



HAL
open science

Nouveaux ligands carbènes à base d'hétéroéléments (P, S) : Étude théorique et applications en chimie organométallique et en catalyse.

Thibault Cantat

► **To cite this version:**

Thibault Cantat. Nouveaux ligands carbènes à base d'hétéroéléments (P, S) : Étude théorique et applications en chimie organométallique et en catalyse.. Catalyse. Ecole Polytechnique X, 2007. Français. NNT: . pastel-00002998

HAL Id: pastel-00002998

<https://pastel.hal.science/pastel-00002998>

Submitted on 23 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Palaiseau

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Thibault Cantat

Nouveaux ligands carbènes à base d'hétéroéléments (P, S)
Étude théorique et applications en chimie
organométallique et en catalyse

Thèse soutenue le 26 Septembre 2007 devant la commission d'examen composée de :

Christian Amatore	Directeur de Recherche	<i>Président</i>
Didier Bourissou	Directeur de Recherche	<i>Rapporteur</i>
Odile Eisenstein	Directrice de Recherche	
Sylviane Sabo-Étienne	Directrice de Recherche	<i>Rapporteur</i>
Pascal Le Floch	Directeur de Recherche	
Nicolas Mézailles	Chargé de Recherche	<i>Directeur de thèse</i>

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Par

Thibault Cantat

Nouveaux ligands carbènes à base d'hétéroéléments (P, S)
Étude théorique et applications en chimie
organométallique et en catalyse

Remerciements

Si dans un manuscrit de thèse peu de noms figurent sur la première de couverture, l'aboutissement d'un projet doctoral est le fruit de l'implication de nombreuses personnes qui ont échangé, discuté, écouté, argumenté, réfléchi, travaillé, rêvé et osé ensemble. La rédaction des remerciements ne saurait donc se limiter à une figure imposée voire un exercice de style mais me permettront plus simplement de témoigner ma reconnaissance à ces personnes.

Je souhaite remercier les chercheurs et enseignants qui ont accepté d'examiner ce travail et ont animé la discussion par leurs remarques, conseils et idées. Je remercie M. Christian Amatore de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie Mme Sylviane Sabo-Étienne et M. Didier Bourissou pour le temps qu'ils ont consacré à mon manuscrit et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Enfin je tiens à remercier tout particulièrement Mme Odile Eisenstein dont les conseils et encouragements m'ont guidé bien avant la soutenance de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, M. Nicolas Mézailles, qui a encadré ce travail. Je le remercie pour sa franchise, son positivisme, et l'énergie qu'il a investie dans notre collaboration. J'ai particulièrement apprécié ses qualités de pédagogue et sa capacité à transmettre ses connaissances et ses compétences sans jamais me considérer comme un élève mais plutôt comme un collègue, libre de suivre son propre chemin. Son rôle dans ma thèse ne saurait se borner à celui d'encadrant tant son implication personnelle m'a permis de m'épanouir pleinement au cours de ces quelques années. Quoi de plus agréable que d'apprendre d'un ami ? Je n'oublierai pas ses enseignements ... ni le chemin de Saint Maurice.

Je souhaite remercier M. Pascal Le Floch qui, après m'avoir accueilli au laboratoire, m'a accordé toute sa confiance, me permettant de m'approprier librement les thématiques qui m'étaient confiées. Son dynamisme constant et inépuisable et sa disponibilité ont été un vrai moteur pour ce projet de recherche et pour ma formation doctorale.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Yves Jean qui a encadré les études théoriques de ce travail, à Louis Ricard et Xavier Le Goff qui ont résolu les structures cristallines par diffraction des rayons X, à François Nief pour notre collaboration fructueuse sur les complexes carbéniques de lanthanides et à l'équipe de Michel Geoffroy (Université de Genève) pour les études des radicaux phosphorés par RPE. Je tiens à remercier Thérèse Arliguie (CEA, Saclay) et Anne Noël pour l'étude des complexes d'uranium, menée avec dynamisme, bonne humeur et une très grande efficacité.

Ma collaboration avec Florian Jaroschik a été un grand plaisir. Je le remercie pour sa rigueur, sa capacité à échanger et son humour. J'espère que nous aurons à nouveau l'occasion de retravailler ou participer à des congrès ensemble. Merci à Olivier Piechaczyk qui m'a appris, avec pragmatisme, que rien n'est vraiment simple même si ce n'est pas si compliqué. J'ai beaucoup apprécié travailler et discuter avec lui. Je remercie Xavier Jacques qui m'a fait confiance et s'est intéressé à mon travail pour finalement réussir à m'en prendre les rênes. J'aurai dû me méfier de sa bonne humeur et de sa jovialité ! Je remercie Claire Thoumazet et Leïla Boubekour pour leurs rires communicatifs et toute l'énergie qu'elles ont consacrée au laboratoire.

Il est des personnes qui, de plus loin, parviennent à vous guider et vous conseiller. Merci à Anny Jutand.

La force de ce laboratoire réside également dans l'émulation, la convivialité et l'excellente ambiance que ses membres savent créer et entretenir. Je tiens donc à remercier les chercheurs et permanents du laboratoire : Duncan Carmichael, Audrey Auffrant, Corinne Gosmini, Martine Rouyer, Françoise Girard, les anciens : Mohand, Marjolaine, Magali, Audrey, Frédéric, Nicolas, et les étudiants : Guilhem, Antoine, Matthias, Yves, Eric, Aurélien, Jeanne-Marie, Christian, Guillaume, Denise, Irene, Steven, Jeanne-Laure, Émilie, Lionel, Matthieu. Je souhaite un agréable séjour aux nouveaux venus : Sophie, Elina, Romaric et Aurélien.

Je réserve mes derniers remerciements à ma famille et mes amis qui m'ont accompagné. Merci à Émilie pour son soutien, ses encouragements et l'énergie indéfectible qu'elle communique.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Avant propos

Considérations générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'École Polytechnique sous la direction du Dr. Nicolas Mézailles. Les études par Résonance Paramagnétique Electronique ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Michel Geoffroy, Département de Chimie-Physique à l'Université de Genève. Afin de clarifier l'organisation du présent manuscrit, il est important de noter que les références bibliographiques sont données par chapitre et rassemblées à la fin de chacun d'eux et les composés sont également numérotés de manière totalement indépendante :

- ↳ Les molécules synthétisées dans ce travail doctoral sont numérotées en chiffres arabes : **1, 2, 3** ... La numérotation est indépendante d'un chapitre à l'autre.
- ↳ Les molécules modélisées par calcul sont labellisées **A, B, C** ... La numérotation est indépendante d'un chapitre à l'autre.
- ↳ Les molécules issues de la littérature sont numérotées par chapitre en chiffres romains : **I, II, III** ... La numérotation est indépendante d'un chapitre à l'autre.

Les chapitres sont totalement indépendants les uns des autres même si une certaine progression relie les chapitres 3 à 7.

Abbréviations utilisées

Réactifs et substituants :

Cp: cyclopentadiényle

DME : diméthoxyéthane

DPPE: (1,2)-bis(diphénylphosphino)éthane

DPPM: bis(diphénylphosphino)méthane

TMEDA : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine

Et : éthyle

iPr : isopropyle

nBu : n-butyle

Me : méthyle

TMS : triméthylsilyle

THF : tétrahydrofuranne

NHC : N-Heterocyclic Carbene

PHC : P- Heterocyclic Carbene

EDG : Electron Donating Group

EWG : Electron Withdrawing Group

Caractérisations :

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

s : singulet; **d** : doublet; **t** : triplet; **q** :dd: doublet de doublets; **m** : massif

Théorie :

DFT : Density Functional Theory

NBO : Natural Bond Orbital

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

SOMO : Single Occupied Molecular Orbital

MO : Molecular Orbital

FO : Fragment Orbital

HOFO : Highest Occupied Fragment Orbital

LUFO : Lowest Unoccupied Fragment Orbital

CDA : Charge Decomposition Analysis

À Nicolas

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction	7
1. Aspects historiques.....	7
2. Réactivité des complexes carbéniques.....	8
<i>a. Réactivité des complexes électrophiles</i>	8
<i>b. Réactivité des complexes nucléophiles</i>	9
<i>c. Réactivité mixte de complexes carbéniques</i>	10
3. Utilisation des complexes carbéniques en synthèse.....	10
<i>a. Réaction d'annélation de Dötz</i>	10
<i>b. Réaction de cyclopropanation</i>	13
<i>c. Métathèse des oléfines</i>	15
4. Aspects théoriques de la liaison métal-carbène.....	17
5. Voies de synthèse des complexes carbéniques.....	19
<i>a. Formation par décomposition d'un précurseur carbénique</i>	19
<i>b. Coordination d'un carbène stable</i>	22
6. Présentation du sujet.....	22
7. Notes et références.....	23
Chapitre 2 : Carbènes P-hétérocycliques : complexes du groupe IV	29
1. Préambule.....	29
<i>a. Multiplicité de spin</i>	29
<i>b. Stabilisation du carbone carbénique par des hétéroatomes : comparaison entre azote et phosphore</i>	31
<i>c. Conclusions</i>	33
2. Synthèse de complexes carbéniques du groupe IV possédant un ligand PHC.....	34
<i>a. Choix du précurseur carbénique</i>	34
<i>b. Synthèse d'un complexe Cp₂Ti(PHC)(L)</i>	35
<i>c. Synthèse de complexes PHC zirconocène</i>	36
3. Nature électronique des complexes carbéniques.....	37
<i>a. Structure électronique</i>	37
<i>b. Réactivité vis-à-vis des dérivés carbonylés</i>	43
4. Conclusions et perspectives.....	45
5. Références et notes.....	46
Chapitre 3 : Dianions géminaux stabilisés par des groupements σ^4-P	51
1. Introduction.....	51
2. Synthèse et caractérisation des dianions géminaux.....	53
<i>a. Synthèse des dianions</i>	53
<i>b. Structure du dianion 2 à l'état solide</i>	55
<i>c. Structure du dianion 2 en solution</i>	57
<i>d. Conclusion</i>	58
3. Structure électronique des dianions géminaux 2 et 6.....	59
<i>a. Description des modèles</i>	59

<i>b.</i>	<i>Étude du dianion géminale stabilisé par des groupements sulfure de phosphine</i>	61
<i>c.</i>	<i>Comparaison entre les dianions 2 et 6</i>	65
<i>d.</i>	<i>Conclusion sur la structure électronique des dianions géminaux 2 et 6</i>	68
4.	Réactivité des <i>gem</i> -dianions vis-à-vis de CS ₂	69
<i>a.</i>	<i>Aspects expérimentaux</i>	69
<i>b.</i>	<i>Structure électronique</i>	72
5.	Conclusions et perspectives.....	74
6.	Notes et références.....	75
Chapitre 4 : Complexes carbéniques Zr(S~C~S)		81
1.	Introduction.....	81
2.	Synthèse et réactivité.....	81
<i>a.</i>	<i>Synthèse</i>	81
<i>b.</i>	<i>Réactivité des complexes carbéniques</i>	85
3.	Structure électronique des complexes carbéniques.....	87
<i>a.</i>	<i>Préambule</i>	87
<i>b.</i>	<i>Étude des complexes A et B</i>	88
<i>c.</i>	<i>Étude du complexe C</i>	91
<i>d.</i>	<i>Conclusions sur la structure électronique des complexes A-C</i>	92
4.	Conclusions et perspectives.....	93
5.	Notes et références.....	94
Chapitre 5 : Complexes carbéniques de lanthanides		99
1.	Introduction.....	99
2.	Synthèse des complexes mono-carbéniques de samarium et de thulium.....	99
3.	Synthèse des complexes bis-carbéniques de samarium et de thulium.....	101
4.	Réactivité des complexes carbéniques.....	104
5.	Conclusion sur la liaison Ln=C.....	106
6.	Conclusion et perspectives.....	108
7.	Notes et références.....	109
Chapitre 6 : Utilisation d'un carbénoïde comme précurseur carbénique		113
1.	Introduction.....	113
2.	Synthèse du premier carbénoïde Li/Cl stable à TA.....	114
<i>a.</i>	<i>Synthèse et réactivité du carbénoïde 2</i>	114
<i>b.</i>	<i>Structure électronique du carbénoïde 2</i>	116
3.	Utilisation du carbénoïde 2 comme précurseur carbénique.....	119
<i>a.</i>	<i>Réactivité</i>	119
<i>b.</i>	<i>Mécanisme de formation du complexe carbénique 4 à partir du carbénoïde 2</i>	120
<i>c.</i>	<i>Conclusions sur l'utilisation du carbénoïde 2 comme précurseur carbénique</i>	125
4.	Étude du complexe carbénique 4.....	126
<i>a.</i>	<i>Analyse structurale</i>	126
<i>b.</i>	<i>Structure électronique du complexe 4</i>	127

c. Réactivité du complexe 4	128
5. Conclusions et perspectives	129
6. Notes et références	131
Chapitre 7 : Complexes carbéniques de ruthénium	135
1. Introduction.....	135
2. Étude du complexe carbénique $[\text{Ru}(\kappa^3\text{-S}\sim\text{C}\sim\text{S})(\text{PPh}_3)_2]$	135
a. Synthèse et caractérisation du complexe 2	135
b. Structure électronique du complexe 2	136
c. Réactivité du complexe 2	139
d. Conclusion.....	142
3. Étude du complexe carbénique $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-S}\sim\text{C}\sim\text{S})(p\text{-cymène})]$	143
a. Synthèse et caractérisation du complexe 4	143
b. Structure électronique du complexe 4	144
c. Réactivité du complexe 4	146
4. Conclusions et perspectives	151
5. Notes et références	152
Chapitre 8 : Radicaux organiques stabilisés par des groupements $\sigma^4\text{-P}$	157
1. Introduction.....	157
2. Le radical cation diphosphafulvénium.....	157
a. Synthèse d'un radical cation diphosphafulvénium.....	158
b. Caractérisation du radical cation diphosphafulvénium.....	159
c. Structure électronique du radical cation diphosphafulvénium	161
d. Conclusion.....	163
3. Le radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène	164
a. Synthèse du radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène	164
b. Caractérisation du radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène.....	165
c. Structure électronique du radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène.....	168
d. Conclusion.....	170
4. Conclusions et perspectives	170
5. Notes et références	172
Chapitre 9 : Étude de l'allylation électrophile des aldéhydes catalysée par des complexes de palladium.....	177
1. Préambule	177
2. Introduction.....	177
3. Résultats expérimentaux	180
4. Détermination du mécanisme par calculs DFT	183
a. Détails théoriques	183
b. Mécanisme de la réaction sans catalyseur.....	183
c. Mécanismes envisagés pour la réaction catalytique.....	185
d. Mécanisme mettant en jeu un complexe $\eta^1\text{-allyle}$ palladium.....	186
5. Mécanisme de type acide de Lewis.....	191

6.	Comparaison aux systèmes issus de la littérature.....	196
7.	Conclusions et perspectives	197
8.	Notes et références	198
Partie expérimentale		205
1.	Considérations générales	205
a.	<i>Procédures de synthèse</i>	205
b.	<i>Techniques de caractérisation</i>	205
2.	Modes opératoires	206
a.	<i>Modes opératoires du chapitre 2</i>	206
b.	<i>Modes opératoires du chapitre 3</i>	208
c.	<i>Modes opératoires du chapitre 4</i>	211
d.	<i>Modes opératoires du chapitre 5</i>	216
e.	<i>Modes opératoires du chapitre 6</i>	218
f.	<i>Modes opératoires du chapitre 7</i>	220
g.	<i>Modes opératoires du chapitre 8</i>	223
h.	<i>Modes opératoires du chapitre 9</i>	224
3.	Structures obtenues par diffraction des rayons X.....	224
a.	<i>Chapitre 2</i>	224
b.	<i>Chapitre 3</i>	224
c.	<i>Chapitre 4</i>	224
d.	<i>Chapitre 5</i>	224
e.	<i>Chapitre 6</i>	229
f.	<i>Chapitre 7</i>	229
g.	<i>Chapitre 8</i>	238
4.	Notes et références	243

Chapitre 1

Introduction

Chapitre 1 : Introduction

Avant d'être isolés sous la forme d'espèces stables, les carbènes organiques n'ont pu être que postulés ou observés comme intermédiaires réactionnels.^[1-6] Si la nature électronique et géométrique (stérique) des substituants portés par le carbone s'est révélée être cruciale pour stabiliser les premiers carbènes stables,^[7,8] la stratégie consistant à stabiliser un centre carbénique par un métal de transition a été historiquement la voie la plus efficace pour isoler ces espèces, sous la forme de complexes carbéniques. Le but de cette introduction est de présenter succinctement la synthèse, la réactivité, la nature électronique et les applications en synthèse de la liaison métal-carbène. Les aspects historiques ayant fortement conditionné les études dédiées aux complexes carbéniques, la première partie leur est consacrée.

1. Aspects historiques

Les premiers travaux sur les complexes carbéniques remontent aux travaux de L. Chugaev (1915) qui a vraisemblablement synthétisé les premiers complexes carbéniques de platine (Schéma 1).^[9] L'espèce formée n'a pu être caractérisée à l'époque en raison du manque de techniques spectroscopiques mais sa structure fut confirmée bien plus tard.^[10]

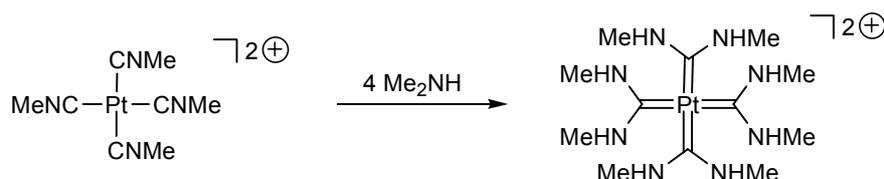


Schéma 1.

Le fait le plus marquant et le plus remarqué est probablement la synthèse de complexes carbéniques de chrome par E. O. Fischer (1967).^[11] Ces complexes sont aisément accessibles à partir du chrome hexacarbonyle par attaque nucléophile d'un des ligands carbonyles puis piégeage électrophile de l'anion (Schéma 2).

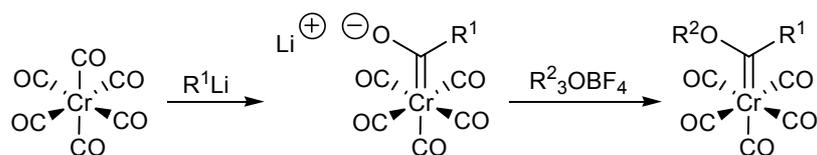


Schéma 2.

En 1974, R. Schrock prépare une autre gamme de complexes carbéniques qui possèdent une réactivité très différente de celle des carbènes de Fischer.^[12] La méthode de synthèse repose sur une réaction d' α -élimination dans un complexe penta-alkyle de tantale(V).

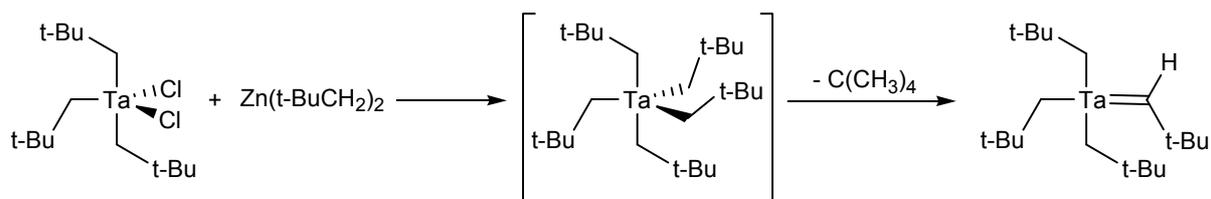


Schéma 3.

Ces deux classes de complexes carbéniques possèdent des schémas de substitution très différents : tandis que le centre métallique est fortement oxydé dans le complexe de Schrock (Ta^V), un centre Cr⁰ stabilise le carbène dans le complexe de Fischer. En outre le centre carbénique est stabilisé dans ce dernier cas par un groupe alkoxy π -donneur tandis qu'il porte des groupements alkyles (inertes d'un point de vue électronique) dans le complexe de Schrock. Ces différences structurales sont à l'origine de réactivités opposées, les carbènes de Fischer étant électrophiles et ceux de Schrock nucléophiles.

2. Réactivité des complexes carbéniques

a. Réactivité des complexes électrophiles

Les complexes de type Fischer réagissent avec une large variété de nucléophiles. Un bon exemple est la réaction d'aminolyse qui permet de substituer un groupement alkoxy par un groupement amino sur le centre carbénique. ^[13]

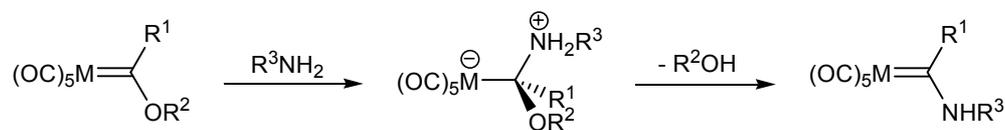


Schéma 4.

Les complexes carbéniques électrophiles peuvent également réagir avec des alcènes pour conduire, selon les cas, à la formation de cyclopropanes ou d'alcènes. En particulier, la réaction de cyclopropanation est favorisée lorsque le fragment métallique ne possède pas de ligand labile (Schéma 5), ^[14] dans le cas contraire l'alcène peut se coordiner au métal et subir une réaction de métathèse (Schéma 6). ^[15]

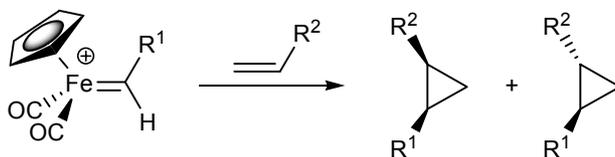


Schéma 5.

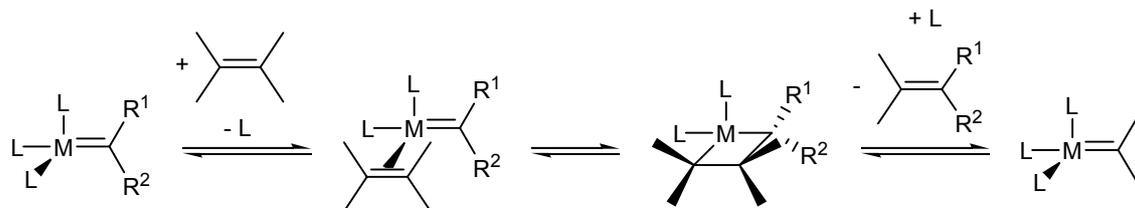


Schéma 6.

De la même façon la réaction entre un alcyne et un complexe carbénique électrophile permet de former le cyclopropène correspondant ou le complexe métallabutadiène.^[16] La formation des complexes métallabutadiènes est particulièrement importante d'un point de vue synthétique car elle constitue le point d'entrée de la réaction d'annélation de Dötz (cf. ci-dessous).^[17]

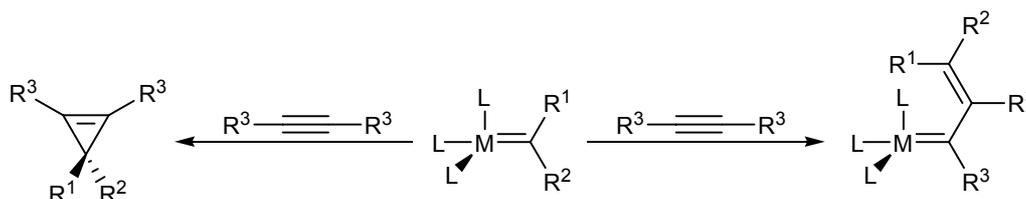


Schéma 7.

b. Réactivité des complexes nucléophiles

Alors que les complexes de type Fischer réagissent avec des nucléophiles, les carbènes de Schrock possèdent un caractère nucléophile. Par exemple, l'addition de triméthylaluminium à lieu sur le carbone carbénique.^[18]

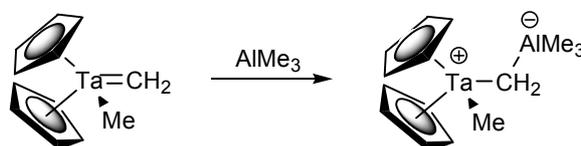


Schéma 8.

La preuve la plus flagrante de la nucléophilie de ces complexes carbéniques est leur réactivité vis-à-vis des dérivés carbonyles. En effet les carbènes de Schrock réagissent avec les aldéhydes et les cétones pour former des alcènes selon un schéma analogue à celui de la réaction de Wittig.^[18-22]

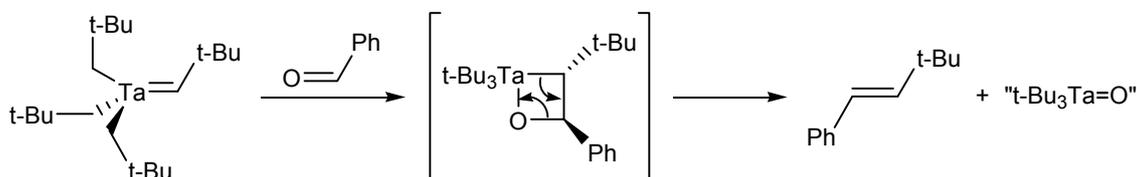


Schéma 9.

Schrock a également montré que l'on pouvait former des métallacycles en faisant réagir des complexes carbéniques nucléophiles avec des alcènes et des alcynes (Schéma 10). Les métallacyclobutanes formés peuvent aussi conduire à la réaction de métathèse.^[23, 24]

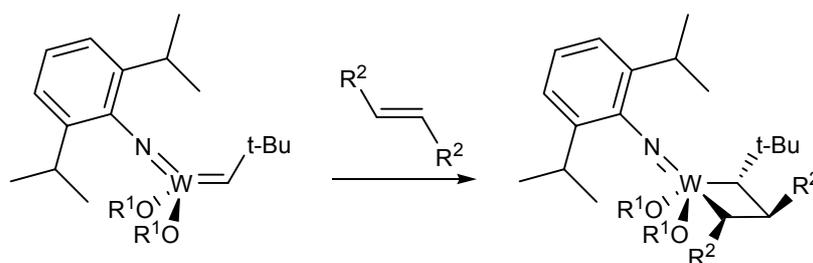


Schéma 10.

c. Réactivité mixte de complexes carbéniques

Tous les complexes carbéniques ne possèdent pas une réactivité aussi tranchée. Il existe en fait un véritable continuum entre les complexes carbéniques de Fischer (électrophiles) et ceux de Schrock (nucléophiles). Le meilleur exemple est peut-être celui du complexe de rhénium **I** qui réagit à la fois comme un nucléophile et comme un électrophile (Schéma 11).

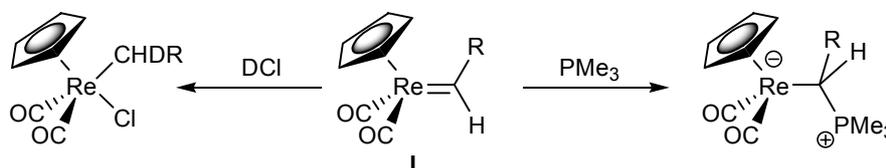


Schéma 11.

3. Utilisation des complexes carbéniques en synthèse

La grande variété de réactivité des complexes carbéniques a rapidement été mise à profit en synthèse organique. Les carbènes de Fischer, plus accessibles d'un point de vue synthétique et plus stables que ceux de Schrock, sont les plus utilisés en synthèse.^[25] Des réactions stoechiométriques ont d'abord été développées (réaction d'annélation de Dötz, cyclopropanation) puis la liaison métal-carbène a prouvé son efficacité comme centre réactionnel dans des processus catalytiques (cyclopropanation, métathèse des oléfines).

a. Réaction d'annélation de Dötz

Les carbènes électrophiles de métaux pentacarbonyles qui présentent une insaturation en position α,β ont une réactivité particulièrement riche.^[17] En effet, l'addition d'un alcyne sur cette classe de carbène conduit, en présence de CO, à la formation de cycles aromatiques selon le bilan décrit dans le Schéma 12.

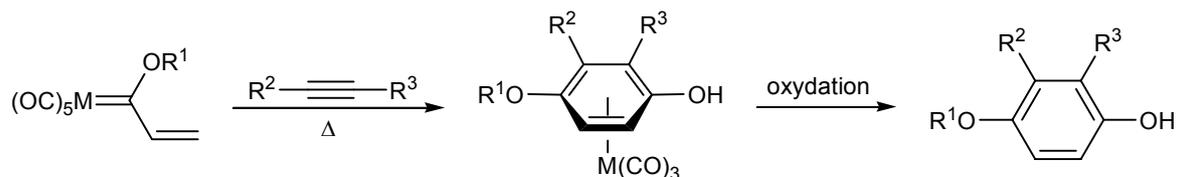


Schéma 12.

Le chrome est le métal le plus efficace pour réaliser cette transformation car il permet un excellent contrôle de la chimio- et de la régiosélectivité dans des conditions douces (50°C, dans le

t-butyl-méthyl-éther).^[17] D'autres métaux de transition (Mo, W, Mn) ont été utilisés avec succès pour réaliser cette transformation, mais avec de moins bonnes sélectivités et dans des conditions de températures plus contraignantes. Cette réaction est également très tolérante vis-à-vis de groupements fonctionnels, qu'ils soient portés par le fragment acétylénique (aryles, esters, lactones, cétones, amides, sulfures, nitriles ...) ou directement par le centre carbénique. En particulier l'utilisation de complexes carbéniques, possédant un groupe aryle, au lieu de vinyle, permet d'obtenir les naphthols correspondants (réaction de benzannélation).^[17]

Le mécanisme de cette réaction a été étudié, à la fois d'un point de vue expérimental (isolation d'intermédiaires supposés modèles, études cinétiques) et théorique (structure électronique d'intermédiaires, calculs DFT).^[17]

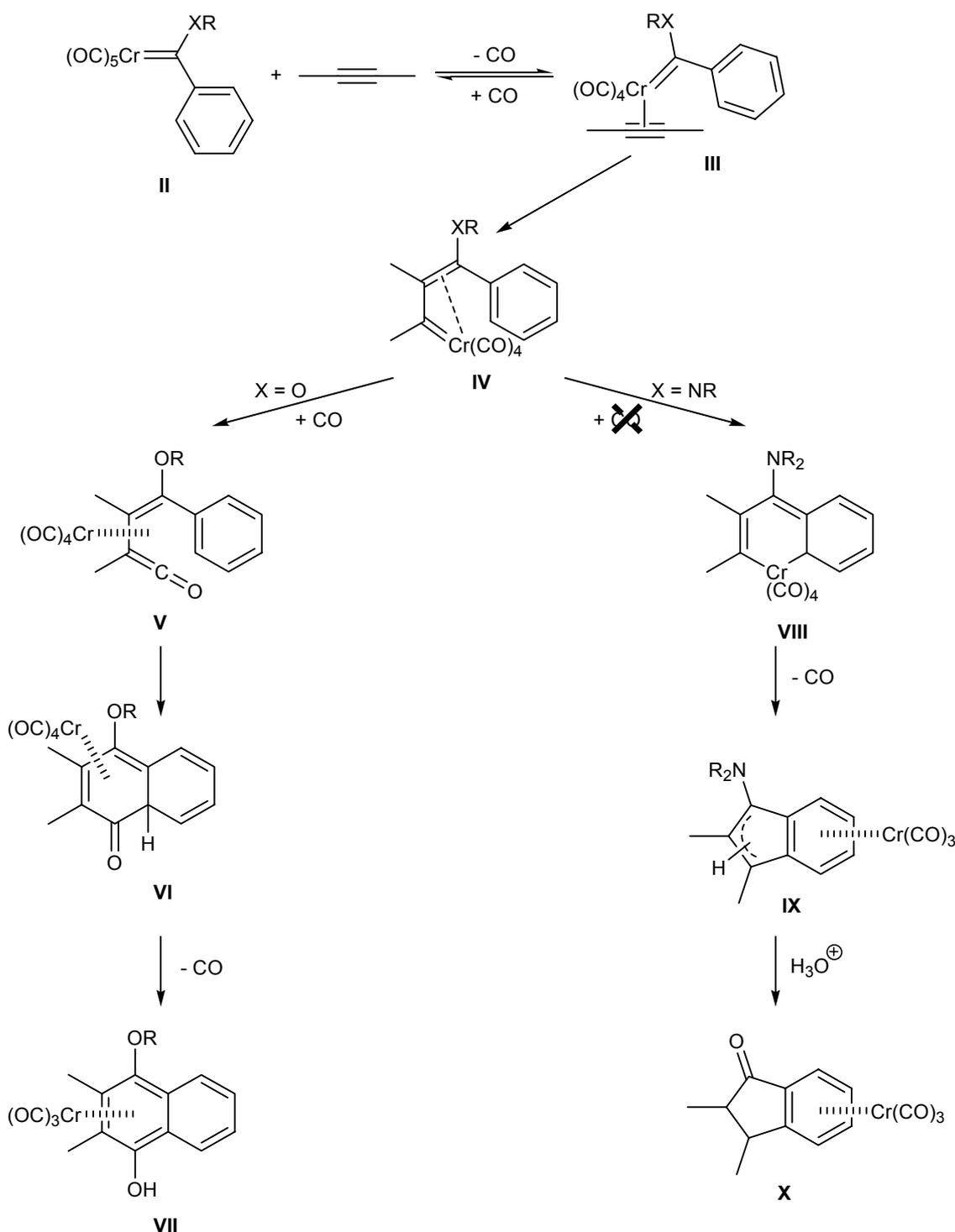


Schéma 13.

Dans ce processus, l'étape qui contrôle la vitesse est la décoordination d'un ligand carbonyle (**II**) qui permet à l'alkyne de se coordonner au centre métallique (**III**). L'insertion de l'alkyne dans la liaison métal-carbène conduit à la formation d'un complexe η^3 -allylidène de chrome (**IV**). Selon la nature de l'hétéroatome X porté par le centre carbénique du complexe initial, le complexe **IV** peut évoluer selon deux voies : dans le cas des alkoxy-carbènes ($X=O$), une molécule de CO s'insère conduisant au complexe **V**. Une étape de cyclisation permet de former la cyclohexadiénone **VI** qui s'isomérisse en hydroquinone **VII**, coordonnée au chrome triscarbonyle.

Dans le cas des aminocarbènes ($X=NR$), le groupement amino est un donneur π plus fort et il enrichit électroniquement le centre métallique, *via* le système π de l'allylidène. Les ligands carbonyles stabilisent cet excès de densité (par rétrodonation) et sont ainsi désactivés vis-à-vis de l'insertion dans la liaison métal-carbène. Une électrocyclisation conduit à l'aminoindène **IX**, qui peut-être hydrolysé en milieu acide (**X**). Dans tous les cas, un traitement oxydatif ($[\text{NH}_4]_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$) permet de décoordiner le fragment métallique, en fin de réaction. Cette différence de réactivité est caractéristique des complexes carbéniques : la nature électronique du fragment métallique et des substituants sur le centre carbénique est déterminante pour la réactivité du complexe.

Des versions intramoléculaires de cette réaction ont également été développées, permettant ainsi l'accès à des structures polycycliques avec un excellent contrôle de la régiosélectivité. ^[17] Par exemple la synthèse de la déoxyfrénolicine repose sur une benzannélation intramoléculaire suivie d'une cyclisation/carbonylation catalysée par un complexe de palladium (Schéma 14). ^[26]

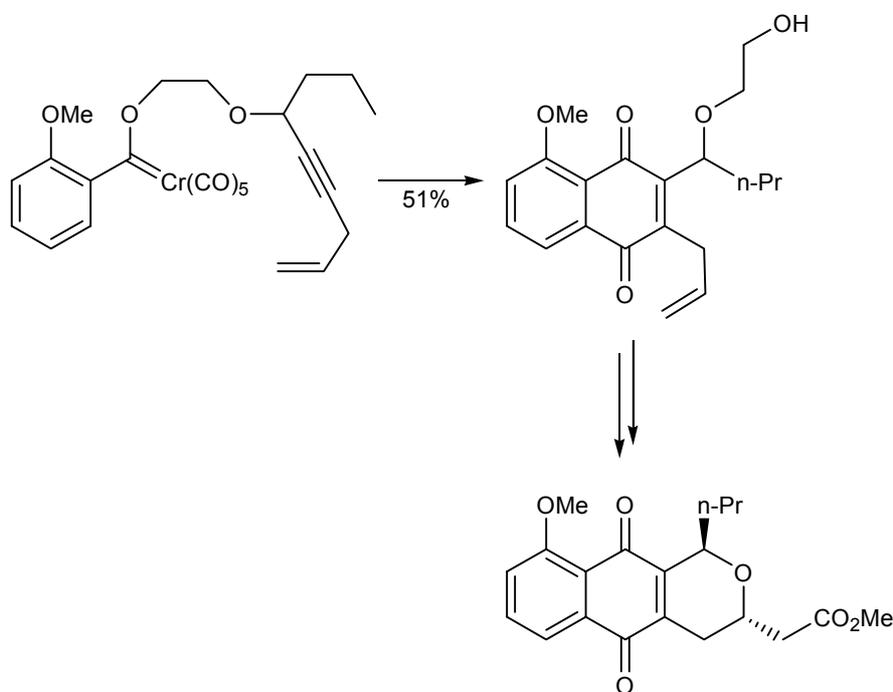


Schéma 14.

b. Réaction de cyclopropanation

La première utilisation des complexes carbéniques pour réaliser la cyclopropanation des oléfines est apparue avec les travaux de R. Pettit et P.W. Jolly. ^[27] Ils montrèrent que le traitement acide du complexe $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ conduisait, en présence de cyclohexène, à la formation du norcarane. Des études ultérieures vinrent confirmer l'intervention d'un complexe carbénique intermédiaire, initialement proposé par les auteurs. ^[28-30]

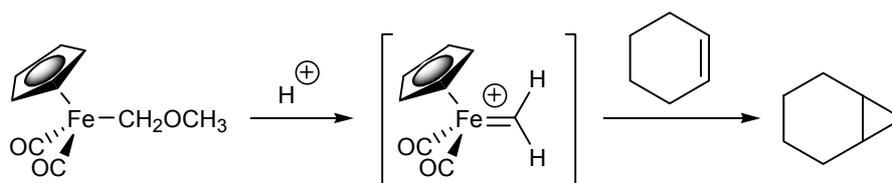


Schéma 15.

