(1)	1(1)	-5(1)	-8(1)

C(7)	21(1)	35(2)	24(1)	-11(1)	-2(1)	-9(1)
C(8)	29(2)	37(2)	27(1)	-8(1)	-6(1)	-6(1)
C(9)	30(2)	38(2)	47(2)	-19(2)	-9(1)	-2(1)
C(10)	35(2)	52(2)	50(2)	-31(2)	6(2)	-8(2)
C(11)	52(2)	55(2)	38(2)	-23(2)	18(2)	-15(2)
C(12)	47(2)	40(2)	29(2)	-11(1)	8(1)	-14(2)
C(13)	22(1)	24(1)	24(1)	-6(1)	1(1)	-6(1)
C(14)	31(2)	23(1)	26(1)	-9(1)	4(1)	-8(1)
C(15)	43(2)	29(2)	32(2)	-8(1)	14(1)	-11(1)
C(16)	32(2)	34(2)	47(2)	-8(1)	12(1)	-14(1)
C(17)	34(2)	48(2)	51(2)	-14(2)	0(2)	-23(2)
C(18)	34(2)	42(2)	32(2)	-12(1)	-2(1)	-16(1)
C(19)	24(1)	34(2)	19(1)	-7(1)	0(1)	-12(1)
C(20)	32(2)	41(2)	23(1)	-10(1)	-3(1)	-8(1)
C(21)	38(2)	64(2)	24(1)	-15(2)	-9(1)	-9(2)
C(22)	43(2)	71(3)	29(2)	-23(2)	-2(1)	-26(2)
C(23)	51(2)	50(2)	32(2)	-17(2)	-3(2)	-24(2)
C(24)	37(2)	39(2)	27(1)	-11(1)	-4(1)	-14(1)
C(25)	26(2)	27(2)	40(2)	-12(1)	-9(1)	-5(1)
C(26)	30(2)	36(2)	42(2)	-21(1)	-9(1)	2(1)
C(27)	36(2)	29(2)	38(2)	-8(1)	1(1)	-2(1)
C(28)	45(2)	35(2)	29(2)	-7(1)	-5(1)	-5(2)
C(29)	37(2)	35(2)	47(2)	-23(2)	7(1)	-14(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
2 pi^2 [h^2a*^2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]

TABLE XX. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2

atom	x	y	z	U(eq)
H(1P)	5330(40)	-980(40)	1840(30)	45
H(1A)	6378	-88	2300	82
H(1B)	5575	-1041	3440	82
H(1C)	5374	480	3131	82
H(3)	6506	1568	345	35
H(4)	6066	3697	-1276	34
H(6)	2591	2353	421	34
H(8)	2500	7598	-2478	38
H(9)	1143	8900	-1630	45
H(10)	172	7993	296	52
H(11)	572	5793	1384	59
H(12)	1946	4476	564	48
H(14)	4213	5457	-4156	33
H(15)	5885	6575	-5466	45
H(16)	7154	7602	-4862	50
H(17)	6759	7516	-2955	53
H(18)	5116	6383	-1629	43
H(20)	1414	6333	-3248.0002	38
H(21)	-52	5807	-4116	50
H(22)	-82	3666	-3846.0002	53
H(23)	1358	2046	-2746	50
H(24)	2825	2550	-1852.9999	40

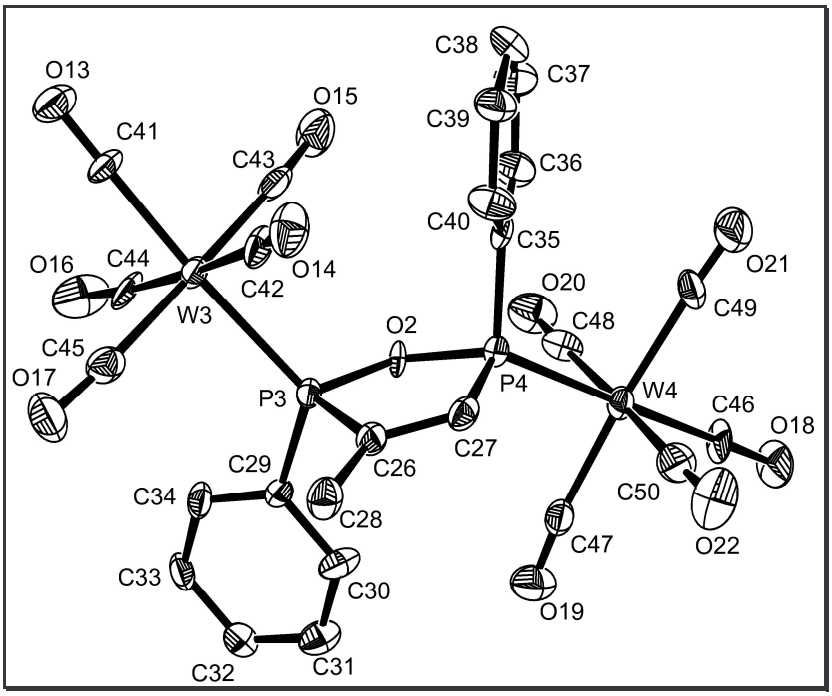


Table 1. Crystal data for wp2o

Compound	wp2o
Molecular formula	$C_{25}H_{14}O_{11}P_2W_2$
Molecular weight	920.00
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.14
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a(Å)	10.119(5)
b(Å)	27.659(5)
c(Å)	10.430(5)
α(°)	90.00
β(°)	105.960(5)
γ(°)	90.00
V(Å^3)	2807(2)
Z	4
d(g-cm^{-3})	2.177
F(000)	1720
μ(cm^{-1})	8.362
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2856 min, 0.3873 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	30.02
HKL ranges	-14 14 ; -35 38 ; -14 14
Reflections measured	12861
Unique data	12861
Rint	0.0000
Reflections used	12033
Criterion	I > 2σI)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	724
Reflections / parameter	16
wR2	0.1284
R1	0.0478
Flack's parameter	0.298(13)
Weights a, b	0.0716 ; 32.072
GoF	0.990
difference peak / hole (e Å^{-3})	2.280(0.243) / -3.170(0.243)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2o

atom	x	y	z	U(eq)
W(1)	10620(1)	10444(1)	977(1)	23(1)
W(2)	4009(1)	9976(1)	-3047(1)	24(1)
W(3)	4617(1)	7631(1)	2528(1)	22(1)
W(4)	11209(1)	8056(1)	6586(1)	25(1)
P(1)	8157(3)	10252(1)	721(3)	21(1)
P(2)	6183(3)	10357(1)	-1801(3)	19(1)
P(3)	7086(3)	7818(1)	2815(3)	20(1)
P(4)	9039(3)	7679(1)	5337(3)	22(1)
O(1)	7302(8)	10016(3)	-733(7)	22(2)
O(2)	7922(7)	8034(3)	4294(7)	20(1)
O(3)	13610(10)	10779(4)	990(10)	45(3)
O(4)	9710(10)	11517(4)	30(10)	49(3)
O(5)	10390(10)	10005(5)	-1900(10)	52(3)
O(6)	11940(10)	9459(5)	2230(20)	61(4)
O(7)	11090(10)	10775(5)	3970(10)	49(3)
O(8)	1200(10)	9519(5)	-4740(10)	51(3)
O(9)	3510(10)	9527(5)	-420(10)	50(3)
O(10)	5660(10)	9056(4)	-3580(10)	53(3)
O(11)	4270(10)	10466(5)	-5730(10)	45(3)
O(12)	2290(10)	10890(4)	-2580(10)	53(3)
O(13)	1540(10)	7366(4)	2370(10)	38(2)
O(14)	5450(10)	6550(4)	3450(10)	41(2)
O(15)	4830(10)	8010(5)	5480(10)	51(3)
O(16)	3270(10)	8634(5)	1330(20)	60(4)
O(17)	4170(10)	7304(5)	-500(10)	48(3)
O(18)	14050(10)	8504(5)	8250(10)	48(3)
O(19)	11840(10)	8508(5)	4000(10)	48(3)
O(20)	9470(10)	8978(4)	7020(10)	51(3)
O(21)	10980(10)	7613(5)	9320(10)	52(3)
O(22)	12790(10)	7107(4)	6120(10)	55(3)
C(1)	7020(10)	10778(4)	560(10)	19(2)

C(2)	6140(10)	10824(4)	-630(10)	22(2)
C(3)	7180(20)	11124(6)	1750(10)	40(3)
C(4)	7600(10)	9868(4)	1900(10)	22(2)
C(5)	8510(10)	9561(4)	2740(10)	23(2)
C(6)	8100(10)	9253(5)	3600(10)	33(3)
C(7)	6700(20)	9256(5)	3570(10)	36(3)
C(8)	5840(10)	9557(5)	2770(10)	32(3)
C(9)	6220(10)	9878(5)	1910(10)	31(3)
C(10)	7210(10)	10606(4)	-2840(10)	23(2)
C(11)	7520(10)	10312(5)	-3750(10)	32(3)
C(12)	8290(10)	10500(6)	-4640(10)	37(3)
C(13)	8680(20)	10963(6)	-4500(20)	39(3)
C(14)	8350(20)	11259(6)	-3570(20)	42(3)
C(15)	7640(10)	11082(5)	-2710(10)	27(2)
C(16)	12540(10)	10648(5)	990(10)	32(3)
C(17)	10920(10)	10663(5)	2900(10)	29(2)
C(18)	10030(10)	11132(5)	350(10)	33(3)
C(19)	10420(10)	10173(6)	-890(10)	33(3)
C(20)	11420(20)	9793(5)	1740(20)	37(3)
C(21)	2210(20)	9674(5)	-4110(20)	38(3)
C(22)	3690(20)	9679(5)	-1370(10)	33(3)
C(23)	5070(10)	9373(5)	-3380(10)	32(3)
C(24)	4190(10)	10287(5)	-4760(10)	28(2)
C(25)	2950(20)	10570(5)	-2720(10)	37(3)
C(26)	8180(10)	7295(5)	2880(10)	24(2)
C(27)	9060(10)	7224(4)	4110(10)	23(2)
C(28)	8070(10)	6986(5)	1710(10)	30(2)
C(29)	7630(10)	8214(4)	1680(10)	21(2)
C(30)	9040(10)	8235(5)	1730(20)	32(3)
C(31)	9510(10)	8524(5)	870(20)	37(3)
C(32)	8560(10)	8823(5)	-30(10)	32(3)
C(33)	7150(10)	8808(5)	-80(10)	31(3)
C(34)	6710(10)	8500(5)	750(10)	27(2)
C(35)	8030(10)	7407(5)	6350(10)	25(2)
C(36)	7670(10)	7686(5)	7320(10)	32(3)
C(37)	6860(20)	7501(6)	8050(10)	42(3)
C(38)	6470(20)	7013(6)	7890(10)	39(3)
C(39)	6790(10)	6735(6)	6940(10)	36(3)
C(40)	7590(20)	6932(5)	6160(10)	33(3)
C(41)	2650(10)	7458(5)	2420(10)	27(2)
C(42)	5220(10)	6947(5)	3170(10)	28(2)
C(43)	4800(10)	7870(6)	4420(10)	34(3)
C(44)	3860(10)	8297(5)	1830(20)	34(3)
C(45)	4390(10)	7415(5)	620(10)	30(3)
C(46)	13000(10)	8346(5)	7650(10)	35(3)
C(47)	11540(10)	8354(5)	4890(10)	29(2)
C(48)	10100(20)	8650(5)	6850(10)	34(3)
C(49)	11020(10)	7769(6)	8360(10)	35(3)
C(50)	12190(20)	7447(5)	6250(10)	35(3)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for wp2o

W(1)-C(16)	2.02(1)	W(1)-C(17)	2.04(1)
W(1)-C(20)	2.05(2)	W(1)-C(18)	2.05(2)
W(1)-C(19)	2.05(1)	W(1)-P(1)	2.489(3)
W(2)-C(21)	2.03(1)	W(2)-C(24)	2.04(1)
W(2)-C(22)	2.04(1)	W(2)-C(25)	2.05(2)