E. O. Fischer reprit ces résultats en étudiant la réactivité des carbènes de chrome pentacarbonyles vis-à-vis des oléfines. ^[31, 32] Un problème de sélectivité a néanmoins limité le développement de cette réaction, le produit de cyclopropanation étant formé en même temps que celui de métathèse.

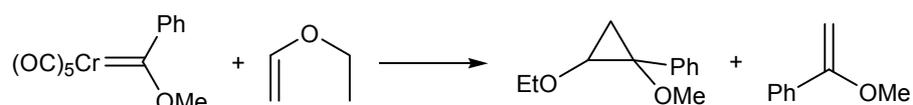


Schéma 16.

Deux solutions ont été apportées parallèlement par les équipes de M. Brookhart et CP. Casey en 1977. ^[14] La stratégie consiste à augmenter l'électrophilie du centre carbénique de sorte que l'oléfine réagisse avec le carbène sans se coordonner au centre métallique. Il est ainsi possible de réaliser des réactions de cyclopropanation à basse température. Casey *et coll.* ont montré que le remplacement d'un diaryl-carbène par un monoaryl-carbène permettait d'éviter complètement le produit de métathèse. ^[33-35]

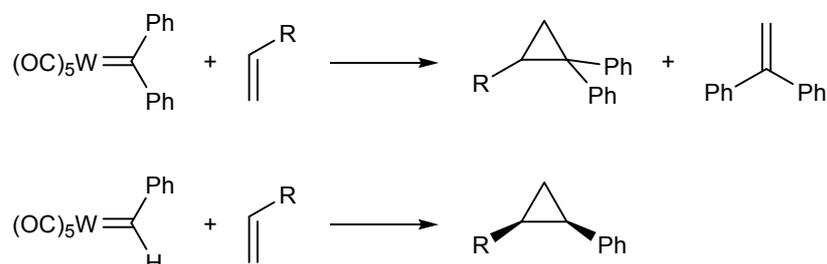


Schéma 17.

La solution proposée par Brookhart *et coll.* repose sur des carbènes cationiques de fer. ^[36, 37] Un avantage considérable de cette méthode est que la substitution d'un ligand carbonyle par une phosphine permet de rendre le centre métallique chiral et d'induire ainsi un transfert de chiralité lors de la cyclopropanation. En pratique on utilise une phosphine optiquement active qui conduit à deux complexes carbéniques diastéréomériques que l'on peut séparer. ^[38] Le mécanisme de cette transformation a été étudié en détail par Brookhart *et coll.* ^[39]

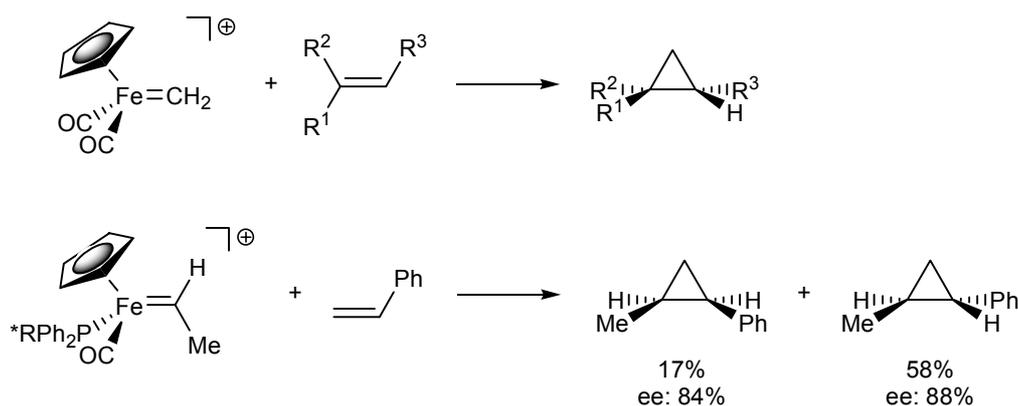


Schéma 18.

D'un point de vue synthétique, la réaction de cyclopropanation est aujourd'hui nettement plus utilisée dans sa version catalytique : la décomposition d'un dérivé diazo (précurseur carbénique) est accélérée par un complexe métallique (le plus généralement un complexe de cuivre ou de rhodium), en présence d'une oléfine. ^[40-42] Le succès de cette méthode repose sur l'utilisation d'un catalyseur chiral permettant de former des cyclopropanes enrichis énantiomériquement. En revanche, cette réaction reste limitée par la disponibilité des dérivés diazo et l'emploi des diazoacétates est le plus courant. ^[40-42]

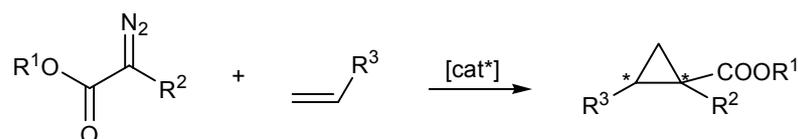


Schéma 19.

c. Métathèse des oléfines

La réaction de métathèse des oléfines illustre parfaitement le potentiel des complexes carbéniques en synthèse. Cette transformation catalytique consiste en une redistribution statistique des fragments méthyléniques entre deux alcènes. ^[43, 44]

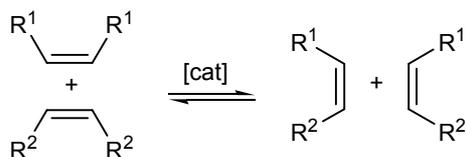


Schéma 20.

La métathèse des oléfines est utilisée à l'échelle industrielle notamment dans le procédé SHOP pour combiner les oléfines lourdes (de C₁₅ à C₄₀) et les oléfines légères (C₄ à C₉) – produites par oligomérisation de l'éthylène – en oléfines en C₁₀ à C₁₄. ^[45] Les procédés Phillips trioléfines ^[46] et NORSOREX ^[47] (polymérisation du norbornène) reposent également sur cette transformation.

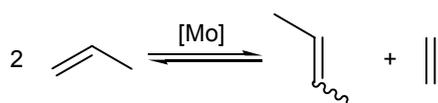
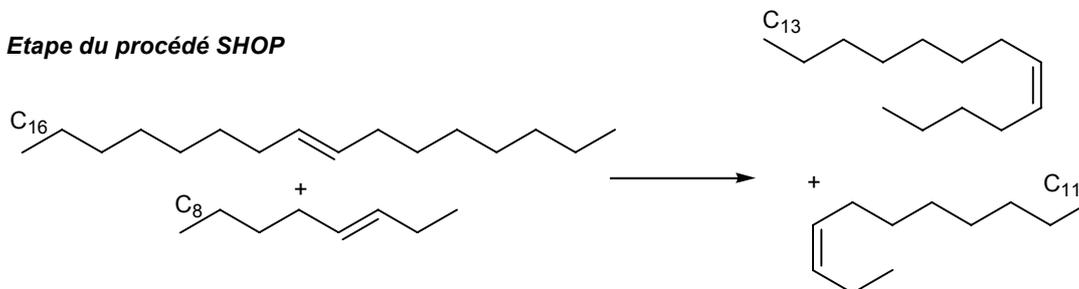
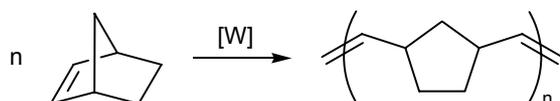
Procédé Phillips trioléfines**Etape du procédé SHOP****Procédé Norsorex**

Schéma 21.

De nombreux systèmes catalytiques ont été proposés pour réaliser la métathèse des oléfines, quelques exemples représentatifs sont présentés Schéma 22. ^[48] Ces catalyseurs sont aujourd'hui commerciaux. Les catalyseurs développés par Schrock (**XI**) sont les plus actifs et tolèrent des schémas de substitution très souples sur les oléfines. En revanche ils requièrent des conditions expérimentales rigoureusement anhydres et une atmosphère inerte. Les catalyseurs de Grubbs (**XII**) bien que moins actifs sont plus résistants. ^[24, 44, 48]

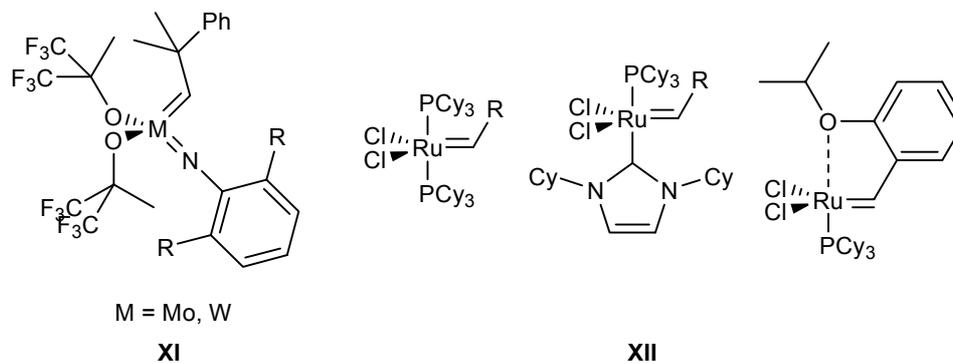


Schéma 22.

Le mécanisme de cette transformation a été élucidé par Y. Chauvin. ^[49-51] Il est maintenant établi que cette réaction met en jeu des complexes carbéniques qui réagissent avec les oléfines selon un mécanisme pouvant être décrit comme une cycloaddition [2+2]. Le métallacyclobutane résultant peut subir une rétro-[2+2] formant une nouvelle oléfine et un complexe carbénique. Ces différentes étapes sont réversibles et conduisent à une redistribution des fragments méthyléniques. Afin d'orienter le bilan réactionnel vers une unique issue il est souvent avantageux de former une oléfine facilement éliminable du milieu réactionnel (éthylène). ^[48]

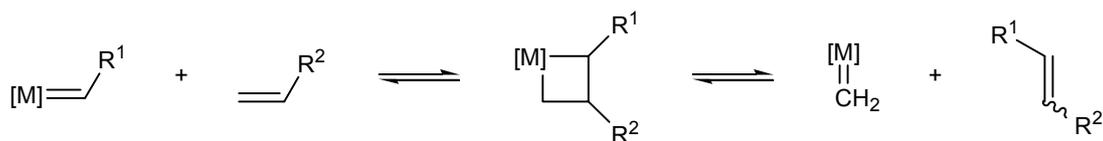


Schéma 23.

La mise en œuvre de cette réaction a conduit à l'optimisation de plusieurs types de transformations selon l'application souhaitée. Notamment la synthèse d'oléfines disubstituées peut être réalisée à partir d'oléfines monosubstituées *via* une réaction de métathèse croisée (CM). Les oléfines cycliques peuvent subir une ouverture polymérisante lors de la métathèse (ROMP), en particulier si la tension de cycle dans l'oléfine initiale est importante. Dans le cas de diènes, une CM intramoléculaire conduit à une cyclisation (RCM) ou à une polymérisation si elle se produit de façon intermoléculaire (ADMET).^[48]

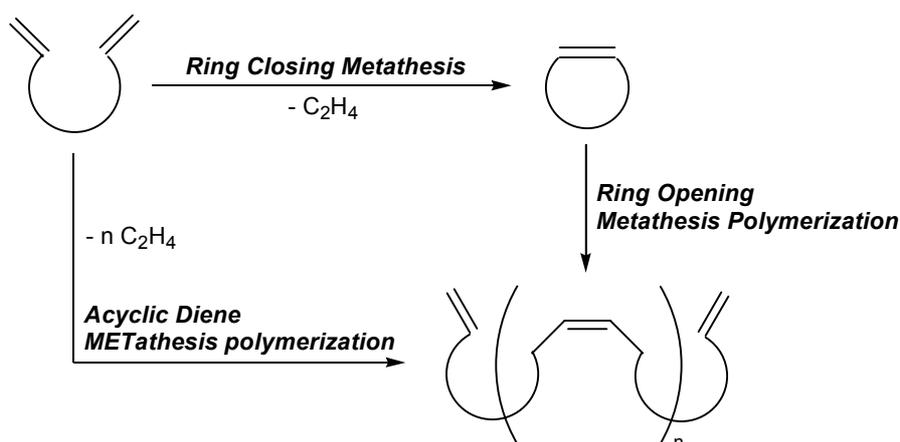
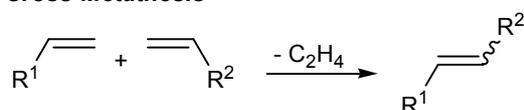
Cross-Metathesis

Schéma 24.

Le succès de cette transformation provient du fait qu'il n'existe pas de réaction équivalente en synthèse organique « classique ». En outre la métathèse permet de coupler des oléfines substituées pas des chaînes aliphatiques non fonctionnalisées. En d'autres termes la métathèse permet de transformer des « régions chimiques » très pauvres d'un point de vue fonctionnel (seule une insaturation est requise).

4. Aspects théoriques de la liaison métal-carbène

Face à la grande variété de réactivité des complexes carbéniques, d'importants efforts ont été consacrés à l'étude théorique de la liaison métal-carbène. Le but premier de ces travaux a été de comprendre la nature électronique de cette liaison et notamment de préciser quel est son caractère double. Encore une fois les aspects historiques se sont imposés de telle sorte que les carbènes de Fischer et ceux de Schrock ont été les plus étudiés.^[52-57]

Ces travaux théoriques ont montré que la nature de l'interaction métal – carbène dépendait fortement de l'écart énergétique entre les orbitales n_σ et p_π dans le fragment carbénique et de l'écart énergétique entre les orbitales de symétries σ et π dans le fragment métallique (Schéma 25).

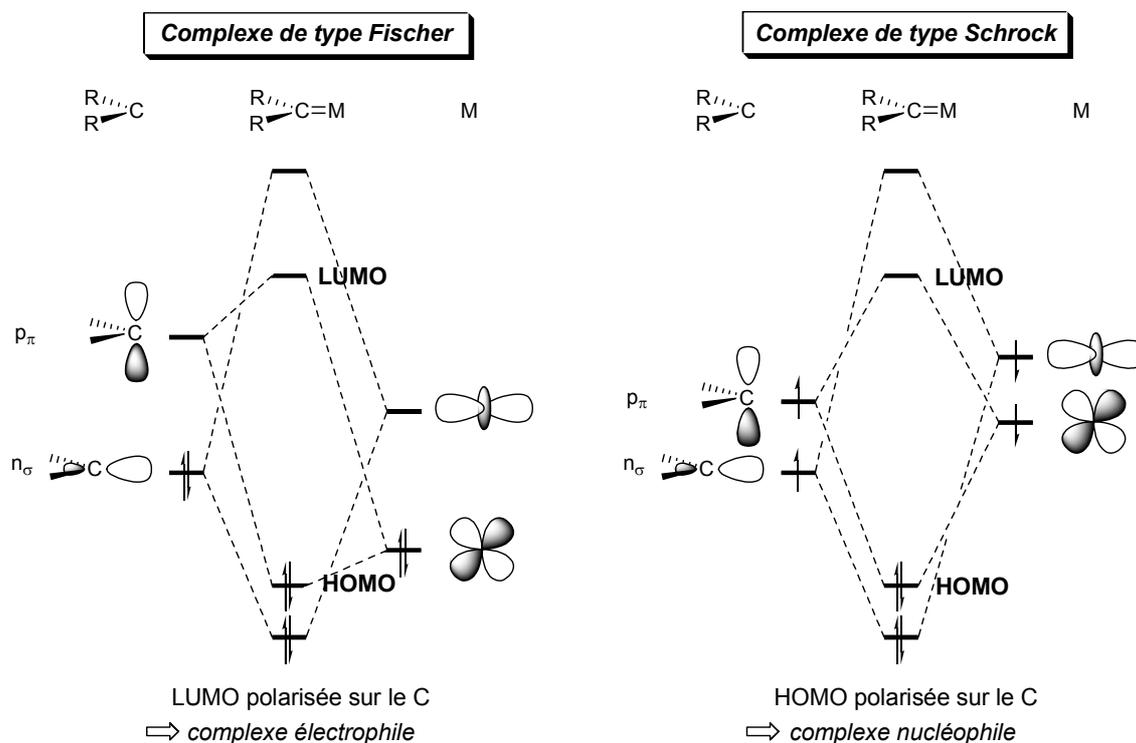


Schéma 25. Structures électroniques des complexes carbéniques de Fischer et de Schrock

Dans un complexe de type Fischer, les substituants π -donneurs portés par le centre carbénique déstabilisent l'orbitale vacante p_π du carbène, de sorte que l'écart énergétique n_σ/p_π est grand. Ainsi pour ces complexes, la LUMO sera développée en premier sur le carbone carbénique. Ce schéma de liaison permet d'expliquer l'électrophilie de ces complexes carbéniques. Pour un complexe de type Schrock, le ligand carbénique est de type alkylidène. Aussi les orbitales n_σ et p_π sont proches en énergie et l'interaction avec un fragment métallique de configuration triplet sera favorisée. Un tel complexe est nucléophile. En conclusion, dans un carbène de Fischer, la donation de la paire libre n_σ du carbène vers une orbitale vacante du métal est responsable de la liaison σ métal – carbone (Schéma 26). La rétrodonation d'une orbitale occupée du métal vers la lacune électronique p_π du carbène est à l'origine du caractère de liaison double. Un carbène de Schrock sera correctement décrit comme le produit d'interaction entre deux fragments triplets se traduisant par l'établissement d'une liaison double covalente entre le carbone et le métal.

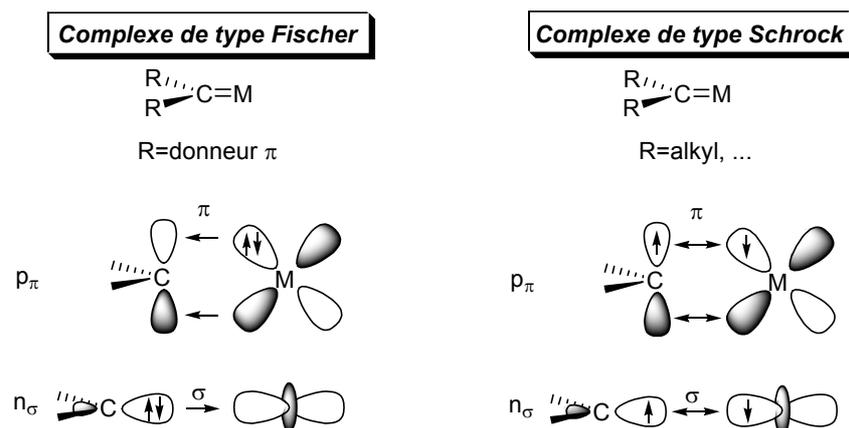


Schéma 26. Schémas de liaison dans les complexes carbéniques de Fischer et de Schrock

5. Voies de synthèse des complexes carbéniques

Il peut paraître surprenant de traiter la synthèse des complexes carbéniques si tardivement dans cette introduction. De fait, l'accès à un complexe carbénique reste une question difficile qui ne possède pas une réponse unique. Ceci se comprend assez bien si on raisonne sur la stabilité du centre carbénique : le carbone possède un état naturellement haut en énergie (divalent, tricoordiné dans le complexe) et doit donc être stabilisé soit par les substituants organiques qu'il porte soit par le centre métallique. Le cas le plus simple est celui où les substituants suffisent à assurer cette stabilité ; le schéma de synthèse revient alors à coordonner un ligand carbène, stable à l'état libre, à un fragment métallique. Historiquement les carbènes stables ne furent isolés que bien après les premiers complexes carbéniques. La stratégie de synthèse repose alors sur l'élaboration d'un précurseur carbénique stable puis la génération du centre carbénique à proprement parlé dans la sphère de coordination d'un métal de transition. Cette voie est naturellement plus complexe car elle nécessite d'avoir un schéma de substitution final (substituants en α du carbène et fragment métallique) permettant à la fois une bonne stabilité du complexe et une décomposition du précurseur compatible avec les conditions expérimentales.



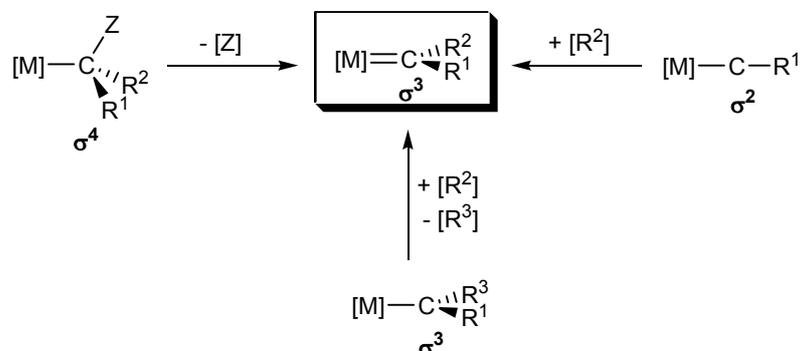
Schéma 27.

a. Formation par décomposition d'un précurseur carbénique

Dans de très nombreux cas le ligand carbénique d'un complexe n'est pas stable à l'état libre. Le ligand carbénique doit alors être formé directement dans la sphère de coordination du métal. Le centre carbénique peut résulter de la transformation d'un ligand carboné ou bien de la décomposition d'un précurseur carbénique.

Transformation d'un ligand carboné

Afin de générer le centre carbénique à partir d'un ligand carboné il est nécessaire de prendre en compte la coordinence du carbone dans le complexe initial et la modifier afin d'obtenir finalement un carbone tricoordiné ($\sigma=3$).



Note: La valence de l'atome de carbone est arbitraire

Schéma 28.

Le premier cas consiste à transformer un carbone tétracoordiné en carbone tricoordiné ($\sigma^4 \rightarrow \sigma^3$, Schéma 28) par départ d'un substituant Z, cette diminution de la coordinence pouvant être oxydante (départ de Z^-) ou réductrice (départ de Z^+). Typiquement la synthèse des complexes de Schrock, par déprotonation d'un ligand alkyle, est un exemple de cette deuxième voie (Schéma 3).^[12] La synthèse oxydante a également été exploitée par J. Gladysz pour préparer des carbènes de rhénium par abstraction d'hydrure.^[58]

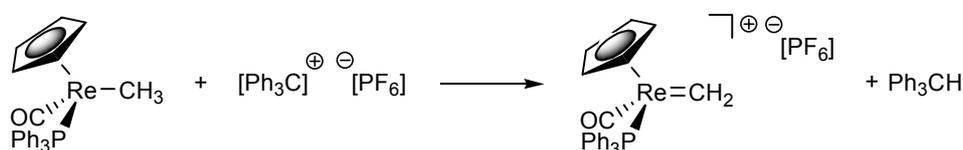


Schéma 29.

Si dans le complexe initial le carbone a une coordinence de 2, il convient de l'augmenter de une unité. C'est le cas dans la synthèse des carbènes de Fischer et dans celle des carbènes de Chugaev, comme l'a montré L. Chatt.^[10]

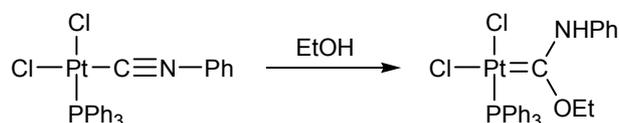


Schéma 30.

Il est également possible de changer les substituants d'un complexe carbénique déjà formé (aminolyse des carbènes de Fischer, Schéma 4) ou bien de modifier la valence d'un carbone ayant déjà une coordinence de 3, cette dernière approche a été mise en œuvre par J. Gladysz pour synthétiser des complexes carbéniques de rhénium par attaque acide d'un ligand acyle coordonné.^[58]

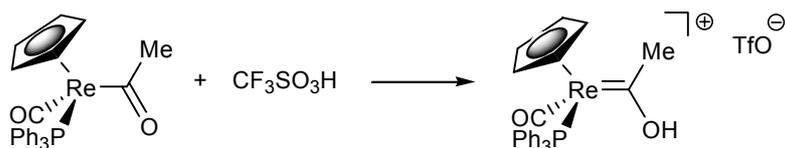


Schéma 31.

Décomposition d'un précurseur carbénique

La formation du centre carbénique peut être le résultat de la réaction entre un précurseur carbénique et un complexe métallique. La décomposition du précurseur carbénique dans la sphère de coordination du métal de transition conduit à la formation de la liaison double métal-carbone. Les quatre électrons peuvent être apportés soit par le précurseur carbénique, soit par le fragment métallique ou encore par les deux partenaires. Ces différentes situations sont représentées, schématiquement, dans le Schéma 32.

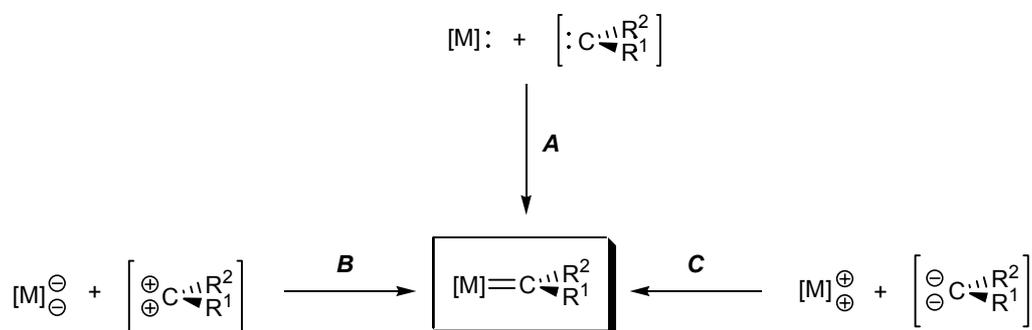


Schéma 32.

Par exemple, la voie **A** (Schéma 32) repose sur l'utilisation d'un précurseur carbénique qui libère, au cours de sa décomposition, un fragment carbénique neutre. Cette voie est illustrée par l'utilisation de dérivés diazo comme source de ligand carbénique.^[59]

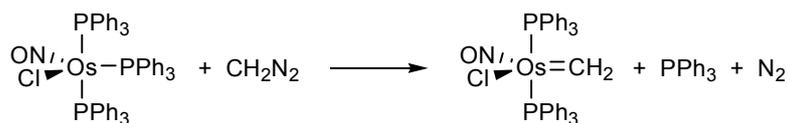


Schéma 33.

Les électrons de la liaison double métal-carbone peuvent également être fournis par le seul centre métallique (voie **B**, Schéma 32). Le précurseur carbénique doit alors posséder deux groupes partants en position géminal, par exemple les composés *gem*-dihalogénés peuvent être utilisés dans ce cas.^[60]

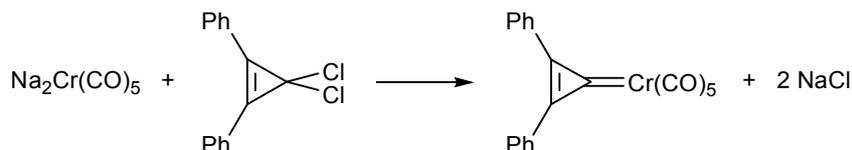


Schéma 34.

Enfin, le précurseur carbénique peut être suffisamment réduit pour fournir tous les électrons de la liaison métal-carbone (voie **C**, Schéma 32). C'est le cas si on coordine un *gem*-dianion à un

centre métallique oxydé. Cette voie a été explorée très récemment par RG. Cavell qui a utilisé un *gem*-dianion stabilisé par des groupements iminophosphorane comme source de complexes carbéniques de zirconium. ^[61]

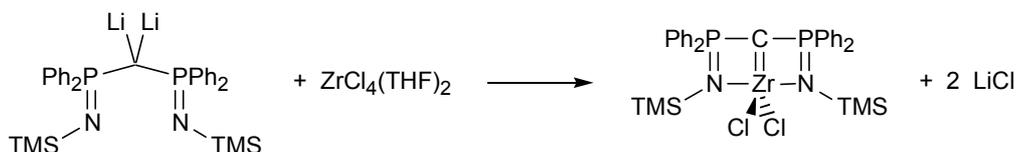


Schéma 35.

b. Coordination d'un carbène stable

Une autre stratégie d'accès aux complexes carbéniques consiste naturellement à coordiner un carbène libre à un fragment métallique. D'un point de vue synthétique cette méthode n'a pourtant rien de trivial car la conception de carbènes stables à l'état libre a longtemps été un challenge de la chimie organique, qui n'a été résolu que bien après la synthèse des premiers complexes carbéniques de métaux de transition.

Assurément, les carbènes N-hétérocycliques connaissent un grand succès du fait de leur stabilité. De nombreuses méthodes de synthèse ont été développées pour fonctionnaliser ces ligands afin de les inclure dans des structures multidentates, chirales ... ^[7] En tant que ligand, ils se comportent essentiellement comme des σ -donneurs, la lacune électronique du carbène étant fortement stabilisée par les groupements amino. ^[62]



Schéma 36.

L'utilisation de sels d'imidazolium comme précurseurs carbéniques permet d'obtenir, selon les conditions expérimentales, les complexes « normaux » (résultants formellement de la déprotonation de l'imidazolium puis de sa coordination au centre métallique) ou « anormaux » (coordination par l'atome de carbone C5), par activation C-H. ^[63]

6. Présentation du sujet

Dans le projet doctoral, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes organométalliques possédant un ligand carbénique stabilisé par des substituants phosphorés. En effet, selon sa coordinence l'atome de phosphore peut jouer le rôle de groupement attracteur ou de groupement donneur (Schéma 37). Dans le cas d'un substituant phosphino (σ^3 -P), l'atome de phosphore possède une paire libre qui peut interagir avec la lacune électronique du centre carbénique. Dans les sulfures et oxydes de phosphines (σ^4 -P), le centre phosphoré se comporte comme un groupement attracteur du fait de la présence d'orbitales antiliantes $\sigma^*(\text{P-R})$ et $\sigma^*(\text{P-X})$ basses en énergie.

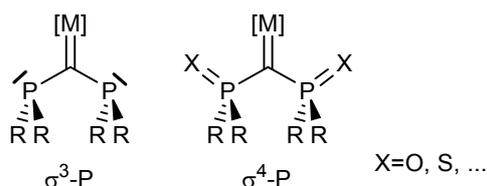


Schéma 37.

Le but de cette étude est de trouver de nouvelles voies synthétiques pour préparer ces complexes carbéniques, en modulant à la fois la nature du groupement phosphoré et la nature du fragment métallique. Dans tous les cas le complexe carbénique sera obtenu par décomposition d'un précurseur carbénique, stable et préalablement défini, dans la sphère de coordination de métaux de transition.

Le chapitre 2 est consacré à la synthèse et l'étude de complexes du groupe IV possédant le premier équivalent phosphoré des « carbènes d'Arduengo », dans ces complexes le carbène est substitué par des groupes σ^3 -P. Le chapitre 3 présente l'étude de dianions géminaux stabilisés par des groupements sulfures de phosphine et phosphonates (σ^4 -P), ces espèces sont utilisées comme précurseurs carbéniques au cours des chapitres suivants (4, 5, 6, 7). Dans le chapitre 7, nous montrerons que les groupements sulfure de phosphine permettent de stabiliser efficacement un centre carbénoïde et qu'un carbénoïde Li/Halogène peut être employé comme précurseur carbénique en chimie organométallique.

Les chapitres 8 et 9 concernent deux applications. Nous présenterons les résultats obtenus sur l'emploi de groupements phosphonium et sulfure de phosphine pour la polarisation de systèmes π dans le chapitre 8. Des complexes de palladium mettant en jeu des ligands pinceurs possédant des groupements sulfure de phosphine ont été utilisés comme catalyseurs de la réaction d'allylation des aldéhydes. Les résultats catalytiques ainsi qu'une étude du cycle catalytique par DFT feront l'objet du chapitre 9.

7. Notes et références

- [1] E. Chinoporos, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 235.
- [2] W. M. Jones, *Accounts Chem. Res.* **1977**, *10*, 353-359.
- [3] P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383-405.
- [4] P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348-354.
- [5] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 283-289.
- [6] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 15-21.
- [7] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [8] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [9] L. Chugaev, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.
- [10] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1969**, 1322.
- [11] E. O. Fischer, A. Maasbol, *Chem. Ber.-Recl.* **1967**, *100*, 2445.
- [12] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [13] C. P. Casey, A. J. Shusterman, *J. Mol. Cat.* **1980**, *8*, 1-13.
- [14] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411-432.

- [15] E. J. Oconnor, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1869-1874.
- [16] D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271-288.
- [17] K. H. Dotz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187-198.
- [18] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [19] L. L. Whinnery, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7575-7582.
- [20] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. Oregan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1062-1067.
- [21] S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, 165-167.
- [22] K. A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483-1506.
- [23] R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- [24] R. R. Schrock, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [25] J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259-2283.
- [26] M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850-5852.
- [27] P. W. Jolly, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5044.
- [28] J. Markham, W. Tolman, K. Menard, A. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 45-58.
- [29] V. Guerchais, D. Astruc, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1985**, 835-837.
- [30] V. Guerchais, C. Lapinte, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1986**, 894-896.
- [31] B. Dorrer, E. O. Fischer, W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C20-C22.
- [32] E. O. Fischer, K. H. Dotz, *Chem. Ber.-Recl.* **1972**, *105*, 3966.
- [33] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097-6099.
- [34] C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282-7292.
- [35] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, 684-686.
- [36] M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6099-6101.
- [37] M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7802-7803.
- [38] M. Brookhart, D. Timmers, J. R. Tucker, G. D. Williams, G. R. Husk, H. Brunner, B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6721-6723.
- [39] M. Brookhart, Y. M. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 939-944.
- [40] M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 348-356.
- [41] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919-939.
- [42] M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911-935.
- [43] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446-452.
- [44] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [45] E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73-76.
- [46] P. P. Company, in *46, Vol. 46*, Phillips Petroleum Company, **1967**, p. 232.
- [47] R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, *10*, 183-187.
- [48] A. Furstner, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2000**, *39*, 3013-3043.
- [49] Y. Chauvin, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- [50] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromolekul. Chemie* **1971**, *141*, 161.

- [51] J. P. Soufflet, Commereu.D, Y. Chauvin, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1973**, 276, 169-171.
- [52] G. Frenking, N. Frohlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717-774.
- [53] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem.-Eur. J.* **1998**, 4, 1428-1438.
- [54] G. Frenking, U. Pidun, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 1653.
- [55] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, 14, 224-230.
- [56] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 539-548.
- [57] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5231-5243.
- [58] W. E. Buhro, A. Wong, J. H. Merrifield, G. Y. Lin, A. C. Constable, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1983**, 2, 1852-1859.
- [59] A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5939-5940.
- [60] K. Ofele, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1968**, 7, 950.
- [61] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 158-169.
- [62] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2002**, 41, 1291.
- [63] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16299-16311.

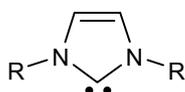
Chapitre 2

Carbènes P-hétérocycliques : complexes du groupe IV

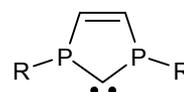
Chapitre 2 : Carbènes P-hétérocycliques : complexes du groupe IV

La stabilisation d'un centre carbénique par des hétéroatomes a permis un essor considérable de la chimie des carbènes organiques au cours des vingt dernières années. ^[1] Le succès le plus marquant est probablement la synthèse de carbènes N-hétérocycliques (NHCs), stables à l'état libre. ^[2] Ces espèces trouvent de nombreuses applications, notamment comme ligands σ -donneurs dans de nombreux procédés catalysés par des complexes organométalliques. ^[3, 4]

Bien que les premiers carbènes N-hétérocycliques ont été isolés à l'état libre depuis une quinzaine d'années et que des carbènes libres ont pu être stabilisés par des groupements phosphanyles, ^[5-9] les équivalents phosphorés des NHCs se sont révélés être beaucoup moins stables. Ce premier chapitre est consacré à la synthèse de complexes carbéniques de métaux du groupe IV dans lesquels, pour la première fois, un carbène P-hétérocyclique (PHC) est stabilisé (Schéma 38).



carbène N-hétérocyclique (NHC)



carbène P-hétérocyclique (PHC)

Schéma 38. Définition des ligands NHC et PHC

1. Préambule

Le but de ce court préambule est d'apporter les aspects théoriques qui nous ont conduits à envisager la préparation d'équivalents phosphorés des NHCs sous la forme de complexes de métaux de transition et non comme espèces libres.

a. Multiplicité de spin

La multiplicité de spin est une des caractéristiques principales de l'état fondamental d'un carbène (R_2C). Pour un carbène non linéaire (ce qui correspond à la quasi-totalité des carbènes), la dégénérescence entre les orbitales p_x et p_y est levée du fait de l'hybridation de l'orbitale p_x avec l'orbitale s du carbone (notée alors n_σ , Figure 1). ^[1] Ainsi la multiplicité de spin est gouvernée par l'écart énergétique entre les orbitales p_π et n_σ du carbène ; typiquement un carbène possédant un écart énergétique supérieur à 2 eV sera singulet et présentera une paire libre (orbitale n_σ doublement occupée) ainsi qu'une lacune électronique (orbitale p_π vacante). ^[10]

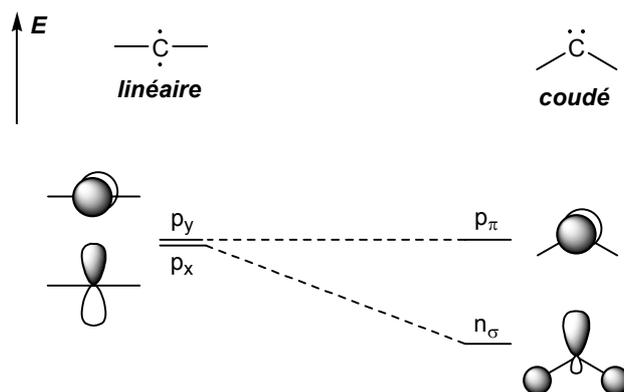


Figure 1. Diagramme de corrélation des orbitales frontières d'un carbène en fonction de l'angle de pliage

Afin de déterminer les modifications induites par la substitution des atomes d'azote par des atomes de phosphores dans les NHCs, les modèles parents des NHCs et des PHCs ont été étudiés au niveau DFT (B3PW91/6-31+G*). Tandis que les atomes d'azote sont strictement plans dans le NHC **A**,^[11, 12] les atomes de phosphore restent pyramidaux dans les PHCs ;^[13, 14] les deux isomères (*racémique* (**B**, $\sum\alpha(\text{P})=336.1^\circ$) et *méso* (**C**, $\sum\alpha(\text{P})=326.5^\circ$)) ont donc été considérés (Figure 2). La géométrie de chaque carbène a été optimisée en configuration singulet (**A-C**) et en configuration triplet (**A'-C'**).

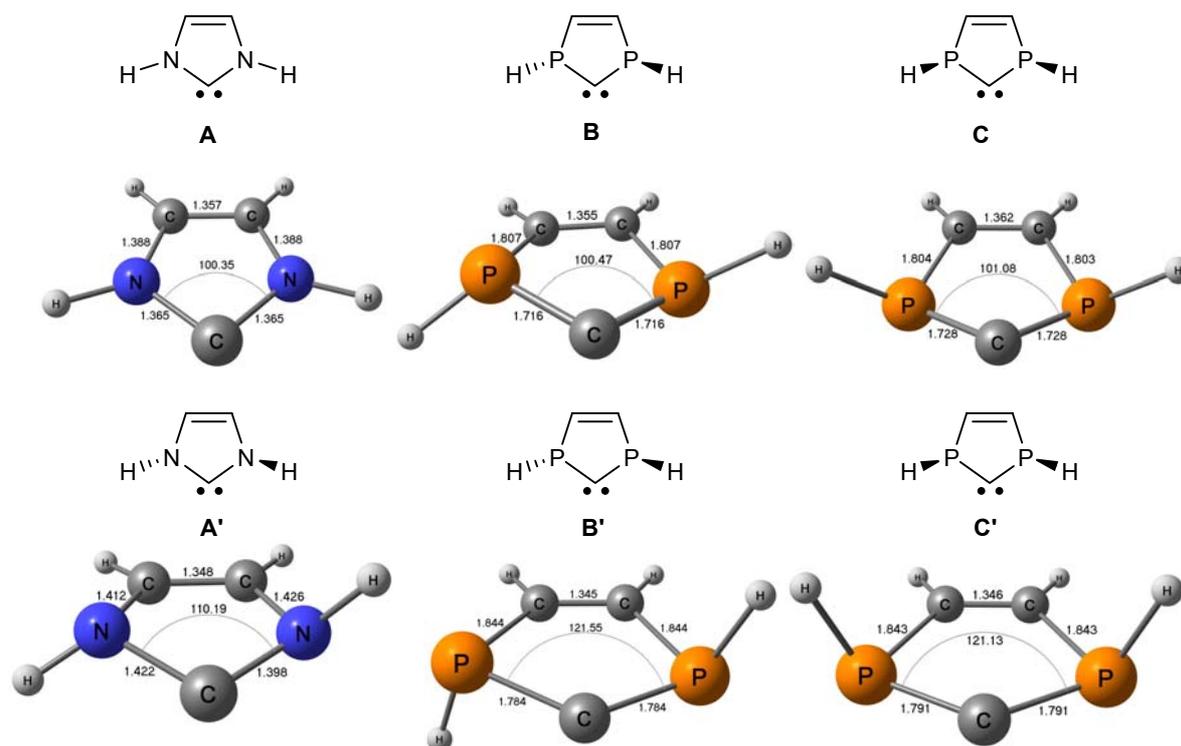


Figure 2. Géométries optimisées des modèles **A-C**, **A'-C'**

Pour ces trois carbènes, la configuration singulet est la plus stable, avec un écart singulet/triplet plus important pour le NHC ($\Delta E_{\text{ZPE}}(\mathbf{A}-\mathbf{A}')=+80.2$ kcal/mol) que pour les PHCs ($\Delta E_{\text{ZPE}}(\mathbf{B}-\mathbf{B}')=+17.4$ kcal/mol et $\Delta E_{\text{ZPE}}(\mathbf{C}-\mathbf{C}')=+15.9$ kcal/mol). À ce stade, on s'aperçoit déjà que la

LUMO des PHCs est plus basse en énergie que celle des NHCs ces derniers sont donc plus stables. L'origine de cette meilleure stabilisation du centre carbénique a été explorée.

b. Stabilisation du carbone carbénique par des hétéroatomes : comparaison entre azote et phosphore

Un carbène singulet peut être stabilisé de plusieurs façons. Les facteurs stériques sont évidemment très importants et des substituants volumineux apporteront une stabilité cinétique supplémentaire au carbène (par exemple vis-à-vis de la dimérisation).^[1] Des effets purement électroniques permettent également d'augmenter la stabilité du centre carbénique : des éléments π -donneurs en α permettront de masquer la lacune électronique du carbène et des éléments π -accepteurs permettront de délocaliser sa paire libre. Bien sûr, il est possible de combiner ces deux effets en substituant le carbone carbénique par un groupement π -accepteur et par un groupement un π -donneur (effet « push-pull »).^[1] Dans le cas des NHCs, le carbène est substitué par deux atomes d'azote qui sont des π -donneurs. On peut illustrer la stabilisation apportée par ces hétéroatomes à l'aide d'un diagramme orbitalaire de perturbations (Figure 3).

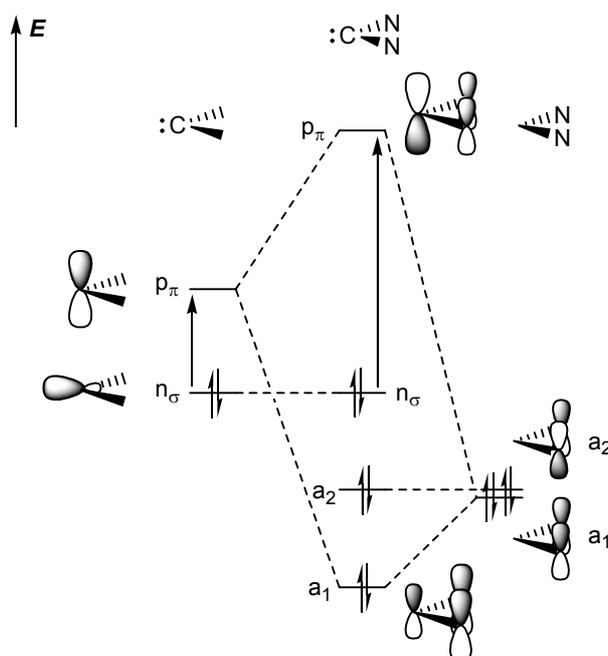


Figure 3. Diagramme de perturbations des orbitales frontières d'un centre carbénique par des groupements π -donneurs

Le système perturbatif constitué des orbitales décrivant les paires libres des deux atomes d'azote possède une composante symétrique (a_1) ayant la bonne symétrie pour interagir avec l'orbitale p_π du fragment carbénique. L'azote étant plus électronégatif que le carbone, cette interaction stabilisante se traduit par la déstabilisation de l'orbitale vide p_π (centrée sur le carbone). Ainsi le centre carbénique est moins sensible aux attaques nucléophiles puisque sa LUMO est plus haute en énergie. Les orbitales n_σ et p_π sont représentées Figure 4, pour les carbènes **A**, **B** et **C**. Dans les trois cas la différence d'énergie n_σ/p_π est supérieur à 2 eV. En revanche, la déstabilisation de l'orbitale p_π est nettement plus importante pour le NHC (**A**). Cette

différence entre NHCs et PHCs provient d'un moins bon recouvrement entre les paires libres des phosphores et l'orbitale vacante du carbène (cf. Figure 4). En effet, les éléments de la troisième période (P ici) sont intrinsèquement des donateurs π au moins aussi fort que leurs analogues de la seconde période (N ici) ; cependant ils adoptent moins facilement une géométrie plane qui permettrait un recouvrement optimal.^[15] L'atome de phosphore se comporte donc en apparence comme un moins bon π -donneur que l'azote.

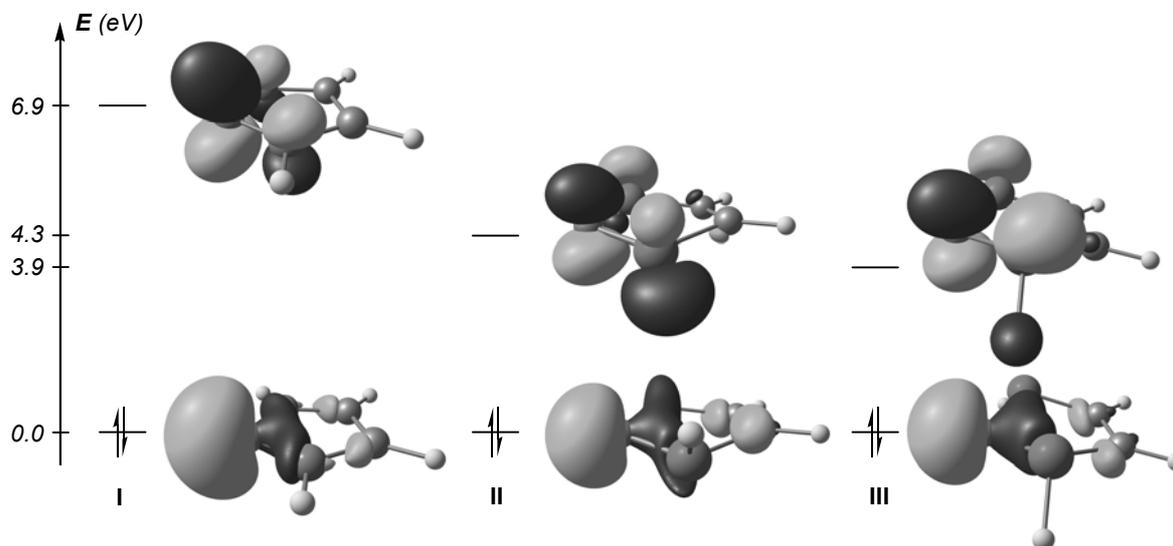


Figure 4. Orbitales frontières de **A**, **B** et **C**

D'un point de vue structural, les NHCs sont des molécules planes alors que dans leurs analogues phosphorés l'écart par rapport à la planéité est important du fait de la géométrie pyramidale des phosphores (Figure 2).^[13, 14] Les PHCs symétriques possèdent donc deux isomères (*méso* (**C**) et *racémique* (**B**)) mais la barrière d'isomérisation est faible (2.1 kcal/mol, Figure 5). Cet abaissement de la barrière d'inversion par rapport à une phosphine « classique » (30-35 kcal/mol typiquement) est dû à une excellente interaction entre le carbène et le phosphore plan dans l'état de transition (Cf. Figure 5). Cette faible barrière laisse supposer une instabilité configurationnelle des PHCs à l'état libre.

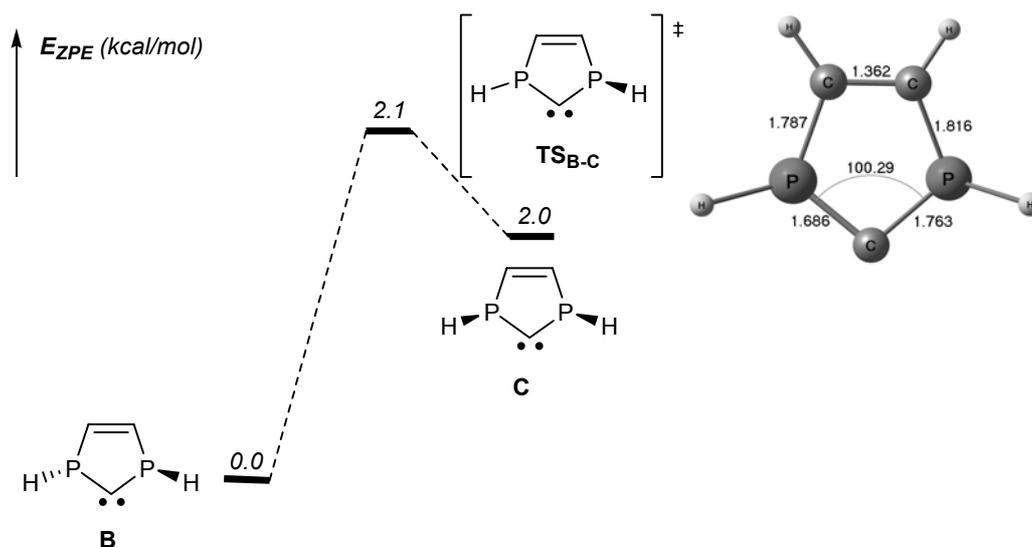


Figure 5. Profil réactionnel de l'inversion d'un atome de phosphore dans le PHC **B**

La différence de stabilisation entre NHCs et PHCs se traduit en pratique par la différence d'énergie liée à la dimérisation de ces carbènes. Tandis que la réaction est légèrement endergonique pour le NHC parent ($\Delta G=0.9$ kcal/mol) elle est fortement exergonique pour les PHCs ($\Delta G=-103.2$ kcal/mol, avec **B** comme produit de départ).

c. Conclusions

Ce préambule théorique a permis de montrer que dans les carbènes P-hétérocycliques, la stabilisation du centre carbénique par les paires libres des phosphores est moins efficace que celle apportée par les azotes dans les NHCs. Cette différence provient du coût énergétique plus élevé nécessaire pour imposer une géométrie plane à l'atome de phosphore. À ce stade, deux stratégies sont envisageables pour accéder aux PHCs. La première consiste à stabiliser ce ligand par un métal de transition. Il est alors nécessaire de mettre au point un précurseur carbénique et de choisir le fragment métallique qui permettra de générer le centre carbénique et de le stabiliser (cf. chapitre 1). Cette approche a été choisie dans la suite de notre étude pour isoler les premiers complexes carbéniques possédant comme ligand l'analogue phosphoré d'un carbène d'Arduengo.^[16] Une deuxième approche consiste à jouer sur les facteurs électroniques et géométriques des groupements phosphorés afin de contraindre les atomes de phosphore dans une géométrie plane et de stabiliser ainsi le carbène libre. Bien qu'il existe plusieurs moyens pour favoriser une telle géométrie,^[17] le plus simple consiste à introduire des substituants très encombrants sur le phosphore. Le succès de cette stratégie a été illustré plus récemment par G. Bertrand *et coll.* avec la synthèse du premier PHC stable.^[18] Dans ce carbène libre, les groupements 2,4,6-*tert*-butylphenyles permettent à la fois de forcer une géométrie plane pour les atomes de phosphore et également de défavoriser la réaction de dimérisation (Schéma 39). L'utilisation de substituants moins encombrants conduit à une instabilité du centre carbénique.^[19] Expérimentalement, la

barrière d'inversion des phosphores est très faible, les différents énantiomères étant en échange rapide en solution à -100°C .

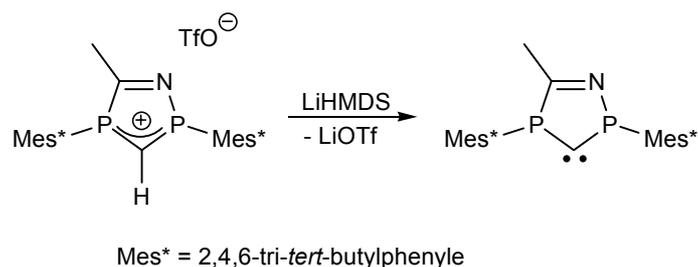


Schéma 39. Synthèse du premier PHC stable à l'état libre^[18]

2. Synthèse de complexes carbéniques du groupe IV possédant un ligand PHC

a. Choix du précurseur carbénique

D'après les calculs présentés précédemment, si le schéma de substitution des atomes de phosphore ne permet pas d'imposer une situation de recouvrement optimal entre les paires libres des phosphores et la lacune électronique du carbène, il est nécessaire d'introduire un élément de stabilisation supplémentaire, rôle qui peut être joué par un métal de transition. Cette situation est à rapprocher des complexes carbéniques de Schrock, dans lesquels la stabilité du centre carbénique est essentiellement assurée par le fragment métallique.^[20, 21] Nous nous sommes donc tournés vers la synthèse de complexes de métaux à haut degré d'oxydation (Ti^{IV} et Zr^{IV}). Le choix du précurseur carbénique s'est inspiré des travaux de T. Takeda *et coll.* dans lesquels des carbènes de titanocène sont formés *in-situ* par désulfuration assistée par le titanocène de dérivés dithioacétal (Schéma 40).^[22-24] Les complexes carbéniques résultants n'ont pas été isolés mais piégés par des dérivés carbonyles.

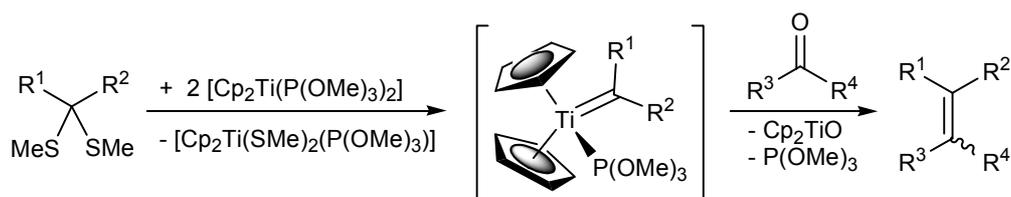
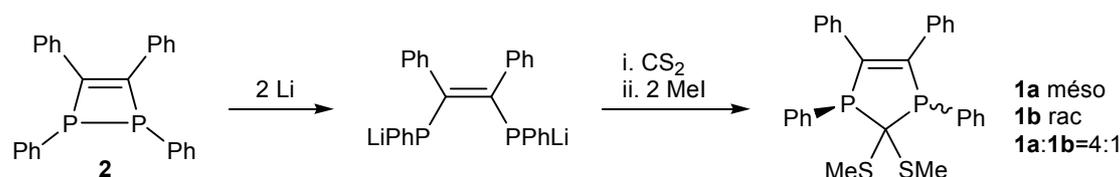


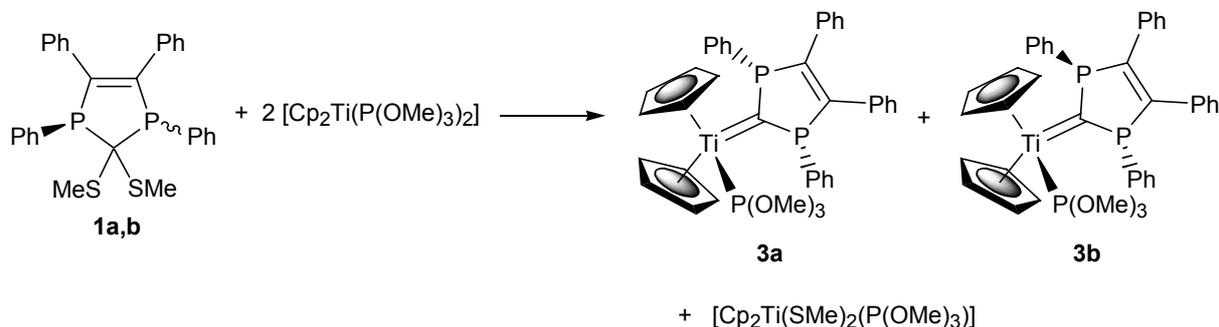
Schéma 40. Oléfination des cétones à partir de dérivés dithioacétal

En nous inspirant de cette méthode, nous avons tenté la désulfuration du dithioacétal **1**, précurseur du 1,3,4,5-tétraphényl-1,3-diphosphol-2-ylidène désiré. La synthèse de **1** a été mise au point par F. Mathey *et coll.* : elle repose sur un clivage réducteur (Li) de la liaison P-P du tétraphényldiphosphétène (**2**) puis piégeage du dianion formé successivement par le disulfure de carbone et l'iodométhane.^[25] Le précurseur carbénique (**1**) est ainsi obtenu sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères (**1a** : *méso*, **1b** : *rac*) dans un rapport **1a**:**1b**=4:1 (Schéma 41).

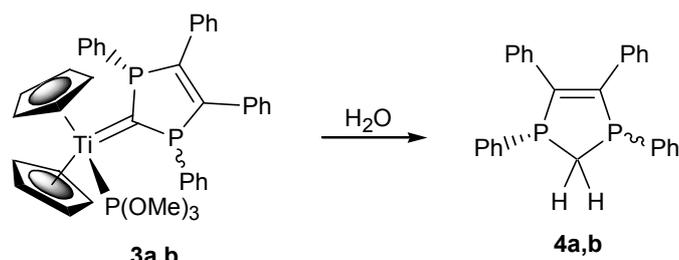
Schéma 41. Synthèse du précurseur **1**

b. Synthèse d'un complexe $Cp_2Ti(PhC)(L)$

La désulfuration du 2,2-bis(méthylthioacétal)-1,3,4,5-tétraphényl-1,3-diphospholène (**1**) a été réalisée par deux équivalents de $[TiCp_2(P(OMe)_3)_2]$ (généralisé in-situ par réduction du dichlorotitanocène par le magnésium en présence de triméthylphosphite dans le THF), sous atmosphère inerte. La réaction a été réalisée dans le THF (à température ambiante) et conduit très proprement à la formation des complexes carbéniques **3a,b** (ratio 4:1) qui ont pu être caractérisés par RMN ^{31}P (Schéma 42). Le complexe symétrique **3a** est clairement identifiable en RMN ^{31}P puisque les atomes de phosphore du cycle diphosphole-2-ylidène sont équivalents. Le spectre correspondant est composé d'un triplet ($\delta=174.4$ ppm, $^3J_{PP}=22.2$ Hz; $P(OMe)_3$) et d'un doublet ($\delta=78.5$ ppm, $^3J_{PP}=22.2$ Hz; PCP). En revanche les deux atomes de phosphore du diphosphole-2-ylidène sont inéquivalents pour le complexe **3b** et l'on observe bien en RMN ^{31}P trois sets de doublets dédoublés ($\delta = 173.7$ ppm (dd, $^3J_{PP}=7.6$ Hz, $^3J_{PP}=21.6$ Hz; $P(OMe)_3$), $\delta = 117.8$ ppm (dd, $^2J_{PP}=36.0$ Hz, $^3J_{PP}=7.6$ Hz; PCP), $\delta = 109.1$ ppm (dd, $^2J_{PP}=36.0$ Hz, $^3J_{PP}=21.6$ Hz; PCP)).

Schéma 42. Synthèse des complexes **3a,b**

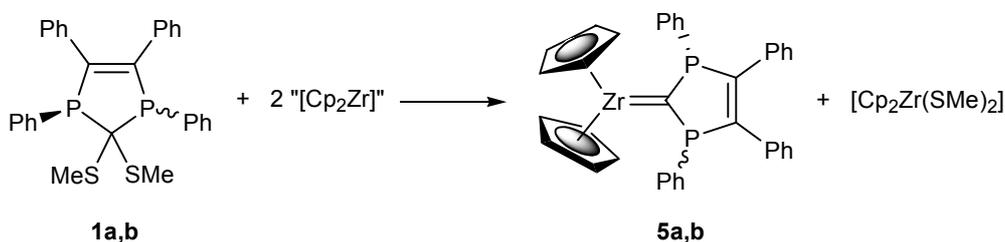
Les complexes **3a** et **3b** se sont révélés être instables en solution et aucun signal correspondant à leur présence n'est observable par RMN ^{31}P après 12h à 25°C sous atmosphère inerte. Une preuve indirecte de la présence de **3** a néanmoins été fournie par l'hydrolyse du mélange réactionnel (et par piégeage avec des dérivés carbonyles, cf. partie 3b). En présence d'eau, les 1,3,4,5-tétraphényl-1,3-diphospholènes (**4a,b** ratio 1:1) sont obtenus quantitativement (Schéma 43).^[26] Cette réactivité indique d'une part que les liaisons C-S du précurseur **1** ont bien été rompues et que d'autre part le complexe carbénique résultant est nucléophile.

Schéma 43. Hydrolyse des complexes **3a,b**

Face à la faible stabilité du complexe **3**, nous avons changé le fragment métallique, pariant sur le fait que la liaison zirconium-carbone serait plus forte que la liaison titane-carbone.

c. Synthèse de complexes PHC zirconocène

Afin de synthétiser un carbène plus stable, nous avons réalisé la désulfuration du précurseur **1** par deux équivalents de zirconocène (Schéma 44). Le zirconocène est préparé par ajout de deux équivalents de butyllithium à une solution de dichlorozirconocène dans le THF à -78°C . Après une heure à -78°C , la solution est réchauffée à 0°C et l'on ajoute un demi équivalent du dithioacétal **1**. Après trois heures à la température ambiante, la réaction est terminée (en RMN ^{31}P , tout le réactif **1** est consommé) et les complexes carbéniques sont formés très proprement sous la forme d'un mélange **5a,b** (ratio 4:1). Contrairement aux complexes **3a,b**, les complexes de zirconium **5a,b** sont stables en solution à la température ambiante pendant au moins sept jours. Le complexe carbénique est cependant instable en l'absence de solvant ; par conséquent, aucune purification n'a pu être opérée. De plus, toute tentative de cristallisation du brut réactionnel a conduit à la formation de monocristaux du complexe $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SMe})_2]$, mais aucun cristal correspondant au carbène n'a malheureusement pu être isolé. En revanche la présence de $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SMe})_2]$ constitue une preuve indirecte de la formation des complexes carbéniques **5a,b**. Enfin, tout comme leurs analogues du titane (**3a,b**), les complexes **5a,b** sont facilement hydrolysables et conduisent en présence d'eau à la formation de 1,3,4,5-tétraphényl-1,3-diphospholènes (**4a,b**).

Schéma 44. Synthèse des complexes **5a,b**

Plusieurs tentatives de transmetallation destinées à transférer le ligand PHC sur un centre métallique plus riche en électrons (Pd, Pt) ont été testées. Cependant, ces essais ont dû être réalisés sur le mélange réactionnel non purifié (*i.e.* en présence de $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SMe})_2]$) et n'ont pas été concluants.

Afin de saturer la sphère de coordination du Zr^{IV} dans le complexe **5** et augmenter ainsi la stabilité de ce complexe carbénique, l'ajout de ligands phosphine a été réalisé. **5** réagit instantanément avec la triméthylphosphine pour conduire à la formation du nouveau complexe carbénique **6** (Schéma 45).^[27]

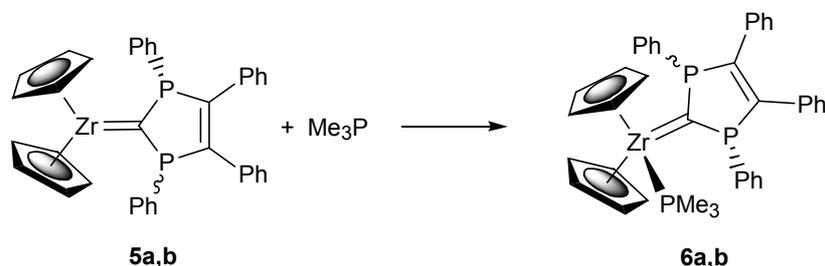


Schéma 45. Synthèse des complexes **6a,b**

Cette nouvelle coordination se traduit en RMN ^{31}P par l'apparition de deux nouveaux systèmes : un système AX_2 (correspondant donc au carbène pseudo-*méso* **6a**) et un système ABX (pseudo-*rac* **6b**) en accord avec les structures proposées pour **5a,b** et **6a,b**. L'addition de la triméthylphosphine permet d'accroître la stabilité du carbène ; en particulier le mélange réactionnel peut être fortement concentré. Après ajout de benzène deutéré (d_6 -benzène), il est alors possible d'enregistrer le spectre RMN ^{13}C du mélange. La donnée la plus importante est bien entendu le déplacement chimique correspondant au carbone carbénique qui apparaît pour **6a** sous la forme d'un système AX_2Y à 220.2 ppm avec une grande constante de couplage $^1J_{CP}=87.3$ Hz, caractéristique des carbènes phosphanyles. Malgré de nombreuses tentatives et malgré leur stabilité accrue, les complexes carbéniques **6a,b** n'ont pas pu être cristallisés.

3. Nature électronique des complexes carbéniques

Dans le but de déterminer la nature des complexes carbéniques ainsi formés (électrophile ou nucléophile), la structure électronique de complexes modèles a été étudiée par DFT et des tests de réactivité ont été réalisés.

a. Structure électronique

La structure électronique des complexes carbéniques présentés précédemment a été étudiée sur les complexes modèles **D** et **E**, modèles parents respectifs des complexes **5b** et **5a**. La géométrie optimisée de ces complexes est présentée Figure 6.^[28]

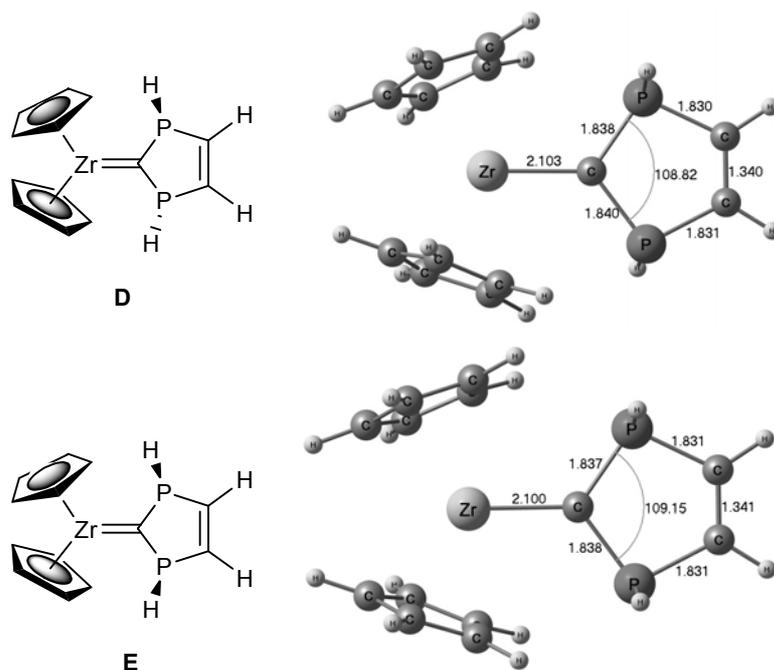


Figure 6. Géométrie optimisée des complexes modèles **D** et **E**

Ces complexes sont clairement caractérisés par une forte interaction entre le fragment métallique et le centre carbénique. En effet, la distance Zr-C est courte (2.10 Å) comparativement aux complexes alkyles de zirconium (2.38 Å en moyenne) ^[29] et même plus courte que la valeur moyenne des complexes alkylidènes de zirconium (2.14 Å). ^[30] La forte participation du métal dans la stabilisation du centre carbénique se traduit par une relaxation de la géométrie des atomes de phosphore dans le ligand carbénique. Tandis que dans le carbène libre (**B**) les atomes de phosphore tendaient à s'approcher de la planéité ($\sum\alpha(\text{P})=336^\circ$), dans le complexe de zirconocène (**D**) ils possèdent un environnement tétraédrique ($\sum\alpha(\text{P})=297^\circ$). En conséquence, les atomes de phosphore se comportent comme des phosphines dans les complexes **D** et **E** et l'on calcule une barrière d'inversion beaucoup plus importante que dans le carbène singulet libre ($\Delta E_{\text{ZPE}}=22.3$ kcal/mol pour **D** vs 2.1 kcal/mol pour **B**, Figure 7). Ce profil énergétique est cohérent avec le fait que les deux diastéréoisomères sont observés à la température ambiante en solution. Cela traduit finalement la stabilisation du centre carbénique par le métal et non plus par les paires libres de phosphines.

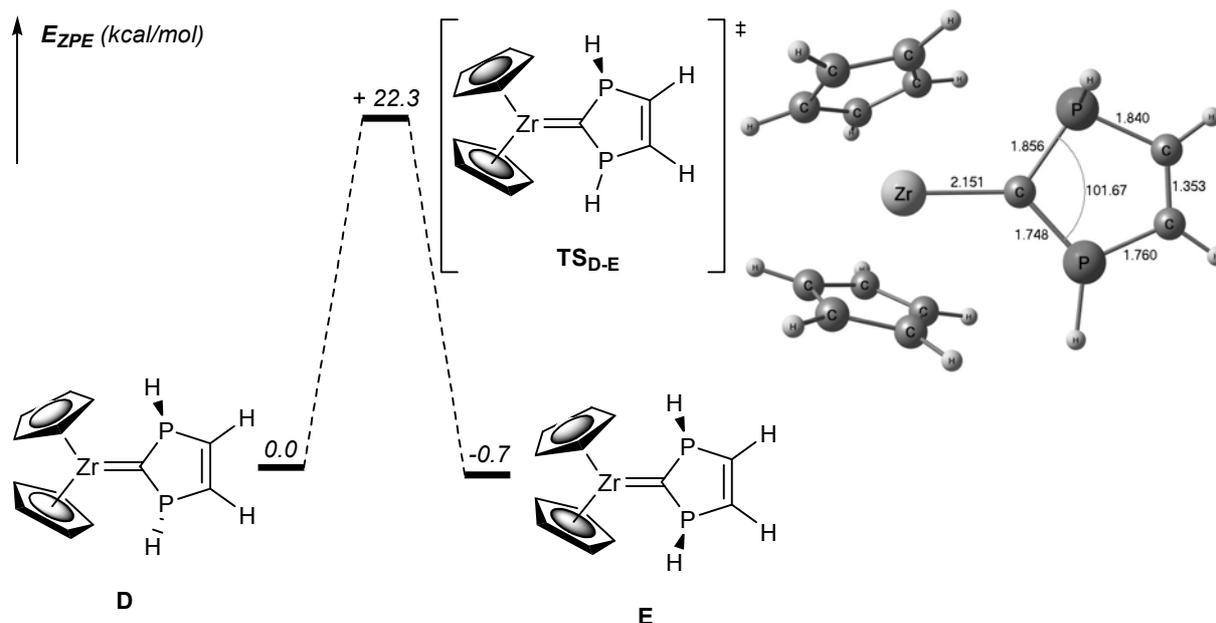


Figure 7. Isomérisation des complexes **D** et **E**

D'autre part, les liaisons P-C sont fortement allongées dans les complexes **D** et **E** (1.84 Å) par rapport aux ligands libres (1.72 Å). En revanche, dans le complexe $\text{TS}_{\text{D-E}}$ l'atome de phosphore subissant l'inversion de configuration étant nécessairement plan, une excellente conjugaison se développe entre la paire de cet atome de P et l'orbitale vacante p_π du carbène. Cette interaction se traduit par un raccourcissement de la liaison P-C correspondante (1.75 Å *vs* 1.72 Å dans le PHC libre) et un allongement concomitant de la liaison Zr-C (2.15 Å *vs* 2.10 Å dans **D**).

Il est intéressant de comparer le complexe **D** à son équivalent azoté (**F**) et au complexe alkylidène de zirconocène $\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CH}_2$ (**G**) (Figure 8). En effet, les NHCs se comportent essentiellement comme des ligands σ -donneurs, l'orbitale vacante p_π du carbène étant fortement stabilisée par les paires libres des atomes d'azote. Dans le complexe **G**, le centre carbénique ne peut pas être stabilisé par les substituants en α du carbone, la stabilisation doit donc être entièrement fournie par le fragment métallique. La comparaison des distances Zr-C dans les trois complexes **D**, **F** et **G** est diagnostique : tandis que les complexes **D** et **G** sont caractérisés par une interaction forte Zr-C (respectivement 2.10 et 2.05 Å), le complexe **F** met en jeu une liaison Zr-C longue (2.29 Å). Cette distance est très proche des liaisons observées dans les complexes alkyles de zirconium et laisse supposer un caractère de liaison simple. D'autre part, les paramètres métriques du cycle imidazole-2-ylidène dans le complexe **F** sont très proches de ceux du NHC libre (**A**). Plus précisément, les distances N-C restent très courtes (de l'ordre de 1.38 Å) et les atomes d'azote sont plans. Ces caractéristiques suggèrent une importante stabilisation du centre carbénique par les atomes d'azote π -donneurs et une faible implication du centre métallique dans la conjugaison avec la lacune électronique du carbène.