W(2)-C(23)	2.07(1)	W(2)-P(2)	2.464(3)
W(3)-C(41)	2.02(1)	W(3)-C(45)	2.03(1)
W(3)-C(42)	2.04(1)	W(3)-C(43)	2.04(1)
W(3)-C(44)	2.05(1)	W(3)-P(3)	2.488(3)
W(4)-C(46)	2.01(1)	W(4)-C(50)	2.03(2)
W(4)-C(48)	2.05(1)	W(4)-C(47)	2.06(1)
W(4)-C(49)	2.07(1)	W(4)-P(4)	2.456(3)
P(1)-O(1)	1.660(8)	P(1)-C(4)	1.82(1)
P(1)-C(1)	1.83(1)	P(2)-O(1)	1.650(8)
P(2)-C(2)	1.78(1)	P(2)-C(10)	1.82(1)
P(3)-O(2)	1.653(8)	P(3)-C(26)	1.81(1)
P(3)-C(29)	1.81(1)	P(4)-O(2)	1.658(8)
P(4)-C(27)	1.80(1)	P(4)-C(35)	1.82(1)
O(3)-C(16)	1.14(2)	O(4)-C(18)	1.14(2)
O(5)-C(19)	1.14(2)	O(6)-C(20)	1.11(2)
O(7)-C(17)	1.12(2)	O(8)-C(21)	1.14(2)
O(9)-C(22)	1.14(2)	O(10)-C(23)	1.11(2)
O(11)-C(24)	1.15(2)	O(12)-C(25)	1.14(2)
O(13)-C(41)	1.15(1)	O(14)-C(42)	1.14(2)
O(15)-C(43)	1.16(2)	O(16)-C(44)	1.15(2)
O(17)-C(45)	1.17(2)	O(18)-C(46)	1.16(2)
O(19)-C(47)	1.13(2)	O(20)-C(48)	1.15(2)
O(21)-C(49)	1.10(2)	O(22)-C(50)	1.15(2)
C(1)-C(2)	1.32(1)	C(1)-C(3)	1.54(2)
C(4)-C(5)	1.38(1)	C(4)-C(9)	1.40(2)
C(5)-C(6)	1.38(2)	C(6)-C(7)	1.41(2)
C(7)-C(8)	1.32(2)	C(8)-C(9)	1.39(2)
C(10)-C(11)	1.36(2)	C(10)-C(15)	1.38(2)
C(11)-C(12)	1.46(2)	C(12)-C(13)	1.34(2)
C(13)-C(14)	1.38(2)	C(14)-C(15)	1.38(2)
C(26)-C(27)	1.36(2)	C(26)-C(28)	1.47(2)
C(29)-C(34)	1.39(2)	C(29)-C(30)	1.41(2)
C(30)-C(31)	1.38(2)	C(31)-C(32)	1.41(2)
C(32)-C(33)	1.41(2)	C(33)-C(34)	1.37(2)
C(35)-C(40)	1.38(2)	C(35)-C(36)	1.40(2)
C(36)-C(37)	1.37(2)	C(37)-C(38)	1.41(2)
C(38)-C(39)	1.36(2)	C(39)-C(40)	1.40(2)

C(16)-W(1)-C(17)	91.5(5)	C(16)-W(1)-C(20)	88.0(6)
C(17)-W(1)-C(20)	86.6(6)	C(16)-W(1)-C(18)	86.4(6)
C(17)-W(1)-C(18)	89.4(5)	C(20)-W(1)-C(18)	173.0(6)
C(16)-W(1)-C(19)	87.3(5)	C(17)-W(1)-C(19)	175.1(6)
C(20)-W(1)-C(19)	88.6(6)	C(18)-W(1)-C(19)	95.3(6)
C(16)-W(1)-P(1)	173.2(4)	C(17)-W(1)-P(1)	92.6(3)
C(20)-W(1)-P(1)	97.7(4)	C(18)-W(1)-P(1)	88.2(4)
C(19)-W(1)-P(1)	89.1(3)	C(21)-W(2)-C(24)	89.0(5)
C(21)-W(2)-C(22)	88.4(6)	C(24)-W(2)-C(22)	176.2(5)
C(21)-W(2)-C(25)	89.4(6)	C(24)-W(2)-C(25)	89.2(5)
C(22)-W(2)-C(25)	88.0(6)	C(21)-W(2)-C(23)	90.4(6)
C(24)-W(2)-C(23)	90.8(5)	C(22)-W(2)-C(23)	92.0(5)
C(25)-W(2)-C(23)	179.8(6)	C(21)-W(2)-P(2)	178.6(5)
C(24)-W(2)-P(2)	89.8(3)	C(22)-W(2)-P(2)	92.8(4)
C(25)-W(2)-P(2)	90.0(4)	C(23)-W(2)-P(2)	90.2(4)
C(41)-W(3)-C(45)	91.7(5)	C(41)-W(3)-C(42)	90.2(5)
C(45)-W(3)-C(42)	89.6(5)	C(41)-W(3)-C(43)	87.5(5)
C(45)-W(3)-C(43)	177.8(6)	C(42)-W(3)-C(43)	92.5(6)
C(41)-W(3)-C(44)	85.9(5)	C(45)-W(3)-C(44)	89.1(6)
C(42)-W(3)-C(44)	175.8(5)	C(43)-W(3)-C(44)	88.8(6)
C(41)-W(3)-P(3)	176.2(4)	C(45)-W(3)-P(3)	91.0(4)
C(42)-W(3)-P(3)	87.2(3)	C(43)-W(3)-P(3)	89.8(3)

C(44)-W(3)-P(3)	96.8(3)	C(46)-W(4)-C(50)	91.1(6)
C(46)-W(4)-C(48)	92.7(6)	C(50)-W(4)-C(48)	176.2(6)
C(46)-W(4)-C(47)	88.8(5)	C(50)-W(4)-C(47)	89.0(5)
C(48)-W(4)-C(47)	91.1(5)	C(46)-W(4)-C(49)	87.1(5)
C(50)-W(4)-C(49)	90.3(6)	C(48)-W(4)-C(49)	90.0(6)
C(47)-W(4)-C(49)	175.8(5)	C(46)-W(4)-P(4)	178.2(4)
C(50)-W(4)-P(4)	87.9(4)	C(48)-W(4)-P(4)	88.3(4)
C(47)-W(4)-P(4)	92.7(4)	C(49)-W(4)-P(4)	91.4(4)
O(1)-P(1)-C(4)	101.8(5)	O(1)-P(1)-C(1)	94.2(5)
C(4)-P(1)-C(1)	102.8(5)	O(1)-P(1)-W(1)	115.9(3)
C(4)-P(1)-W(1)	122.5(4)	C(1)-P(1)-W(1)	115.1(3)
O(1)-P(2)-C(2)	95.4(5)	O(1)-P(2)-C(10)	102.7(5)
C(2)-P(2)-C(10)	104.8(5)	O(1)-P(2)-W(2)	117.3(3)
C(2)-P(2)-W(2)	119.0(4)	C(10)-P(2)-W(2)	114.8(4)
O(2)-P(3)-C(26)	96.0(5)	O(2)-P(3)-C(29)	102.9(5)
C(26)-P(3)-C(29)	102.3(5)	O(2)-P(3)-W(3)	115.2(3)
C(26)-P(3)-W(3)	114.9(4)	C(29)-P(3)-W(3)	121.6(4)
O(2)-P(4)-C(27)	95.0(5)	O(2)-P(4)-C(35)	103.5(5)
C(27)-P(4)-C(35)	104.0(6)	O(2)-P(4)-W(4)	116.4(3)
C(27)-P(4)-W(4)	119.3(4)	C(35)-P(4)-W(4)	115.6(4)
P(2)-O(1)-P(1)	118.7(5)	P(3)-O(2)-P(4)	118.7(5)
C(2)-C(1)-C(3)	126(1)	C(2)-C(1)-P(1)	114(1)
C(3)-C(1)-P(1)	120(1)	C(1)-C(2)-P(2)	116(1)
C(5)-C(4)-C(9)	120(1)	C(5)-C(4)-P(1)	121(1)
C(9)-C(4)-P(1)	119.4(8)	C(4)-C(5)-C(6)	122(1)
C(5)-C(6)-C(7)	118(1)	C(8)-C(7)-C(6)	120(1)
C(7)-C(8)-C(9)	124(1)	C(8)-C(9)-C(4)	117(1)
C(11)-C(10)-C(15)	120(1)	C(11)-C(10)-P(2)	118(1)
C(15)-C(10)-P(2)	121(1)	C(10)-C(11)-C(12)	120(1)
C(13)-C(12)-C(11)	118(1)	C(12)-C(13)-C(14)	122(1)
C(13)-C(14)-C(15)	121(1)	C(14)-C(15)-C(10)	119(1)
O(3)-C(16)-W(1)	178(1)	O(7)-C(17)-W(1)	179(1)
O(4)-C(18)-W(1)	179(1)	O(5)-C(19)-W(1)	175(1)
O(6)-C(20)-W(1)	174(2)	O(8)-C(21)-W(2)	177(1)
O(9)-C(22)-W(2)	178(1)	O(10)-C(23)-W(2)	178(1)
O(11)-C(24)-W(2)	178(1)	O(12)-C(25)-W(2)	176(1)
C(27)-C(26)-C(28)	125(1)	C(27)-C(26)-P(3)	113(1)
C(28)-C(26)-P(3)	122(1)	C(26)-C(27)-P(4)	116(1)
C(34)-C(29)-C(30)	119(1)	C(34)-C(29)-P(3)	122.2(8)
C(30)-C(29)-P(3)	119(1)	C(31)-C(30)-C(29)	122(1)
C(30)-C(31)-C(32)	118(1)	C(31)-C(32)-C(33)	120(1)
C(34)-C(33)-C(32)	120(1)	C(33)-C(34)-C(29)	121(1)
C(40)-C(35)-C(36)	119(1)	C(40)-C(35)-P(4)	122(1)
C(36)-C(35)-P(4)	119(1)	C(37)-C(36)-C(35)	121(1)
C(36)-C(37)-C(38)	119(1)	C(39)-C(38)-C(37)	121(1)
C(38)-C(39)-C(40)	120(1)	C(35)-C(40)-C(39)	120(1)
O(13)-C(41)-W(3)	179(1)	O(14)-C(42)-W(3)	174(1)
O(15)-C(43)-W(3)	177(1)	O(16)-C(44)-W(3)	170(1)
O(17)-C(45)-W(3)	176(1)	O(18)-C(46)-W(4)	178(2)
O(19)-C(47)-W(4)	174(1)	O(20)-C(48)-W(4)	178(1)
O(21)-C(49)-W(4)	177(1)	O(22)-C(50)-W(4)	177(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2o

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	16(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
W(2)	17(1)	27(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-2(1)

W(3)	14(1)	26(1)	25(1)	1(1)	3(1)	0(1)
W(4)	18(1)	30(1)	23(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
P(1)	16(1)	23(1)	22(1)	1(1)	4(1)	1(1)
P(2)	17(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
P(3)	15(1)	25(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
P(4)	16(1)	27(1)	20(1)	3(1)	2(1)	3(1)
O(1)	20(3)	23(4)	18(3)	0(3)	-4(3)	2(3)
O(2)	13(3)	23(4)	18(3)	0(3)	-7(3)	0(3)
O(3)	22(4)	52(7)	66(7)	-4(5)	19(5)	-8(4)
O(4)	41(6)	42(6)	58(7)	14(5)	6(5)	-2(5)
O(5)	32(5)	91(9)	31(5)	-28(6)	6(4)	-3(6)
O(6)	48(7)	53(8)	90(10)	28(7)	34(7)	25(6)
O(7)	45(6)	73(8)	31(5)	3(5)	17(5)	15(6)
O(8)	17(4)	73(8)	50(6)	5(6)	-12(4)	-15(5)
O(9)	59(7)	54(7)	42(6)	3(5)	19(5)	-8(6)
O(10)	70(8)	32(6)	69(8)	-6(5)	39(7)	5(6)
O(11)	46(6)	58(7)	31(5)	18(5)	8(4)	11(5)
O(12)	26(5)	46(6)	82(8)	-4(6)	8(5)	12(5)
O(13)	23(4)	42(6)	52(6)	13(5)	14(4)	4(4)
O(14)	35(5)	32(5)	49(6)	7(4)	-2(4)	0(4)
O(15)	33(5)	76(9)	39(5)	-25(6)	4(4)	-1(6)
O(16)	54(7)	44(7)	90(10)	40(7)	36(7)	29(6)
O(17)	48(6)	65(8)	25(5)	-3(5)	2(4)	13(6)
O(18)	34(5)	59(7)	39(5)	-3(5)	-8(4)	-23(5)
O(19)	46(6)	59(7)	44(6)	3(5)	21(5)	-6(5)
O(20)	67(8)	40(6)	54(7)	1(5)	29(6)	9(6)
O(21)	36(5)	71(8)	43(6)	15(6)	0(4)	-13(6)
O(22)	45(6)	39(6)	69(8)	-12(6)	-1(6)	1(5)
C(1)	9(4)	20(5)	26(5)	6(4)	0(4)	-2(3)
C(2)	15(4)	28(6)	20(5)	2(4)	1(4)	-3(4)
C(3)	43(8)	46(8)	34(7)	-4(6)	19(6)	7(6)
C(4)	26(5)	26(6)	9(4)	-6(4)	-5(4)	5(4)
C(5)	12(4)	28(5)	25(5)	4(4)	0(4)	3(4)
C(6)	33(6)	34(7)	26(6)	7(5)	-2(5)	3(5)
C(7)	44(8)	33(7)	33(6)	-2(5)	14(6)	-14(6)
C(8)	22(5)	44(7)	33(6)	6(6)	12(5)	2(5)
C(9)	22(5)	38(7)	33(6)	9(5)	8(5)	15(5)
C(10)	17(4)	34(6)	19(4)	6(4)	4(4)	0(4)
C(11)	22(5)	42(7)	34(6)	-8(5)	9(5)	-16(5)
C(12)	28(6)	53(9)	31(6)	-6(6)	9(5)	-6(6)
C(13)	44(8)	39(8)	42(7)	2(6)	24(6)	-2(6)
C(14)	36(7)	40(8)	54(8)	-1(6)	21(6)	-16(6)
C(15)	18(5)	32(6)	30(6)	4(5)	6(4)	2(4)
C(16)	18(5)	41(7)	38(6)	-1(5)	11(5)	-8(5)
C(17)	10(4)	37(7)	38(6)	1(5)	3(4)	2(4)
C(18)	35(7)	34(7)	34(6)	-8(5)	16(5)	-4(5)
C(19)	20(5)	55(8)	24(5)	-14(5)	5(4)	-8(5)
C(20)	36(7)	35(7)	43(7)	3(6)	17(6)	7(6)
C(21)	39(7)	37(7)	39(7)	-12(6)	12(6)	-14(6)
C(22)	38(7)	34(7)	32(6)	0(5)	16(6)	-4(6)
C(23)	31(6)	28(6)	35(6)	-5(5)	9(5)	-9(5)
C(24)	17(5)	40(7)	23(5)	1(5)	-4(4)	3(5)
C(25)	31(6)	38(7)	35(6)	-1(6)	0(5)	-9(5)
C(26)	20(5)	31(6)	22(5)	-1(4)	5(4)	6(4)
C(27)	17(4)	22(5)	31(5)	6(4)	6(4)	4(4)
C(28)	27(6)	27(6)	33(6)	0(5)	4(5)	7(5)
C(29)	16(4)	25(5)	23(5)	2(4)	5(4)	2(4)
C(30)	25(6)	29(6)	47(7)	7(5)	19(5)	3(5)
C(31)	30(6)	36(7)	47(8)	2(6)	18(6)	-4(5)
C(32)	34(7)	39(7)	24(5)	0(5)	8(5)	-1(5)
C(33)	29(6)	41(7)	17(5)	8(5)	-4(4)	-4(5)