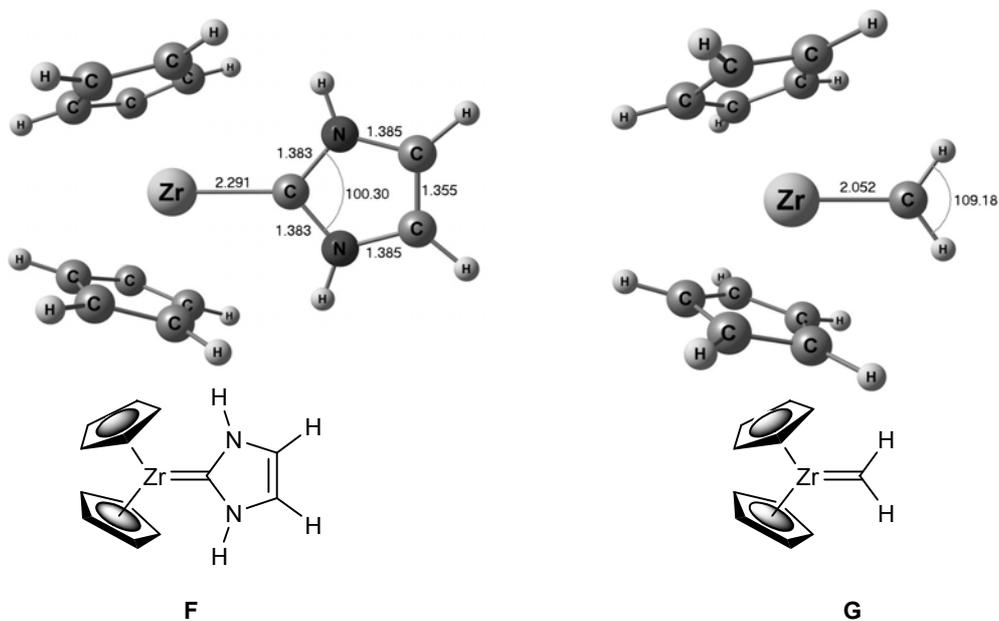


Figure 8. Structures optimisées de **F** et **G**

Afin de décrire plus en détail l'interaction $Zr=C$, une étude de la structure électronique du complexe **D** a été réalisée. Une inspection des orbitales frontières de ce complexe révèle que la HOMO décrit une interaction π entre le centre carbénique et le métal tandis que la LUMO est une orbitale non-liante du métal (d_{z^2}). La HOMO-1 correspond également à une interaction de type π entre le ligand carbénique et le centre métallique, cette orbitale est fortement polarisée sur le centre carboné. L'interaction $\pi^*_{Zr=C}$ est décrite par l'orbitale vacante LUMO+1.

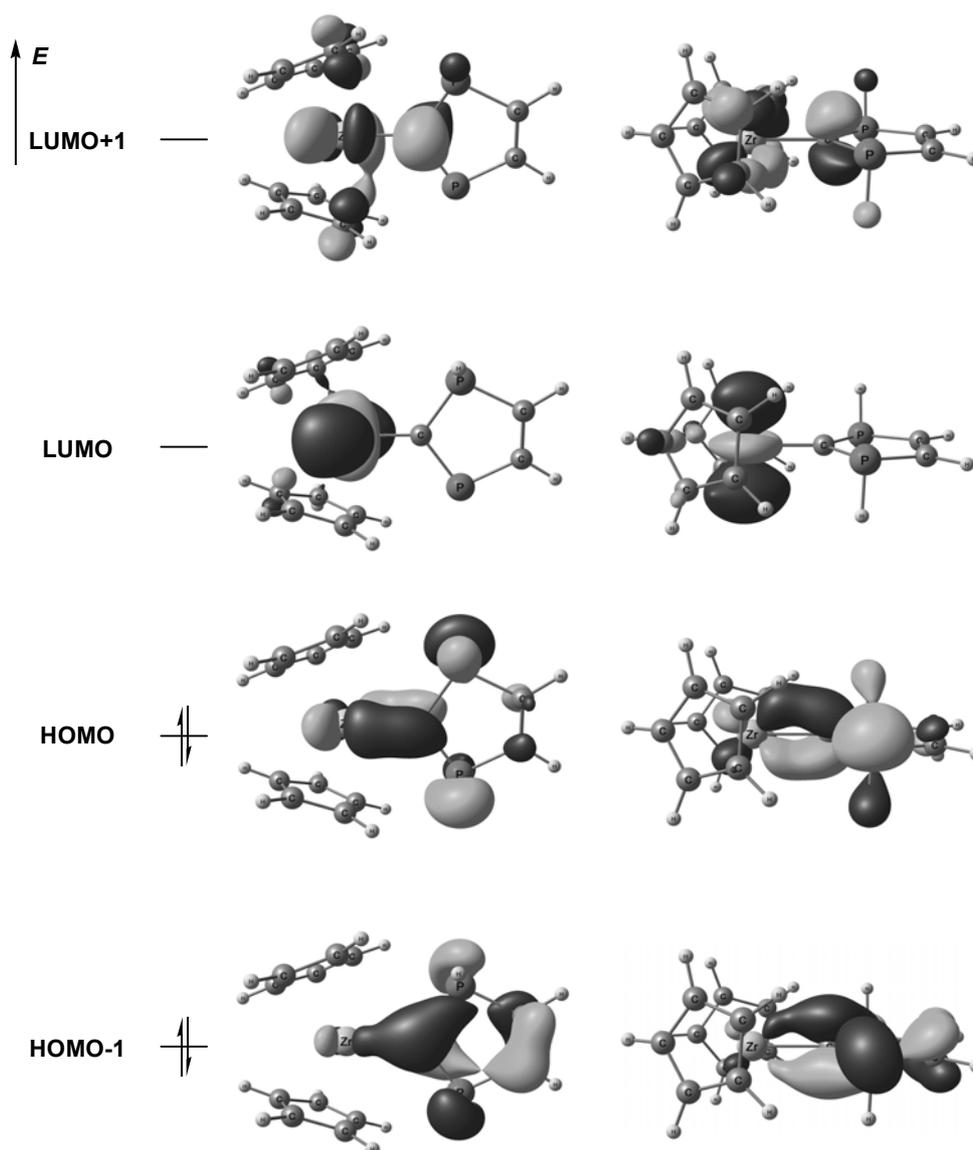


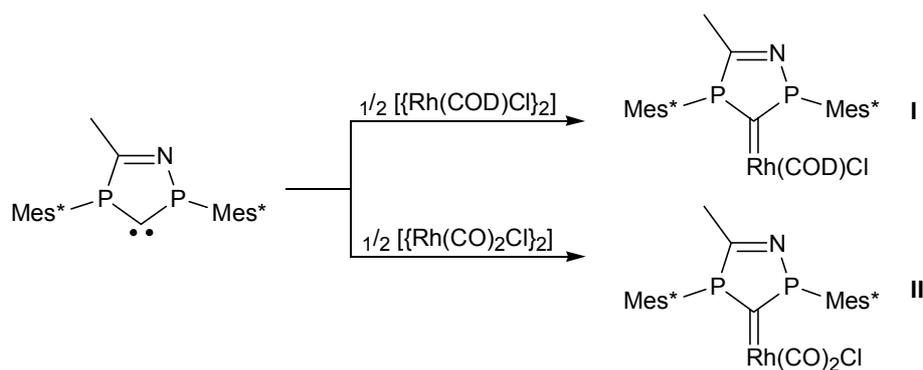
Figure 9. Orbitales frontières du complexe **D** (vue latérale et de dessus)

Une analyse par décomposition de charges (CDA) ^[31] a été réalisée pour étudier plus en détail la coordination du ligand PHC au zirconocène dans **D**. ^[32] Dans la méthode CDA, la fonction d'onde d'un complexe [M]-X est exprimée comme une combinaison linéaire des orbitales moléculaires du fragment métallique [M] et du ligand X, les deux fragments ayant une configuration singulet. Les contributions des orbitales de fragments (FO) à la fonction d'onde du complexe sont divisées en quatre catégories : i) le mélange d'orbitales moléculaires occupées du fragment X avec des orbitales vacantes de [M] (donation $X \rightarrow [M]$), ii) le mélange d'orbitales moléculaires occupées du fragment [M] avec des orbitales vacantes de X (rétro-donation $X \leftarrow [M]$), iii) le mélange d'orbitales occupées du fragment X avec des orbitales occupées de [M] (terme de polarisation répulsive $X \leftrightarrow [M]$) et iv) le mélange d'orbitales vacantes du fragment X avec des orbitales vacantes de [M] (terme résiduel Δ). La méthode CDA fournit ainsi une expression quantitative du modèle de Dewar-Chatt-Duncanson (donation, rétro-donation). Le terme résiduel Δ constitue une indication de la pertinence du modèle Dewar-Chatt-Duncanson pour décrire

l'interaction entre le ligand X et le fragment métallique [M] dans le complexe [M]-X considéré. Une déviation de $\Delta=0$ indique, en effet, que la liaison M-X présente un caractère de liaison covalente entre deux fragments à couches ouvertes plutôt qu'une interaction donneur-accepteur entre un acide et une base de Lewis. Pour le complexe **D**, le terme Δ vaut 0.063 ; il vaut 0.065 dans **G** et 0.006 dans **F**. Ainsi les complexes **D** et **G** sont moins bien décrits par une interaction donneur-accepteur que **F**. Ce résultat est typique de la différence entre les complexes carbéniques de Schrock et ceux de Fischer, les premiers étant mieux décrits par l'interaction entre deux fragments triplets.

L'analyse détaillée des orbitales frontières de **D** indique que la HOMO résulte de l'interaction de la LUFO (52.0%) et de la HOFO-1 (14.2%) du fragment PHC avec la HOFO (21.6%) et la LUFO+1 (7.7%) du fragment zirconocène. Cette orbitale est donc polarisée sur le ligand (67.3%) et conduit à peupler fortement la LUFO du PHC (équivalent de la LUMO de **B**, Figure 4). La liaison π_{Zr-C} permet donc une forte stabilisation du centre carbénique en transférant de la densité électronique du métal dans l'orbitale vacante p_π . Ce transfert se traduit bien par une plus faible intervention des centres phosphorés dans la stabilisation de cette lacune électronique (allongement des liaisons P-C et pyramidalisation des P). Au total tandis que la LUFO du ligand PHC est vide dans le ligand neutre, cette orbitale est peuplée de 1.14 électrons dans le complexe (i.e. la LUFO du ligand participe à 57% au MOs occupées du complexe). Le même calcul conduit à peupler de 1.00 électron l'orbitale p_π du carbène de **G** et de 0.01 électron l'orbitale p_π du carbone dans le ligand NHC coordonné dans **F**. En conclusion, dans le complexe **F** il n'y a pas de caractère de liaison double Zr=C. En revanche une vraie liaison double est présente dans **D** et **G**. En outre la liaison $\pi_{Zr=C}$ de **D** étant polarisée vers le centre carbénique, un caractère nucléophile est attendu. Le comportement des complexes carbéniques synthétisés vis-à-vis d'électrophiles fera l'objet du paragraphe suivant.

Les complexes **I** et **II** synthétisés par G. Bertrand et coll. en 2005 fournissent un autre point de comparaison (Schéma 46).^[18] La structure expérimentale obtenue par diffraction des rayons X du complexe **I** montre que la stabilisation du centre carbénique est assurée par les atomes de phosphore, π -donneurs. En effet la distance Rh-C est longue (2.064(8) Å contre 2.00 Å pour son équivalent azoté), les liaisons P-C (1.72 Å) sont à peine allongées par rapport au ligand PHC libre (1.69 Å) et les atomes de P sont quasiment plans ($\sum\alpha(P)=351^\circ$). L'étude des fréquences de vibration des ligands carbonyles (par spectroscopie IR) de **II** a montré que dans ce cas le ligand PHC se comporte comme un donneur σ fort (équivalent à un NHC) et un faible accepteur π . La réactivité de ces complexes n'a pas encore été décrite en détail mais il semble déjà clair que leur caractère nucléophile est faible compte tenu de leur stabilité importante à l'air et au dichlorométhane. Cette situation est très différente de celle observée pour les complexes **3,5-6a,b**. La nature des substituants portés par les atomes de P joue donc un rôle primordial dans l'origine de la stabilisation du centre carbénique et donc dans la nature de la liaison métal-PHC.

Schéma 46. Synthèse des complexes 7 et 8^[18]

b. Réactivité vis-à-vis des dérivés carbonylés

Ayant entre les mains des complexes carbéniques résolument nucléophiles, nous avons décidé de mettre à profit leur réactivité vis-à-vis d'espèces électrophiles tels que des dérivés carbonylés (cf. chapitre 1).^[33-38]

La réactivité des complexes carbéniques obtenus précédemment (**3a,b** et **5a,b**) vis-à-vis d'aldéhydes et de cétones a donc été étudiée en vue de former des 1,3-diphosphafulvènes (Schéma 47). Typiquement le dérivé carbonylé est introduit directement dans le brut réactionnel contenant le complexe carbénique (**3a,b** ou **5a,b**) et la réaction est suivie par RMN ³¹P. Les cétones et aldéhydes aliphatiques faiblement encombrés ont conduit à l'obtention de nombreux produits non identifiés. En revanche, les complexes carbéniques réagissent totalement et instantanément avec les dérivés carbonylés aromatiques et aliphatiques (encombrés ou cycliques) dans le THF à la température ambiante. Les produits formés (**7-12**, tableau IV.1) sont stables et ont pu être isolés après chromatographie. Les spectres RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont été enregistrés et sont en accord avec les structures 1,3-diphosphafulvènes attendues. En particulier, les dérivés ainsi synthétisés ont été obtenus sous la forme de mélange de diastéréoisomères *méso* et *rac* (ratio 4 :1) ; certains composés ont pu être cristallisés et leur stéréochimie ainsi attribuée (**7a**, **9b**, **11a**).

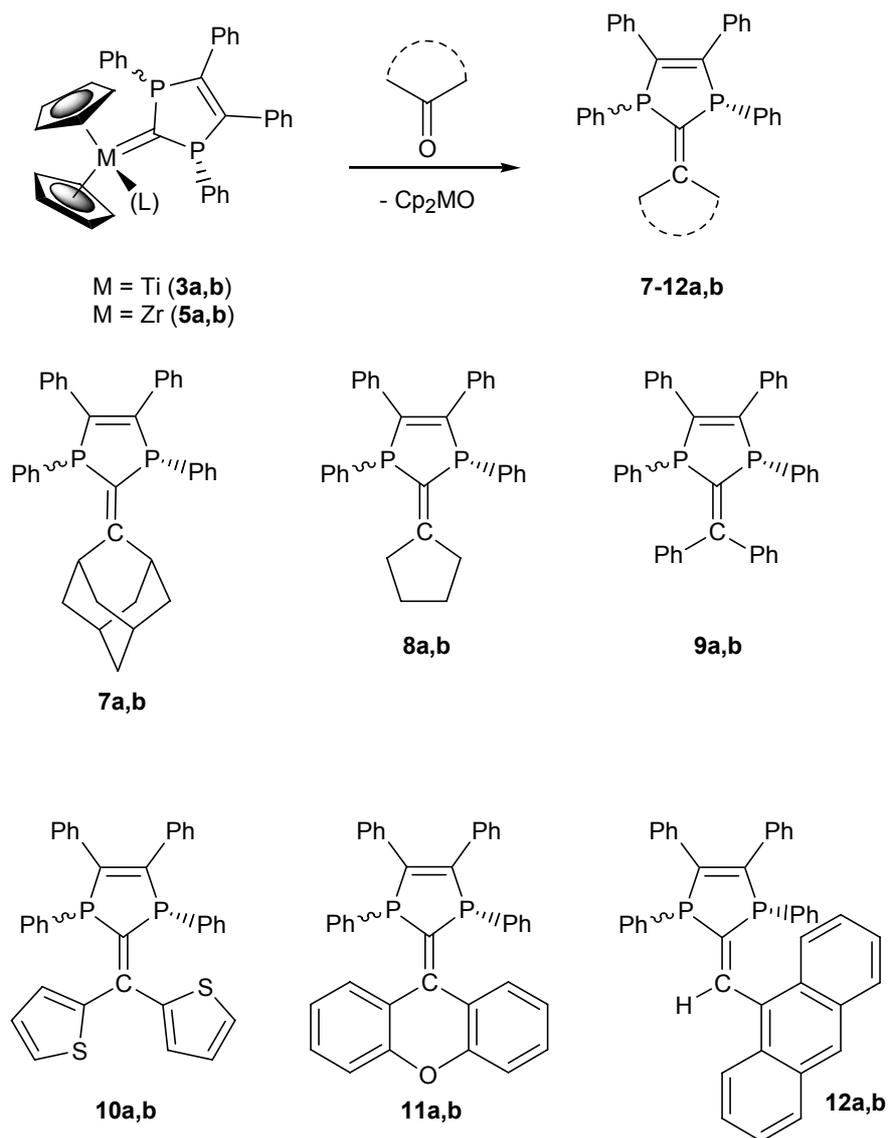


Schéma 47. Réactivité des complexes **3a,b** et **5a,b** vis-à-vis des dérivés carbonylés

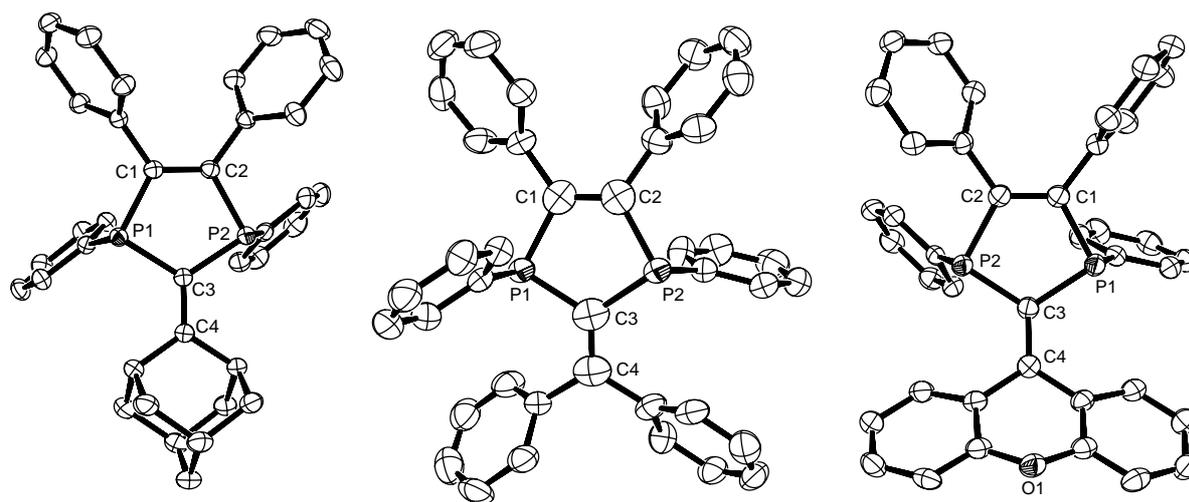


Figure 10. Vues ORTEP de **7a** (gauche), **9b** (centre), **11a** (droite). Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : **7a**, C3-C4 1.347(2), P1-C3 1.837(1), P2-C3 1.821(1), P2-C2 1.830(1), P1-C1 1.826(1), C1-C2 1.352(2), P1-C3-P2 113.92(6) ; **9b**, C3-C4 1.308(5), P1-C3 1.832(4), P2-C3 1.834(4), P2-C2 1.856(4), P1-C1 1.850(4), C1-C2 1.299(5), P1-C3-P2 113.5(2); **11a**, C3-C4 1.373(3), P1-C3 1.840(2), P2-C3 1.820(2), P2-C2 1.833(2), P1-C1 1.819(2), C1-C2 1.349(3), P1-C3-P2 113.3(1)

Les dérivés 1,3-diphosphafulvènes sont obtenus sous la forme de mélanges de diastéréoisomères, mais la forme *racémique* est apparue plus stable que la forme *méso*. Typiquement, il est possible d'isomériser totalement les mélanges (**7a,b-12a,b**) en composés *racémiques* (**7b-12b**) en 48 h à reflux du THF. Cette synthèse constitue donc une préparation originale « en un pot » d'oléfines exocycliques fonctionnelles du type 1,3-diphosphafulvènes. Les composés obtenus sont des analogues phosphorés des dithiafulvalènes, qui sont des espèces facilement oxydables en radicaux cations stables (utilisation comme polymères conducteurs). Les propriétés électroniques des ces molécules font l'objet d'une étude dans le chapitre 8.

4. Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il était possible de stabiliser un carbène P-hétérocyclique en le coordinant à un métal de transition. La synthèse de ces premiers complexes incorporant un ligand PHC a pu être réalisée en utilisant un dérivé dithioacétal comme précurseur carbénique. Le ligand PHC est généré dans la sphère de coordination de métaux du groupe IV (Ti, Zr) par réduction de ce précurseur. La structure électronique du complexe parent $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PHC})$ (**D**) a été étudiée au niveau DFT. Le complexe **D** peut être décrit comme un complexe de Schrock, dans lequel la stabilité du centre carbénique est assurée par le centre métallique, les atomes de phosphore se comportant comme des phosphines. Cette situation dépend fortement de la nature des groupements portés par les phosphores : en présence de groupements fortement encombrants les atomes de phosphores se rapprochent d'une géométrie plane et leur caractère π -donneur augmente conduisant alors à une diminution du pouvoir π -accepteur du carbène. Dans ce cas, les PHCs se comportent comme des NHCs c'est-à-dire comme des ligands essentiellement σ -donneurs.

Sur la base de cette étude, il semble important de retenir qu'en fonction de la nature des substituants portés par les atomes de phosphore et en fonction du fragment métallique, le ligand PHC permet d'accéder aussi bien à des complexes de type Schrock qu'à des complexes de type Fischer. Tout un continuum entre ces deux classes de complexes carbéniques est donc à étudier. Néanmoins, cette étude réclame un important travail synthétique pour mettre au point de nouveaux précurseurs carbéniques capables de générer des ligands PHC. En effet, si la stratégie consistant à coordiner un carbène libre stable à un métal de transition permet d'accéder à des complexes de type Fischer, cette approche ne permet pas de former de complexes de type Schrock. À cette fin, l'utilisation de carbénoïdes Li/X (plus ou moins stabilisés) développée au chapitre 6 peut apporter des solutions intéressantes.

5. Références et notes

- [1] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [2] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2002**, *41*, 1291.
- [4] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Bohm, *Metal complexes of stable carbenes*, Vol. 48, **2001**, pp. 1-69.
- [5] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998-999.
- [6] C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834-836.
- [7] S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901-1903.
- [8] N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806-6807.
- [9] E. Despagnet-Ayoub, H. Gornitzka, J. Fawcett, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand, *Organometallics* **2003**, *22*, 1358-1360.
- [10] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457.
- [11] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182.
- [12] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
- [13] A. Fekete, L. Nyulaszi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 278-284.
- [14] W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2585-2589.
- [15] J. Kapp, C. Schade, A. M. ElNahasa, P. V. Schleyer, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1996**, *35*, 2236-2238.
- [16] T. Cantat, N. Mezailles, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 1274-1275.
- [17] L. Nyulaszi, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 79-84.
- [18] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700-1703.
- [19] J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Chem.-Asian J.* **2007**, *2*, 178-187.
- [20] G. Frenking, M. Sola, S. F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178-6204.
- [21] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 1428-1438.
- [22] T. Fujiwara, K. Yanai, K. Shimane, M. Takamori, T. Takeda, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 155-161.

- [23] Y. Horikawa, M. Watanabe, T. Fujiwara, T. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1127-1128.
- [24] T. Takeda, H. Taguchi, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 65-68.
- [25] N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1990**, *29*, 534-535.
- [26] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 69-74.
- [27] la triphénylphosphine ne se coordine pas au centre métallique de **5a,b** probablement du fait de son encombrement plus important.
- [28] géométries optimisées au niveau B3PW91/6-31+G*(H,C,P);lanl2dz+f(Zr).
- [29] valeur moyenne calculée sur 620 structures rapportées dans la Cambridge Structural Database, valeur médiane : 2.35 Å.
- [30] valeur moyenne calculée sur 6 structures rapportées dans la Cambridge Structural Database, valeur médiane : 2.16 Å.
- [31] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352-9362.
- [32] B3PW91/6-31G*(H,C,P);lanl2dz+f(Zr).
- [33] L. L. Whinnery, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7575-7582.
- [34] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [35] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. Oregan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1062-1067.
- [36] K. A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483-1506.
- [37] R. Beckhaus, C. Santamaria, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 81-97.
- [38] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8300-8301.

Chapitre 3

Dianions géminaux stabilisés par des groupements σ^4 -P

Chapitre 3 : Dianions géminaux stabilisés par des groupements σ^4 -P

1. Introduction

En chimie organique, le développement de stratégies réduisant le nombre d'étapes pour la synthèse de molécules complexes est crucial. Dans cette perspective, les transformations chimiques qui permettent de réaliser des fonctionnalisations consécutives et « en un pot » d'un centre réactionnel sont à la fois élégantes et efficaces. Les composés organodimétalliques géminaux sont des cibles de choix pour répondre à cet objectif car le centre carboné fortement réduit possède généralement deux réactivités successives différentes. Ce domaine de recherche a fait l'objet d'une revue en 1996, par Marek et Normant.^[1] Plus récemment, Matsubara *et coll.* ont développé l'utilisation de dérivés *gem*-dizinciques ($R_2C(ZnI)_2$) dans des réactions séquentielles de couplage-croisé catalysées par des complexes de métaux de transition.^[2]

Wittig,^[3] West^[4] et Ziegler^[5] ont développé la synthèse du dilithiométhane il y a plus de 50 ans, cependant l'utilisation de ce réactif en synthèse organique a été fortement limitée par sa forte instabilité. En termes de caractérisation, des études théoriques réalisées par Schleyer *et coll.* ont prédit que les géométries plane et tétraédrique du dilithiométhane (monomérique) étaient proches en énergie (8 kcal mol⁻¹ en faveur de l'isomère tétraédrique).^[6,7] Les états d'agrégation supérieurs (dimères et trimères) ont été considérés plus tardivement et se sont révélés être cohérents avec les données expérimentales obtenues en solvant inerte.^[8] Si la structure finale du dilithiométhane n'a pas encore été totalement résolue, une structure a été proposée pour CD₂Li₂ sur la base d'études par RMN en phase solide et par diffraction des rayons X sur poudre.^[9,10] À l'heure actuelle, plusieurs composés *gem*-dilithiens ont pu être préparés comme le 1,1-dilithio-2,2,3,3-tétraméthylcyclopropane (la géométrie calculée pour le 1,1-dilithiopropène étant plane),^[11] tBuCHLi₂ et TMSCHLi₂;^[12] cependant leur structure est toujours inconnue. Très récemment, Linti *et coll.* ont rapporté la première structure cristallographique d'un dérivé hydrocarbure α,α -dilithié, le 9,9-dilithiofluorène (**I**), obtenu par dismutation du lithiofluorène dans un mélange THF/benzène (Schéma 48).^[13]

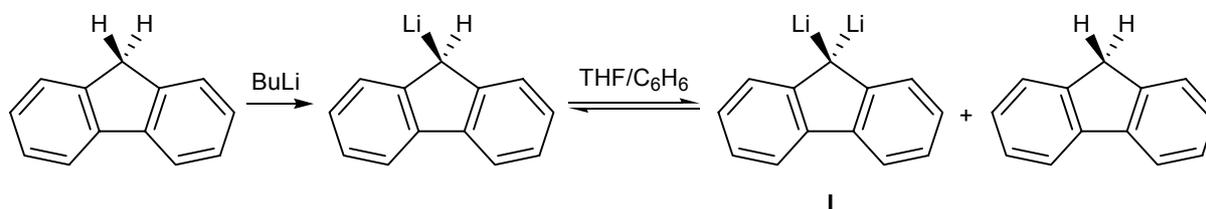


Schéma 48.

En vue de développements synthétiques, les composés *gem*-dilithiés stabilisés par des hétéroatomes semblent prometteurs. En effet, de tels substituants offrent à la fois une stabilisation accrue du centre carboné réduit et une modulation du schéma de fonctionnalisation des produits finaux. Les dérivés incorporant une fonction sulfone (**II**)^[14] ont été rapportés ainsi que le dianion **III**. Ce dernier est optiquement actif du fait de l'incorporation d'une fonction

sulfoximine (Schéma 50).^[15] Il est intéressant de noter que, pour les dianions stabilisés par des groupements sulfones, la réaction entre le butyllithium et la lithiosulfone peut conduire à l'obtention de l' α,α -dianion qui se réarrange thermiquement (à la température ambiante) pour former le dianion géminale **II** (Schéma 49). Ces deux dianions ont été caractérisés par diffraction des rayons X par Gais *et coll.*^[16]

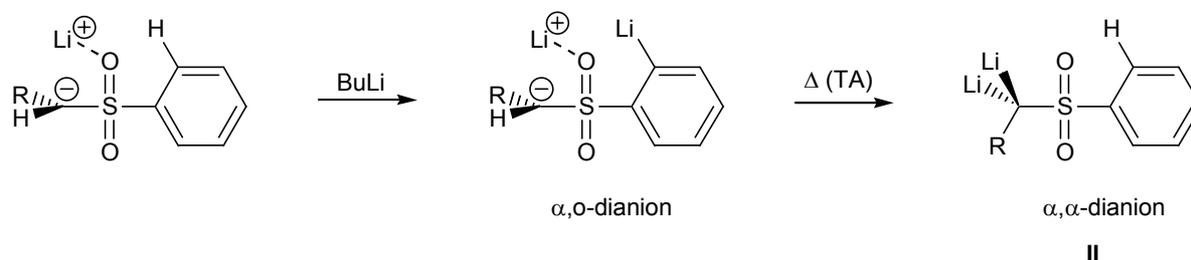


Schéma 49.

L' α,α -dianion possède une réactivité analogue à celle de l' α,α -dianion et présente donc un comportement de complexe de quasi-dianion (complexe entre un anion et une base forte dont la réactivité mime celle du dianion vrai). Ces différents exemples montrent l'importance de connaître précisément la structure des organodilithiens géminaux. Boche *et coll.* ont rapporté en 1989 la double déprotonation du (triméthylsilyl)acétonitrile et présenté la structure RX du dodécamère $(\text{SiMe}_3\text{CLi}_2\text{CN})_{12} \cdot 6\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$.^[17] Müller *et coll.* ont également décrit récemment les structures de *gem*-dilithiens stabilisés par une fonction phosphonate (**V**)^[18] ou sulfoximine (**III**).^[15] La structure de ces dianions a été obtenue en faisant réagir un excès de BuLi en présence de traces d'eau. Cette hydrolyse partielle de la base conduit à la formation de Li_2O qui s'est révélé être crucial pour la cristallisation des dianions. Cavell *et coll.* et Stephan *et coll.* ont rapporté indépendamment et simultanément, en 1999, la synthèse du composé bis(iminophosphorane) **VI** (R=TMS).^[19, 20] La structure à l'état solide est un dimère non solvaté du dianion dans lequel la sphère de coordination des atomes de lithium est complétée par les azotes de la fonction iminophosphorane. La version chirale de ces dianions a été développée en 2006.^[21]

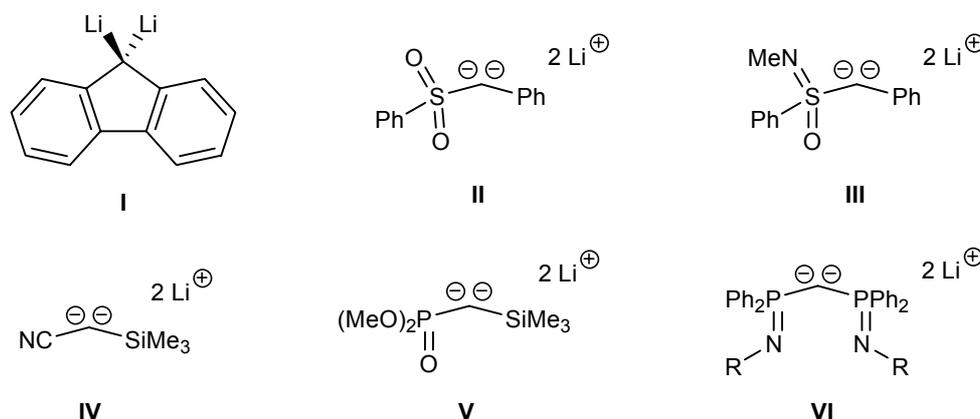


Schéma 50.

Bien que ces espèces dianioniques soient connues pour certaines depuis plusieurs dizaines d'années, l'étude de leur chimie de coordination reste très limitée. Müller *et coll.* ont exploré la réactivité des dianions **III** et **V** vis-à-vis du complexe de titane(IV) $[\text{TiCl}(\text{OiPr})_3]$.^[22] La réaction

de transmétallation a pu être observée et le dérivé mixte lithium-titane a été caractérisé par diffraction des rayons X dans le cas du dianion **V**. La majorité des études concernant la chimie de coordination des dianions géminaux a été réalisée à partir des dianions bis(iminophosphorane) **VI**. Cavell *et coll.* ont utilisé ce réactif pour préparer des complexes carbéniques de Sm^{III} , Zr^{IV} , Ti^{IV} , et Hf^{IV} ainsi que du Pt^{II} .^[23-30] Leung *et coll.* ont préparé un complexe de Mo^0 en utilisant le bis(germavinylidène) $[(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ge}\rightarrow\text{Ge}=\text{C}(\text{PPh}_2=\text{NSiMe}_3)_2]$ comme source de ligand carbène.^[31] Le dianion **VI** peut aussi se comporter comme un ligand pontant entre deux centres métalliques (Al, Cr).^[32-34] Ce comportement avait déjà été observé précédemment par Robinson *et coll.* lors de la séquence déprotonation/cooordination des composés neutres $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{E})_2$ (E=O, S) avec AlMe_3 .^[35, 36]

Ces dianions géminaux stabilisés par des hétéroatomes ont fait l'objet de quelques études théoriques. Bors et Streitwieser ont étudié le *gem*-dilithien de la diméthylsulfone et ont trouvé que l' α,α -dianion était $9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ plus haut en énergie que son isomère de position α,α' -dianion (Schéma 51).^[37] Müller *et coll.* ont montré récemment que cet écart était réduit à $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le cas de la dilithio-diméthylsulfoximine.^[38] Enfin Klobukowski *et al.* ont étudié par DFT la structure de **VI** (R=TMS) à l'état monomérique et dimérique et ont comparé les structures optimisées à celle obtenue expérimentalement par diffraction des rayons X.^[39] Cependant la structure électronique de ces dianions géminaux n'a pas été décrite dans ces travaux.

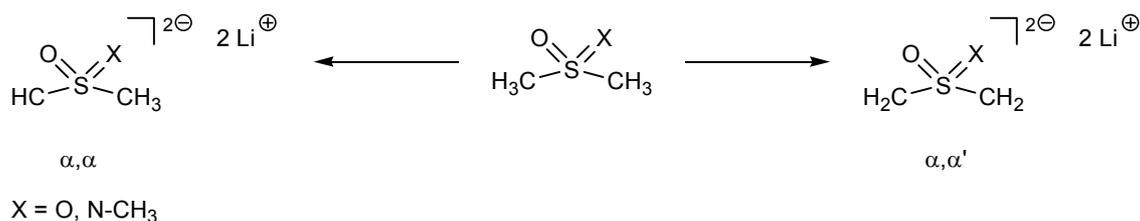


Schéma 51.

Le but de ce chapitre est de présenter la synthèse de deux nouveaux types de dianions géminaux, stabilisés par des groupements phosphonate et sulfure de phosphine ainsi que leur structure en solution et à l'état solide. Le choix des groupements sulfure de phosphine est particulièrement motivé par le pouvoir coordinant de cette fonctionnalité, qui permet de stabiliser aussi bien de métaux riches (Au, Pd, Pt) que des métaux pauvres (U, lanthanides).^[40-52] La structure électronique de ces nouvelles espèces a également été explorée sur la base de calculs DFT. Enfin la réactivité de ces dianions vis-à-vis de CS_2 a été exploitée pour accéder à une nouvelle classe de ligands 1,1-éthylènedithiolates.

2. Synthèse et caractérisation des dianions géminaux

a. Synthèse des dianions

La synthèse du dianion **2** repose sur la double déprotonation du composé neutre **1** par deux équivalents de méthyllithium (dans Et_2O) dans le diéthyléther ou le toluène (Schéma 52). (Le composé **1** ($\delta_p=35 \text{ ppm}$) est lui-même préparé par simple sulfuration du bis(diphénylphosphino)méthane (DPPM) disponible commercialement). Le temps de réaction

dépend du système de solvants utilisé : la réaction est complète après 20 minutes à la température ambiante dans l'éther, elle est complète après 3h dans le toluène. La formation de **2** est suivie par RMN ^{31}P ($\delta_{\text{p}}=23$ ppm), **2** étant soluble dans le mélange réactionnel. En revanche, il faut noter que le dianion **2** est instable dans le THF et conduit lentement à la formation du monoanion **3** ($\delta_{\text{p}}=38$ ppm). De même l'ajout de deux équivalents de MeLi à une solution de **1** dans le THF conduit uniquement à la formation du monoanion **3**.

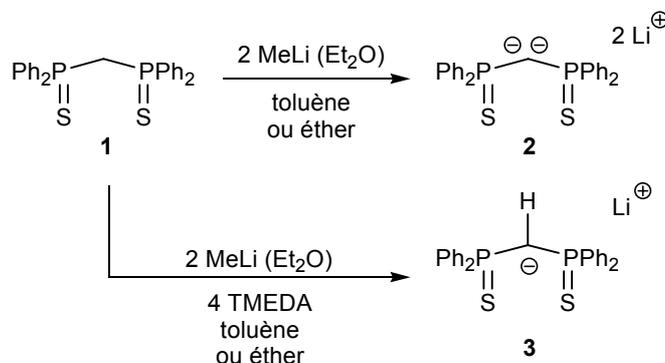


Schéma 52. Synthèse du dianion **2**

L'état d'agrégation du MeLi en solution peut influencer fortement sur la vitesse de réaction de ce dernier et l'ajout d'un additif, capable de réduire le degré d'agrégation, est souvent employé pour augmenter la réactivité du MeLi, dans un solvant donné.^[53] Cependant, lorsque la double déprotonation de **1** est réalisée en présence de deux équivalents de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) par équivalent de MeLi dans le diéthyléther, seul le composé monoanionique **3** est obtenu, sous la forme d'un précipité blanc. Pourtant le dianion géminale **2** est stable (une fois formé) en présence de TMEDA.

L'évaporation des solvants d'une solution de **2** dans un mélange toluène/diéthyléther conduit à une dégradation partielle – mais reproductible – du dianion en monoanion (**3**). **2** a néanmoins pu être isolé, sec, par évaporation des solvants d'une solution de **2** dans le diéthyléther pur. **2** a ainsi pu être totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Le spectre RMN ^{31}P de **2** présente un singulet blindé de 12 ppm ($\delta_{\text{p}}=23.2$ ppm) par rapport au composé neutre (**1** $\delta_{\text{p}}=35.1$ ppm). Dans le spectre RMN ^1H , le triplet (dû au couplage avec les deux centres phosphorés équivalents) des protons méthyléniques de **1** n'est plus observable. Malgré un séchage poussé, la coordination de 1.5 équiv. de Et_2O a été mise en évidence par RMN ^1H . Contrairement à ce qui avait rapporté pour le dianion **VI**, le signal du carbone quaternaire P-C-P a été observé dans le spectre ^{13}C . Il apparaît à champ fort ($\delta_{\text{C}}=30.3$ ppm) sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage de 41 Hz avec les phosphores voisins.

Le dianion **6**, stabilisé par des groupements phosphonate, s'est révélé être beaucoup plus difficile d'accès (Schéma 53). En effet la réaction du MeLi avec le bisphosphonate commercial **4** est lente, la formation de **6** étant encore incomplète après 10 jours à la température ambiante. L'ajout de deux équivalents de TMEDA (par MeLi) est, dans ce cas, très bénéfique, la réaction étant totale après 3 jours à la température ambiante. Le suivi de la double métallation par RMN ^{31}P révèle que la formation du monoanion **5** est instantanée. Le signal de **5** disparaît lentement du spectre ^{31}P avec la formation concomitante d'un précipité blanc ; ce qui indique que le dianion **6** précipite du

mélange réactionnel. Le dianion **6** est complètement insoluble dans les solvants avec lesquels il ne réagit pas (Et_2O , DME=diméthoxyéthane, toluène, benzène) et n'a donc pu être caractérisé que par analyses élémentaires et des tests de réactivité (cf. ci-dessous).

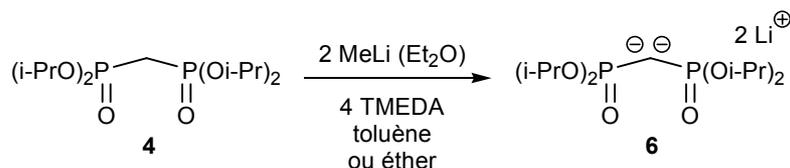


Schéma 53. Synthèse du dianion **6**

Les rendements de formation de dianions isolés sont excellents, supérieurs à 94% sans purification nécessaire. Comme l'on peut s'y attendre, ces deux dianions géminaux sont extrêmement réactifs, déprotonant quantitativement le THF ou la pyridine pour reformer les monoanions **3** et **5**. Une preuve supplémentaire de la formation de **6** (ainsi que de **2**) est fournie par sa deutérolyse (D_2O) qui conduit au produit de départ deutéré correspondant **4D** (respectivement **1D**) (Schéma 54). Les spectres ^{31}P révèlent clairement la formation des composés neutres **4D** ($\delta_{\text{p}}=18$ ppm) et **1D** ($\delta_{\text{p}}=35$ ppm) et les spectres ^1H l'absence de protons méthyléniques. En outre, l'absence de signal correspondant à la TMEDA ou à la présence de solvant étheré, lors de la deutérolyse de **6**, indique que le dianion **6** précipite sous une forme non-solvatée très probablement polymérique.^[54] **6** n'est pas dégradé lors d'un séchage, même poussé.

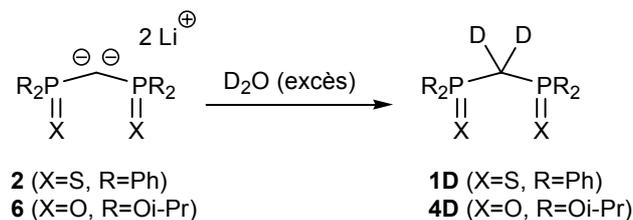


Schéma 54. Deutérolyse des dianions **2** et **6**

b. Structure du dianion **2** à l'état solide

Le dianion **6** étant complètement insoluble dans les solvants avec lesquels il ne réagit pas, sa structure n'a pas pu être enregistrée. En revanche, des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par une diffusion lente d'hexanes dans une solution de **2** dans un mélange toluène/diéthyléther (forme **2A**, Figure 11).^[55] Dans la forme **2A**, le dianion **2** est cristallisé sous la forme d'un dimère dans lequel les deux atomes de carbone sont reliés par deux ponts lithium tandis que les deux autres atomes de lithium pontent les atomes de soufre. Cette structure est très différente de celle obtenue pour le dimère de bis(iminophosphorane)dilithiométhane **VI** dans laquelle un cœur pseudo-octaédral Li_4C_2 avait été observé.^[19-21]

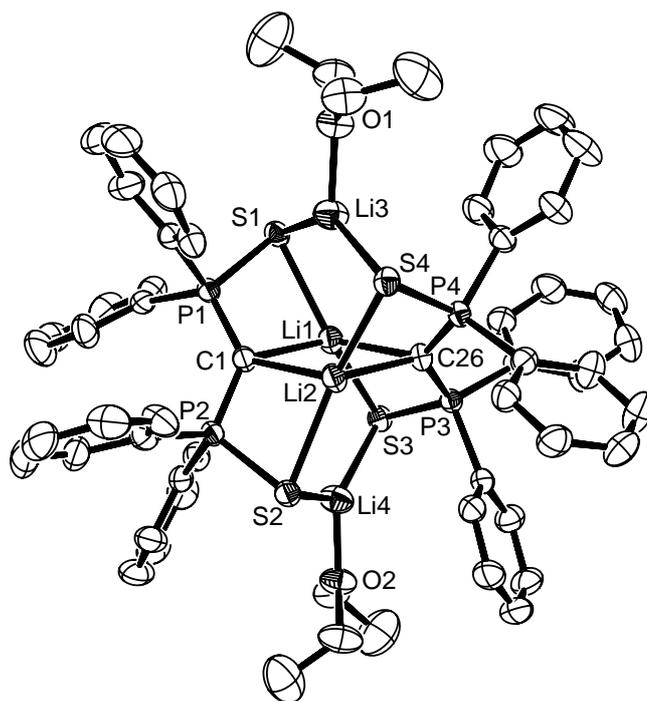


Figure 11. Vue ORTEP de $2\mathbf{A}\cdot\text{Et}_2\text{O}$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en $^\circ$): C1-Li1 2.195(5), C1-Li2 2.159(5), C26-Li1 2.196(5), C26-Li2 2.173(5), C1-P1 1.672(3), C1-P2 1.678(3), C26-P3 1.678(3), C26-P4 1.676(3), P1-S1 2.037(1), P2-S2 2.040(1), P3-S3 2.041(1), P4-S4 2.039(1), S1-Li1 2.477(5), S1-Li3 2.454(5), S2-Li2 2.480(4), S2-Li4 2.454(5), S3-Li1 2.450(5), S3-Li4 2.461(5), S4-Li2 2.517(4), S4-Li3 2.426(5), P1-C1-P2 131.6(2), P3-C26-P4 131.3(2)

Sans surprise, la double métallation de $\mathbf{1}$ conduit à une forte modification structurale du squelette bis(diphénylthiophosphinoyl)méthylène. En effet, les distances P-C sont raccourcies de 0.15 Å dans $2\mathbf{A}$ (1.68 Å contre 1.83 Å pour $\mathbf{1}^{[56]}$). Cette distance est aussi courte que dans les carbodiphosphoranes (R_3PCPR_3 , 1.64 Å^[57-61]) et dans \mathbf{VI} (1.69 Å). D'autre part, les distances P-S mesurent 2.04 Å dans $2\mathbf{A}$ (1.95 Å dans $\mathbf{1}$) et l'angle P-C-P s'ouvre (131.4° dans $2\mathbf{A}$ contre 118.4° dans $\mathbf{1}$). Il n'y a aucune interaction notable entre les atomes de lithium (2.510 Å) ou entre les atomes de carbone (3.57 Å).

Dans la structure $2\mathbf{A}$, les atomes de lithium sont localisés dans deux types de sites de coordination. Dans le premier site, le cation lithium est coordonné à deux atomes de carbones et deux atomes de soufre. Dans le second site, un équivalent de Et_2O complète la sphère de coordination du lithium lié à deux atomes de soufre. Cependant, le spectre RMN ^1H enregistré pour $\mathbf{2}$ (à partir d'une synthèse effectuée dans le diéthyléther seul) indique que le dianion $\mathbf{2}$ est stabilisé par 1.5 équiv. d' Et_2O et non 1 équiv. comme observé dans la structure RX. Il semble donc que le dianion retient moins d'éther quand il est cristallisé à partir d'une solution dans un mélange toluène/diéthyléther que quand il est séché à partir d'une solution dans le diéthyléther seul. Ce constat nous a incité à cristalliser $\mathbf{2}$ par évaporation lente d'une solution dans Et_2O seul. Une nouvelle structure RX a ainsi pu être enregistrée (forme $2\mathbf{B}$, Figure 12).

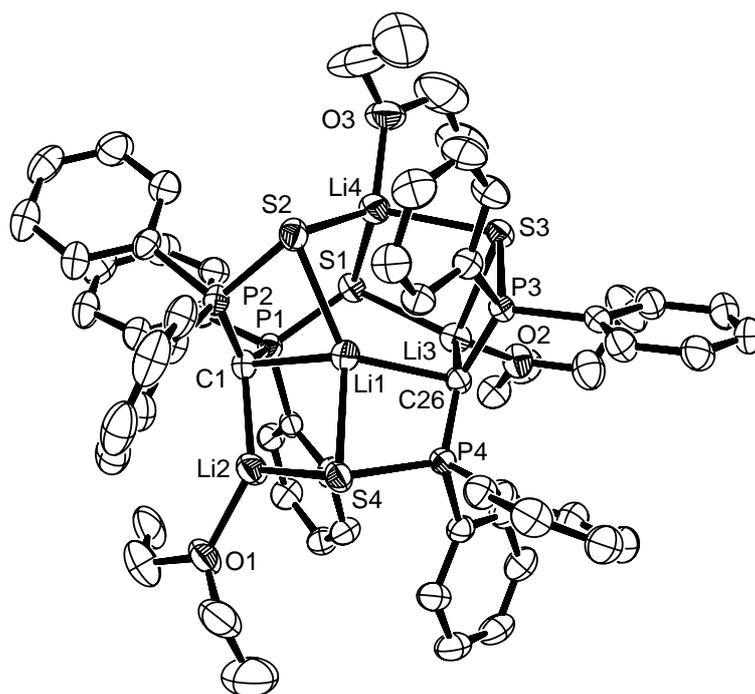


Figure 12. Vue ORTEP de $2\mathbf{B}\cdot(\text{Et}_2\text{O})_{1.5}$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en $^\circ$) : C1-Li1 2.343(4), C1-Li2 2.120(4), C26-Li1 2.181(4), C26-Li3 2.200(4), C1-P1 1.681(2), C1-P2 1.693(2), C26-P3 1.683(2), C26-P4 1.685(2), P1-S1 2.048(2), P2-S2 2.036(1), P3-S3 2.032(1), P4-S4 2.038(1), S2-Li1 2.508(4), S4-Li1 2.560(4), S4-Li2 2.471(4), S1-Li3 2.550(4), S3-Li3 2.494(4), S1-Li4 2.441(4), S2-Li4 2.451(4), S3-Li4 2.505(4), P1-C1-P2 120.6(1), P3-C26-P4 130.6(1).

Dans ces conditions, le dianion **2** cristallise également sous la forme d'un dimère (forme **2B**). Deux dimères, géométriquement semblables, sont présents dans l'unité asymétrique. Pour chaque dimère, l'unité monomérique présente des distances interatomiques très proches de celle mesurées dans la structure **2A**. En revanche, les deux structures diffèrent notablement par l'orientation des bras P-S relativement au plan P-C-P. Les angles de torsion S-P-C-P varient en effet de 60.8 à 175.3°. Dans la structure **2B**, les quatre atomes de phosphore sont inéquivalents dans le dimère et on compte quatre sites de coordination différents pour les cations lithium. Li1 est coordonné à deux atomes de carbone (C1 et C26) et deux atomes de soufre (S2 et S4) ; Li2 est coordonné à C1, S4 et une molécule d' Et_2O . Li3 possède un environnement tétraédrique (C26, S1, S3 et une molécule d' Et_2O). Enfin, Li4 est stabilisé par trois atomes de soufre (S1, S2, S3) et une molécule d' Et_2O . Au total chaque dianion **2** est stabilisé par 1.5 équiv. Et_2O . Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par RMN ^1H (après synthèse dans Et_2O seul). À l'état solide la structure du dianion **2** dépend donc fortement du système de solvants utilisés pour réaliser sa synthèse (structures **2A** et **2B**).

c. Structure du dianion **2** en solution

Afin de déterminer si des agrégats de **2** se forment également en solution, le spectre RMN ^7Li du dianion **2** a été enregistré (à la concentration 0.13 mol L^{-1} dans un mélange toluène/diéthyléther (5:1)), tout d'abord à 20°C. À cette température une unique résonance est observée en RMN ^7Li ce qui montre que soit la structure dimérique (**2A** ou **2B**) est rompue soit

les cations Li^+ sont en échange rapide (sur l'échelle de temps RMN) entre les différents sites de coordination. Les spectres RMN ^7Li et ^{31}P ont donc été enregistrés à différentes températures (de 20 à -90°C , Figure 13).

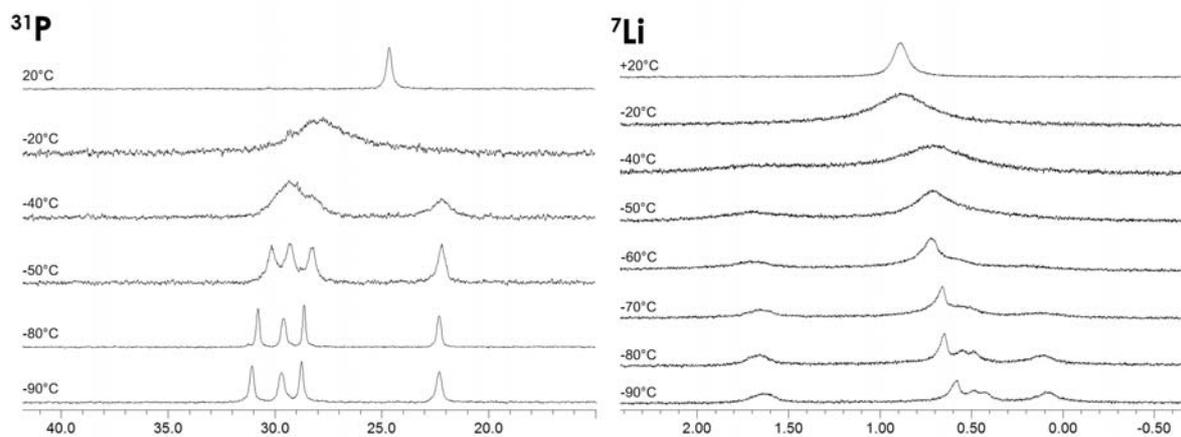


Figure 13. Spectres RMN ^{31}P et ^7Li à différentes températures enregistrés pour une solution de **2** dans un mélange toluène/diéthyléther (5:1) à la concentration 0.13 mol L^{-1} . À -90°C , les intensités relatives des signaux du spectre ^{31}P valent : 1.0:1.0:1.0:1.0

En abaissant la température de 20 à -20°C , le signal caractérisant le dianion **2** en RMN ^{31}P subit un déblindage ($\Delta\delta=3.1 \text{ ppm}$, $\delta(\text{TA})=24.6 \text{ ppm}$) ainsi qu'un élargissement significatif ($\nu_{1/2}=35.1 \text{ Hz}$ à 20°C vs 332 Hz à -20°C). Un élargissement similaire est observé dans le spectre RMN ^7Li ($\nu_{1/2}=9.3 \text{ Hz}$ à 20°C vs 40.3 Hz à -20°C), sans déblindage notable. Un abaissement progressif de la température (jusqu'à -90°C) se traduit par une succession de processus de décoalescence dans les spectres RMN ^{31}P et ^7Li . À -50°C , le spectre RMN ^{31}P est caractérisé par quatre singulets ($\delta=22.3, 28.6, 29.5, 30.8 \text{ ppm}$) ayant la même intégration (rapports 1.0:1.0:1.0:1.0, temps de relaxation fixé à 10 s). À plus basse température (-90°C), le spectre RMN ^7Li présente au moins quatre signaux distincts ($\delta=0.15, 0.53, 0.64, 1.70 \text{ ppm}$). Ces processus sont complètement réversibles avec la température. D'après ces données, une espèce monomérique est observée à la température ambiante. À basse température, il y a formation soit de deux espèces en équilibre dans des proportions 1.0:1.0, soit d'une seule espèce (i.e. un agrégat avec différents environnements Li/P). La forme **2A** n'est finalement pas observée en solution, même à basse température, puisqu'elle serait caractérisée par un singulet unique en RMN ^{31}P et deux singulets en RMN ^7Li . En revanche, il est raisonnable de proposer qu'à basse température un agrégat se forme, dont la structure est probablement voisine de celle observée à l'état solide pour **2B** (quatre centres ^{31}P et quatre centres ^7Li magnétiquement inéquivalents).

d. Conclusion

En conclusion, les nouveaux dianions géminaux **2** et **6** sont facilement accessibles par double-métallation du bis(diphénylthiophosphinoyl)méthane (**1**) et du tétraisopropylméthylène-diphosphonate (**4**). Les conditions de synthèse de ces dianions diffèrent par le temps de réaction et l'influence d'un additif complexant sur la nature du produit formé. Le dianion **6** étant

totalelement insoluble dans les solvants usuels, il n'a pu être caractérisé que par analyse élémentaire et par des réactions de piégeage. La structure du dianion **2** a été élucidée à l'état solide (DRX) et en solution (RMN ^{31}P et ^7Li à basse température).

3. Structure électronique des dianions géminaux **2** et **6**

Ces dianions géminaux étant destinés à être utilisés par la suite comme ligands des métaux de transition et des lanthanides, leur structure électronique (qui gouverne leur chimie de coordination) a d'abord été explicitée au moyen de calculs théoriques.

a. Description des modèles

Des calculs DFT (au niveau B3PW91/6-31+G*) ont été réalisés afin de proposer une rationalisation complète des variations géométriques observées entre les dérivés neutres et dianioniques ainsi qu'une description précise de la structure électronique des dianions. Le dérivé neutre **E** (modèle parent de **1**, dans lequel les groupements phényles ont été substitués par des atomes d'hydrogène) et les formes dimériques parentes **A** et **B** du dianion **2** ont été étudiés, dans un premier temps (Figure 14). Dans un second temps, la géométrie du dianion **C** (monomérique et non-solvaté) a été optimisée dans le but de tester l'effet de l'état d'agrégation et de la solvatation sur la distribution électronique. Enfin, les composés neutre (**F**) et dianionique (**D**) du bis-phosphonate ont été optimisés pour déterminer les différences qui existent entre ces deux classes de dianions géminaux.

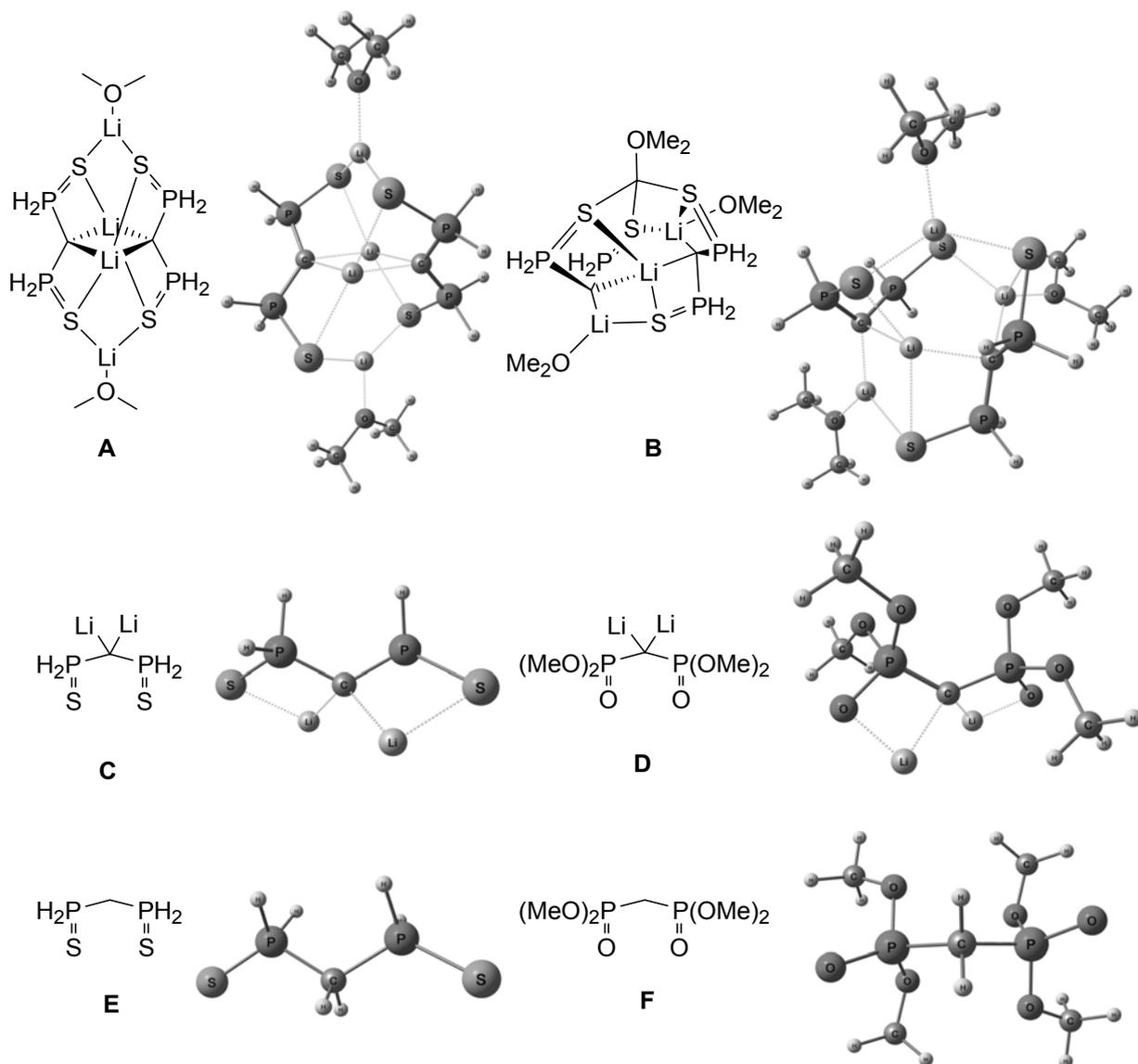


Figure 14. Structures optimisées de A, B, C, D, E, F

	P-C, Å		P-X, Å		C-Li, Å		P-C-P, deg	X-P-C-P, deg	
1 (X=S)	1.827	1.831	1.948	1.941			118.4	61.3	47.3
2A (X=S)	1.672(3)	1.678(3)	2.037(1)	2.040(1)	2.195(5)	2.159(5)	131.6(2)	160.3	174.3
	1.676(3)	1.678(3)	2.039(1)	2.041(1)	2.196(5)	2.173(5)	131.3(2)	167.2	171.4
2B (X=S)	1.681(2)	1.693(2)	2.048(2)	2.036(1)	2.343(4)	2.120(4)	120.6(1)	73.4	63.2
	1.683(2)	1.685(2)	2.032(1)	2.038(1)	2.181(4)	2.200(4)	130.6(1)	103.8	179.2
A (X=S)	1.687		2.048		2.174		126.5	172.2	
B (X=S)	1.689	1.696	2.061	2.040	2.108	2.135	126.5	102.1	173.0
	1.702	1.710	2.067	2.053	2.068	2.282	114.9	88.2	59.0
C (X=S)	1.718	1.718	2.035	2.035	2.048	2.048	122.6	138.3	138.3
D (X=S)	1.694	1.694	1.542	1.542	2.068	2.068	127.5	155.2	154.3
E (X=S)	1.840	1.848	1.950	1.950			114.7	51.2	171.0
F (X=S)	1.819	1.820	1.486	1.486			122.0	163.7	163.3

Tableau 1. Comparaison structurale de **1**, **2A**, **2B**, et **A-F**

Ces molécules ont d'abord été optimisées sans contrainte de symétrie. Puis, excepté pour **B**, elles ont été optimisées dans des groupes de symétrie fixés : le dimère **A** dans le groupe D_2 et les monomères **C**, **D**, **E** et **F** dans le groupe C_2 . Il n'y a aucune différence notable avec les symétries C_1 , que ce soit en termes énergétiques (<1 kcal mol⁻¹) ou géométriques. Les structures C_1 , D_2 et C_2 sont toutes des minima. Par simplicité, seules les géométries de plus haute symétrie ont été étudiées (Figure 14).

b. Étude du dianion géminé stabilisé par des groupements sulfure de phosphine

La géométrie optimisée pour le dimère **A** est en excellent accord avec la structure **2A** obtenue expérimentalement (Tableau 1). En particulier, le raccourcissement des liaisons P-C (1.69 Å) et l'allongement des liaisons P-S (2.05 Å) sont très bien reproduits. L'absence d'interaction Li•••Li et C•••C (respectivement 2.54 et 3.57 Å) est conforme au résultat expérimental et conforté par des indices de Wiberg calculés à 0.00. Dans la géométrie D_2 , les axes d'ordre 2 coïncident avec les axes C-C et Li-Li. Une analyse NBO a été réalisée sur ce système afin de décrire sa structure électronique. Les orbitales naturelles (NBOs) occupées décrivent différentes liaisons ou paires libres de la molécule et réfèrent ainsi à une structure de Lewis (dans laquelle les électrons sont strictement localisés). Le système réel dévie de cette description « idéalisée » par des interactions donneur-accepteur entre NBOs occupées et NBOs vacantes. Cette analyse fournit une évaluation de ces énergies de délocalisation/hyperconjugaison. L'analyse NBO confirme que les interactions S-Li et C-Li sont essentiellement de nature électrostatique ($n_{\text{Wiberg}} < 0.1$, $q_{\text{Li}} > 0.8$). Elle fournit également une structure de Lewis qui met en jeu deux paires libres sur l'atome de carbone, trois paires libres pour chaque atome de soufre et des liaisons simples P-C et P-S. Les deux paires

libres sur l'atome de carbone diffèrent par leur état d'hybridation et donc par leur énergie. La plus basse en énergie (LP1(C)) est une orbitale de caractère sp^2 ($sp^{2.17}$), elle appartient au plan P-C-P. La seconde paire libre (LP2(C)) est une orbitale p pure (Tableau 2 et Figure 15), orthogonale au plan P-C-P. Ces NBOs contribuent fortement aux orbitales les plus hautes occupées du diagramme d'orbitales de Kohn-Sham. Par exemple, la HOMO de **A** est principalement une combinaison de symétrie b3 des orbitales p des carbones (LP2(C)) et la HOMO-2 résulte majoritairement d'une interaction antiliante entre les deux LP1(C) (Figure 15).

R	X	Charges NBO					Indices de Wiberg					Paires libres des C									
		q_c	q_p	q_s	q_{Li}	$n(P-C)$	$n(P-X)$	$n(P-R)$	hybridation LP1	hybridation LP2	population LP1	population LP2									
A	H	S	-1.77	0.91	-0.80	0.80	0.84	1.19	1.10	0.84	0.85	$sp^{2.17}$	$p^{1.00}$	1.74	1.63						
			-1.73	0.87	0.90	-0.79	-0.84	0.86	0.77	1.21	1.17	1.03	1.09	0.86	0.89	0.89	0.86	$sp^{2.43}$	$p^{1.00}$	1.74	1.64
B	H	S	-1.79	0.91	0.91	-0.83	-0.79	0.86	0.80	1.20	1.17	1.12	1.07	0.84	0.85	0.87	0.87	$sp^{1.84}$	$p^{1.00}$	1.75	1.61
C	H	S	-1.88	0.88	-0.76	0.86		1.13	1.16	0.87	0.85	$sp^{2.11}$	$p^{1.00}$	1.79	1.68						
D	OMe	O	-2.01	2.37	-1.23	0.93		1.15	1.03	0.66	0.69	$sp^{3.74}$	$p^{1.00}$	1.78	1.67						
E	H	S	-1.19	0.79	-0.54		0.84	1.43	0.87	0.87											
F	OMe	O	-1.31	2.41	-1.08		0.81	1.28	0.70	0.71											

Tableau 2. Analyse NBO de **A-F**

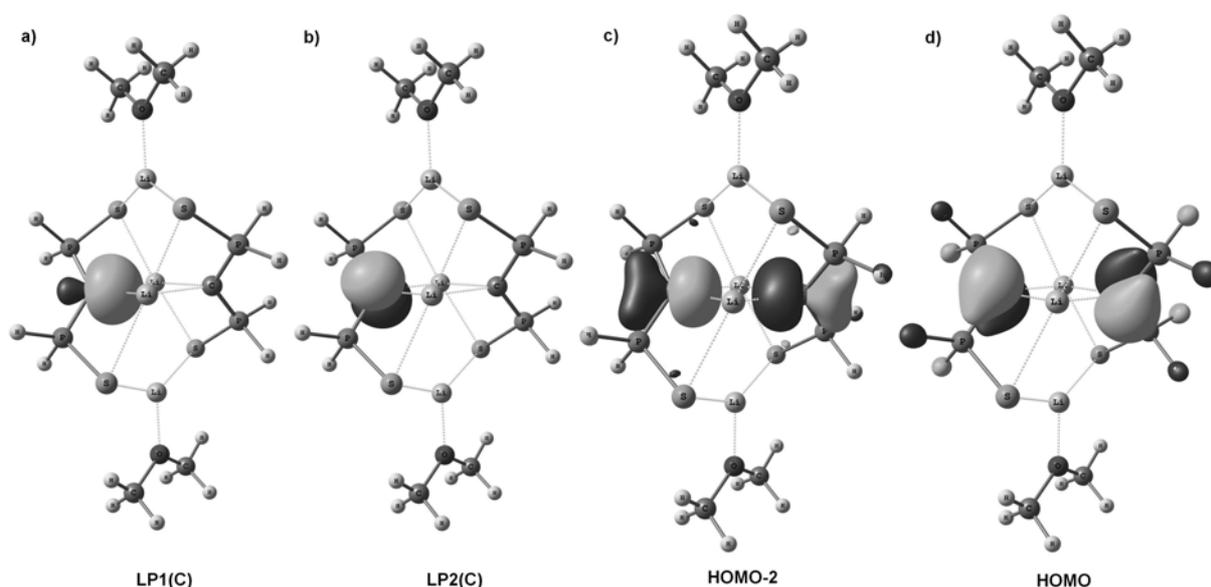


Figure 15. Tracé des NBOs et des orbitales de Kohn-Sham mettant en jeu les paires libres portées par les atomes de carbone dans **A** : a) NBO LP1(C) ($sp^{2.17}$) b) NBO LP2(C) (p) c) HOMO-2 d) HOMO

L'analyse de charges NBO est cohérente avec la structure de Lewis (Tableau 2) : les atomes de C portent une charge négative importante ($q_c = -1.77$) ainsi que les S ($q_s = -0.80$) et les atomes de P sont chargés positivement ($q_p = +0.91$). Les indices de Wiberg indiquent que les liaisons P-C et P-S ont essentiellement un caractère de liaison simple (respectivement 1.19 et 1.10). En comparaison, dans le phospho-alcène $HP=CH_2$ dans lequel une vraie liaison double $P=C$ est mise

en jeu, l'indice de Wiberg calculé pour la liaison P=C est de 1.96 (au même niveau théorique). Bien que les liaisons P-C soient aussi courtes dans HP=CH₂ et **A** (1.67 et 1.69 Å), la liaison P-C dans **A** ne possède pas de caractère double (au sens d'interaction p_π/d_π).^[62-66] Cependant, dans **A**, les paires libres portées par l'atome de carbone sont impliquées dans des interactions de type donneur-accepteur. Les NBOs LP1(C) et LP2(C) interagissent avec les NBOs antiliantes vacantes $\sigma^*(\text{P-S})$ et $\sigma^*(\text{P-H})$. Ces interactions d'hyperconjugaison négative se traduisent par une excellente stabilisation des paires libres du carbone sans mettre en jeu les orbitales d du phosphore.

L'énergie de stabilisation résultant des interactions donneur-accepteur peut être estimée soit par suppression des éléments hors-diagonaux de la matrice de Fock exprimée dans la base NBO (énergie E_{del}) soit par une approche de perturbation au second ordre (énergie $E(2)$). L'amplitude de cette stabilisation dépend i) de l'écart énergétique (ΔE_{ij}) qui sépare l'orbitale occupée (donneur, i) de l'orbitale vacante (accepteur, j), ii) de l'élément de la matrice de Fock (F_{ij}) et iii) du taux d'occupation de l'orbitale i. D'après le Tableau 3, l'orbitale occupée LP1(C) se comporte comme un donneur et interagit avec les orbitales $\sigma^*(\text{P-S})$ et $\sigma^*(\text{P-H})$. Les énergies de stabilisation résultantes sont du même ordre de grandeur (3.59-5.54 kcal mol⁻¹). On retrouve que, pour des effets stéréoelectroniques, la stabilisation des paires libres du carbone dépend fortement de l'orientation relative entre donneur et accepteur. Ainsi, les NBOs $\sigma^*(\text{P-S})$ étant orientées dans le plan de nodal de LP2(C), elles ne participent pas à sa stabilisation. LP2(C) est cependant stabilisée par les quatre orbitales $\sigma^*(\text{P-H})$. Chaque orbitale $\sigma^*(\text{P-H})$ contribue de plus de 11 kcal mol⁻¹ à la stabilisation de LP2(C) ($E(2)$: 11.99-16.86 kcal mol⁻¹). LP2(C) étant une orbitale p pure (non-hybridée), son énergie est plus haute que LP1(C) ($sp^{2.17}$) ce qui abaisse l'écart ΔE_{ij} avec les accepteurs : 0.35 ua pour LP2(C)→ $\sigma^*(\text{P-H})$ contre 0.47 ua pour LP1(C)→ $\sigma^*(\text{P-H})$. En outre le recouvrement est meilleur entre LP2(C) et $\sigma^*(\text{P-H})$ ce qui conduit à une augmentation de F_{ij} . LP2(C) est donc finalement un meilleur donneur et sa stabilisation est plus importante que celle de LP1(C). Le tracé des orbitales de Kohn-Sham illustre bien la participation des orbitales antiliantes $\sigma^*(\text{P-S})$ et $\sigma^*(\text{P-H})$ dans la stabilisation des paires libres du carbone : par exemple la HOMO laisse apparaître des coefficients non-négligeables sur les atomes d'hydrogène et de phosphore, traduisant une interaction stabilisante entre une combinaison appropriée d'orbitales $\sigma^*(\text{P-H})$ et l'orbitale p du carbone.

NBO		E(2) kcal/mol	ΔE_{ij} (u.a.)	F _{ij} (u.a.)
donneur	accepteur			
LP1(C) $sp^{2.17}$	$\sigma^*(P-S)$	3.73	0.38	0.036
LP1(C) $sp^{2.17}$	$\sigma^*(P-H)$	5.54	0.47	0.047
LP1(C) $sp^{2.17}$	$\sigma^*(P-H)$	3.59	0.47	0.038
LP2(C) p	$\sigma^*(P-S)$	<0.5		
LP2(C) p	$\sigma^*(P-H)$	11.99	0.36	0.062
LP2(C) p	$\sigma^*(P-H)$	16.86	0.35	0.073

NBO		E _{del} kcal/mol
donneur	accepteur	
LP1(C) sp^2	2 $\sigma^*(P-S)$ + 4 $\sigma^*(P-H)$	33.8
LP2(C) p	2 $\sigma^*(P-S)$ + 4 $\sigma^*(P-H)$	65.5
LP1(C) sp^2 + LP2(C) p	2 $\sigma^*(P-S)$ + 4 $\sigma^*(P-H)$	110.7

Tableau 3. Analyse NBO des interactions d'hyperconjugaison négative stabilisant LP1(C) et LP2(C) dans A

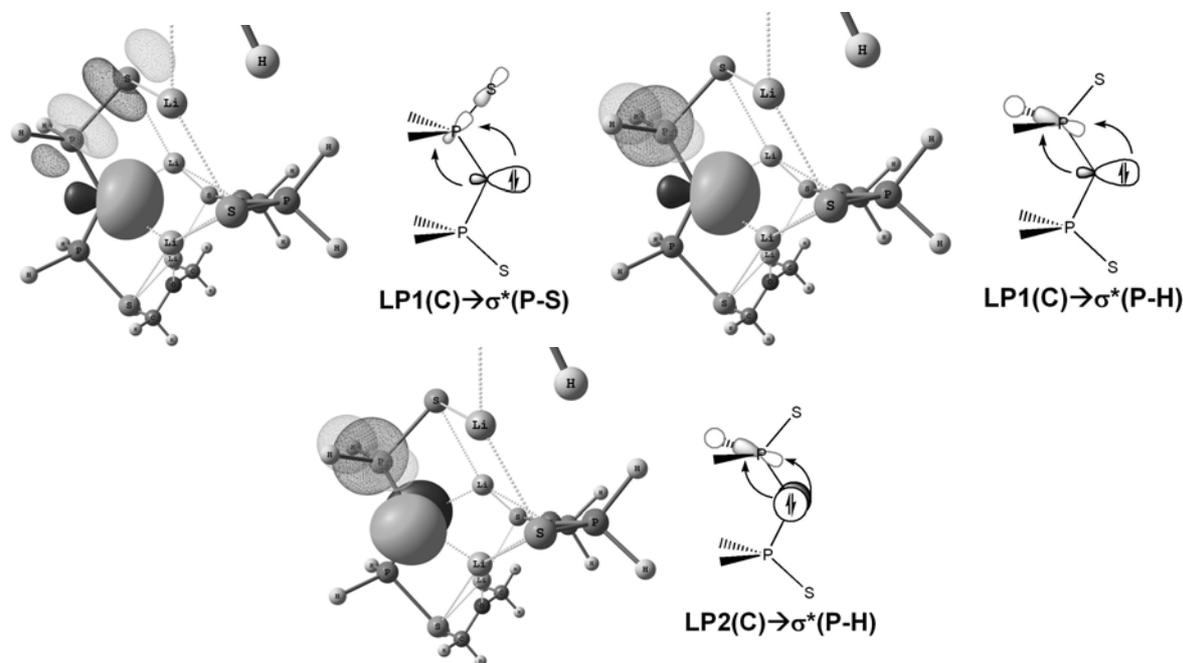


Figure 16. Tracé des NBOs illustrant les principales interactions donneur-accepteur dans A. Les orbitales vacantes sont représentées par une surface en fil de fer et les orbitales occupées par une surface solide.