C(34)	18(5)	32(6)	25(5)	2(5)	-3(4)	-4(4)
C(35)	10(4)	38(7)	23(5)	2(5)	-3(4)	-4(4)
C(36)	40(7)	28(6)	31(6)	-3(5)	15(5)	1(5)
C(37)	39(7)	60(10)	35(7)	-1(6)	19(6)	3(7)
C(38)	41(7)	55(9)	20(5)	11(5)	10(5)	0(6)
C(39)	35(6)	46(8)	29(6)	6(6)	11(5)	-10(6)
C(40)	47(8)	25(6)	32(6)	-2(5)	19(6)	-6(5)
C(41)	11(4)	28(6)	41(6)	9(5)	8(4)	1(4)
C(42)	15(5)	29(6)	36(6)	7(5)	-1(4)	5(4)
C(43)	13(5)	49(8)	39(7)	-7(6)	7(5)	-4(5)
C(44)	7(4)	41(7)	50(8)	13(6)	3(5)	4(4)
C(45)	25(6)	32(7)	35(6)	2(5)	11(5)	6(5)
C(46)	17(5)	43(8)	35(6)	6(5)	-12(4)	-16(5)
C(47)	21(5)	36(7)	27(6)	-4(5)	1(4)	3(5)
C(48)	44(7)	33(7)	30(6)	1(5)	18(6)	-3(6)
C(49)	30(6)	49(8)	20(5)	8(5)	-4(5)	-2(6)
C(50)	35(7)	39(7)	31(6)	-3(5)	8(5)	-1(6)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
2 pi^2 [h^2a*^2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for wp2o

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	5526	11090	-854	26
H(3A)	6962	11454	1420	59
H(3B)	8133	11112	2315	59
H(3C)	6557	11026	2271	59
H(5)	9441	9561	2725	27
H(6)	8735	9046	4183	40
H(7)	6376	9043	4134	43
H(8)	4904	9553	2787	39
H(9)	5572	10093	1363	37
H(11)	7246	9982	-3814	39
H(12)	8510	10301	-5295	45
H(13)	9201	11092	-5048	47
H(14)	8612	11590	-3517	50
H(15)	7455	11284	-2044	32
H(27)	9655	6952	4306	28
H(28A)	8298	7174	1004	45
H(28B)	7128	6863	1383	45
H(28C)	8710	6714	1957	45
H(30)	9673	8045	2370	38
H(31)	10456	8521	888	44
H(32)	8870	9035	-604	39
H(33)	6515	9010	-679	37
H(34)	5756	8482	687	32
H(36)	7993	8010	7468	38
H(37)	6574	7698	8672	50
H(38)	5967	6874	8440	46
H(39)	6483	6409	6803	43
H(40)	7826	6739	5504	39

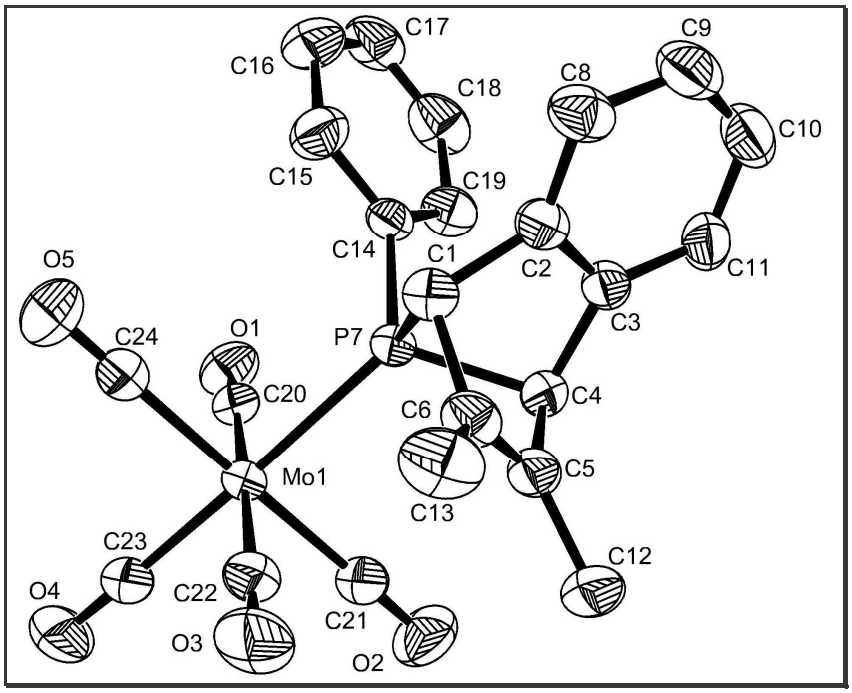


Table S1. Crystal data and structure refinement for 2

Empirical formula	$C_{23}H_{17}O_5PMo$	
Formula weight	500.28	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 9.122(5) Å	α = 102.467(12)°
	b = 9.217(5) Å	β = 95.424(13)°
	c = 14.069(8) Å	γ = 103.508(12)°
Volume	1109.8(11) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.497 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.693 mm^{-1}	
F(000)	504	
Crystal size	0.30 x 0.24 x 0.07 mm^3	
Theta range for data collection	2.32 to 31.62°	
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -19<=l<=19	
Reflections collected	17501	

Independent reflections	6642 [R(int) = 0.0386]
Completeness to theta = 31.62°	88.8 %
Max. and min. transmission	0.9531 and 0.7231
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6642 / 0 / 273
Goodness-of-fit on F^2	1.063
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0726
R indices (all data)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0787
Largest diff. peak and hole	0.674 and -0.260 e.Å^{-3}

Table S2. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^{2}x 10^3) for 2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6891(1)	12712(1)	3873(1)	32(1)
P(7)	6765(1)	10296(1)	2618(1)	29(1)
O(1)	4006(2)	11027(2)	4697(1)	55(1)
O(2)	9133(2)	11800(2)	5383(1)	69(1)
O(3)	9897(2)	14624(2)	3293(2)	69(1)
O(4)	6874(2)	15677(2)	5462(2)	82(1)
O(5)	4675(2)	13607(2)	2344(1)	71(1)
C(1)	7462(2)	10224(2)	1392(1)	36(1)
C(2)	7309(2)	8520(2)	1035(1)	37(1)
C(3)	7782(2)	7948(2)	1824(1)	37(1)
C(4)	8251(2)	9228(2)	2754(1)	35(1)
C(5)	9575(2)	10455(2)	2569(2)	40(1)
C(6)	9142(2)	10988(2)	1809(2)	42(1)
C(8)	6809(2)	7575(3)	99(2)	49(1)
C(9)	6809(3)	6031(3)	-39(2)	58(1)
C(10)	7272(3)	5467(3)	736(2)	60(1)
C(11)	7756(2)	6417(2)	1685(2)	48(1)
C(12)	11107(2)	10847(3)	3185(2)	56(1)
C(13)	10075(3)	12101(3)	1328(2)	62(1)
C(14)	4903(2)	8910(2)	2326(1)	33(1)
C(15)	3802(2)	9078(3)	1641(2)	52(1)
C(16)	2350(3)	8076(3)	1432(2)	65(1)

C(17)	2001(2)	6918(3)	1909(2)	60(1)
C(18)	3076(3)	6744(3)	2581(2)	58(1)
C(19)	4534(2)	7732(2)	2795(2)	45(1)
C(20)	5023(2)	11591(2)	4379(1)	38(1)
C(21)	8314(2)	12107(2)	4853(2)	43(1)
C(22)	8812(2)	13911(2)	3465(2)	45(1)
C(23)	6899(2)	14606(2)	4891(2)	50(1)
C(24)	5482(2)	13291(2)	2882(2)	44(1)

Table S3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 2

Mo(1) - C(23)	2.003(2)	Mo(1) - C(22)	2.045(2)
Mo(1) - C(24)	2.045(2)	Mo(1) - C(20)	2.049(2)
Mo(1) - C(21)	2.055(2)	Mo(1) - P(7)	2.4971(12)
P(7) - C(14)	1.8199(19)	P(7) - C(4)	1.8708(19)
P(7) - C(1)	1.887(2)	O(1) - C(20)	1.134(2)
O(2) - C(21)	1.131(3)	O(3) - C(22)	1.131(3)
O(4) - C(23)	1.137(3)	O(5) - C(24)	1.136(3)
C(1) - C(2)	1.511(3)	C(1) - C(6)	1.528(3)
C(2) - C(8)	1.380(3)	C(2) - C(3)	1.403(3)
C(3) - C(11)	1.376(3)	C(3) - C(4)	1.510(3)
C(4) - C(5)	1.534(3)	C(5) - C(6)	1.334(3)
C(5) - C(12)	1.495(3)	C(6) - C(13)	1.495(3)
C(8) - C(9)	1.394(3)	C(9) - C(10)	1.377(4)
C(10) - C(11)	1.395(3)	C(14) - C(19)	1.382(3)
C(14) - C(15)	1.384(3)	C(15) - C(16)	1.390(3)
C(16) - C(17)	1.371(4)	C(17) - C(18)	1.358(4)
C(18) - C(19)	1.389(3)		

C(23) - Mo(1) - C(22)	89.43(9)	C(23) - Mo(1) - C(24)	90.22(9)
C(22) - Mo(1) - C(24)	92.57(9)	C(23) - Mo(1) - C(20)	87.46(9)
C(22) - Mo(1) - C(20)	176.13(7)	C(24) - Mo(1) - C(20)	89.74(9)
C(23) - Mo(1) - C(21)	90.59(9)	C(22) - Mo(1) - C(21)	87.22(9)
C(24) - Mo(1) - C(21)	179.16(8)	C(20) - Mo(1) - C(21)	90.51(9)
C(23) - Mo(1) - P(7)	177.42(6)	C(22) - Mo(1) - P(7)	93.10(7)
C(24) - Mo(1) - P(7)	89.18(7)	C(20) - Mo(1) - P(7)	90.03(6)
C(21) - Mo(1) - P(7)	90.02(7)	C(14) - P(7) - C(4)	108.15(9)
C(14) - P(7) - C(1)	104.45(8)	C(4) - P(7) - C(1)	80.07(8)
C(14) - P(7) - Mo(1)	114.37(6)	C(4) - P(7) - Mo(1)	119.78(6)

C(1) - P(7) - Mo(1)	124.70(6)	C(2) - C(1) - C(6)	106.95(15)
C(2) - C(1) - P(7)	100.70(12)	C(6) - C(1) - P(7)	96.37(12)
C(8) - C(2) - C(3)	121.32(19)	C(8) - C(2) - C(1)	129.22(19)
C(3) - C(2) - C(1)	109.46(16)	C(11) - C(3) - C(2)	120.61(18)
C(11) - C(3) - C(4)	129.61(19)	C(2) - C(3) - C(4)	109.78(16)
C(3) - C(4) - C(5)	106.91(15)	C(3) - C(4) - P(7)	101.26(12)
C(5) - C(4) - P(7)	96.05(12)	C(6) - C(5) - C(12)	129.28(19)
C(6) - C(5) - C(4)	110.71(16)	C(12) - C(5) - C(4)	119.95(18)
C(5) - C(6) - C(13)	129.1(2)	C(5) - C(6) - C(1)	110.70(16)
C(13) - C(6) - C(1)	120.10(19)	C(2) - C(8) - C(9)	117.7(2)
C(10) - C(9) - C(8)	121.0(2)	C(9) - C(10) - C(11)	121.3(2)
C(3) - C(11) - C(10)	118.0(2)	C(19) - C(14) - C(15)	118.89(17)
C(19) - C(14) - P(7)	122.08(14)	C(15) - C(14) - P(7)	118.98(15)
C(14) - C(15) - C(16)	120.3(2)	C(17) - C(16) - C(15)	119.9(2)
C(18) - C(17) - C(16)	120.1(2)	C(17) - C(18) - C(19)	120.6(2)
C(14) - C(19) - C(18)	120.1(2)	O(1) - C(20) - Mo(1)	176.78(17)
O(2) - C(21) - Mo(1)	177.99(19)	O(3) - C(22) - Mo(1)	176.1(2)
O(4) - C(23) - Mo(1)	178.7(2)	O(5) - C(24) - Mo(1)	178.5(2)