Ces interactions donneur-accepteur conduisent finalement à une forte stabilisation des paires libres LP1(C) et LP2(C) par les NBOs antiliantes $\sigma^*(P-H)$ et $\sigma^*(P-S)$. LP1(C) est stabilisé à 33.8 kcal mol⁻¹ (énergie calculée par suppression des six éléments LP1(C) \rightarrow $\sigma^*(P-H,S)$ de la matrice de

Fock) et LP2(C) à 65.5 kcal mol⁻¹. L'énergie totale de stabilisation des paires libres du carbone s'élève donc à 110 kcal mol⁻¹ (par monomère).

Ces résultats permettent de comprendre les modifications géométriques observées lors de la double métallation du dérivé neutre **1**. La double déprotonation s'accompagne d'un raccourcissement des liaisons P-C (de 1.84 Å dans **E** à 1.69 Å dans **A**) et d'un allongement concomitant des liaisons P-S (de 1.95 Å dans **E** à 2.05 dans **A**). Ces changements structuraux sont dus aux interactions d'hyperconjugaison négative qui renforcent les liaisons P-C et affaiblissent les liaisons P-S et P-H dans **A**. Dans **E**, les liaisons P-S sont courtes car stabilisées par hyperconjugaison négative. Ces interactions sont du type LP(S)→ $\sigma^*(\text{P-C})$ et LP(S)→ $\sigma^*(\text{P-H})$.^[64] Cependant, l'augmentation de la charge portée par le carbone au cours de la réduction ($q_c = -1.19$ pour **E** contre -1.77 pour **A**) s'accompagne d'une diminution du pouvoir accepteur des orbitales $\sigma^*(\text{P-C})$ ($\Delta E_{\text{LP(S)} \rightarrow \sigma^*(\text{P-C})}$ varie de 0.35 ua dans **E** à 0.52 ua dans **A**). Cet effet s'ajoute à l'interaction LP1(C)→ $\sigma^*(\text{P-S})$ et conduit à un affaiblissement de la liaison P-S (n_{Wiberg} passe de 1.43 dans **E** à 1.1 dans **A**) et à une augmentation de la charge portée par les atomes de S ($q_s = -0.54$ dans **E** et -0.80 dans **A**). Finalement, dans ce système, les paires libres les plus hautes en énergie sont préférentiellement stabilisées ; il s'agit des paires libres des atomes de soufre dans **E** et des paires libres de l'atome de carbone dans **A**.

L'étude expérimentale du dianion **2** a montré que, en solution, la structure dimérique **2A** (observée à l'état solide) n'était pas maintenue. À basse température, un autre agrégat se forme, dont la structure se rapproche probablement de celle de **2B**. Le dimère **B** (modèle parent de **2B**) a été étudié par calculs DFT afin de déterminer l'influence de l'état d'agrégation sur la stabilisation du centre dianionique. D'après le Tableau 1 et le Tableau 2, l'état d'agrégation n'a pas d'impact significatif sur les paramètres structuraux ou sur l'analyse NBO. L'amplitude de la stabilisation par hyperconjugaison négative a été évaluée, comme précédemment, par l'énergie E_{del} . Dans cette géométrie, la paire libre LP1(C) reste moins stabilisée que la paire libre LP2(C) lors de l'interaction avec les orbitales antiliantes $\sigma^*(\text{P-S})$ et $\sigma^*(\text{P-H})$ (respectivement 25.1 kcal mol⁻¹ (moy) et 56.4 kcal mol⁻¹ (moy)). La principale modification géométrique concerne l'orientation des liaisons P-S par rapport au plan P-C-P. Les angles dièdres varient de 172.2° pour le dimère **A** à 59.0-173.0° pour le dimère non-symétrique **B**. Dans cette géométrie, la NBO $\sigma^*(\text{P-S})$ peut participer à la stabilisation de LP2(C). Quoi qu'il en soit, l'énergie de stabilisation globale du centre dianionique (LP1(C)+LP2(C)→ $\sigma^*_{\text{voisines}}$) n'est pas perturbée par cette redistribution des interactions donneur-accepteur (103.2 contre 110.7 kcal mol⁻¹ pour **A**). Ces résultats sont en accord avec la faible barrière de rotation observée dans les ylures de phosphore : la barrière d'énergie correspondant à la rotation des bras P-S autour de la liaison P-C n'excède pas 3 kcal mol⁻¹ dans le dianion libre (H₂PS)₂C²⁻.

c. Comparaison entre les dianions **2** et **6**

Nous avons vu que l'état d'agrégation du dianion **2** n'engendre pas de modification notable pour les paramètres structuraux et l'analyse NBO. En outre, la structure du dianion **6** n'a pas pu être précisée à l'état solide ou en solution, suite à l'insolubilité de cette espèce (probablement due à une organisation polymérique). Afin de comparer la situation électronique dans ces deux types

de dianions, les modèles monomériques et non-solvatés (**C** et **D**) ont été étudiés. Les géométries de ces modèles ont été optimisées sous la forme de sels de lithium, en symétrie C_2 (l'axe d'ordre 2 coïncidant avec la bissectrice de l'angle P-C-P). Les paramètres structuraux sont regroupés dans le Tableau 1. Ils sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment pour les modèles **A** et **B**, à savoir : des liaisons P-C courtes et des liaisons P-O (resp. P-S) longues. Une analyse NBO a été réalisée afin de déterminer la distribution électronique dans **C** et **D** (Tableau 4).

modèle	NBO		NBO accepteur		E(2) kcal/mol	ΔE_{ij} (u.a.)	F _{ij} (u.a.)
	donneur	type	contribution de P (%)	hybridation de P			
C	LP1(C) sp ^{2.11}	$\sigma^*(P-S)$	51.46	sp ^{3.00}	1.18	0.41	0.020
	LP1(C) sp ^{2.11}	$\sigma^*(P-H)$	47.78	sp ^{3.49}	9.45	0.49	0.062
	LP1(C) sp ^{2.11}	$\sigma^*(P-H)$	47.62	sp ^{3.54}	<0.5		
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-S)$	51.46	sp ^{3.00}	7.14	0.31	0.045
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-H)$	47.78	sp ^{3.49}	1.03	0.39	0.019
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-H)$	47.62	sp ^{3.54}	14.92	0.39	0.072
D	LP1(C) sp ^{3.74}	$\sigma^*(P-O)$	77.21	sp ^{2.89}	2.52	0.55	0.034
	LP1(C) sp ^{3.74}	$\sigma^*(P-OMe)$	79.62	sp ^{3.80}	14.29	0.48	0.075
	LP1(C) sp ^{3.74}	$\sigma^*(P-OMe)$	79.82	sp ^{3.84}	1.52	0.46	0.024
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-O)$	77.21	sp ^{2.89}	2.51	0.46	0.032
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-OMe)$	79.62	sp ^{3.80}	5.52	0.39	0.043
	LP2(C) p	$\sigma^*(P-OMe)$	79.82	sp ^{3.84}	26.20	0.37	0.090

modèle	NBO	NBO	E _{del} kcal/mol
	donneur	accepteur	
C	LP1(C) sp ^{2.11}	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	24.6
	LP2(C) p	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	52.6
	LP1(C) sp ^{2.11} and LP2(C) p	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	83.2
D	LP1(C) sp ^{3.74}	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	36.0
	LP2(C) p	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	77.6
	LP1(C) sp ^{3.74} and LP2(C) p	all $\sigma^*(P-S)$ and $\sigma^*(P-H)$	121.5

Tableau 4. Analyse NBO des interactions d'hyperconjugaison négative stabilisant LP1(C) et LP2(C) dans **C** et **D**

L'énergie d'hyperconjugaison (évaluée par E(2) ou E_{del}) varie de façon significative entre **C** et **A** et **B** (83.2 kcal mol⁻¹ dans **C** contre 106.5 kcal mol⁻¹ (moy) dans les dimères). Cette différence est due à une insaturation de la sphère de coordination des cations Li⁺ dans **C**, qui se traduit par une interaction plus forte entre les cations lithium et les atomes de C et S dans **C** (par exemple : C-

Li=2.05 Å dans **C** contre 2.16 Å (moy) pour les dimères **A** et **B** et 2.20 Å (moy) pour les structures expérimentales **2A** et **2B**). Cette déformation des cycles C-P-S-Li engendre une élongation des liaisons P-C (P-C=1.72 Å dans **C** contre 1.69 Å (moy) dans **A** et **B** et 1.68 (moy) Å dans **2A** et **2B**) et finalement une diminution des interactions d'hyperconjugaison stabilisant les paires libres des atomes de **C**. S'il n'est donc pas raisonnable de comparer directement **C** avec les dimères solvatés **A** et **B**, il est néanmoins possible de comparer **C** et **D** afin de déterminer les différences entre les systèmes bis(thiophosphinoyl) et bis(phosphonate).

Dans le *gem*-dianion **D**, le carbone possède également deux paires libres, l'une hybridée $sp^{3.74}$ (LP1(C)) et l'autre p pure (LP2(C)). Cette situation est assez différente du système bis(thiophosphinoyl) (**A-C**) dans lequel LP1(C) est quasiment hybridée sp^2 . Ce caractère p plus important dans LP1(C) (pour **D**) est à l'origine d'une augmentation du pouvoir donneur de cette orbitale car il élève son énergie et augmente le recouvrement avec les orbitales acceptrices.^[67] En pratique, les écarts énergétiques (ΔE_{ij}) calculés pour LP1(C) $\rightarrow\sigma^*(P-O)$ et LP1(C) $\rightarrow\sigma^*(P-OMe)$ sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour **C**. En revanche, les orbitales $\sigma^*(P-O)$ et $\sigma^*(P-OMe)$ sont fortement polarisées vers l'atome de phosphore (jusqu'à 79%) du fait de l'électronégativité importante des atomes d'oxygène. Au final, le recouvrement entre LP1(C) et $\sigma^*(P-O)$ et $\sigma^*(P-OMe)$ est accru, conduisant à une stabilisation plus efficace de cette paire libre ($E_{del}=36.0$ kcal mol⁻¹ pour **D** contre 24.6 kcal mol⁻¹ pour **C**). En ce qui concerne LP2(C), les écarts énergétiques entre donneur et accepteurs sont équivalents dans **C** et dans **D** mais encore une fois la polarisation plus importante des liaisons P-O favorise la stabilisation de LP2(C) dans **D** ($E_{del}=77.6$ kcal mol⁻¹ pour **D** contre 52.6 kcal mol⁻¹ pour **C**). Les groupements phosphonate permettent donc une meilleure stabilisation des paires libres du carbone. L'énergie totale E_{del} (obtenue après suppression des douze éléments de la matrice de Fock : LP1(C) $\rightarrow\sigma^*_{voisines}$ et LP2(C) $\rightarrow\sigma^*_{voisines}$) est de 125.5 kcal mol⁻¹ pour **D** et 83.2 kcal mol⁻¹ pour **C**. Il convient de noter que cette différence n'est pas accompagnée d'une diminution de la densité électronique sur le carbone dianionique dans **D** : les populations des NBOs LP1(C) et LP2(C) étant égales dans **C** et dans **D** (1.78 électrons pour LP1(C) et 1.67 pour LP2(C)). De plus les modifications observées entre les espèces neutres (**E** et **F**) et les *gem*-dilithiens correspondants (**C** et **D**) sont également reproduites : à savoir un raccourcissement des liaisons P-C et une élongation des liaisons P-X.

d. Conclusion sur la structure électronique des dianions géminaux 2 et 6

D'après cette analyse, la structure de Lewis décrite Schéma 55 représente le plus fidèlement la structure électronique dans les espèces dianioniques **2** et **6**. L'atome de carbone central présente deux paires libres non-équivalentes, fortement stabilisées par hyperconjugaison négative (i.e. donation dans les NBOs antiliantes voisines P-C et P-X). Ces interactions conduisent à des liaisons P-C très courtes qui ne peuvent être qualifiées de liaisons doubles (ni au sens p_π/d_π ni au sens p_π/p_π). Cette stabilisation des paires libres du carbone se fait au détriment de celles de X (LP(S) et LP(O)) et donc à une augmentation de sa charge partielle. Par conséquent, les représentations par des formes délocalisées, qui mettraient en jeu des liaisons doubles P=C ou

$P=X$, ne sont pas appropriées car elles supposeraient l'implication d'un schéma de liaison $p\pi/d\pi$.
[68] [64]

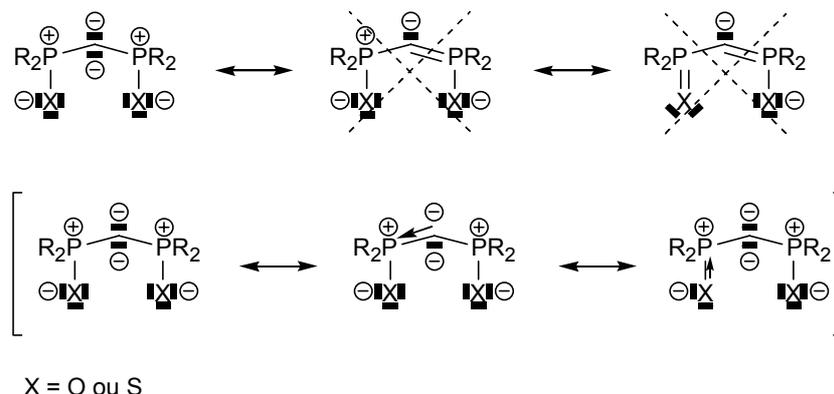


Schéma 55.

Les paires libres du carbone dianionique par des groupements phosphonates sont plus stabilisées dans le dianion **6** que dans le dianion **2**. Cette différence repose sur un meilleur recouvrement entre les LP(C) et les orbitales voisines $\sigma^*(P-O)$.

4. Réactivité des *gem*-dianions vis-à-vis de CS_2

a. Aspects expérimentaux

La chimie de coordination des ligands 1,1-éthylènedithiolates a été largement explorée pour stabiliser des métaux de transition riches, comme Ni, Pd, Pt, Cu et Au. Les propriétés physiques de certains de ces complexes ont été étudiées, par exemple la luminescence des complexes de Pt^{II} et Au^I . [69-73] Les dianions **2** et **6** étant facilement accessibles, nous avons mis à profit leur nucléophilie pour préparer une nouvelle classe de ligands 1,1-éthylènedithiolates (Schéma 56). Cette réaction diffère donc sensiblement des synthèses usuelles de dérivés 1,1-éthylènedithiolates qui reposent sur la double déprotonation d'un carbone secondaire réalisée in-situ, en présence de CS_2 . [74, 75]

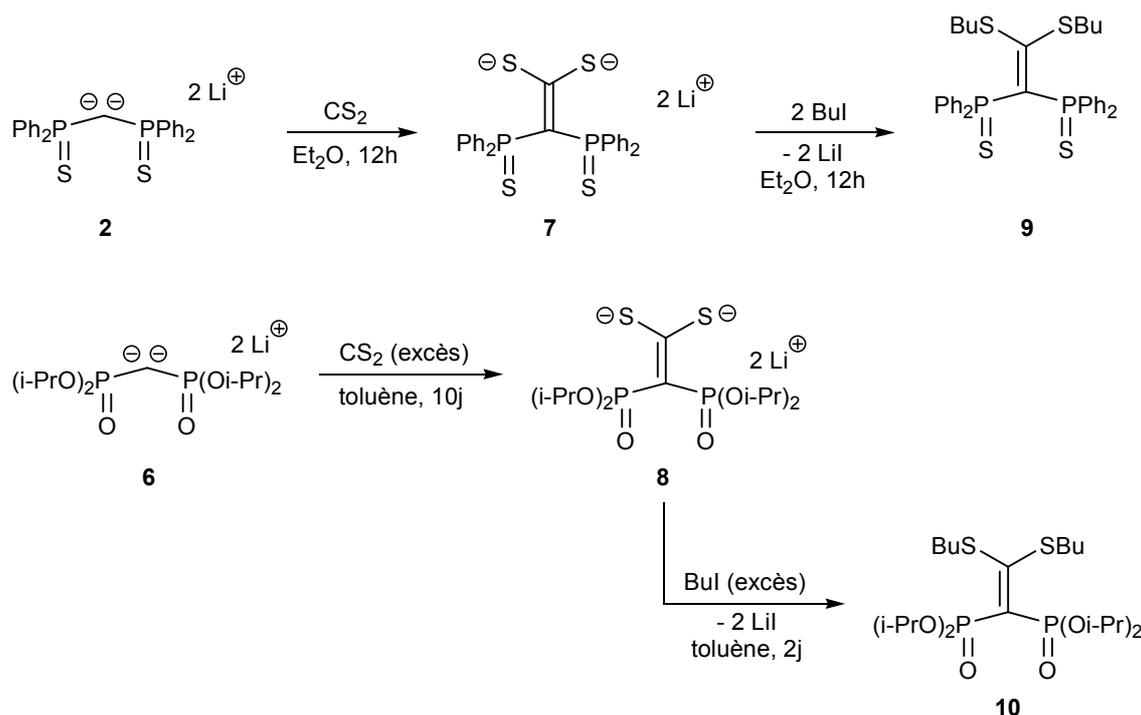


Schéma 56.

Encore une fois, les *gem*-dianions **2** et **6** se comportent très différemment, notamment en termes de vitesse de réaction. **2** réagit avec une quantité stoechiométrique de CS_2 , en 12h à la température ambiante, conduisant à la formation quantitative d'un précipité jaune (95%). Le dithiolate **7** ainsi formé est partiellement soluble dans le THF et très soluble dans la pyridine. **7** a été complètement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . La réaction du dianion **6** avec CS_2 est beaucoup plus lente et nécessite l'utilisation d'un large excès de sulfure de carbone (10 équiv.) et d'un temps de réaction de 10 jours pour être totale. Le dithiolate **8**, isolé sous la forme d'un solide jaune, est soluble dans le benzène- d_6 et a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et analyses élémentaires. Les dianions **7** et **8** ont été piégés par l'iodure de butyle. Les composés neutres correspondants (**9** et **10**) sont stables à l'air et ont été caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et analyses élémentaires. Un déblindage de 15 ppm est observé entre **2** et **7** dans le spectre ^{31}P , l'alkylation de **7** en **9** s'accompagne d'un faible déblindage de 38 à 41 ppm. Dans le spectre RMN ^{13}C du dianion **7**, le signal du carbone éthylénique CP_2 apparaît sous la forme d'un triplet à champ fort ($\delta_{\text{C}}=87.8$ ppm, $^1\text{J}_{\text{CP}}=93.5$ Hz). Le carbone éthylénique CS_2 résonne également sous la forme d'un triplet mais à champ faible ($\delta_{\text{C}}=225.3$ ppm, $^2\text{J}_{\text{CP}}=5.2$ Hz). Ces données révèlent une forte polarisation du système éthylénique avec une différence importante de charges partielles entre les deux atomes de carbone. Dans le composé neutre **9**, les atomes de carbone résonnent respectivement à 125.7 ppm (t, $^1\text{J}_{\text{CP}}=64.5$ Hz) et 175.9 ppm (t, $^2\text{J}_{\text{CP}}=2.7$ Hz). Dans le cas des dérivés bis(phosphonate) **8** et **10**, le signal correspondant CP_2 n'a pas pu être observé mais celui du carbone CS_2 apparaît à 227.4 (**8**) et 183.7 ppm (**10**).

Des tentatives de cristallisation ont été réalisées pour obtenir des informations structurales sur ces nouvelles espèces et les corrélées aux données spectroscopiques. Des cristaux ont été obtenus pour les composés **7** et **9** par diffusion lente d'hexanes dans une solution de **7** dans la pyridine et

dans une solution de **9** dans CH_2Cl_2 . Les structures résolues par diffraction des rayons X sont présentées Figure 17 et Figure 18.

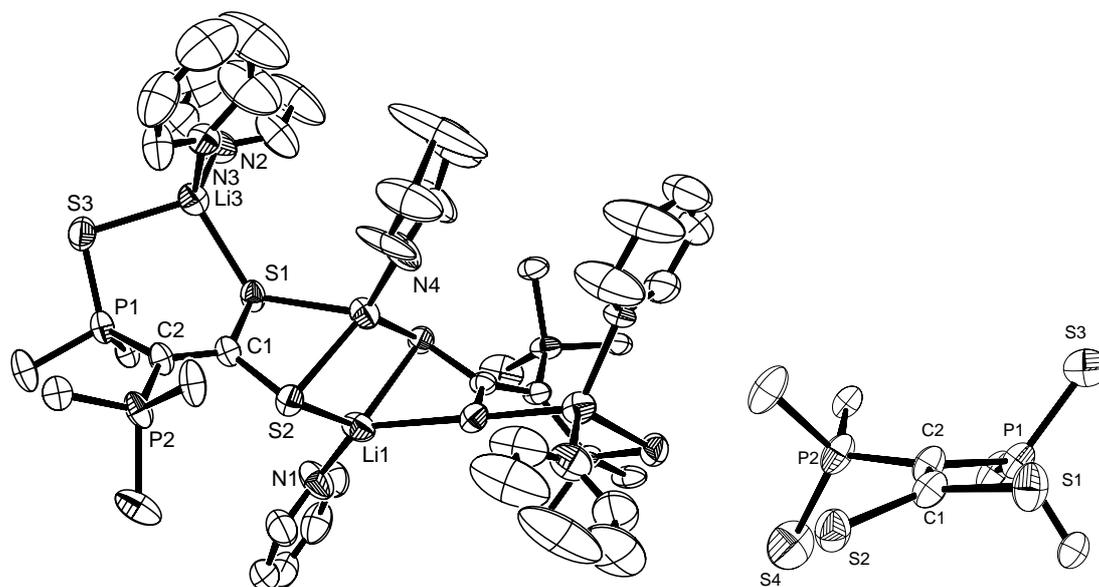


Figure 17. Vue ORTEP de **7**. Seuls les carbones ipso des groupements phényles sont tracés afin de faciliter la lisibilité de la structure. Le détail de droite permet d'illustrer la déformation angulaire de la liaison $\text{C1}=\text{C2}$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en $^\circ$) : $\text{C1}-\text{C2}$ 1.401(2), $\text{C2}-\text{P1}$ 1.786(2), $\text{C2}-\text{P2}$ 1.783(2), $\text{C1}-\text{S1}$ 1.736(2), $\text{C1}-\text{S2}$ 1.733(2), $\text{P1}-\text{S3}$ 1.984(1), $\text{P2}-\text{S4}$ 1.955(1), $\text{P1}-\text{C2}-\text{P2}$ 122.5(1), $\text{S1}-\text{C1}-\text{S2}$ 115.9(1). θ : 12.6 $^\circ$ ($\text{P1}-\text{C2}-\text{C1}-\text{S1}$) 18.1 $^\circ$ ($\text{P2}-\text{C2}-\text{C1}-\text{S2}$)

Le dithiolate **7** cristallise sous la forme d'un dimère possédant un axe C_2 . Les cations lithium sont stabilisés dans deux environnements tétraédriques différents. Dans chaque unité monomérique, un cation lithium (Li3) est lié à deux atomes de soufre (l'un du fragment CS_2 , l'autre d'un groupe thiophosphinoyl) et à deux molécules de pyridine. Le deuxième atome de lithium (Li2) est stabilisé par les deux atomes de soufre du fragment CS_2 , une molécule de pyridine et un ligand thiolato du second monomère. Le dianion **7** est donc clairement un ligand polydente qui peut se coordiner à un centre métallique par les groupements thiolato et par les groupements sulfure de phosphine (ces groupements pouvant également être pontant entre deux métaux). La liaison $\text{C1}-\text{C2}$ est relativement longue pour une liaison double (1.401(2) Å) et les liaisons C-S sont courtes ($\text{C1}-\text{S1}=1.736(2)$ Å, $\text{C1}-\text{S2}=1.733(2)$ Å). En outre les liaisons P-C sont courtes ($\text{C2}-\text{P1}=1.786(2)$ Å, $\text{C2}-\text{P2}=1.783(2)$ Å) et les liaisons P-S longues ($\text{P1}-\text{S3}=1.9874(2)$ Å, $\text{P2}-\text{S4}=1.955(1)$ Å), comparativement à celles mesurées dans le bis(thiophosphinoyl)méthane **1** (Tableau 1). Enfin une déformation angulaire importante caractérise la liaison $\text{C}=\text{C}$ ($\theta=15.3^\circ$).

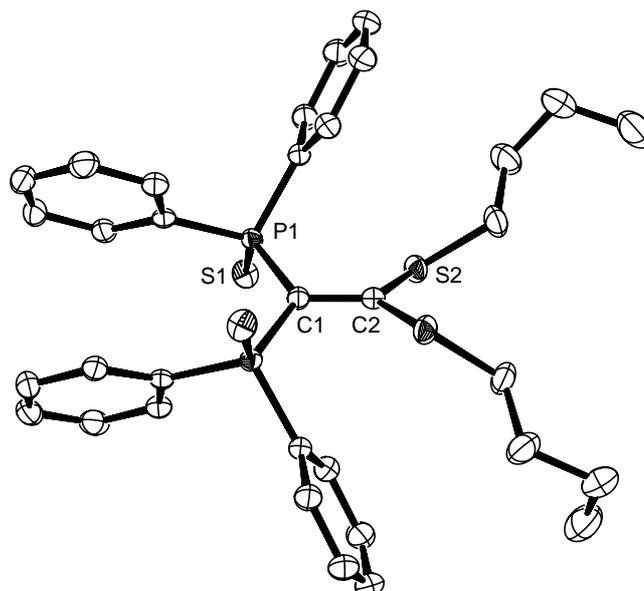


Figure 18. Vue ORTEP de **9**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °): C1-C2 1.378(3), C1-P1 1.818(1), C2-S2 1.738(1), P1-S1 1.956(1), P1-C1-P1' 123.6(1), S2-C2-S2' 120.4(1)

La structure du dérivé neutre **9** présente des caractéristiques voisines. La déformation angulaire de la liaison C=C est encore plus marquée que pour **7** (l'angle dièdre S-C-C-P mesure 22.2°).^[58] La distance C1-C2 est raccourcie par rapport à **7** (1.378(3) Å) et les distances P-C se rapprochent de celles mesurés pour **1** (1.818(1) Å). Afin de déterminer les effets électroniques à l'origine de cette distribution de charges et préciser la structure électronique de ces ligands, une étude DFT a été conduite sur des composés modèles.

b. Structure électronique

Dans le but de déterminer la structure électronique des ligands **7-10**, une étude théorique a été conduite sur les modèles **G-J**. Les géométries optimisées sont en excellent accord avec celles déterminées expérimentalement pour **7** et **9**. En particulier, les liaisons C=C sont longues, supérieures à 1.43 Å dans les espèces dianioniques **G** et **I** (respectivement 1.44 et 1.48 Å) et supérieures à 1.35 Å pour **H** et **J** (respectivement 1.36 et 1.37 Å). Comme nous l'avons remarqué sur les structures RX, la liaison double C=C est fortement twistée dans les quatre composés, l'angle dièdre correspondant variant de 5.9 à 40.1° (Tableau 5). Ces données indiquent que la liaison double C=C est faible dans **G** et **I**, et dans une moindre mesure dans **H** et **J**. La barrière d'énergie correspondant à la rotation des fragments CS₂ et CP₂ autour de la liaison C=C a été calculée à l'état singulet et à l'état triplet. Dans tous les cas, l'état de transition de configuration singulet (**TSG-TSJ**) est favorisé par 14 kcal mol⁻¹. Le processus d'isomérisation nécessite une énergie d'activation faible, en particulier pour les dithiolates (17.5 kcal mol⁻¹ pour **G**, 32.9 kcal mol⁻¹ pour **H**, 4.8 kcal mol⁻¹ pour **I**, 25.2 kcal mol⁻¹ pour **J**).

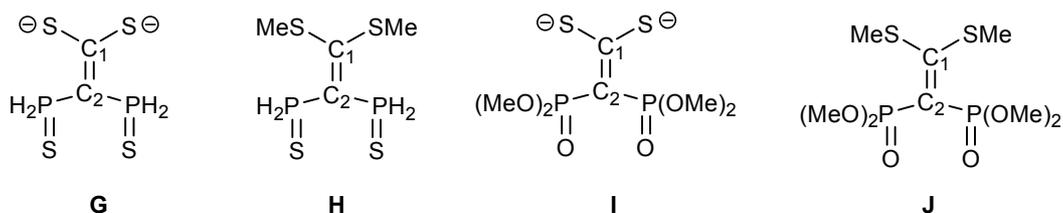


Schéma 57.

	Paramètres structuraux						
	C ₁ -C ₂	C ₂ -P	C ₁ -S	P-X	θ	P-C ₂ -P	S-C ₁ -S
G	1.437	1.768	1.729	2.018	5.9	115.2	123.5
H	1.361	1.826	1.772	1.955	11.8	114.9	120.3
I	1.477	1.745	1.717	1.5	40.1	121.1	123.3
J	1.372	1.817	1.761	1.488	32.3	120.4	120.8
TSG	1.508	1.73(av)	1.70(av)	2.02(av)	88.4	121.4	124.5
TSH	1.426	1.78(av)	1.71(av)	1.97(av)	83.2	121.0	134.9
TSI	1.502	1.74(av)	1.71(av)	1.50(av)	61.7	121.2	122.9
TSJ	1.449	1.752	1.696	1.495	90.2	128.3	134.9

	Charge NBO				Indices de Wiberg			polarisation π C ₁ =C ₂	
	q _{C1}	q _{C2}	q _X	q _S	C ₁ -C ₂	C ₁ -S	C ₂ -P	%C ₁	%C ₂
G	-0.28	-1.08	-0.77	-0.4	1.27	1.73	0.95	27.9	72.1
H	-0.34	-0.78	-0.54	0.32	1.71	1.08	0.83	46.1	53.9
I	-0.29	-1.26	-1.12	-0.36	1.13	1.72	0.97	40.1	59.9
J	-0.32	-0.94	-1.09	0.34	1.64	1.11	0.79	43.9	56.1
TSG	-0.34	-1.19	-0.78	-0.3	1.01	1.71	1.03		
TSH	-0.31	-1.18	-0.57	0.50	1.16	1.31	0.87		
TSI	-0.32	-1.28	-1.12	-0.33	1.07	1.45	0.99		
TSJ	-0.24	-1.31	-1.11	0.54	1.11	1.38	0.86		

Tableau 5. Paramètres structuraux et analyse NBO de **G-J** et **TSG-TSJ**

Des analyses de populations NBO ont été réalisées afin de clarifier la distribution électronique dans les *gem*-dithiolates **G** et **I**. On trouve que la liaison C=C possède dans les deux cas un indice de Wiberg faible pour une liaison double C=C (<1.3), plus faible que dans **H** et **J** (<1.7) et à peine supérieur à celui trouvé dans les états de transition **TSG** et **TSI** (1.04(moy)) dans lesquels il n'y a pas de recouvrement $\pi_{C=C}$. De plus l'orbitale NBO décrivant la liaison $\pi_{C=C}$ est fortement polarisée vers le carbone C₂ (i.e. PCP). Par exemple, dans **G**, la liaison $\pi_{C=C}$ est le résultat d'une interaction entre l'orbitale 2p_z de C₂, qui contribue à 72.1% à la NBO $\pi_{C=C}$, et l'orbitale 2p_z de C₁ (27.9%). Cette polarité se traduit par une charge partielle négative plus importante sur le carbone C₂ (charges NBO : q_{C2} = -1.08, q_{C1} = -0.28 pour **G** contre q_{C2} = -0.79 et q_{C1} = -0.34 pour **H**).

La polarisation de la liaison $\pi_{C=C}$ dans les dianions **G** et **I** (et dans une moindre mesure dans **H** et **J**) est due à une forte dissymétrie dans le schéma de substitution de la liaison $C=C$. En effet, les groupements thiolato (sur C_1) se comporte comme des π -donneurs, capable donc de stabiliser une charge positive sur le carbone C_1 . Cette stabilisation conduit à une augmentation de l'indice de Wiberg pour la liaison $S-C_1$ et à un raccourcissement de cette liaison (Tableau 5). D'autre part, les substituants σ^4 -P peuvent stabiliser une charge négative sur le carbone C_2 par hyperconjugaison négative. Les liaisons courtes $P-C_2$ et l'allongement des liaisons $P-S$ (ou $P-O$) ainsi que la présence d'une charge partielle négative importante sur C_2 sont caractéristiques de l'implication d'hyperconjugaison (Tableau 5). Ce système « push-pull » polarise la liaison $C=C$, les composés **G-J** peuvent donc être décrit par les formes délocalisées représentées Schéma 58. ^[58] En particulier, ces formes rendent compte de la faible barrière de rotation autour de la liaison $C_1=C_2$ puisque les états de transition sont fortement stabilisés par les quatre substituants. Le fort pouvoir π -donneur des groupes thiolato permet d'expliquer l'abaissement de cette barrière énergétique pour les dianions **G** et **I** relativement à **H** et **J**.

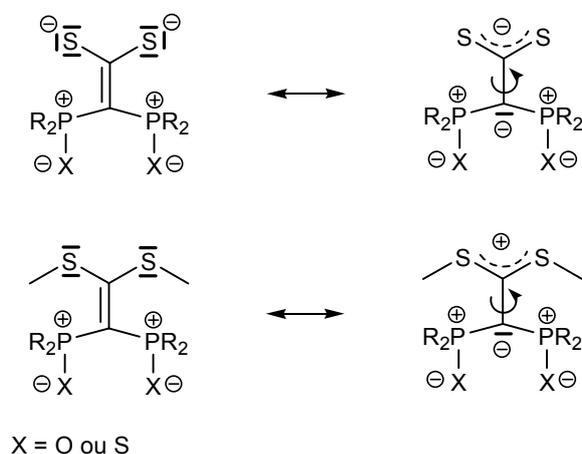


Schéma 58.

5. Conclusions et perspectives

Nous avons préparé de nouveaux types de dianions géminaux stabilisés par des groupements σ^4 -P (phosphonate et sulfure de phosphine). La structure du dianion **2** a été totalement élucidée, à l'état solide et en solution. Ce dianion se présente sous une forme dimérique à l'état solide ; en solution, il se présente sous une forme monomérique à la température ambiante et très vraisemblablement sous une forme agrégée à basse température (en dessous de -50°C). La structure électronique de ces nouvelles espèces a été étudiée sur la base de calculs DFT. Le carbone dianionique porte bien deux paires libres qui sont stabilisées par hyperconjugaison négative. Ces interactions donneur-accepteur ont été précisées au moyen d'analyses NBO. Elles se traduisent par un raccourcissement des liaisons $P-C$ et une augmentation de la charge négative portée par l'atome X (O ou S).

Ces espèces peuvent être envisagées comme précurseur carbénique. En effet, un centre carboné dianionique résulte formellement de la réduction à deux électrons d'un centre carbénique. Par conséquent sa coordination à un centre métallique oxydé permet de former une liaison double

$M=C$ (Schéma 59), les quatre électrons de cette liaison étant fournis par le précurseur dianionique. Cette stratégie a été mise en application dans les chapitres suivants, en utilisant le dianion **2** plus facile à manipuler.

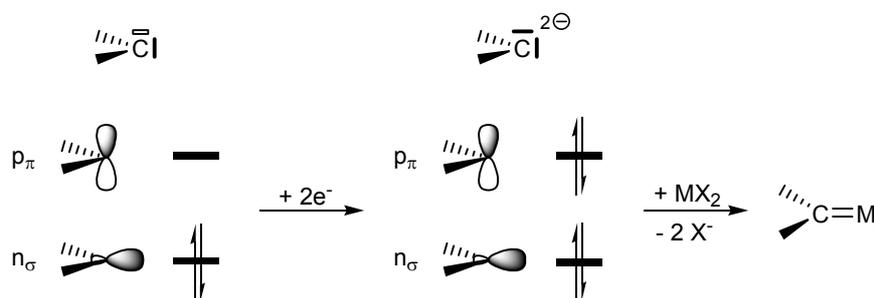


Schéma 59.

La nucléophilie des dianions **2** et **6** a été exploitée pour synthétiser de nouveaux ligands de type 1,1-éthylènedithiolate (**7** et **9**). Au cours de la réaction avec CS_2 , une nouvelle liaison double $C=C$ est formée. La structure expérimentale obtenue pour le dianion **7** a montré que les dianions **7** et **9** étaient des ligands tétradentes pouvant présenter différents modes de coordination (η^1 - η^4). En particulier les deux groupements coordinants étant de natures électroniques très différentes, il est possible d'envisager la stabilisation d'édifices multi-métalliques avec ces ligands.