Table S4. Anisotropic displacement parameters ($Å^2 x\ 10^3$) for 2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	31(1)	27(1)	34(1)	3(1)	0(1)	5(1)
P(7)	28(1)	27(1)	30(1)	5(1)	3(1)	4(1)
O(1)	37(1)	68(1)	62(1)	24(1)	8(1)	9(1)
O(2)	62(1)	82(1)	65(1)	27(1)	-11(1)	23(1)
O(3)	53(1)	52(1)	93(1)	20(1)	14(1)	-10(1)
O(4)	75(1)	57(1)	90(1)	-29(1)	-8(1)	22(1)
O(5)	78(1)	74(1)	64(1)	23(1)	-11(1)	30(1)
C(1)	37(1)	37(1)	34(1)	11(1)	6(1)	6(1)
C(2)	31(1)	39(1)	39(1)	3(1)	10(1)	7(1)
C(3)	30(1)	32(1)	45(1)	4(1)	5(1)	6(1)
C(4)	32(1)	33(1)	39(1)	7(1)	1(1)	8(1)
C(5)	29(1)	36(1)	49(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(6)	37(1)	37(1)	48(1)	6(1)	13(1)	2(1)
C(8)	45(1)	53(1)	41(1)	0(1)	11(1)	6(1)
C(9)	51(1)	54(1)	55(1)	-13(1)	10(1)	8(1)

C(10)	51(1)	38(1)	82(2)	-7(1)	11(1)	12(1)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(11)	42(1)	36(1)	67(1)	9(1)	6(1)	14(1)
C(12)	32(1)	56(1)	67(1)	0(1)	-1(1)	5(1)
C(13)	55(1)	61(2)	63(1)	17(1)	21(1)	-5(1)
C(14)	30(1)	31(1)	33(1)	0(1)	6(1)	5(1)
C(15)	41(1)	51(1)	59(1)	15(1)	-4(1)	7(1)
C(16)	36(1)	70(2)	76(2)	1(1)	-11(1)	9(1)
C(17)	34(1)	48(1)	81(2)	-10(1)	12(1)	-3(1)
C(18)	52(1)	43(1)	73(2)	10(1)	25(1)	-4(1)
C(19)	43(1)	42(1)	45(1)	11(1)	10(1)	3(1)
C(20)	34(1)	39(1)	37(1)	5(1)	-3(1)	10(1)
C(21)	40(1)	42(1)	42(1)	6(1)	2(1)	8(1)
C(22)	42(1)	35(1)	51(1)	7(1)	-1(1)	3(1)
C(23)	42(1)	41(1)	56(1)	-2(1)	-6(1)	10(1)
C(24)	47(1)	36(1)	45(1)	7(1)	1(1)	10(1)

Table S5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for 2.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6968	10713	937	43
H(4)	8392	8918	3381	42
H(8)	6481	7959	-427	59
H(9)	6488	5365	-671	70
H(10)	7261	4422	623	72
H(11)	8055	6023	2213	58
H(12A)	11822	11601	2953	83
H(12B)	11464	9925	3134	83
H(12C)	11031	11270	3866	83
H(13A)	11087	12530	1709	93
H(13B)	9589	12924	1296	93

	x	y	z	U(eq)
H(13C)	10153	11572	667	93
H(15)	4037	9874	1316	62
H(16)	1607	8191	964	78
H(17)	1017	6245	1770	72
H(18)	2830	5946	2904	70
H(19)	5270	7600	3260	53

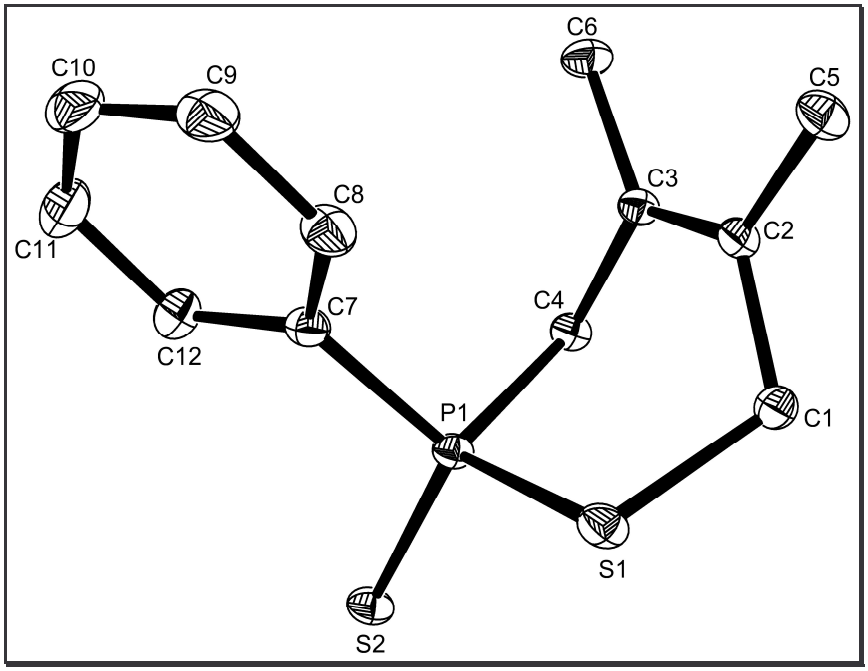


Table S6. Crystal data and structure refinement for 6.

Empirical formula	$C_{12}H_{15}PS_2$	
Formula weight	254.33	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.5733(12) Å	α= 90°
	b = 6.8944(7) Å	β= 95.682(5)°
	c = 15.7794(16) Å	γ = 90°
Volume	1252.9(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.348 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.518 mm^{-1}	
F(000)	536	
Crystal size	0.31 x 0.21 x 0.11 mm^3	
Theta range for data collection	1.77 to 36.82°	
Index ranges	-18<=h<=17, -11<=k<=11, -26<=l<=25	
Reflections collected	21187	
Independent reflections	5439 [R(int) = 0.0247]	

Completeness to theta = 36.82°	86.4 %
Absorption correction	Sadabs
Max. and min. transmission	0.9453 and 0.8560
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5439 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F^2	1.071
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0623
R indices (all data)	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0636
Extinction coefficient	0.0068(10)
Largest diff. peak and hole	0.596 and -0.270 e.$Å^{-3}$

Table S7. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for 6 . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2796(1)	5215(1)	297(1)	12(1)
S(1)	2778(1)	2268(1)	-20(1)	17(1)
S(2)	3078(1)	6988(1)	-625(1)	16(1)
C(1)	3867(1)	1364(1)	825(1)	15(1)
C(2)	3631(1)	1991(1)	1705(1)	13(1)
C(3)	3671(1)	3895(1)	1891(1)	13(1)
C(4)	3922(1)	5293(1)	1197(1)	13(1)
C(5)	3327(1)	409(1)	2298(1)	19(1)
C(6)	3406(1)	4796(1)	2716(1)	19(1)
C(7)	1445(1)	5749(1)	746(1)	15(1)
C(8)	846(1)	4333(1)	1161(1)	21(1)
C(9)	-137(1)	4846(1)	1558(1)	26(1)
C(10)	-514(1)	6758(2)	1544(1)	27(1)
C(11)	71(1)	8168(1)	1123(1)	26(1)
C(12)	1047(1)	7666(1)	720(1)	20(1)

Table S8. Bond lengths [Å] and angles [°] for 6

P(1)-C(7)	1.8170(7)	P(1)-C(4)	1.8309(6)

P(1)-S(2)	1.9524(3)	P(1)-S(1)	2.0922(3)
S(1)-C(1)	1.8494(7)	C(1)-C(2)	1.5053(9)
C(2)-C(3)	1.3447(9)	C(2)-C(5)	1.5016(9)
C(3)-C(6)	1.5022(9)	C(3)-C(4)	1.5080(8)
C(7)-C(8)	1.3971(9)	C(7)-C(12)	1.3996(10)
C(8)-C(9)	1.3964(11)	C(9)-C(10)	1.3876(14)
C(10)-C(11)	1.3902(13)	C(11)-C(12)	1.3936(10)

C(7)-P(1)-C(4)	105.37(3)	C(7)-P(1)-S(2)	112.24(2)
C(4)-P(1)-S(2)	113.63(2)	C(7)-P(1)-S(1)	107.54(2)
C(4)-P(1)-S(1)	101.71(2)	S(2)-P(1)-S(1)	115.369(11)
C(1)-S(1)-P(1)	99.51(2)	C(2)-C(1)-S(1)	113.28(5)
C(3)-C(2)-C(5)	125.33(6)	C(3)-C(2)-C(1)	118.41(5)
C(5)-C(2)-C(1)	116.23(5)	C(2)-C(3)-C(6)	125.95(6)
C(2)-C(3)-C(4)	118.08(5)	C(6)-C(3)-C(4)	115.83(5)
C(3)-C(4)-P(1)	111.79(4)	C(8)-C(7)-C(12)	119.75(6)
C(8)-C(7)-P(1)	121.86(5)	C(12)-C(7)-P(1)	118.25(5)
C(9)-C(8)-C(7)	119.80(7)	C(10)-C(9)-C(8)	120.15(7)
C(9)-C(10)-C(11)	120.30(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.93(8)
C(11)-C(12)-C(7)	120.04(7)		

Table S9. Anisotropic displacement parameters ($Å^2 x\ 10^3$) for 6. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	15(1)	12(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
S(1)	25(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
S(2)	20(1)	16(1)	13(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(1)	19(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(2)	15(1)	13(1)	12(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(3)	15(1)	14(1)	10(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(4)	16(1)	12(1)	13(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(5)	23(1)	16(1)	18(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	24(1)	20(1)	13(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)

C(7)	14(1)	18(1)	13(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(8)	17(1)	25(1)	20(1)	6(1)	3(1)	-3(1)
C(9)	17(1)	41(1)	21(1)	7(1)	4(1)	-4(1)
C(10)	16(1)	45(1)	22(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
C(11)	19(1)	29(1)	29(1)	-7(1)	4(1)	4(1)
C(12)	17(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	0(1)

Table S10. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) for 6

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3767(10)	1(17)	744(7)	23
H(1B)	4611(10)	1733(18)	682(7)	23
H(4A)	4637(10)	4993(17)	965(7)	23
H(4B)	3925(10)	6622(17)	1381(7)	23
H(5A)	3225(10)	926(18)	2874(7)	29
H(5B)	3931(11)	-596(18)	2378(8)	29
H(5C)	2637(11)	-318(18)	2049(8)	29
H(6A)	2712(11)	5534(19)	2634(7)	29
H(6B)	4000(11)	5754(19)	2923(7)	29
H(6C)	3349(11)	3871(18)	3171(7)	29
H(8)	1087(10)	3023(17)	1180(7)	23
H(9)	-536(10)	3814(17)	1831(7)	23
H(10)	-1202(10)	7046(16)	1814(7)	23
H(11)	-173(10)	9434(18)	1102(7)	23
H(12)	1414(10)	8618(18)	439(7)	23

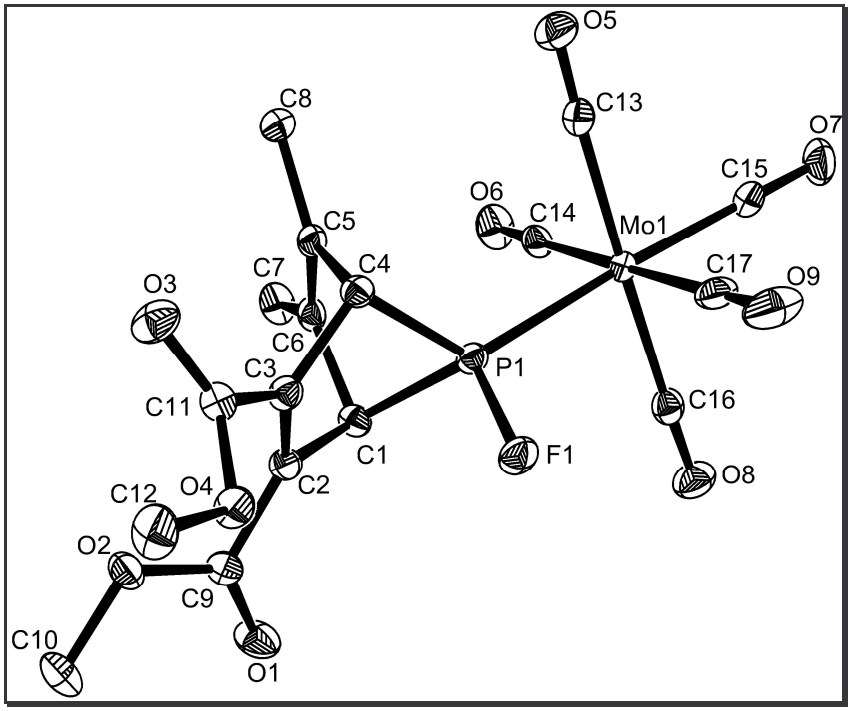


Table S1. Crystal data and structure refinement .

Empirical formula	$C_{17}H_{14}FO_9PMo$	
Formula weight	508.19	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.8918(6) Å	α= 90°
	b = 32.555(3) Å	β= 107.2600(10)°
	c = 8.3793(7) Å	γ = 90°
Volume	2055.8(3) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.642 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.770 mm^{-1}	
F(000)	1016	
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.12 mm^3	
Theta range for data collection	2.50 to 28.61°	
Index ranges	-10<=h<=10, -42<=k<=36, -11<=l<=11	

Reflections collected	18350
Independent reflections	4888 [R(int) = 0.0202]
Completeness to theta = 28.61°	92.8 %
Absorption correction	Sadabs
Max. and min. transmission	0.9119 and 0.8581
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4888 / 0 / 266
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0512
R indices (all data)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0529
Largest diff. peak and hole	0.441 and -0.274 e.$Å^{-3}$

Table S2. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	8636(1)	555(1)	2365(1)	15(1)
P(1)	6867(1)	1178(1)	2289(1)	16(1)
F(1)	5956(1)	1306(1)	384(1)	24(1)
O(1)	6981(2)	2529(1)	1973(2)	29(1)
O(2)	4573(2)	2565(1)	2876(2)	22(1)
O(3)	1660(2)	1713(1)	3257(2)	26(1)
O(4)	2003(2)	2003(1)	934(1)	21(1)
O(5)	6530(2)	47(1)	4425(2)	28(1)
O(6)	11519(2)	802(1)	5794(2)	30(1)
O(7)	10685(2)	-266(1)	2120(2)	33(1)
O(8)	10926(2)	1015(1)	361(2)	31(1)
O(9)	5755(2)	291(1)	-1016(2)	39(1)
C(1)	7562(2)	1677(1)	3365(2)	17(1)
C(2)	5849(2)	1921(1)	2826(2)	16(1)
C(3)	4460(2)	1680(1)	2771(2)	17(1)
C(4)	5078(2)	1245(1)	3298(2)	16(1)
C(5)	6393(2)	1252(1)	5059(2)	17(1)
C(6)	7779(2)	1495(1)	5092(2)	17(1)
C(7)	9369(2)	1602(1)	6518(2)	25(1)

C(8)	6053(2)	1008(1)	6442(2)	23(1)
C(9)	5878(2)	2368(1)	2492(2)	18(1)
C(10)	4467(3)	3002(1)	2541(3)	29(1)
C(11)	2563(2)	1799(1)	2373(2)	17(1)
C(12)	214(2)	2163(1)	552(2)	29(1)
C(13)	7254(2)	234(1)	3692(2)	19(1)
C(14)	10484(2)	720(1)	4573(2)	20(1)
C(15)	9973(2)	33(1)	2230(2)	22(1)
C(16)	10082(2)	857(1)	1070(2)	20(1)
C(17)	6782(2)	388(1)	185(2)	24(1)

Table S3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(15)	2.0217(19)	Mo(1)-C(16)	2.0445(18)
Mo(1)-C(17)	2.0465(18)	Mo(1)-C(13)	2.0575(17)
Mo(1)-C(14)	2.0588(18)	Mo(1)-P(1)	2.4521(5)
P(1)-F(1)	1.5998(10)	P(1)-C(1)	1.8605(17)
P(1)-C(4)	1.8616(16)	O(1)-C(9)	1.203(2)
O(2)-C(9)	1.332(2)	O(2)-C(10)	1.448(2)
O(3)-C(11)	1.204(2)	O(4)-C(11)	1.332(2)
O(4)-C(12)	1.449(2)	O(5)-C(13)	1.134(2)
O(6)-C(14)	1.135(2)	O(7)-C(15)	1.139(2)
O(8)-C(16)	1.140(2)	O(9)-C(17)	1.133(2)
C(1)-C(2)	1.516(2)	C(1)-C(6)	1.526(2)
C(2)-C(3)	1.338(2)	C(2)-C(9)	1.483(2)
C(3)-C(11)	1.486(2)	C(3)-C(4)	1.518(2)
C(4)-C(5)	1.532(2)	C(5)-C(6)	1.343(2)
C(5)-C(8)	1.493(2)	C(6)-C(7)	1.495(2)
C(15)-Mo(1)-C(16)	89.50(7)	C(15)-Mo(1)-C(17)	88.47(7)
C(16)-Mo(1)-C(17)	91.00(7)	C(15)-Mo(1)-C(13)	88.47(7)
C(16)-Mo(1)-C(13)	177.84(7)	C(17)-Mo(1)-C(13)	89.69(7)
C(15)-Mo(1)-C(14)	91.60(7)	C(16)-Mo(1)-C(14)	89.63(7)
C(17)-Mo(1)-C(14)	179.37(7)	C(13)-Mo(1)-C(14)	89.69(7)
C(15)-Mo(1)-P(1)	175.24(5)	C(16)-Mo(1)-P(1)	89.54(5)
C(17)-Mo(1)-P(1)	86.89(6)	C(13)-Mo(1)-P(1)	92.54(5)
C(14)-Mo(1)-P(1)	93.05(5)	F(1)-P(1)-C(1)	103.65(7)

F(1)-P(1)-C(4)	104.23(6)	C(1)-P(1)-C(4)	80.29(7)
F(1)-P(1)-Mo(1)	109.02(4)	C(1)-P(1)-Mo(1)	128.74(5)
C(4)-P(1)-Mo(1)	126.04(5)	C(9)-O(2)-C(10)	115.61(14)
C(11)-O(4)-C(12)	114.79(13)	C(2)-C(1)-C(6)	108.98(13)
C(2)-C(1)-P(1)	101.76(11)	C(6)-C(1)-P(1)	93.12(11)
C(3)-C(2)-C(9)	128.85(15)	C(3)-C(2)-C(1)	110.62(14)
C(9)-C(2)-C(1)	120.50(14)	C(2)-C(3)-C(11)	127.94(16)
C(2)-C(3)-C(4)	110.35(14)	C(11)-C(3)-C(4)	121.60(14)
C(3)-C(4)-C(5)	109.51(13)	C(3)-C(4)-P(1)	101.46(10)
C(5)-C(4)-P(1)	92.89(10)	C(6)-C(5)-C(8)	129.01(16)
C(6)-C(5)-C(4)	110.10(14)	C(8)-C(5)-C(4)	120.88(15)
C(5)-C(6)-C(7)	129.78(16)	C(5)-C(6)-C(1)	110.33(14)
C(7)-C(6)-C(1)	119.89(15)	O(1)-C(9)-O(2)	124.79(16)
O(1)-C(9)-C(2)	123.34(15)	O(2)-C(9)-C(2)	111.85(14)
O(3)-C(11)-O(4)	125.10(15)	O(3)-C(11)-C(3)	122.83(15)
O(4)-C(11)-C(3)	112.06(14)	O(5)-C(13)-Mo(1)	177.65(15)
O(6)-C(14)-Mo(1)	178.29(15)	O(7)-C(15)-Mo(1)	178.04(16)
O(8)-C(16)-Mo(1)	177.85(16)	O(9)-C(17)-Mo(1)	179.30(17)

Table S4. Anisotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + ... + 2\ h\ k\ a^*\ b^*\ U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	17(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
P(1)	16(1)	17(1)	14(1)	1(1)	5(1)	2(1)
F(1)	28(1)	28(1)	16(1)	4(1)	6(1)	7(1)
O(1)	24(1)	21(1)	46(1)	7(1)	17(1)	-1(1)
O(2)	23(1)	16(1)	28(1)	1(1)	10(1)	4(1)
O(3)	17(1)	36(1)	27(1)	7(1)	10(1)	3(1)
O(4)	17(1)	27(1)	19(1)	3(1)	4(1)	6(1)
O(5)	30(1)	31(1)	28(1)	1(1)	15(1)	-4(1)
O(6)	28(1)	31(1)	26(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)
O(7)	45(1)	27(1)	30(1)	-4(1)	15(1)	12(1)
O(8)	34(1)	34(1)	27(1)	0(1)	14(1)	-10(1)
O(9)	45(1)	48(1)	20(1)	2(1)	3(1)	-26(1)
C(1)	14(1)	15(1)	21(1)	1(1)	6(1)	1(1)

C(2)	15(1)	17(1)	17(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(3)	16(1)	19(1)	16(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(4)	14(1)	16(1)	19(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(5)	18(1)	17(1)	16(1)	1(1)	7(1)	5(1)
C(6)	17(1)	17(1)	17(1)	0(1)	5(1)	6(1)
C(7)	22(1)	24(1)	23(1)	-4(1)	1(1)	3(1)
C(8)	30(1)	21(1)	21(1)	3(1)	13(1)	3(1)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(9)	15(1)	18(1)	18(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(10)	33(1)	16(1)	36(1)	0(1)	7(1)	6(1)
C(11)	15(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(12)	21(1)	39(1)	25(1)	3(1)	2(1)	14(1)
C(13)	20(1)	21(1)	18(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(14)	21(1)	16(1)	25(1)	1(1)	9(1)	4(1)
C(15)	28(1)	24(1)	17(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(16)	21(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
C(17)	29(1)	24(1)	19(1)	3(1)	10(1)	-7(1)

Table S5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8634	1810	3187	20
H(4)	4140	1028	3069	19
H(7A)	9253	1885	6878	37
H(7B)	10440	1580	6160	37
H(7C)	9456	1414	7449	37
H(8A)	7079	1030	7443	27
H(8B)	5861	720	6104	27
H(8C)	4997	1115	6687	27
H(10A)	5644	3126	3000	43
H(10B)	3638	3129	3066	43
H(10C)	4047	3048	1332	43
H(12A)	-632	1935	339	44

H(12B)	-34	2339	-442	44
H(12C)	99	2325	1501	44

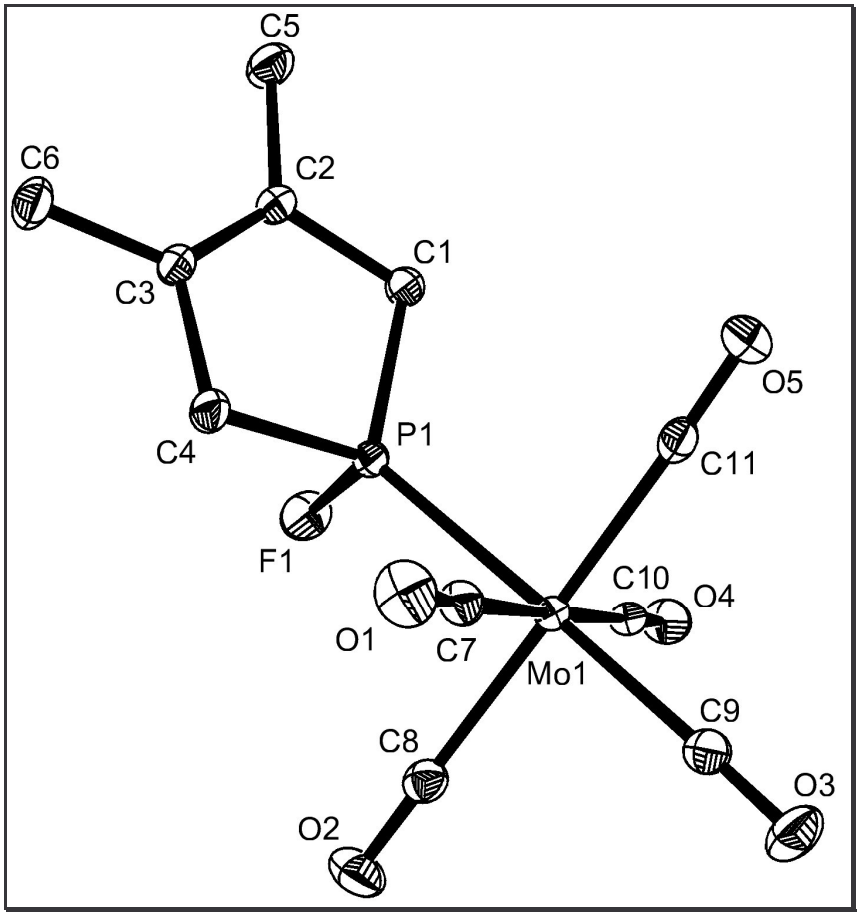


Table S1. Crystal data and structure refinement for.

Empirical formula	$C_{11}H_{10}F\ O_5PMo$	
Formula weight	368.10	
Temperature	0(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 11.0324(17) Å	α= 90°
	b = 6.8608(11) Å	β= 97.287(2)°
	c = 18.504(3) Å	γ = 90°
Volume	1389.3(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.760 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.082 mm^{-1}	

F(000)	728
Crystal size	0.58 x 0.10 x 0.07 mm^3
Theta range for data collection	2.04 to 28.28°
Index ranges	-14<=h<=14, -9<=k<=9, -23<=l<=24
Reflections collected	10783
Independent reflections	3382 [R(int) = 0.0214]
Completeness to theta = 28.28°	98.0 %
Absorption correction	Sadabs
Max. and min. transmission	0.9242 and 0.5727
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3382 / 0 / 174
Goodness-of-fit on F^2	1.052
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0180, wR2 = 0.0432
R indices (all data)	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0443
Largest diff. peak and hole	0.411 and -0.335 e.$Å^{-3}$

Table S2. Atomic coordinates (x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3) . U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2561(1)	3082(1)	645(1)	12(1)
P(1)	4468(1)	3813(1)	1423(1)	14(1)
F(1)	5474(1)	4821(2)	997(1)	26(1)
O(1)	1108(1)	5043(2)	1833(1)	29(1)
O(2)	2740(1)	7209(2)	-139(1)	28(1)
O(3)	36(1)	2294(2)	-339(1)	30(1)
O(4)	4122(1)	1133(2)	-505(1)	23(1)
O(5)	2469(1)	-1005(2)	1450(1)	27(1)
C(1)	5412(1)	1947(2)	1916(1)	16(1)
C(2)	5972(1)	2890(2)	2620(1)	15(1)
C(3)	5543(1)	4643(2)	2762(1)	15(1)
C(4)	4540(2)	5439(2)	2205(1)	19(1)
C(5)	6927(2)	1762(2)	3095(1)	24(1)
C(6)	5940(2)	5880(2)	3419(1)	23(1)
C(7)	1619(1)	4351(2)	1400(1)	19(1)

C(8)	2684(1)	5742(2)	138(1)	19(1)
C(9)	948(2)	2548(2)	9(1)	19(1)
C(10)	3567(1)	1827(2)	-97(1)	17(1)
C(11)	2490(1)	450(2)	1154(1)	18(1)

Table S3. Bond lengths [Å] and angles [°] .