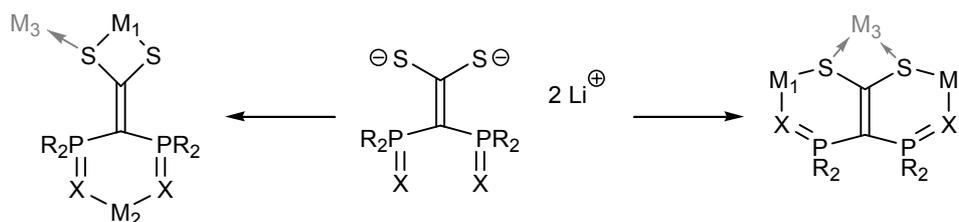


Schéma 60.

6. Notes et références

- [1] I. Marek, J. F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241-3267.
- [2] H. Yoshino, N. Toda, M. Kobata, K. Ukai, K. Oshima, K. Utimoto, S. Matsubara, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 721-726.
- [3] G. Wittig, G. Harborth, *Chem. Ber.* **1944**, *77*, 306.
- [4] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1739-1742.
- [5] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 345-351.
- [6] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. V. R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419-5427.
- [7] W. D. Laidig, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5972-5973.
- [8] E. D. Jemmis, P. Vonragueschleyer, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 327-335.
- [9] J. A. Gurak, J. W. Chinn, R. J. Lagow, H. Steinfink, C. S. Yannoni, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3717-3720.
- [10] G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, H. Kawa, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425-2427.

- [11] H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5313-5314.
- [12] H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2023-2025.
- [13] G. Linti, A. Rodig, H. Pritzkow, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2002**, *41*, 4503.
- [14] G. Boche, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1989**, *28*, 277-297.
- [15] J. F. K. Muller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1999**, *38*, 3549-3552.
- [16] H. J. Gais, J. Vollhardt, H. Gunther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978-980.
- [17] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1307-1311.
- [18] J. F. K. Muller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1999**, *38*, 92-94.
- [19] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939-2940.
- [20] A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483-1484.
- [21] M. Demange, L. Boubekeur, A. Auffrant, N. Mezailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1745-1754.
- [22] J. F. K. Muller, K. J. Kulicke, M. Neuburger, M. Spichty, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 2890-2893.
- [23] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726-727.
- [24] K. Aparna, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**, *40*, 4400.
- [25] R. P. K. Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226-4229.
- [26] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 158-169.
- [27] M. Fang, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2005**, *44*, 2005-2008.
- [28] N. D. Jones, G. Y. Lin, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2003**, *22*, 5378-5378.
- [29] N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485-5496.
- [30] G. Y. Lin, N. D. Jones, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2003**, *42*, 4054-4057.
- [31] W. P. Leung, C. W. So, J. Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2003**, 248-249.
- [32] K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4241-4243.
- [33] K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9314-9315.
- [34] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **1999**, 1993-1994.
- [35] G. H. Robinson, B. S. Lee, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6260-6261.
- [36] G. H. Robinson, M. F. Self, W. T. Pennington, S. A. Sangokoya, *Organometallics* **1988**, *7*, 2424-2426.
- [37] D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1397-1404.
- [38] J. F. K. Muller, R. Batra, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 27-32.
- [39] M. Klobukowski, S. A. Decker, C. C. Lovallo, R. G. Cavell, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2001**, *536*, 189-194.

- [40] T. Arliguie, M. Doux, N. Mezailles, P. Thuery, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9907-9913.
- [41] M. Doux, P. Le Floch, Y. Jean, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2035-2039.
- [42] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, Y. Jean, *Organometallics* **2006**, *25*, 1101-1111.
- [43] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, T. Mahabiersing, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9213-9224.
- [44] M. Doux, P. Le Floch, Y. Jean, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2005**, *724*, 73-79.
- [45] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, Y. Jean, *Organometallics* **2005**, *24*, 1608-1613.
- [46] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, P. Adkine, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1147-1152.
- [47] M. Dochnahl, M. Doux, E. Faillard, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 125-134.
- [48] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mezailles, *Dalton Trans.* **2004**, 2593-2600.
- [49] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3878-3894.
- [50] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4624-4626.
- [51] M. Doux, N. Mezailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, 1566-1567.
- [52] M. Doux, C. Bouet, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, *21*, 2785-2788.
- [53] R. A. Gossage, J. Jastrzebski, G. van Koten, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2005**, *44*, 1448-1454.
- [54] Une forme polymère a été observée à l'état solide pour le dianion **V**.
- [55] Toutes les informations relatives aux données enregistrées et à la résolution de la structure sont fournies dans la partie expérimentale.
- [56] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 931-933.
- [57] G. E. Hardy, W. C. Kaska, B. P. Chandra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1074-1079.
- [58] W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumuller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263-1274.
- [59] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewskimahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1980**, *19*, 555-556.
- [60] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewskimahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.-Recl.* **1981**, *114*, 3070-3078.
- [61] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [62] E. A. Ruben, M. S. Chapman, J. D. Evanseck, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17789-17798.
- [63] R. Koch, E. Anders, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5861-5866.
- [64] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339-1374.
- [65] C. J. Cramer, *Theochem-J. Mol. Struct.* **1996**, *370*, 135-146.
- [66] M. Kranz, S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5867-5877.
- [67] Une augmentation du caractère p se traduit par une symétrisation de la taille des deux lobes de l'orbitale naturelle considérée qui favorise le recouvrement avec les NBO antiliantes voisines.
- [68] Un tel schéma a été abandonné depuis une dizaine d'années sur la base d'études théoriques.
- [69] J. Vicente, M. T. Chicote, P. Gonzalez-Herrero, P. G. Jones, M. G. Humphrey, M. P. Cifuentes, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5018-5026.

- [70] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 47-64.
- [71] J. A. Zuleta, C. A. Chesta, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8916-8917.
- [72] F. Hollande, M. L. Caffery, D. Coucouva, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4682-4684.
- [73] S. D. Hanna, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 297-302.
- [74] A. K. Elshafei, A. M. M. Elsaghier, E. A. Ahmed, *Synthesis* **1994**, 152-154.
- [75] Z. T. Huang, X. Shi, *Synthesis* **1990**, 162-167.

Chapitre 4

Complexes carbéniques Zr(S~C~S)

Chapitre 4 : Complexes carbéniques Zr(S~C~S)

1. Introduction

Les ligands pinceurs qui présentent un atome de carbone anionique comme ligand central connaissent un franc succès en chimie de coordination et pour leurs applications en catalyse homogène.^[1, 2] Dans la plupart des cas, ces ligands possèdent à leur extrémité des ligands de type L incorporant des hétéroéléments (O, N, P, S) et sont donc des ligands L₂X donneurs à 6 électrons. Les ligands pinceurs donneurs à 8 électrons ont été nettement moins étudiés. Les premières études consacrées à ce domaine ont été réalisées par R. G. Cavell qui a développé la synthèse et l'utilisation en chimie de coordination d'un ligand mixte N~C~N (**I**) mettant en jeu un dianion géminé comme ligand central (stabilisé par des groupements iminophosphorane).^[3] Ce ligand a permis de stabiliser un grand nombre de centres métalliques, à différents degrés d'oxydation (Pt, Ru, Cr, Hf, Zr, Ti, Sm, Al).^[4-7] Les complexes résultants ont été étudiés d'un point de vue structural et dans certains cas leur réactivité a été explorée.

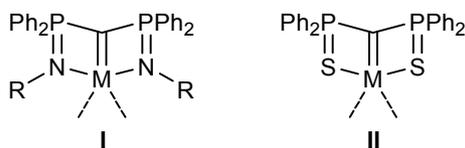


Schéma 61.

L'utilisation d'un dianion géminé comme ligand des métaux de transition est particulièrement intéressante car l'atome de carbone central peut interagir avec le centre métallique via ses deux paires libres. Le cas échéant, si le fragment métallique est suffisamment pauvre en électrons, la mise en commun des 4 électrons apportés par le centre carboné peut conduire formellement à la formation d'une liaison double M=C. Afin de tester la pertinence de cette stratégie, nous avons utilisé le dianion géminé bis(thiophosphino)dilithiométhane (**II**, présenté au cours du chapitre 3) comme précurseur carbénique et étudié sa coordination à des fragments métalliques de configuration d⁰ (pour maximiser le transfert électronique LP(C)→orbitales d du métal). De nouveaux complexes de Zr^{IV} (d⁰) ont été synthétisés afin de déterminer l'influence du centre métallique sur le transfert électronique. La réactivité de ces complexes a été explorée et la nature de la liaison Zr=C précisée sur la base de calculs DFT.

2. Synthèse et réactivité

a. Synthèse

Le dianion géminé **1** (décrit au chapitre 3) a été choisi comme précurseur carbénique. Deux précurseurs métalliques ont été sélectionnés : le dichlorozirconocène (Cp₂ZrCl₂) et le tétrachlorozirconium(IV) ([ZrCl₄(THF)₂]. Le dianion **1** réagit avec le dichlorozirconocène à la température ambiante. La réaction de transmétallation conduit à la formation du complexe **2** et de deux équivalents de chlorure de lithium (Schéma 62). **2** a été isolé sous la forme d'un solide

jaune, sensible à l'air, avec un rendement de 98%. La coordination de **1** se traduit dans le spectre RMN ^{31}P par un léger blindage de la résonance correspondant aux noyaux phosphores qui apparaît sous la forme d'un singulet à 20.9 ppm ($\delta_{\text{p}}=23.2$ ppm pour **1**). La structure symétrique de **2** est également confirmée par les spectres RMN ^1H et ^{13}C . Le carbone central P-C-P résonne à champ particulièrement fort (t, $\delta_{\text{C}}=33.0$ ppm, $^1J_{\text{CP}}=86.1$ Hz) comparativement aux déplacements chimiques observés dans les complexes carbéniques « classiques » de zirconium (230-300 ppm).^[8-13] Cette donnée laisse déjà supposer que le carbone carbénique porte une charge négative importante. En outre, ce déplacement chimique est beaucoup plus blindé que celui mesuré dans le complexe $[\text{ZrCl}_2\{\text{C}(\text{Me}_3\text{Si}=\text{NPPH}_2)_2-\kappa^3\text{C,N,N}\}]$ ($\delta_{\text{C}}=101.7$ ppm).^[14]

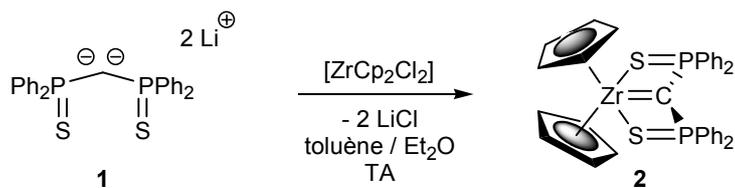


Schéma 62. Synthèse du complexe **2**

Sur la base de ces seules données spectroscopiques, il n'est pas possible de déterminer si les bras soufrés sont coordonnés ou non au centre métallique. Une détermination univoque du mode de coordination de **1** dans le complexe **2** a été fournie par l'analyse par diffraction des rayons X. Des cristaux de **2** ont été obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution de **2** dans CH_2Cl_2 , à la température ambiante. La structure ainsi obtenue pour **2** est présentée Figure 19 et les paramètres structuraux les plus importants sont listés dans la légende correspondante.

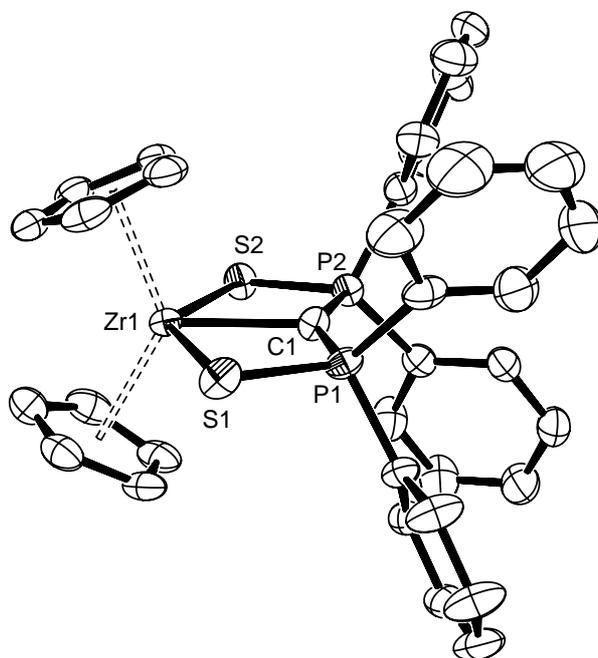


Figure 19. Vue ORTEP de **2**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr1-C1 2.251(2), Zr1-S1 2.7499(6), P1-S1 2.019(1), P2-S2 2.010(8), P1-C1 1.670(2), P2-C1 1.666(2), P1-C1-P2 145.7(1), Zr1-C1-P1 106.4(1), Zr1-C1-P2 107.8(1)

À première vue, le complexe **2** possède 20 électrons de valence, le ligand **1** étant un donneur à 8 électrons (4 fournis par le carbone dianionique et 2 fournis par chaque atome de soufre). La distribution électronique précise sera discutée ci-dessous sur la base de calculs DFT. La structure de **2** à l'état solide est caractérisée par un squelette S1-P1-C1-P2-S2 rigoureusement plan. De plus la distance Zr1-C1 mesure 2.251(2) Å, elle est donc plus longue que celle mesurée dans le complexe $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\{\text{C}(\text{Ad}=\text{NPPH}_2)_2-\kappa^3\text{C,N,N}\}]$ ^[15](2.208(3) Å). ^[16] Les liaisons P-C sont aussi courtes que celles observées dans le dianion libre **1** (1.67 Å (moy) pour **2** contre 1.68 Å (moy) pour **1**). Ces paramètres suggèrent que les groupements sulfures de phosphine participent à la stabilisation d'une importante densité électronique sur le carbone carbénique, par hyperconjugaison négative. En conséquence, la liaison $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ doit être faible dans le complexe **2**, de telle sorte que ce complexe peut être décrit comme un complexe à 18 électrons de valence, 2 électrons supplémentaires étant localisés sur le centre carbénique. Nous nous sommes donc tournés vers un précurseur métallique moins riche en électrons. Le dianion **1** réagit avec $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ pour former le complexe symétrique **3**, caractérisé en RMN ³¹P par un singulet à $\delta_{\text{p}}=16.3$ ppm. Le complexe **3** est instable et se réarrange en solution en 2h pour fournir le complexe **4** ($\delta_{\text{p}}=20.3$ ppm) (Schéma 63). Le complexe **4** a pu être isolé sous la forme d'un solide jaune, sensible à l'air (hydrolyse). **4** a été complètement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P et par analyses élémentaires. Dans le spectre ¹³C, le carbone carbénique est caractérisé par un triplet à $\delta_{\text{c}}=100.8$ ppm ($J_{\text{CP}}=81.7$ Hz). Ce déplacement chimique est très différent de celui mesuré pour le complexe **2** mais se rapproche du cas du complexe $[\text{ZrCl}_2\{\text{C}(\text{Me}_3\text{Si}=\text{NPPH}_2)_2-\kappa^3\text{C,N,N}\}]$ et des complexes ylures de zirconium. ^[17]

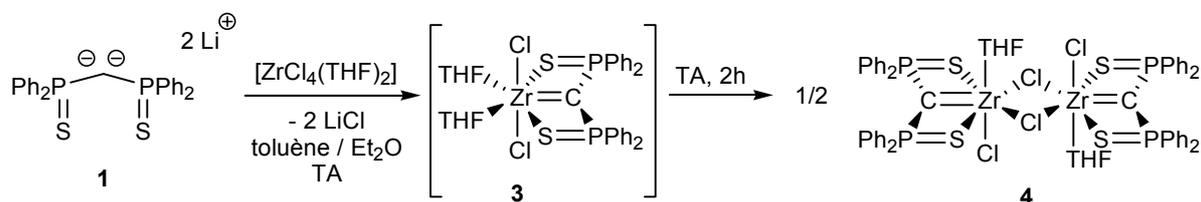


Schéma 63. Synthèse des complexes **3** et **4**

Des monocristaux de **4** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le dichlorométhane, à la température ambiante. L'analyse de ces cristaux par diffraction des rayons X nous a permis de résoudre la structure de ce complexe (Figure 20). Le composé **4** adopte une structure dimérique dans laquelle les atomes de chlore sont pontants entre les deux fragments métalliques $[\text{ZrCl}(\text{THF})(\mathbf{1})]$. Par suite, la structure du complexe **3** est supposée correspondre à l'équivalent monomérique de **4** ($[\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2(\mathbf{1})]$) même si aucune autre donnée spectroscopique n'a pu être enregistrée du fait de son instabilité en solution.

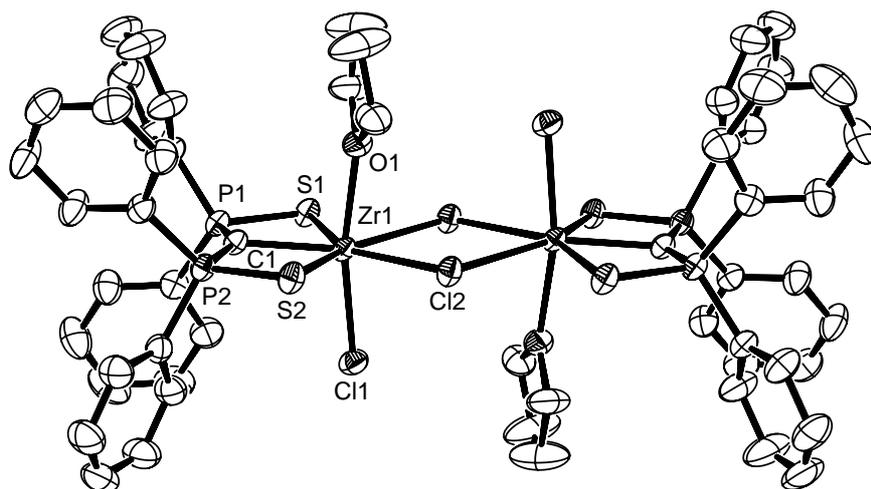


Figure 20. Vue ORTEP de **4**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr1-C1 2.180(3), Zr1-S1 2.6813(8), Zr1-S2 2.6912(8), P1-S1 2.025(1), P2-S2 2.020(1), P1-C1 1.677(3), P2-C1 1.674(3), P1-C1-P2 144.8(2), Zr1-C1-P1 107.5(1), Zr1-C1-P2 107.2(1)

Au contraire des complexes de zirconium(IV) incorporant le ligand dianionique bis(iminophosphoranyl)-méthanedieuire (**1**), la structure de **4** est un dimère. [14, 18, 19] Vraisemblablement, cette dimérisation ne résulte pas d'une situation électronique spécifique du ligand **1** mais plutôt de l'absence d'encombrement stérique sur les bras sulfure de phosphine, contrairement aux fonctions iminophosphoranes qui possèdent des groupements adamantyle et triméthylsilyle. La distance Zr-C de 2.180(3) Å dans **4** est similaire à celle rapportée par Cavell et coll. pour $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\{\text{C}(\text{Ad}=\text{NPPH}_2)_2-\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}\}$.

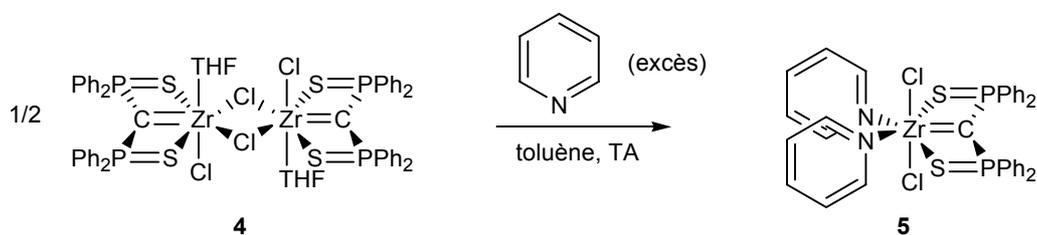


Schéma 64. Synthèse du complexe **5**

L'addition d'un excès de pyridine à une solution du complexe **4** permet de casser la structure dimérique de **4** pour obtenir quantitativement le complexe **5**. **5** a été isolé sous la forme d'un solide jaune sensible à l'air (hydrolyse) (Schéma 64). La formation de **5** n'altère pas significativement le spectre RMN ^{31}P ($\delta_{\text{p}}=22.9$ ppm). Comme pour le complexe **4**, un déblindage est observé pour le signal RMN ^{13}C du centre carbénique (t, $\delta_{\text{C}}=97.0$ ppm, $^1J_{\text{CP}}=83.1$ Hz), relativement au dianion libre **1**. La structure du complexe **5** a été complètement élucidée par diffraction des rayons X. Cette structure est présentée Figure 21 ; les principaux paramètres structuraux sont listés dans la légende correspondante. La géométrie de **5** est clairement très proche de celle enregistrée pour **4** et présente des distances interatomiques comparables pour le squelette (S~C~S)Zr.

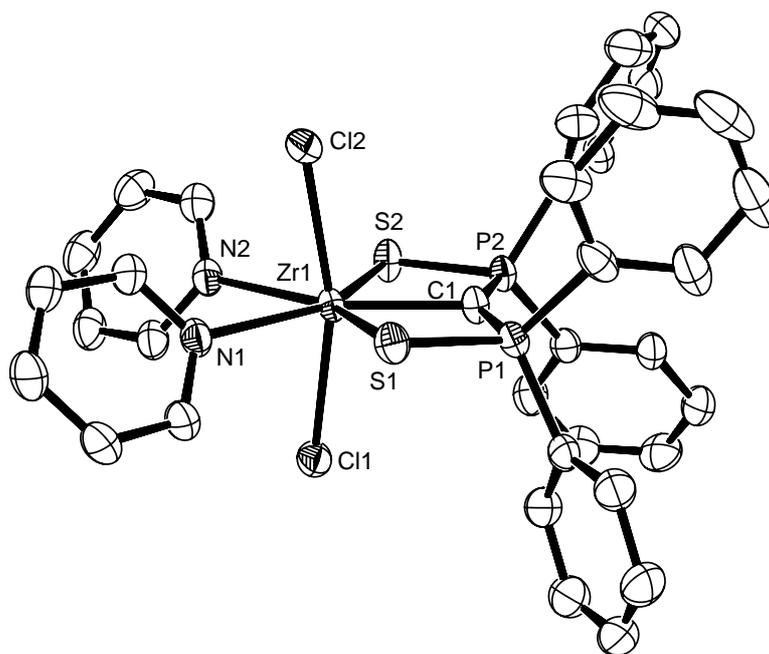


Figure 21. Vue ORTEP de **5**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Zr1-C1 2.172(2), Zr1-S1 2.7064(5), Zr1-S2 2.6714(5), P1-S1 2.0241(7), P2-S2 2.0219(7), P1-C1 1.678(2), P2-C1 1.676(2), P1-C1-P2 145.7(1), Zr1-C1-P1 107.2(1), Zr1-C1-P2 107.1(1)

b. Réactivité des complexes carbéniques

La réactivité de ces complexes carbéniques a été étudiée. Bien que la réactivité des complexes carbéniques $M^{IV}=CR_2$ (M = métal du groupe IV) est bien documentée pour les ligands carbènes monocoordinés,^[8, 20, 21] la réactivité des dérivés polydentates a été nettement moins explorée. En 2000, Cavell *et coll.* ont décrit la réaction de cycloaddition [2+2] d'hétéroallènes (CO_2 , isonitriles, carbodiimides) sur la liaison $M=C$ de complexes de zirconium et hafnium possédant le ligand **I**.^[22] Nous avons étudié la réactivité des complexes **2**, **4** et **5** vis-à-vis d'aldéhydes et de cétones. Le complexe **2** est totalement inerte vis-à-vis des cétones et des aldéhydes. Cette absence de réactivité est vraisemblablement due à la saturation électronique du complexe (formellement à 20 électrons de valence) et à l'encombrement stérique autour du centre métallique qui empêche la coordination du dérivé carbonylé. En revanche, les complexes **4** et **5** sont très réactifs vis-à-vis des aldéhydes, conduisant à la formation quantitative des oléfines tri-substituées **6** et **7** (Schéma 65). Cette réactivité démontre clairement la nucléophilie de ces complexes carbéniques. Les composés **6** et **7** ont été isolés, après un traitement standard destiné à éliminer l'oxyde de zirconium. Ils se présentent sous la forme de solides jaunes, stables à l'air et à l'eau et ont été caractérisés par RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P et par analyses élémentaires. Les complexes **4** et **5** réagissent également avec les cétones, dans le dichlorométhane et à 40°C. Les oléfines tétrasubstituées **8-10** ont été caractérisées par RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P et par analyses élémentaires.

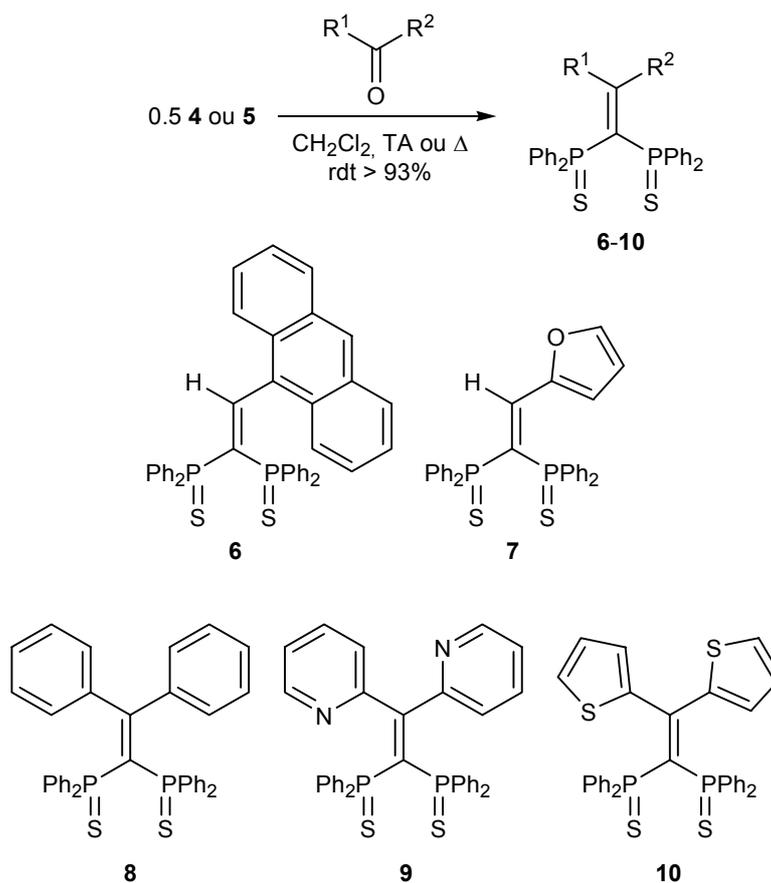
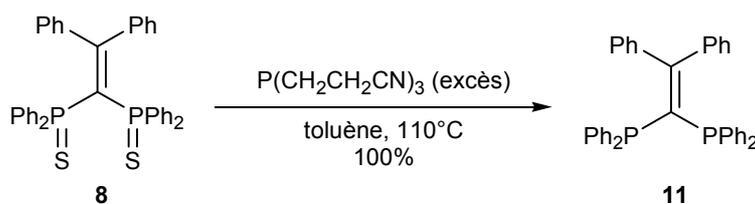


Schéma 65. Réactivité des complexes 4 et 5 vis-à-vis des dérivés carbonylés

Les oléfines **6-10** peuvent être utilisées comme ligands des métaux de transition du fait de la présence des groupements sulfure de phosphine. Nous avons également cherché à obtenir les di-phosphines correspondantes qui auraient un bon potentiel en chimie de coordination et en catalyse. L'intérêt de ces di-phosphines résiderait dans le squelette P-C-P contraint et rigide dû à la présence d'une fonction alcène. L'oléfine **8** a été choisie comme modèle pour tester la désulfuration des composés **6-10**. La réaction de désulfuration a été réalisée avec un excès de tris(2-cyanoéthyl)phosphine (Schéma 66). Le toluène a été utilisé comme solvant : la tris(2-cyanoéthyl)phosphine et la tris(2-cyanoéthyl)thiophosphine ne sont pas soluble dans ce solvant ; en revanche, l'oléfine **11** est soluble dans le toluène. En outre la tris(2-cyanoéthyl)phosphine possède un point de fusion inférieur à la température d'ébullition du toluène. La réaction de désulfuration permet donc d'obtenir la di-phosphine **11** avec un rendement quantitatif. Ce composé est stable à l'eau et robuste vis-à-vis de l'oxydation par l'oxygène de l'air (stabilité analogue à la triphénylphosphine).

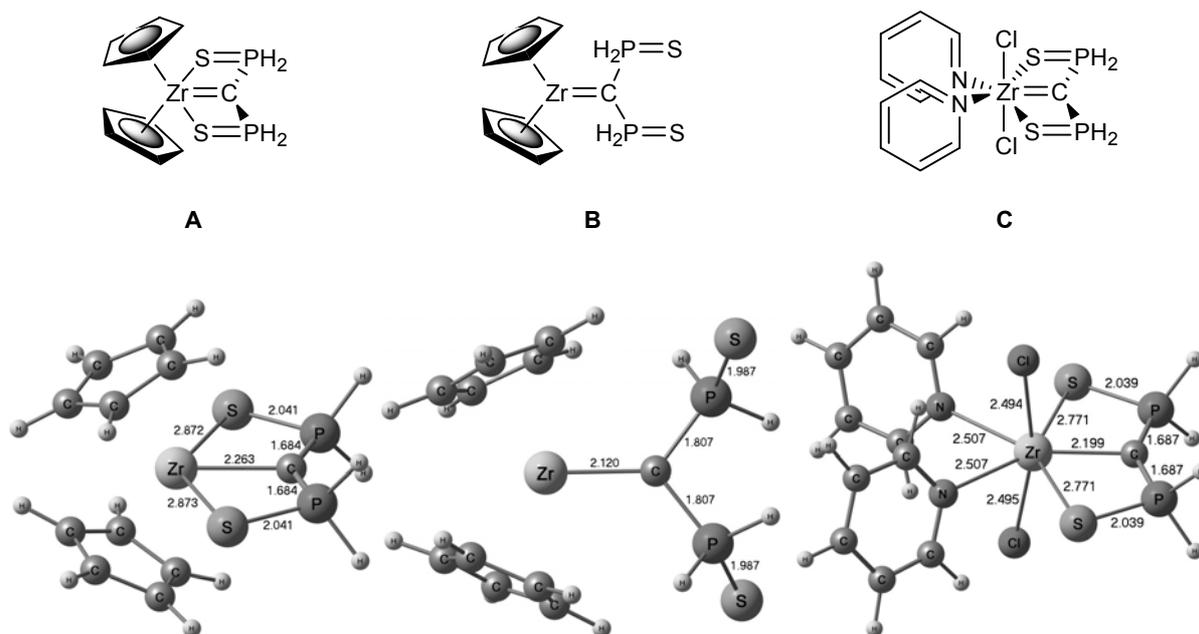
Cette synthèse constitue une voie d'accès originale aux ligands de type 1,1-bis(phosphino)éthylène. Il existe peu d'exemples de ce type de ligands, les synthèses connues reposant soit sur la condensation d'un phosphore de lithium avec 1,1-dichloroéthylène,^[23] soit sur le couplage entre la diphenylphosphine et le 1,1-dichloroéthylène catalysé par NiCl₂(PPh₃)₂.^[24]

Schéma 66. Synthèse de **11** par désulfuration de **8**

3. Structure électronique des complexes carbéniques

a. Préambule

La formation des complexes **2-5** et leur réactivité a montré la validité de la stratégie visant à utiliser un dianion géminé comme précurseur carbénique. Les données expérimentales (spectroscopie RMN, diffraction des rayons X ...) laisse supposer une influence notable du fragment métallique sur le transfert électronique qui s'opère du *gem*-dianion vers le centre métallique et conduit à la formation de la liaison double M=C. Afin de mieux comprendre ce transfert électronique (et de le quantifier), une série de calculs théoriques ont été réalisés sur des complexes modèles au niveau DFT.^[25] Le complexe de zirconocène **2** est modélisé par le complexe **A** dans lequel les groupements phényles portés par les atomes de phosphore sont remplacés par des atomes d'hydrogène. Le complexe **2** possède un isomère dans lequel les bras sulfure de phosphine ne sont pas coordonnés au métal. Cet isomère a été étudié (*via* le complexe modèle **B**) dans le but de déterminer les raisons électroniques qui favorisent **2**. Les complexes **4** et **5** possédant une structure très proche (*vide supra*), ils ont été modélisés par le complexe modèle **C** (modèle parent de **5**). Les géométries optimisées pour ces trois complexes (**A-C**) sont présentées Figure 22.

Figure 22. Géométries optimisées des complexes **A-C**

b. Étude des complexes A et B

La géométrie optimisée pour le complexe **A** est en très bon accord avec la structure expérimentale obtenue pour le complexe **2**. La liaison Zr-C à 2.26 Å et les liaisons P-C (1.68 Å) et P-S (2.04 Å) sont très proches de celles mesurées pour **2**. Seules les liaisons Zr-S sont surestimées d'environ 0.1 Å (2.87 Å). Pour déterminer le caractère double de la liaison Zr=C dans les complexes **A** et **B**, les interactions π entre le ligand $(\text{H}_2\text{P}=\text{S})_2\text{C}^{2-}$ (fragment a) et le fragment métallique $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}]$ (fragment b) ont été étudiées. Les orbitales moléculaires (MOs) décrivant le système π du complexe **A** sont tracées Figure 23. Un diagramme d'interactions a ensuite été construit en décomposant le complexe **A** en deux fragments (a et b). Les interactions entre ces deux fragments ont été analysées en utilisant le programme AOMIX développé par Gorelsky qui permet de décomposer les orbitales moléculaires du complexe en fonction des orbitales des deux fragments (FOs) (Figure 23).^[26, 27]

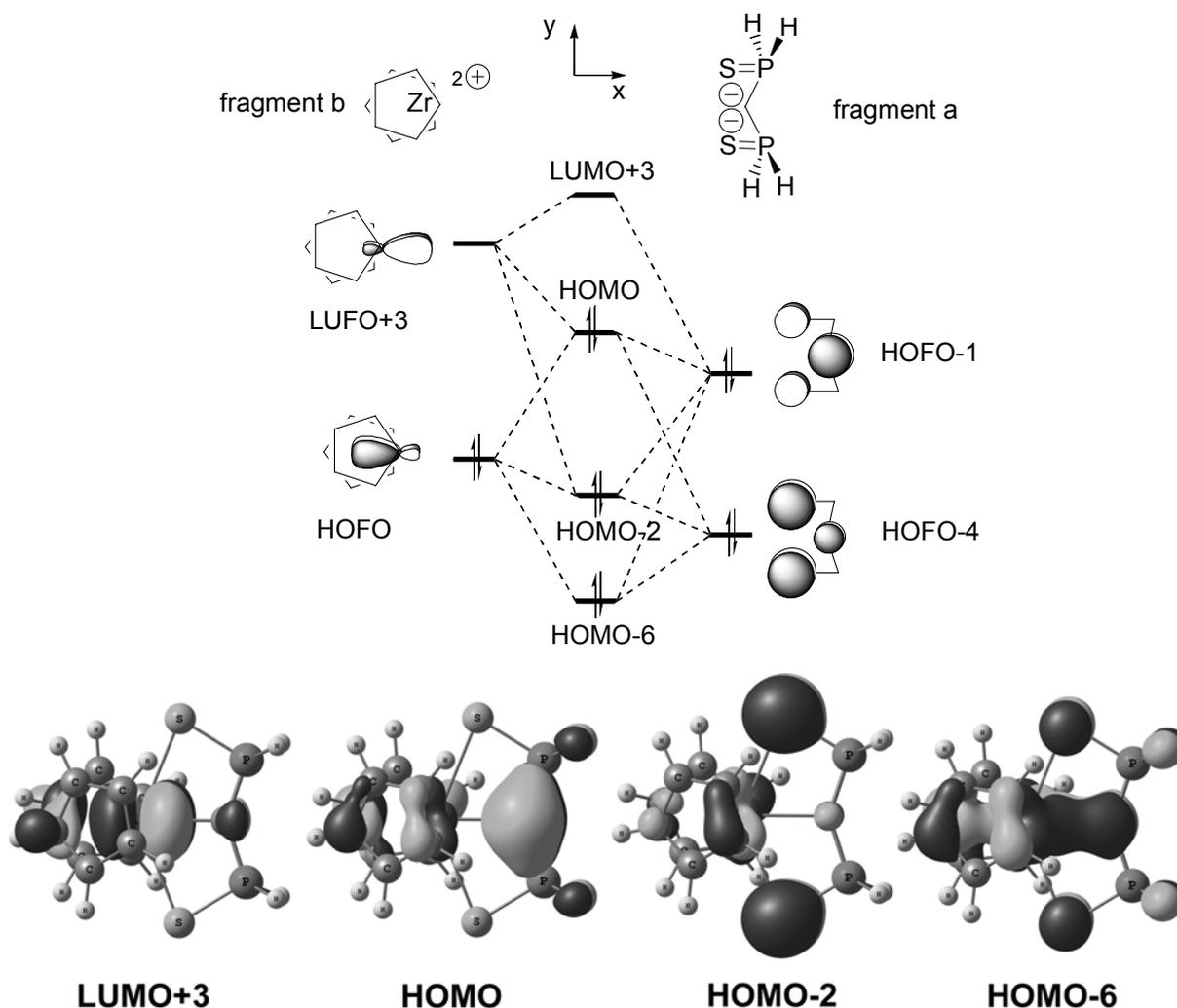


Figure 23. Diagramme simplifié des interactions π dans le complexe **A** entre le ligand **1** (modélisé par le fragment a) et $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}]$ (fragment b)

Les interactions π dans **A** sont le résultat de la combinaison de quatre FOs. Le ligand $(\text{H}_2\text{P}=\text{S})_2\text{C}^{2-}$ (fragment a) interagit avec le centre métallique *via* sa HOFOa-1 et sa HOFOa-4. La HOFOa-4

est la combinaison liante entre la paire libre p du carbone et une combinaison symétrique des paires libres p des soufres. La HOFOa-1 est l'équivalent antiliant de HOFOa-4. Le fragment métallique ($[\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}]$, fragment b) possède deux orbitales hybrides mettant en jeu l'OA d_{xz} qui peuvent interagir avec le système π du ligand : LUFOb+3, qui est polarisée en direction du fragment a, et HOFOb qui est une orbitale liante avec les ligands cyclopentadiényles. Le caractère π de la liaison Zr=C résulte de la donation électronique de la paire libre p du carbone vers métal. Ce transfert électronique peut être quantifié en analysant la participation des orbitales vacantes du fragment métallique dans les orbitales occupées du diagramme d'interaction π du complexe. Dans le complexe **A**, ce transfert met en jeu l'orbitale vacante LUFOb+3. La participation de cette orbitale de fragment atteint 10.0% dans la HOMO et seulement 1.1% dans la HOMO-2 du complexe (0.0% dans la HOMO-6). Dans la mesure où une orbitale occupée du fragment métallique (HOFOb) intervient de façon non-négligeable dans le schéma d'interaction π , il faut quantifier le transfert électronique du ligand vers le métal en déterminant la participation des FOs occupées du fragment a dans la LUMO+3 (6.5% HOFOa-1 + 1.4% HOFOa-4). Au total 0.16 e⁻ sont transférés du ligand vers le métal. ^[28] Il est difficile de dissocier par cette méthode la donation des paires libres du carbone de celle des paires libres des soufres. Il est possible de décrire la liaison $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ au moyen d'un descripteur plus local, en regardant la nature de l'orbitale naturelle NBO décrivant cette liaison. L'analyse NBO du complexe **A** indique que la liaison $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ est fortement polarisée sur l'atome de carbone (87.8%) en que l'indice de liaison (indice de Wiberg) vaut 0.69. L'interaction π est donc faible dans ce complexe et une forte densité électronique reste sur l'atome de carbone (cf. HOMO Figure 23).