Mo(1)-C(9)	2.0383(16)	Mo(1)-C(7)	2.0402(16)
Mo(1)-C(11)	2.0436(16)	Mo(1)-C(10)	2.0601(16)
Mo(1)-C(8)	2.0642(17)	Mo(1)-P(1)	2.4456(5)
P(1)-F(1)	1.5975(10)	P(1)-C(1)	1.8201(15)
P(1)-C(4)	1.8207(15)	O(1)-C(7)	1.1401(19)
O(2)-C(8)	1.135(2)	O(3)-C(9)	1.137(2)
O(4)-C(10)	1.1354(19)	O(5)-C(11)	1.1395(19)
C(1)-C(2)	1.514(2)	C(2)-C(3)	1.331(2)
C(2)-C(5)	1.500(2)	C(3)-C(6)	1.502(2)
C(3)-C(4)	1.515(2)		

C(9)-Mo(1)-C(7)	89.39(6)	C(9)-Mo(1)-C(11)	91.47(6)
C(7)-Mo(1)-C(11)	90.46(6)	C(9)-Mo(1)-C(10)	92.55(6)
C(7)-Mo(1)-C(10)	178.05(6)	C(11)-Mo(1)-C(10)	89.63(6)
C(9)-Mo(1)-C(8)	89.97(6)	C(7)-Mo(1)-C(8)	90.16(6)
C(11)-Mo(1)-C(8)	178.44(6)	C(10)-Mo(1)-C(8)	89.71(6)
C(9)-Mo(1)-P(1)	178.22(5)	C(7)-Mo(1)-P(1)	89.05(4)
C(11)-Mo(1)-P(1)	89.42(4)	C(10)-Mo(1)-P(1)	88.99(4)
C(8)-Mo(1)-P(1)	89.16(4)	F(1)-P(1)-C(1)	99.34(7)

F(1)-P(1)-C(4)	99.38(7)	C(1)-P(1)-C(4)	93.91(7)
F(1)-P(1)-Mo(1)	113.44(4)	C(1)-P(1)-Mo(1)	123.07(5)
C(4)-P(1)-Mo(1)	122.78(5)	C(2)-C(1)-P(1)	106.01(10)
C(3)-C(2)-C(5)	126.22(14)	C(3)-C(2)-C(1)	116.09(13)
C(5)-C(2)-C(1)	117.67(13)	C(2)-C(3)-C(6)	126.61(14)
C(2)-C(3)-C(4)	115.98(13)	C(6)-C(3)-C(4)	117.40(13)
C(3)-C(4)-P(1)	105.94(10)	O(1)-C(7)-Mo(1)	178.67(14)
O(2)-C(8)-Mo(1)	179.28(14)	O(3)-C(9)-Mo(1)	178.16(15)
O(4)-C(10)-Mo(1)	179.89(15)	O(5)-C(11)-Mo(1)	178.53(14)

Table S4. Anisotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + ... + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mo(1)	13(1)	12(1)	12(1)	0(1)	0(1)	0(1)
P(1)	14(1)	14(1)	12(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
F(1)	23(1)	32(1)	21(1)	5(1)	4(1)	-10(1)
O(1)	30(1)	30(1)	28(1)	-4(1)	13(1)	2(1)
O(2)	39(1)	20(1)	28(1)	7(1)	7(1)	3(1)
O(3)	19(1)	38(1)	30(1)	-2(1)	-7(1)	0(1)
O(4)	27(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	5(1)
O(5)	35(1)	19(1)	25(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
C(1)	18(1)	14(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
C(2)	13(1)	18(1)	13(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(3)	15(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(4)	22(1)	16(1)	19(1)	-4(1)	-3(1)	4(1)
C(5)	26(1)	24(1)	21(1)	-3(1)	-6(1)	6(1)
C(6)	25(1)	22(1)	20(1)	-8(1)	-3(1)	2(1)
C(7)	18(1)	16(1)	21(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(8)	20(1)	20(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(9)	21(1)	19(1)	18(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(10)	18(1)	15(1)	15(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
C(11)	18(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)

Table S5. Hydrogen coordinates (x 10^4) and isotropic displacement parameters ($Å^2$x 10^3)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4908	809	2018	20
H(1B)	6057	1506	1628	20
H(4A)	4735	6784	2064	23
H(4B)	3749	5453	2405	23
H(5A)	7382	2646	3447	36
H(5B)	7490	1155	2793	36
H(5C)	6533	748	3357	36
H(6A)	6609	5230	3726	35
H(6B)	5250	6067	3698	35
H(6C)	6220	7149	3263	35

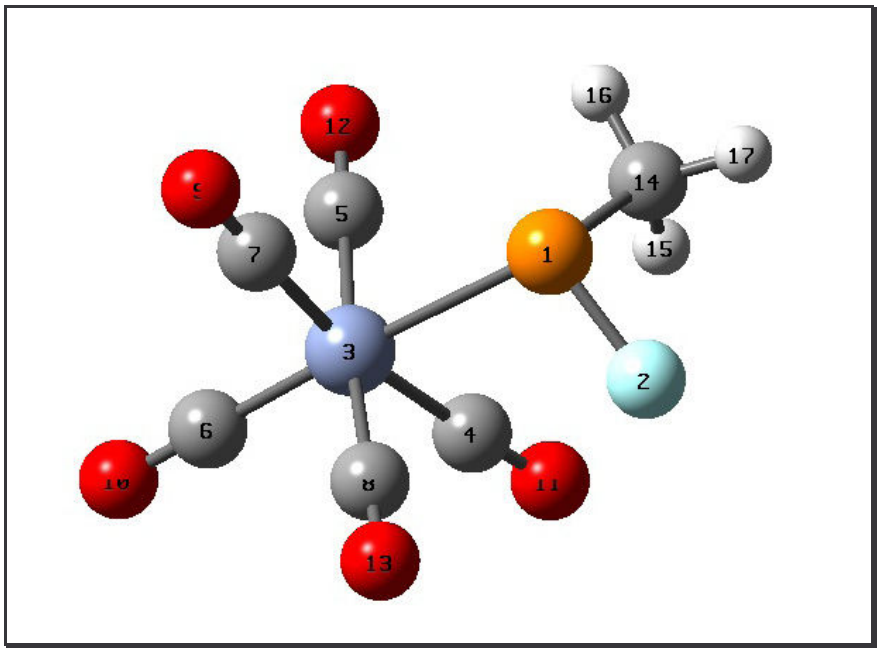
ANNEXE 3

CALCULS THEORIQUES

ANNEXE 3 : CALCULS THEORIQUES

CHAPITRE 2 : 7-PHOSPHANORBORNADIENE : NOUVELLE APPROCHE DE LA RUPTURE DU PONT

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 2003. Les optimisations géométriques ont été faites avec la fonctionnelle B3LYP en combinaison avec l'ensemble de bases 6-31G(d) pour tous les atomes sauf le chrome où l'on a utilisé la base lanl2dz.



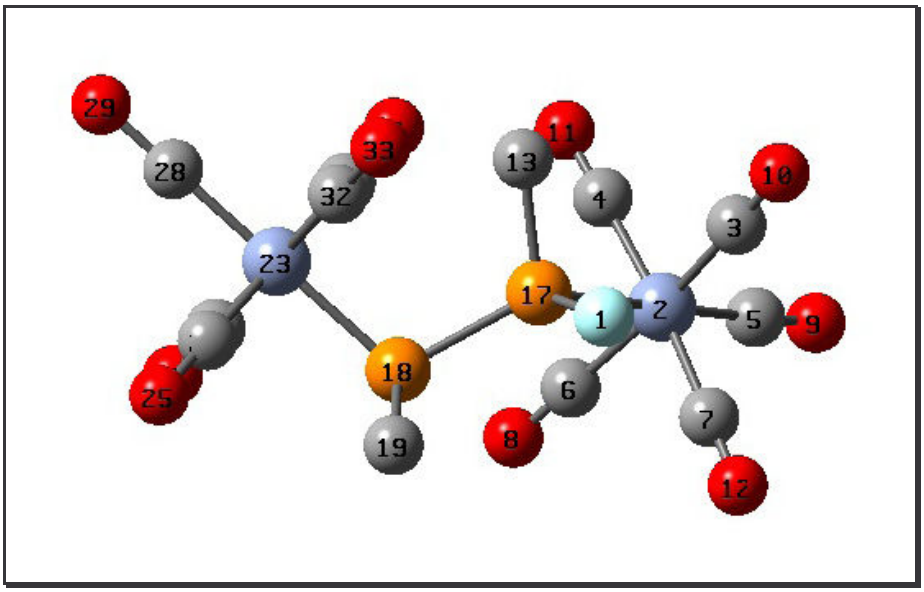
ATOMES : P(1), F(2), Cr(3), C(14)

Optimized Parameters
(Angstroms and Degrees)

Name	Definition	Value	Derivative Info.
R1	R(1,2)	1.6782	-DE/DX = 0.0
R2	R(1,3)	2.5244	-DE/DX = 0.0
R3	R(1,14)	1.8761	-DE/DX = 0.0
R4	R(3,4)	1.8815	-DE/DX = 0.0
R5	R(3,5)	1.8773	-DE/DX = 0.0
R6	R(3,6)	1.8398	-DE/DX = 0.0
R7	R(3,7)	1.8819	-DE/DX = 0.0
R8	R(3,8)	1.8899	-DE/DX = 0.0
R9	R(4,11)	1.1623	-DE/DX = 0.0
R10	R(5,12)	1.1646	-DE/DX = 0.0
R11	R(6,10)	1.1683	-DE/DX = 0.0

```
! R12  R(7,9)            1.1623      -DE/DX =   0.0          !
! R13  R(8,13)           1.1606      -DE/DX =   0.0          !
! R14  R(14,15)          1.0965      -DE/DX =   0.0          !
! R15  R(14,16)          1.0967      -DE/DX =   0.0          !
! R16  R(14,17)          1.0974      -DE/DX =   0.0          !
! A1   A(2,1,3)          103.8197    -DE/DX =   0.0          !
! A2   A(2,1,14)         95.6213     -DE/DX =   0.0          !
! A3   A(3,1,14)         107.1418    -DE/DX =   0.0          !
! A4   A(1,3,4)          82.9412     -DE/DX =   0.0          !
! A5   A(1,3,5)          87.7208     -DE/DX =   0.0          !
! A6   A(1,3,7)          86.7424     -DE/DX =   0.0          !
! A7   A(1,3,8)          85.5582     -DE/DX =   0.0          !
! A8   A(4,3,5)          90.4015     -DE/DX =   0.0          !
! A9   A(4,3,6)          95.3609     -DE/DX =   0.0          !
! A10  A(4,3,7)          169.6835    -DE/DX =   0.0          !
! A11  A(4,3,8)          89.8476     -DE/DX =   0.0          !
! A12  A(5,3,6)          93.5102     -DE/DX =   0.0          !
! A13  A(5,3,7)          89.2331     -DE/DX =   0.0          !
! A14  A(5,3,8)          173.1922    -DE/DX =   0.0          !
! A15  A(6,3,7)          94.9522     -DE/DX =   0.0          !
! A16  A(6,3,8)          93.2399     -DE/DX =   0.0          !
! A17  A(7,3,8)          89.3046     -DE/DX =   0.0          !
! A18  A(1,14,15)        113.3329    -DE/DX =   0.0          !
! A19  A(1,14,16)        108.904     -DE/DX =   0.0          !
! A20  A(1,14,17)        109.3895    -DE/DX =   0.0          !
! A21  A(15,14,16)       108.5147    -DE/DX =   0.0          !
! A22  A(15,14,17)       108.3966    -DE/DX =   0.0          !
! A23  A(16,14,17)       108.1787    -DE/DX =   0.0          !
! A24  L(3,4,11,1,-1)    178.0423    -DE/DX =   0.0          !
! A25  L(3,5,12,1,-1)    179.3718    -DE/DX =   0.0          !
! A26  L(3,6,10,8,-1)    180.2239    -DE/DX =   0.0          !
! A27  L(3,7,9,1,-1)     179.0093    -DE/DX =   0.0          !
! A28  L(3,8,13,1,-1)    180.3266    -DE/DX =   0.0          !
! A29  L(1,3,6,4,-2)     178.7829    -DE/DX =   0.0          !
! A30  L(3,4,11,1,-2)    181.0491    -DE/DX =   0.0          !
! A31  L(3,5,12,1,-2)    180.7629    -DE/DX =   0.0          !
! A32  L(3,6,10,8,-2)    181.6026    -DE/DX =   0.0          !
! A33  L(3,7,9,1,-2)     179.9313    -DE/DX =   0.0          !
! A34  L(3,8,13,1,-2)    179.0958    -DE/DX =   0.0          !
! D1   D(2,1,3,4)        -49.4235    -DE/DX =   0.0          !
! D2   D(2,1,3,5)        -140.1107   -DE/DX =   0.0          !
! D3   D(2,1,3,7)        130.5282    -DE/DX =   0.0          !
! D4   D(2,1,3,8)        40.9735     -DE/DX =   0.0          !
! D5   D(14,1,3,4)       51.0298     -DE/DX =   0.0          !
! D6   D(14,1,3,5)       -39.6575    -DE/DX =   0.0          !
! D7   D(14,1,3,7)       -129.0185   -DE/DX =   0.0          !
! D8   D(14,1,3,8)       141.4268    -DE/DX =   0.0          !
! D9   D(2,1,14,15)      55.4612     -DE/DX =   0.0          !
! D10  D(2,1,14,16)      176.3427    -DE/DX =   0.0          !
! D11  D(2,1,14,17)      -65.615     -DE/DX =   0.0          !
```

```
                ! D12  D(3,1,14,15)       -50.8908         -DE/DX =    0.0              !
                ! D13  D(3,1,14,16)        69.9907         -DE/DX =    0.0              !
                ! D14  D(3,1,14,17)       -171.967         -DE/DX =    0.0              !
                ---------------------------------------------------------------------------
Item               Value     Threshold  Converged?
Maximum Force            0.000016     0.000450     YES
RMS     Force            0.000005     0.000300     YES
Maximum Displacement     0.001596     0.001800     YES
RMS     Displacement     0.000519     0.001200     YES
Predicted change in Energy=-3.821037D-09
Optimization completed.
  -- Stationary point found.
```



ATOMES : P(17), P(18), F(1), H(19), Cr(2), Cr(23)

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	
! R1	R(1,17)	1.6523	-DE/DX =	0.0 !
! R2	R(2,3)	1.8902	-DE/DX =	0.0 !
! R3	R(2,4)	1.8963	-DE/DX =	0.0 !
! R4	R(2,5)	1.8552	-DE/DX =	0.0 !
! R5	R(2,6)	1.9066	-DE/DX =	0.0 !
! R6	R(2,7)	1.9025	-DE/DX =	0.0 !
! R7	R(2,17)	2.4195	-DE/DX =	0.0 !
! R8	R(3,10)	1.1577	-DE/DX =	0.0 !
! R9	R(4,11)	1.1559	-DE/DX =	0.0 !
! R10	R(5,9)	1.1618	-DE/DX =	0.0 !
! R11	R(6,8)	1.1535	-DE/DX =	0.0 !
! R12	R(7,12)	1.1544	-DE/DX =	0.0 !
! R13	R(13,14)	1.0956	-DE/DX =	0.0 !
! R14	R(13,15)	1.0936	-DE/DX =	0.0 !

```
! R15  R(13,16)          1.0932      -DE/DX =   0.0          !
! R16  R(13,17)          1.8508      -DE/DX =   0.0          !
! R17  R(17,18)          2.2003      -DE/DX =   0.0          !
! R18  R(18,19)          1.894       -DE/DX =   0.0          !
! R19  R(18,23)          2.5788      -DE/DX =   0.0          !
! R20  R(19,20)          1.095       -DE/DX =   0.0          !
! R21  R(19,21)          1.0956      -DE/DX =   0.0          !
! R22  R(19,22)          1.0936      -DE/DX =   0.0          !
! R23  R(23,24)          1.8902      -DE/DX =   0.0          !
! R24  R(23,26)          1.9041      -DE/DX =   0.0          !
! R25  R(23,28)          1.8401      -DE/DX =   0.0          !
! R26  R(23,30)          1.8917      -DE/DX =   0.0          !
! R27  R(23,32)          1.8817      -DE/DX =   0.0          !
! R28  R(24,25)          1.16        -DE/DX =   0.0          !
! R29  R(26,27)          1.1555      -DE/DX =   0.0          !
! R30  R(28,29)          1.1655      -DE/DX =   0.0          !
! R31  R(30,31)          1.1598      -DE/DX =   0.0          !
! R32  R(32,33)          1.1613      -DE/DX =   0.0          !
! A1   A(3,2,4)          89.3629     -DE/DX =   0.0          !
! A2   A(3,2,5)          90.3336     -DE/DX =   0.0          !
! A3   A(3,2,6)          179.4253    -DE/DX =   0.0          !
! A4   A(3,2,7)          90.0936     -DE/DX =   0.0          !
! A5   A(3,2,17)         86.4352     -DE/DX =   0.0          !
! A6   A(4,2,5)          91.0609     -DE/DX =   0.0          !
! A7   A(4,2,6)          90.7624     -DE/DX =   0.0          !
! A8   A(4,2,7)          177.8172    -DE/DX =   0.0          !
! A9   A(4,2,17)         91.1223     -DE/DX =   0.0          !
! A10  A(5,2,6)          90.2248     -DE/DX =   0.0          !
! A11  A(5,2,7)          91.0562     -DE/DX =   0.0          !
! A12  A(6,2,7)          89.7605     -DE/DX =   0.0          !
! A13  A(6,2,17)         93.0015     -DE/DX =   0.0          !
! A14  A(7,2,17)         86.7338     -DE/DX =   0.0          !
! A15  A(14,13,15)       108.6612    -DE/DX =   0.0          !
! A16  A(14,13,16)       109.2906    -DE/DX =   0.0          !
! A17  A(14,13,17)       109.1816    -DE/DX =   0.0          !
! A18  A(15,13,16)       108.9524    -DE/DX =   0.0          !
! A19  A(15,13,17)       109.2882    -DE/DX =   0.0          !
! A20  A(16,13,17)       111.421     -DE/DX =   0.0          !
! A21  A(1,17,2)         106.067     -DE/DX =   0.0          !
! A22  A(1,17,13)        96.5035     -DE/DX =   0.0          !
! A23  A(1,17,18)        100.3171    -DE/DX =   0.0          !
! A24  A(2,17,13)        115.0628    -DE/DX =   0.0          !
! A25  A(2,17,18)        121.5296    -DE/DX =   0.0          !
! A26  A(13,17,18)       112.4288    -DE/DX =   0.0          !
! A27  A(17,18,19)       98.0877     -DE/DX =   0.0          !
! A28  A(17,18,23)       111.5108    -DE/DX =   0.0          !
! A29  A(19,18,23)       106.6146    -DE/DX =   0.0          !
! A30  A(18,19,20)       114.9132    -DE/DX =   0.0          !
! A31  A(18,19,21)       106.6834    -DE/DX =   0.0          !
! A32  A(18,19,22)       109.9441    -DE/DX =   0.0          !
```

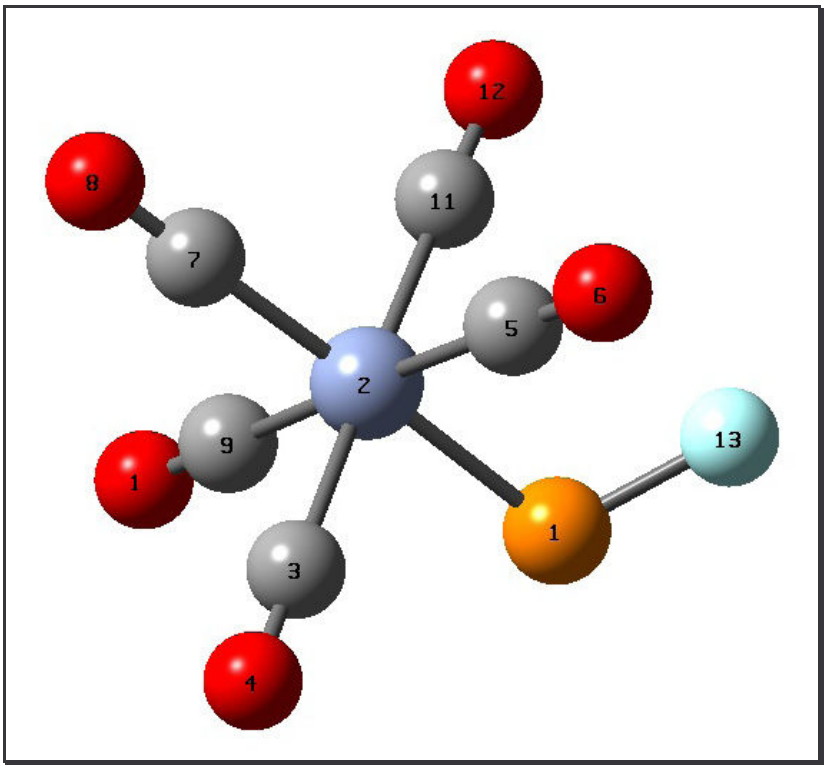
```
 ! A33  A(20,19,21)          107.7666    -DE/DX =    0.0             !
 ! A34  A(20,19,22)          109.0397    -DE/DX =    0.0             !
 ! A35  A(21,19,22)          108.2663    -DE/DX =    0.0             !
 ! A36  A(18,23,24)          83.9861     -DE/DX =    0.0             !
 ! A37  A(18,23,26)          85.6209     -DE/DX =    0.0             !
 ! A38  A(18,23,30)          95.2848     -DE/DX =    0.0             !
 ! A39  A(18,23,32)          87.684      -DE/DX =    0.0             !
 ! A40  A(24,23,26)          89.4059     -DE/DX =    0.0             !
 ! A41  A(24,23,28)          90.4875     -DE/DX =    0.0             !
 ! A42  A(24,23,32)          90.0708     -DE/DX =    0.0             !
 ! A43  A(26,23,28)          93.2095     -DE/DX =    0.0             !
 ! A44  A(26,23,30)          90.6515     -DE/DX =    0.0             !
 ! A45  A(28,23,30)          90.2437     -DE/DX =    0.0             !
 ! A46  A(28,23,32)          93.4717     -DE/DX =    0.0             !
 ! A47  A(30,23,32)          89.7866     -DE/DX =    0.0             !
 ! A48  L(2,3,10,17,-1)      181.115     -DE/DX =    0.0             !
 ! A49  L(2,4,11,17,-1)      181.3902    -DE/DX =    0.0             !
 ! A50  L(2,5,9,7,-1)        179.9117    -DE/DX =    0.0             !
 ! A51  L(2,6,8,17,-1)       183.5069    -DE/DX =    0.0             !
 ! A52  L(2,7,12,17,-1)      181.7636    -DE/DX =    0.0             !
 ! A53  L(23,24,25,18,-1)    181.1691    -DE/DX =    0.0             !
 ! A54  L(23,26,27,18,-1)    180.4896    -DE/DX =    0.0             !
 ! A55  L(23,28,29,30,-1)    180.2769    -DE/DX =    0.0             !
 ! A56  L(23,30,31,18,-1)    183.3238    -DE/DX =    0.0             !
 ! A57  L(23,32,33,18,-1)    179.2339    -DE/DX =    0.0             !
 ! A58  L(5,2,17,3,-2)       182.2216    -DE/DX =    0.0             !
 ! A59  L(2,3,10,17,-2)      180.7635    -DE/DX =    0.0             !
 ! A60  L(2,4,11,17,-2)      177.3257    -DE/DX =    0.0             !
 ! A61  L(2,5,9,7,-2)        180.6742    -DE/DX =    0.0             !
 ! A62  L(2,6,8,17,-2)       180.7522    -DE/DX =    0.0             !
 ! A63  L(2,7,12,17,-2)      180.6075    -DE/DX =    0.0             !
 ! A64  L(18,23,28,24,-2)    181.1361    -DE/DX =    0.0             !
 ! A65  L(24,23,30,18,-2)    180.1135    -DE/DX =    0.0             !
 ! A66  L(26,23,32,18,-2)    179.8215    -DE/DX =    0.0             !
 ! A67  L(23,24,25,18,-2)    179.9705    -DE/DX =    0.0             !
 ! A68  L(23,26,27,18,-2)    178.4051    -DE/DX =    0.0             !
 ! A69  L(23,28,29,30,-2)    180.9018    -DE/DX =    0.0             !
 ! A70  L(23,30,31,18,-2)    181.3097    -DE/DX =    0.0             !
 ! A71  L(23,32,33,18,-2)    180.333     -DE/DX =    0.0             !
 ! D1   D(3,2,17,1)          -42.6543    -DE/DX =    0.0             !
 ! D2   D(3,2,17,13)         62.7011     -DE/DX =    0.0             !
 ! D3   D(3,2,17,18)         -155.9424   -DE/DX =    0.0             !
 ! D4   D(4,2,17,1)          -131.946    -DE/DX =    0.0             !
 ! D5   D(4,2,17,13)         -26.5906    -DE/DX =    0.0             !
 ! D6   D(4,2,17,18)         114.766     -DE/DX =    0.0             !
 ! D7   D(6,2,17,1)          137.2316    -DE/DX =    0.0             !
 ! D8   D(6,2,17,13)         -117.413    -DE/DX =    0.0             !
 ! D9   D(6,2,17,18)         23.9435     -DE/DX =    0.0             !
 ! D10  D(7,2,17,1)          47.6433     -DE/DX =    0.0             !
 ! D11  D(7,2,17,13)         152.9987    -DE/DX =    0.0             !
```

```
 ! D12  D(7,2,17,18)        -65.6448       -DE/DX =    0.0              !
 ! D13  D(14,13,17,1)       59.4077        -DE/DX =    0.0              !
 ! D14  D(14,13,17,2)       -51.7427       -DE/DX =    0.0              !
 ! D15  D(14,13,17,18)      163.4159       -DE/DX =    0.0              !
 ! D16  D(15,13,17,1)       178.137        -DE/DX =    0.0              !
 ! D17  D(15,13,17,2)       66.9866        -DE/DX =    0.0              !
 ! D18  D(15,13,17,18)      -77.8549       -DE/DX =    0.0              !
 ! D19  D(16,13,17,1)       -61.4036       -DE/DX =    0.0              !
 ! D20  D(16,13,17,2)       -172.554       -DE/DX =    0.0              !
 ! D21  D(16,13,17,18)      42.6046        -DE/DX =    0.0              !
 ! D22  D(1,17,18,19)       46.1098        -DE/DX =    0.0              !
 ! D23  D(1,17,18,23)       157.6056       -DE/DX =    0.0              !
 ! D24  D(2,17,18,19)       162.3231       -DE/DX =    0.0              !
 ! D25  D(2,17,18,23)       -86.1811       -DE/DX =    0.0              !
 ! D26  D(13,17,18,19)      -55.4087       -DE/DX =    0.0              !
 ! D27  D(13,17,18,23)      56.087         -DE/DX =    0.0              !
 ! D28  D(17,18,19,20)      68.1516        -DE/DX =    0.0              !
 ! D29  D(17,18,19,21)      -172.4794      -DE/DX =    0.0              !
 ! D30  D(17,18,19,22)      -55.2964       -DE/DX =    0.0              !
 ! D31  D(23,18,19,20)      -47.246        -DE/DX =    0.0              !
 ! D32  D(23,18,19,21)      72.123         -DE/DX =    0.0              !
 ! D33  D(23,18,19,22)      -170.6941      -DE/DX =    0.0              !
 ! D34  D(17,18,23,24)      -158.4524      -DE/DX =    0.0              !
 ! D35  D(17,18,23,26)      111.6845       -DE/DX =    0.0              !
 ! D36  D(17,18,23,30)      21.4341        -DE/DX =    0.0              !
 ! D37  D(17,18,23,32)      -68.137        -DE/DX =    0.0              !
 ! D38  D(19,18,23,24)      -52.4657       -DE/DX =    0.0              !
 ! D39  D(19,18,23,26)      -142.3288      -DE/DX =    0.0              !
 ! D40  D(19,18,23,30)      127.4208       -DE/DX =    0.0              !
 ! D41  D(19,18,23,32)      37.8497        -DE/DX =    0.0              !
 --------------------------------------------------------------------------------
Item               Value     Threshold  Converged?
 Maximum Force            0.000003     0.000450     YES
 RMS     Force            0.000001     0.000300     YES
 Maximum Displacement     0.005213     0.001800     NO
 RMS     Displacement     0.000846     0.001200     YES
 Predicted change in Energy=-8.223137D-08
 Optimization completed on the basis of negligible forces.
```

- Stationary point found.

CHAPITRE 4 : LE COMPLEXE TERMINAL DE FLUOROPHOSPHINIDENE

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 2003. Les optimisations géométriques ont été faites avec la fonctionnelle B3LYP en combinaison avec l'ensemble de bases 6-31G(d) pour tous les atomes sauf le chrome où l'on a utilisé la base lanl2dz.



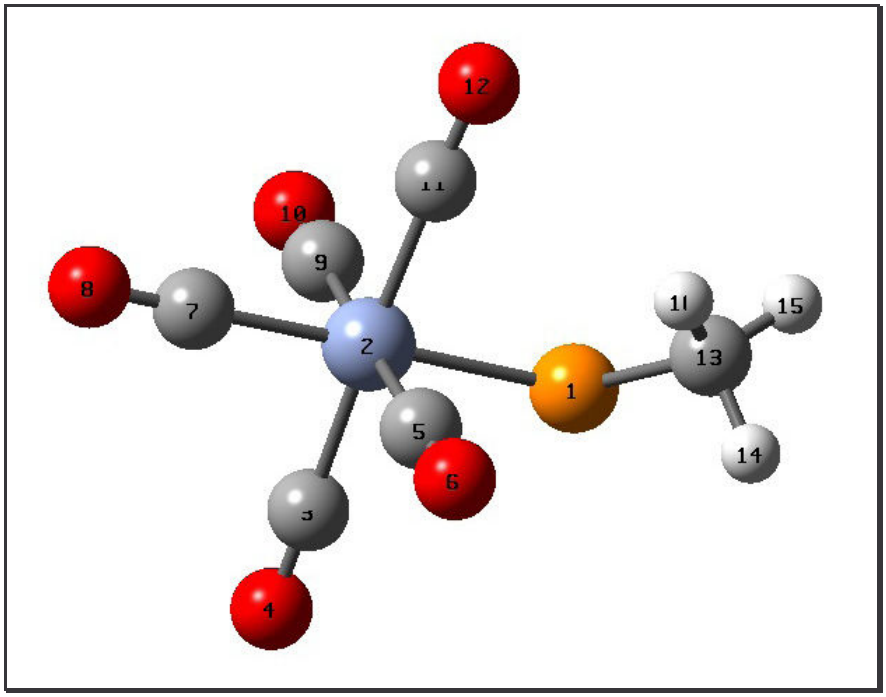
ATOMES : P(1), F(13), Cr(2)

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	
! R1	R(1,2)	2.2071	-DE/DX =	0.0 !
! R2	R(1,13)	1.6324	-DE/DX =	0.0 !
! R3	R(2,3)	1.9144	-DE/DX =	0.0 !
! R4	R(2,5)	1.9144	-DE/DX =	0.0 !
! R5	R(2,7)	1.9309	-DE/DX =	0.0 !
! R6	R(2,9)	1.9109	-DE/DX =	0.0 !
! R7	R(2,11)	1.9156	-DE/DX =	0.0 !
! R8	R(3,4)	1.1503	-DE/DX =	0.0 !
! R9	R(5,6)	1.149	-DE/DX =	0.0 !
! R10	R(7,8)	1.1477	-DE/DX =	0.0 !
! R11	R(9,10)	1.1507	-DE/DX =	0.0 !
! R12	R(11,12)	1.1491	-DE/DX =	0.0 !

```
 ! A1    A(2,1,13)             109.462         -DE/DX =    0.0              !
 ! A2    A(1,2,3)              88.9513         -DE/DX =    0.0              !
 ! A3    A(1,2,5)              89.7459         -DE/DX =    0.0              !
 ! A4    A(1,2,7)              178.2355        -DE/DX =    0.0              !
 ! A5    A(1,2,9)              88.0189         -DE/DX =    0.0              !
 ! A6    A(1,2,11)             89.6114         -DE/DX =    0.0              !
 ! A7    A(3,2,5)              91.4831         -DE/DX =    0.0              !
 ! A8    A(3,2,7)              90.4191         -DE/DX =    0.0              !
 ! A9    A(3,2,9)              88.9387         -DE/DX =    0.0              !
 ! A10   A(5,2,7)              91.9184         -DE/DX =    0.0              !
 ! A11   A(5,2,11)             87.4695         -DE/DX =    0.0              !
 ! A12   A(7,2,9)              90.3215         -DE/DX =    0.0              !
 ! A13   A(7,2,11)             91.0475         -DE/DX =    0.0              !
 ! A14   A(9,2,11)             92.052          -DE/DX =    0.0              !
 ! A15   L(2,3,4,1,-1)         180.1344        -DE/DX =    0.0              !
 ! A16   L(2,5,6,1,-1)         178.9554        -DE/DX =    0.0              !
 ! A17   L(2,7,8,11,-1)        179.3495        -DE/DX =    0.0              !
 ! A18   L(2,9,10,1,-1)        180.1971        -DE/DX =    0.0              !
 ! A19   L(2,11,12,1,-1)       179.1643        -DE/DX =    0.0              !
 ! A20   L(3,2,11,1,-2)        181.0408        -DE/DX =    0.0              !
 ! A21   L(5,2,9,1,-2)         180.4621        -DE/DX =    0.0              !
 ! A22   L(2,3,4,1,-2)         180.259         -DE/DX =    0.0              !
 ! A23   L(2,5,6,1,-2)         179.6224        -DE/DX =    0.0              !
 ! A24   L(2,7,8,11,-2)        180.8108        -DE/DX =    0.0              !
 ! A25   L(2,9,10,1,-2)        179.6216        -DE/DX =    0.0              !
 ! A26   L(2,11,12,1,-2)       180.61          -DE/DX =    0.0              !
 ! D1    D(13,1,2,3)           -131.7592       -DE/DX =    0.0              !
 ! D2    D(13,1,2,5)           -40.2712        -DE/DX =    0.0              !
 ! D3    D(13,1,2,7)           159.1349        -DE/DX =    0.0              !
 ! D4    D(13,1,2,9)           139.2667        -DE/DX =    0.0              !
 ! D5    D(13,1,2,11)          47.2            -DE/DX =    0.0              !
 --------------------------------------------------------------------------------

Item               Value     Threshold  Converged?
 Maximum Force            0.000018     0.000450     YES
 RMS     Force            0.000006     0.000300     YES
 Maximum Displacement     0.000023     0.001800     YES
 RMS     Displacement     0.000009     0.001200     YES
 Predicted change in Energy=-2.560398D-06
 Optimization completed.
    -- Stationary point found.
```



ATOMES : P(1), Cr(2), C(13)

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

Name	Definition	Value	Derivative Info.
R1	R(1,2)	2.2705	-DE/DX = 0.0
R2	R(1,13)	1.8638	-DE/DX = 0.0
R3	R(2,3)	1.9186	-DE/DX = 0.0
R4	R(2,5)	1.9078	-DE/DX = 0.0
R5	R(2,7)	1.9145	-DE/DX = 0.0
R6	R(2,9)	1.9188	-DE/DX = 0.0
R7	R(2,11)	1.9071	-DE/DX = 0.0
R8	R(3,4)	1.1502	-DE/DX = 0.0
R9	R(5,6)	1.1516	-DE/DX = 0.0
R10	R(7,8)	1.1499	-DE/DX = 0.0
R11	R(9,10)	1.1501	-DE/DX = 0.0
R12	R(11,12)	1.1516	-DE/DX = 0.0
R13	R(13,14)	1.1012	-DE/DX = 0.0
R14	R(13,15)	1.0974	-DE/DX = 0.0
R15	R(13,16)	1.0932	-DE/DX = 0.0
A1	A(2,1,13)	112.5458	-DE/DX = 0.0
A2	A(1,2,3)	88.3226	-DE/DX = 0.0
A3	A(1,2,5)	89.2463	-DE/DX = 0.0
A4	A(1,2,7)	178.671	-DE/DX = 0.0
A5	A(1,2,9)	88.5574	-DE/DX = 0.0

```
! A6    A(1,2,11)            89.3361        -DE/DX =    0.0              !
! A7    A(3,2,5)             91.7939        -DE/DX =    0.0              !
! A8    A(3,2,7)             90.6364        -DE/DX =    0.0              !
! A9    A(3,2,9)             88.0548        -DE/DX =    0.0              !
! A10   A(5,2,7)             91.6124        -DE/DX =    0.0              !
! A11   A(5,2,11)            88.178         -DE/DX =    0.0              !
! A12   A(7,2,9)             90.582         -DE/DX =    0.0              !
! A13   A(7,2,11)            91.7047        -DE/DX =    0.0              !
! A14   A(9,2,11)            91.8836        -DE/DX =    0.0              !
! A15   A(1,13,14)           106.4455       -DE/DX =    0.0              !
! A16   A(1,13,15)           108.8844       -DE/DX =    0.0              !
! A17   A(1,13,16)           116.8309       -DE/DX =    0.0              !
! A18   A(14,13,15)          105.7167       -DE/DX =    0.0              !
! A19   A(14,13,16)          108.6186       -DE/DX =    0.0              !
! A20   A(15,13,16)          109.7405       -DE/DX =    0.0              !
! A21   L(2,3,4,1,-1)        180.2337       -DE/DX =    0.0              !
! A22   L(2,5,6,1,-1)        178.7807       -DE/DX =    0.0              !
! A23   L(2,7,8,11,-1)       179.2029       -DE/DX =    0.0              !
! A24   L(2,9,10,1,-1)       180.2853       -DE/DX =    0.0              !
! A25   L(2,11,12,1,-1)      178.6334       -DE/DX =    0.0              !
! A26   L(3,2,11,1,-2)       179.9967       -DE/DX =    0.0              !
! A27   L(5,2,9,1,-2)        179.9125       -DE/DX =    0.0              !
! A28   L(2,3,4,1,-2)        180.572        -DE/DX =    0.0              !
! A29   L(2,5,6,1,-2)        179.1954       -DE/DX =    0.0              !
! A30   L(2,7,8,11,-2)       181.0987       -DE/DX =    0.0              !
! A31   L(2,9,10,1,-2)       179.4331       -DE/DX =    0.0              !
! A32   L(2,11,12,1,-2)      181.1766       -DE/DX =    0.0              !
! D1    D(13,1,2,3)          -134.6795      -DE/DX =    0.0              !
! D2    D(13,1,2,5)          -42.8626       -DE/DX =    0.0              !
! D3    D(13,1,2,7)          -173.1222      -DE/DX =    0.0              !
! D4    D(13,1,2,9)          137.2248       -DE/DX =    0.0              !
! D5    D(13,1,2,11)         45.3238        -DE/DX =    0.0              !
! D6    D(2,1,13,14)         109.569        -DE/DX =    0.0              !
! D7    D(2,1,13,15)         -136.8856      -DE/DX =    0.0              !
! D8    D(2,1,13,16)         -11.9212       -DE/DX =    0.0              !
--------------------------------------------------------------------------------

Item               Value     Threshold  Converged?
 Maximum Force            0.000002     0.000450     YES
 RMS     Force            0.000000     0.000300     YES
 Maximum Displacement     0.002779     0.001800     NO
 RMS     Displacement     0.000798     0.001200     YES
 Predicted change in Energy=-2.987179D-07
 Optimization completed on the basis of negligible forces.
```

Référence Gaussian 2003 :

Gaussian 03, Revision B.05,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.