Un autre point intéressant concerne la géométrie et le décompte électronique dans **A**. En effet, on pourrait s'attendre à ce que ligand **1** (plan P-C-P) soit orienté dans le plan défini par l'atome de Zr et les centroïdes des ligands Cp, ce qui favoriserait l'interaction π avec le centre métallique. ^[29] L'optimisation de géométrie de cet isomère (complexe **B**) révèle que celui-ci est situé 30.0 kcal mol⁻¹ au dessus de l'isomère **A**. Dans cette conformation, l'interaction π Zr=C est bien plus importante que dans **A**. Par exemple, l'indice de Wiberg vaut 1.16 pour la liaison Zr=C dans **B** contre 0.69 dans **A** et la distance Zr-C vaut 2.12 Å dans **B** contre 2.26 Å dans **A**. L'examen des orbitales moléculaires de **B** révèle que l'interaction $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ est le résultat du recouvrement de l'orbitale HOFOa ($2p_y$ du carbone) et de l'orbitale HOFOa-2 (principalement centrée sur les soufres) avec la LUFOb+1 (orbitale d_{xy} du zirconium) (Figure 24).

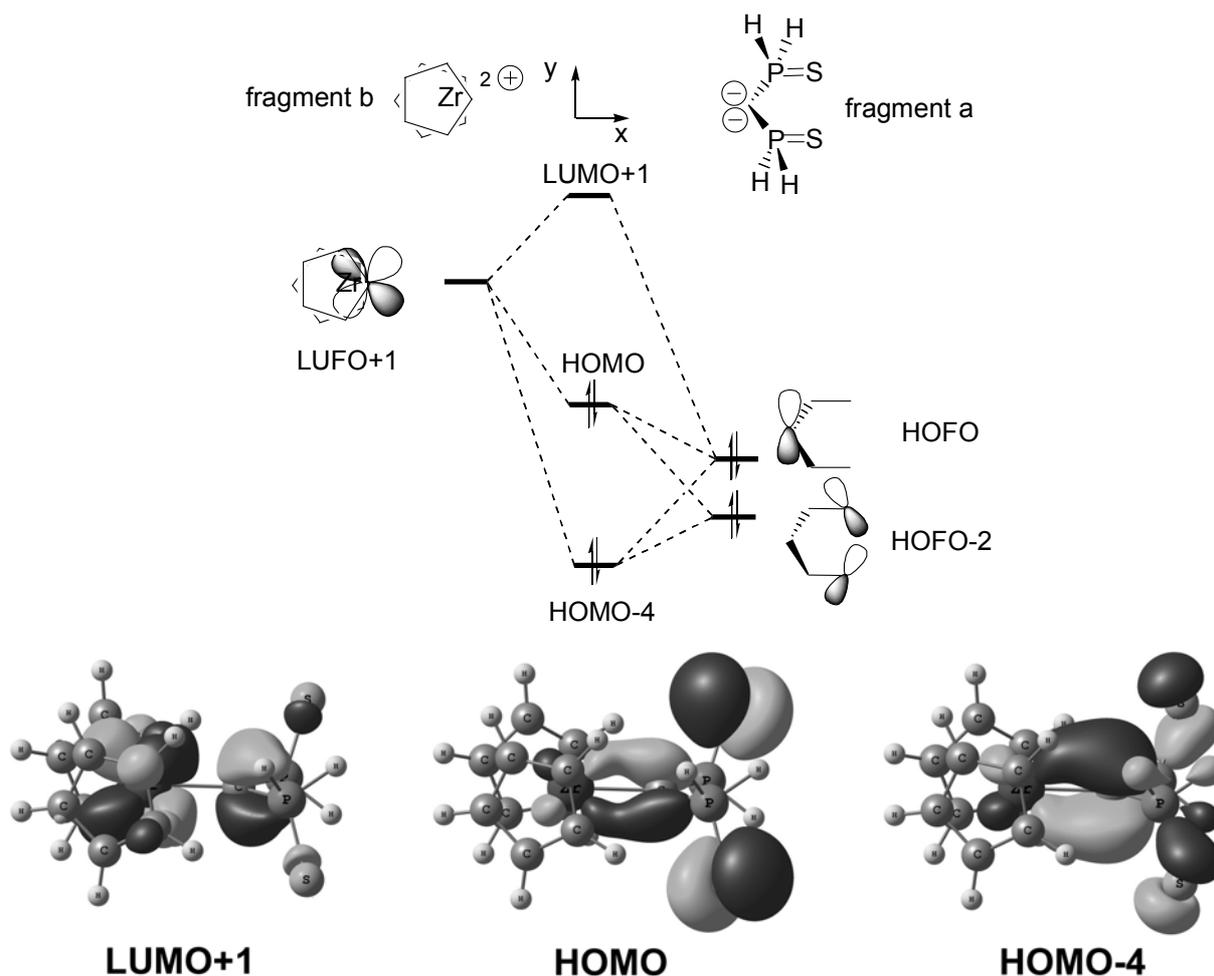


Figure 24. Diagramme simplifié des interactions π dans le complexe **B** entre le ligand **1** (modélisé par le fragment **a**) et $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{2+}]$ (fragment **b**)

L'analyse des différentes contributions indique que la HOMO possède une contribution importante de HOFOa-2 (61.1%), une contribution modeste de HOFOa (22.7%) et une contribution faible de LUFOb+1 (11.1%). Par conséquent, cette MO décrit plutôt une combinaison des paires libres non-liantes des soufres et ne présente qu'un faible caractère de liaison $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$. La liaison $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ est principalement décrite par la HOMO-4, à laquelle l'orbitale vacante LUFOb+1 participe à hauteur de 20.4% (Figure 24). On observe donc une donation de la paire libre p du carbone vers le métal plus importante dans **B** ($\Sigma\%(\text{LUFOb}+1)=31.5\%$ dans les MOs occupées) que dans **A** ($\Sigma\%(\text{LUFOb}+3)=11.1\%$ dans les MOs occupées). Au final, dans **B**, 0.63 e^- sont transférés du ligand vers le métal par cette interaction π . Ce meilleur transfert électronique se traduit par un abaissement de la polarisation de la NBO $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ (70.3% sur C). Cette différence entre **A** et **B** provient de l'écart énergétique qui sépare les deux orbitales acceptrices du fragment métallique ($\Delta E(\text{LUFOb}+1/\text{LUFOb}+3)=1.8 \text{ eV}$). L'isomère **A** est vraisemblablement favorisé par le schéma de liaison σ : le fragment $d^0\text{-Cp}_2\text{Zr}^{2+}$ est capable de coordonner trois ligands,^[30] ainsi la coordination des bras sulfure de phosphine est favorisée même si l'interaction $\pi_{\text{Zr}=\text{C}}$ résultante est faible.

Ces calculs montrent que le complexe **2** ne peut pas être considéré comme ayant vraiment 20 électrons de valence. La description la plus juste est de voir **2** comme un complexe à 18 électrons

de valence dans lequel 6 électrons sont fournis par le ligand **1** et 2 électrons restent localisés dans une paire libre de l'atome de carbone. Cette paire libre est fortement stabilisée par hyperconjugaison négative, comme l'indiquent les distances P-C courtes dans **2** (1.67 Å (moy) contre 1.68 Å (moy) dans **1**).^{[31] [32, 33]}

c. Étude du complexe **C**

La structure optimisée pour le complexe **C** est très proche de celle observée expérimentalement pour le complexe **5**. Le raccourcissement de la liaison Zr-C relativement à **2** est très bien reproduit (2.20 Å dans **C** contre 2.17 Å dans **5**) ainsi que les variations des distances P-C (1.69 Å dans **C**, 1.676(2) Å dans **5**). Les différences sur les distances Zr-S sont faibles (2.77 Å dans **C**, 2.7064(5) Å dans **5**). La structure électronique du complexe **C** est proche de celle observée pour le complexe **A** (Figure 25). Comme dans **A**, le ligand interagit *via* les orbitales de fragments HOFOa-1 et HOFOa-4. Le fragment métallique possède une orbitale acceptrice LUFOb+2 (d_{xz}) de symétrie π . L'interaction liante π est décrite par la HOMO et la HOMO-2. Ces orbitales présentent une forte contribution du ligand et seulement une faible participation du fragment métallique. Les contributions des trois FOs dans la HOMO sont les suivantes : 8.8% LUFOb+2, 85.1% HOFOa-1 et 2.9% HOFOa-4. La HOMO-2 est principalement une combinaison de la HOFOa-4 (76.3%) et de la LUFOb+2 (5.1%). Par conséquent, si l'on somme les contributions de l'orbitale vacante d_{xz} dans les MOs π occupées, il apparaît que l'interaction π est plus importante dans **C** que dans **A** (11% dans **A** contre 14% dans **C**). En d'autres termes le transfert électronique (du ligand vers le centre métallique) est meilleur dans **C** (0.28 e⁻) que dans **A** (0.16 e⁻). Cette comparaison est confirmée par l'indice de Wiberg correspondant à la liaison Zr=C qui est plus élevé dans **C** (0.80) que dans **A** (0.69) et par la polarisation de la NBO $\pi_{Zr=C}$ plus faible dans **C** (84.3% sur C) que dans **A** (87.8% sur C).

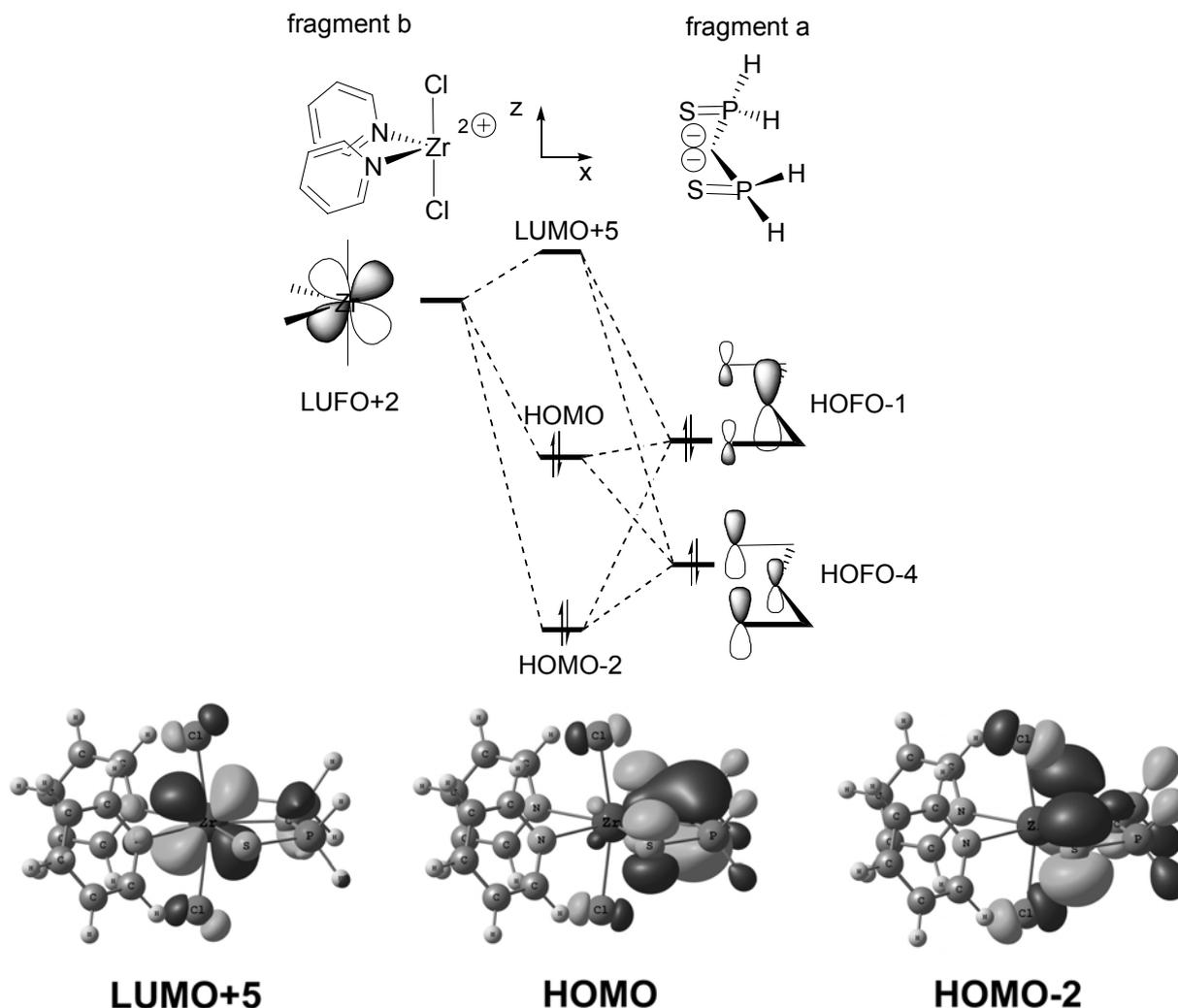


Figure 25. Diagramme simplifié des interactions π dans le complexe C entre le ligand 1 (modélisé par le fragment a) et [Cp₂Zr²⁺] (fragment b)

d. Conclusions sur la structure électronique des complexes A-C

L'analyse des structures électroniques des complexes A-C a montré que le transfert électronique du carbone dianionique vers le centre métallique dépendait fortement du caractère accepteur du fragment métallique. Dans le *gem*-dianion libre (1) les groupements électro-attracteur (EWG) stabilisent efficacement les paires libres sur le carbone par hyperconjugaison négative (liaisons P-C courtes avec un indice de liaison faible).^[32, 33] Dans les complexes mettant en jeu ce ligand, la même stabilisation a lieu de telle sorte que l'orbitale p _{π} du centre carbénique est basse en énergie. Cette paire libre p du carbone peut interagir avec une orbitale vacante de symétrie π du centre métallique. Cette donation π est responsable du caractère double M=C ; elle est plus faible dans le complexe A que dans le complexe C (et le complexe B).

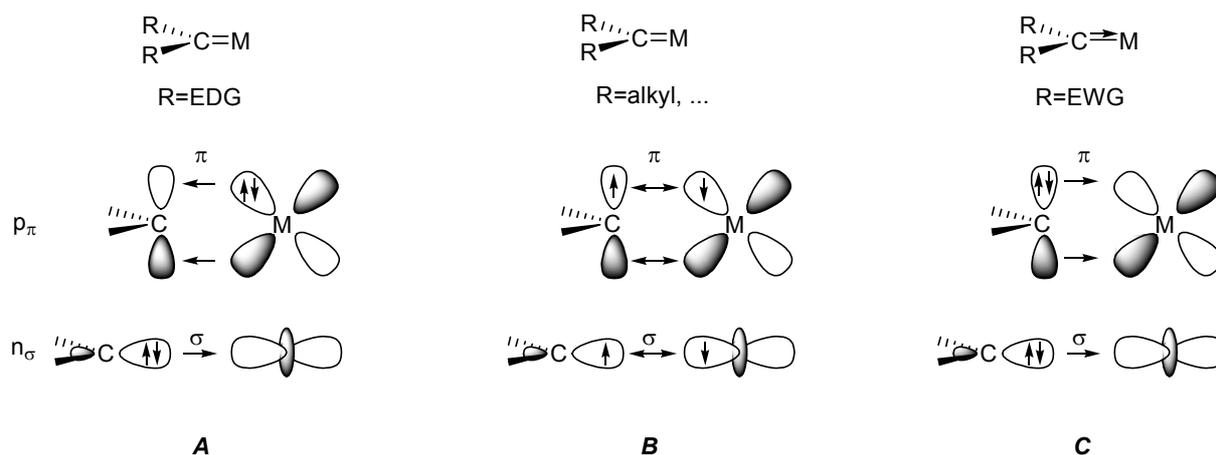


Schéma 67.

En comparaison, dans les complexes carbéniques de Fischer, la liaison métal-carbone peut être décrite par des interactions donneur-accepteur. La donation σ de la paire libre n_σ du carbène vers une orbitale vacante du métal décrit la liaison σ M-C. L'interaction π est le résultat d'une rétrodonation π d'une orbitale occupée du métal vers la lacune électronique p_π du carbène, cette dernière étant stabilisée par des groupements électro-donneur (EDG) (cas **A**, Schéma 67).^[34] Dans les complexes carbéniques de Schrock, le centre carbénique possède des groupements alkyles et la liaison M=C est mieux décrite par l'interaction entre deux fragments triplets (cas **B**, Schéma 67).^[34] La stabilité du centre carbénique est donc assurée uniquement par le métal. Pour les *gem*-dianions coordinés, l'interaction métal-carbone est le fruit d'une double donation σ et π des paires libres du carbone vers le métal (cas **C**, Schéma 67). Les deux groupements électro-attracteurs (EWG) polarisent la liaison double M=C de telle sorte que le centre carbénique porte une charge négative importante et possède un caractère nucléophile.

4. Conclusions et perspectives

En conclusion, nous avons étudié la chimie de coordination du ligand *gem*-dianionique **1** vis-à-vis de complexes du zirconium(IV) : Cp_2ZrCl_2 et $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. Tandis que le complexe de zirconocène **2** ne réagit pas avec les dérivés carbonylés, le complexe **5** est un précurseur efficace de dérivés 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène. Cette réactivité confirme la nature carbénique de ce complexe et valide ainsi la stratégie visant à utiliser un *gem*-dianion comme précurseur carbénique. La coordination du *gem*-dianion **1** au centre $d^0\text{-Zr}^{\text{IV}}$ met en jeu une double donation σ et π des paires libres du carbone vers les orbitales vacantes du métal. Ce transfert électronique se traduit par l'établissement d'une liaison double M=C. Les calculs DFT ont montré que dans les complexes synthétisés le caractère double Zr=C était faible (notamment pour **2**) et que la liaison $\pi_{\text{Zr=C}}$ était fortement polarisée vers le centre carbénique. Ce schéma de liaison particulier est dû à la présence de deux groupements électro-attracteurs (sulfure de phosphine) qui sont capables de stabiliser une paire libre de symétrie π sur l'atome de carbone (par hyperconjugaison négative). Suite à cette étude, il serait intéressant d'étudier en chimie de coordination les ligands obtenus par couplage avec les dérivés carbonylés. La version phosphine (analogues de **11**) constitue une classe

de ligands encore peu étudiée. Les ligands 1,1-bis(phosphino)éthylène présentent pourtant des caractéristiques géométriques intéressantes : le métallacycle M-P-C-P formé est contraint dans un plan et l'angle de morsure P-M-P est nécessairement faible.

L'utilisation du *gem*-dianion **1** comme précurseur carbénique pourrait être étendue aux métaux riches. Cette démarche sera explorée au cours des chapitres 6 (Pd) et 7 (Ru). Dans tous les cas de figures, les complexes synthétisés devraient présenter un schéma de liaison proche des cas **B** et **C** du Schéma 67 (selon que le transfert électronique du ligand au métal est plus ou moins important). Ainsi le carbone carbénique présentera un caractère nucléophile. Il serait intéressant de montrer que la liaison double M=C résultant de la coordination du *gem*-dianion **1** au centre métallique peut être mise à profit pour promouvoir de nouvelles réactivités ou participer à un cycle catalytique. Par exemple, l'insertion de la liaison M=C du complexe carbénique **III** dans la liaison E-H d'un silane (E=SiR₃), d'une amine (E=NR₂), ... conduirait à la formation du complexe alkyle **IV** dans lequel le centre carbénique est protoné et une nouvelle liaison M-E est créée (Schéma 68). Selon la basicité du ligand E, un équilibre est envisageable entre les complexes **III** et **IV**. L'insertion d'une oléfine dans la liaison M-E de **IV** conduirait au complexe dialkyle **V**. Dans ce complexe, le ligand alkyle CH₂-CH₂-E étant nettement plus basique que E, une α -élimination permettrait de libérer le produit d'hydrosilylation (E=SiR₃) ou hydroamination (E=NR₂) ... et de régénérer le catalyseur **III**. Nous verrons au cours des chapitres suivants que la première et la dernière étape de ce cycle modèle sont déjà viables.

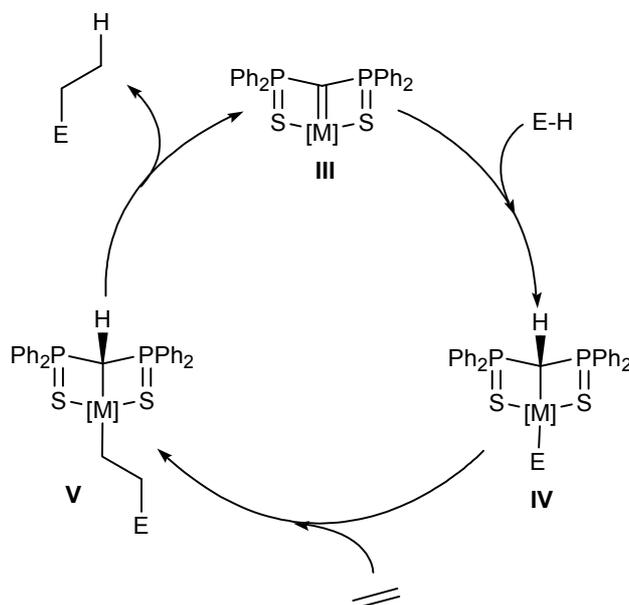


Schéma 68.

5. Notes et références

- [1] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [2] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.
- [3] A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483-1484.
- [4] N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485-5496.

- [5] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 158-169.
- [6] Y. Smurnyy, C. Bibal, M. Pink, K. G. Caulton, *Organometallics* **2005**, *24*, 3849-3855.
- [7] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, *23*, 2421-2433.
- [8] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8300-8301.
- [9] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. Macgillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336-5337.
- [10] F. W. Hartner, J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 640-641.
- [11] J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1-C2.
- [12] R. Beckhaus, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1997**, *36*, 687-713.
- [13] P. T. Barger, B. D. Santarsiero, J. Armantrout, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5178-5186.
- [14] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805-5806.
- [15] Ad=adamantyle
- [16] Pour comparaison, une recherche a été effectuée sur la Cambridge Structural Database. Nous avons trouvé 6 structures de complexes alkyldène de zirconium : Zr-C=2.14 Å (moyenne), 2.15 Å (médiane) ; 620 structures de complexes alkyde de zirconium : Zr-C=2.38 Å (moyenne), 2.34 Å (médiane) ; 180 structures de complexes vinyle de zirconium : Zr-C=2.27 Å (moyenne), 2.26 Å (médiane)
- [17] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805 et références citées.
- [18] R. P. K. Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226-4229.
- [19] K. Aparna, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2001**, *40*, 4400.
- [20] R. Beckhaus, C. Santamaria, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 81-97.
- [21] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [22] R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 3462-3465.
- [23] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.-Recl.* **1984**, *117*, 2322-2327.
- [24] M. O. Shulyupin, E. A. Chirkov, M. A. Kazankova, L. P. Beletskaya, *Synlett* **2005**, 658-660.
- [25] Les optimisations de géométries ont été effectuées avec la fonctionnelle B3LYP. La base LANL2DZ augmentée d'une fonction de polarisation f (exposant de 0.875) a été utilisé pour l'atome de zirconium, H, C, N, P, S, Cl sont décrit au niveau 6-31+G*.
- [26] S. I. Gorelsky,, <http://www.sg-chem.net/> ed., York University: Toronto, Canada, **1997**.
- [27] S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187-196.
- [28] Si le transfert électronique avait été évalué uniquement sur la participation de LUFOb+3 au schéma de liaison π , il aurait contenu le terme de polarisation interne dû à l'implication de HOFOb.
- [29] T. Cantat, N. Mezaïlles, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 1274-1275.
- [30] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729-1742.
- [31] Les indices de Wiberg pour les liaisons P-C valent 1.08 dans **A**.
- [32] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.

[33] A. E. Reed, P. V. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434-1445.

[34] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 1428-1438.

Chapitre 5

Complexes carbéniques de lanthanides

Chapitre 5 : Complexes carbéniques de lanthanides

1. Introduction

Si la chimie des complexes carbéniques de métaux de transition a été largement explorée au cours des dernières décennies, ^[1-9] il existe très peu d'exemples de complexes de lanthanides mettant en jeu cette gamme de ligand. ^[10] Dans la chimie des lanthanides, la liaison chimique entre le métal et le ligand est essentiellement de nature électrostatique. ^[11] Par conséquent, dans un complexe carbénique de lanthanide, la stabilité du centre carbénique ne peut pas être fournie par une rétro-donation π du fragment métallique^[12-14] et doit donc être assurée par les substituants sur l'atome de carbone. Ainsi la quasi-totalité des complexes carbéniques de lanthanides possède un carbène N-hétérocyclique, stable à l'état libre. De tels complexes peuvent être considérés comme des adduits de Lewis entre une base (le ligand carbénique stable) et un acide (le fragment métallique). ^[15-27]

À l'heure actuelle, seuls deux complexes carbéniques de lanthanide ne sont pas des adduits de Lewis. Le premier exemple est un complexe de samarium(III) préparé par double déprotonation *in-situ* d'un ligand bis(iminophosphoranyl)méthane. ^[28, 29] En 2006, R. Anwander *et coll.* ont décrit la synthèse de clusters d'yttrium et de lanthane dans lesquels un ligand méthylidène dianionique (H_2C^{2-}) est stabilisé par un centre $\text{Y}^{\text{III}}/\text{La}^{\text{III}}$. ^[30] Ni la réactivité ni la nature électronique de la liaison multiple lanthanide-carbone n'a encore été décrite.

Dans la mesure où le fragment métallique ne peut pas participer à la stabilisation du centre carbénique, il était intéressant d'envisager l'utilisation d'un *gem*-dianion comme précurseur carbénique. En effet le précurseur fournit alors les quatre électrons de la liaison double $\text{Ln}=\text{C}$ via une réduction formelle du fragment métallique (cf. chapitre 4). Le but de cette étude a donc été de synthétiser de nouveaux complexes carbéniques de lanthanide en utilisant le bis(thiophosphinoyl)-dilithio-méthane (**1**) comme précurseur carbénique et d'étudier la nature de la liaison $\text{Ln}=\text{C}$ à travers la structure et la réactivité de ces complexes. Afin de valider la continuité de ces résultats sur l'ensemble de la série des lanthanides, nous avons choisi d'étudier parallèlement les complexes isoélectroniques de samarium et de thulium ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Tm}$).

2. Synthèse des complexes mono-carbéniques de samarium et de thulium

L'addition d'un équivalent de *gem*-dianion **1** à $\text{LnI}_3(\text{THF})_{3.5}$ sous une atmosphère d'argon conduit à la formation quantitative du complexe **2** ($\text{Ln}=\text{Sm}$, resp. **3** pour Tm). Après un traitement standard destiné à éliminer les sels d'iodure de lithium, les complexes **2** et **3** ont été isolés sous la forme de solides jaunes. Le complexe **2** a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et analyses élémentaires. Le spectre RMN ^{31}P est caractérisé par un singulet large déblindé par rapport au ligand **1** ($\delta_{\text{p}}=51.8$ ppm pour **2**, 23.2 ppm pour **1**). Bien que le signal RMN ^{13}C du carbone carbénique (directement lié au centre paramagnétique Sm^{III}) n'ait pas pu être observé, l'absence de proton méthylénique est confirmée dans le spectre RMN ^1H . Le complexe

3 n'a pu être caractérisé que par analyses élémentaires et diffraction des rayons X (*vide infra*) du fait du fort moment magnétique du Tm^{III} ($\mu_{\text{eff}}=7.0 \mu_{\text{B}}$). Cette réaction confirme la continuité de cette approche pour synthétiser des complexes de lanthanides sur l'ensemble de la série.

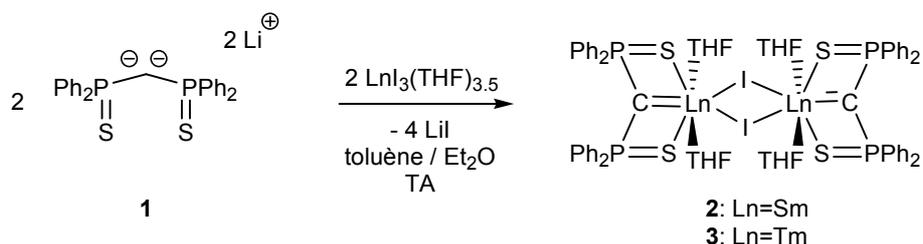


Schéma 69. Synthèse des complexes **2** et **3**

Des cristaux de **2** analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus en refroidissant une solution du complexe dans un mélange toluène/diéthyléther/hexanes. Des cristaux de **3** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le toluène (Figure 26). Les complexes **2** et **3** sont des dimères dans lesquels les atomes d'iode sont pontants entre les deux métaux. Les deux structures présentent un axe de symétrie d'ordre 2. Deux molécules de **3** sont présentes dans l'unité asymétrique, elles possèdent des caractéristiques structurales identiques.

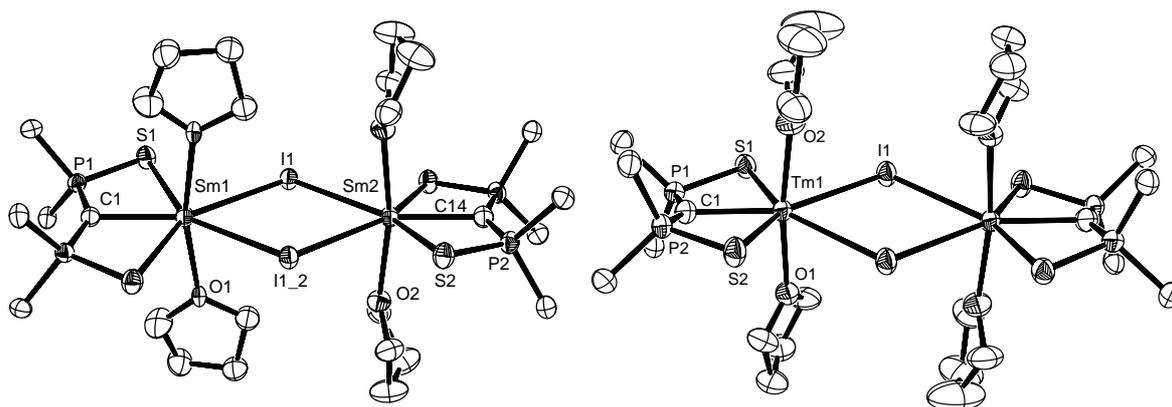


Figure 26. Vues ORTEP de **2** (à gauche) et **3** (à droite). Seuls les carbones ipso des groupements phényle sont tracés. Les molécules de toluène cocrystallisées sont omises pour plus de lisibilité. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : pour **2** : Sm1-C1 2.371(6), Sm2-C14 2.352(6), Sm1-S1 2.891(1), Sm1-S2 2.922(1), Sm1-I1 3.3021(4), Sm2-I1 3.2413(4), Sm1-O1 2.476(3), Sm1-O2 2.435(3), P1-C1 1.675(2), P2-C1 1.667(2), P1-C1-P1' 146.2(4), P2-C14-P2' 145.4(4), P1-C1-Sm1 106.9(2), P2-C14-Sm2 107.3(2) ; pour **3** : Tm1-C1 2.325(5), Tm1-S1 2.822(1), Tm1-S2 2.777(1), Tm1-I1 3.1575(4), Tm1-O1 2.307(3), Tm1-O2 2.323(3), P1-C1 1.661(5), P2-C1 1.653(5), P1-S1 2.024(2), P2-S2 2.030(2), P1-C1-P2 150.8(3), P1-C1-Tm1 104.6(2), Tm1-C1-P2 104.0(2)

Étant donné le nombre de coordination dans le complexe **2**,^[31] la distance Sm-C (2.36 Å (moy)) est nettement plus courte que la moyenne des distances Sm-C (2.48 Å). Comparativement, dans le complexe [Sm{C(Ph₂P=NSiMe₃)₂- κ^3 C,N,N'}(NCy₂)(THF)] synthétisé par Cavell et coll., la distance Sm-C vaut 2.467(4) Å. Le fort raccourcissement de liaison Sm-C observé dans **2** est probablement dû à la planéité du fragment carbénique (P-C-P) qui favorise l'interaction du *gem*-dianion avec le centre métallique.^[28, 29] Le complexe **3** présente les mêmes caractéristiques. Le ligand carbénique est plan (Σ angles(C)=359°) et la liaison Tm-C est très courte (2.325(5) et

2.324(4) Å). La distance Tm-C est donc plus de 0.1 Å plus courte que dans les complexes de thulium possédant un ligand $\eta^1\text{-C}$ (2.44 Å (moy)).^[32] Le raccourcissement des liaisons Tm-C, Tm-S et Tm-I par rapport aux valeurs mesurées pour **2** est en parfait accord avec la contraction lanthanidique. Une autre caractéristique importante concerne les liaisons P-C : dans ces deux complexes, les distances P-C valent en moyenne 1.66 Å et sont donc aussi courtes que dans le ligand **1**. Cette donnée suggère encore une fois la stabilisation d'une forte densité électronique sur le centre carbénique (stabilisation par hyperconjugaison négative).

À ce stade il n'est pas possible de conclure sur la nature de la liaison Ln=C dans ces complexes à partir de la seule distance Ln-C. En effet, ces données structurales pourraient être le résultat de seules interactions électrostatiques sans la participation de recouvrement entre orbitales. Des informations supplémentaires ont été fournies par la structure des complexes bis-carbéniques et les tests de réactivité (*vide infra*).

3. Synthèse des complexes bis-carbéniques de samarium et de thulium

Afin de démontrer la forte basicité du ligand **1**, la substitution des trois ligands iodure de $\text{LnI}_3(\text{THF})_{3,5}$ a été réalisée par deux équivalents de **1** (Schéma 70).^[33] Cette réaction conduit à la formation des nouveaux complexes **4** et **5**. **4** et **5** sont les premiers exemples de complexes carbéniques homoleptiques dans la série des lanthanides. Le complexe **4** a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et analyses élémentaires. Le spectre RMN ^{31}P est caractérisé par un singulet large à 46.2 ppm. Bien que le signal RMN ^{13}C du carbone carbénique n'ait toujours pas pu être observé, l'absence de proton méthylénique est confirmée dans le spectre RMN ^1H . Le complexe **5** a été caractérisé par analyses élémentaires et diffraction des rayons X (*vide infra*).

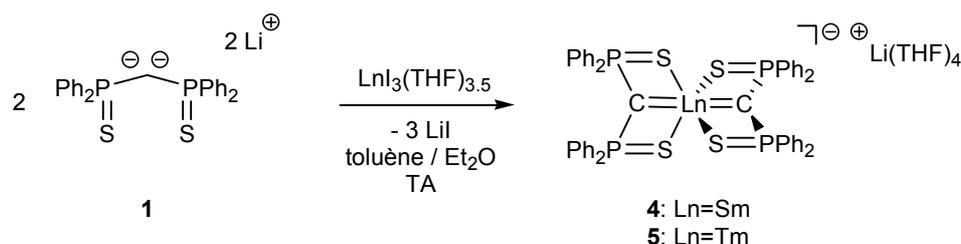


Schéma 70. Synthèse des complexes **4** et **5**

Des cristaux des complexes **4** et **5** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le toluène, à la température ambiante. Pour les deux complexes, les cristaux présentent une transition de phase à basse température (aux environs de 180 K pour **4** et à 177 K pour **5**). Ce dimorphisme nous a permis d'enregistrer deux structures très différentes pour chaque complexe, à 150 K (**4a** et **5a**, deux molécules dans l'unité asymétrique, Figure 27) et à 230 K (**4b** et **5b**, une molécule dans l'unité asymétrique, Figure 28).^[34]

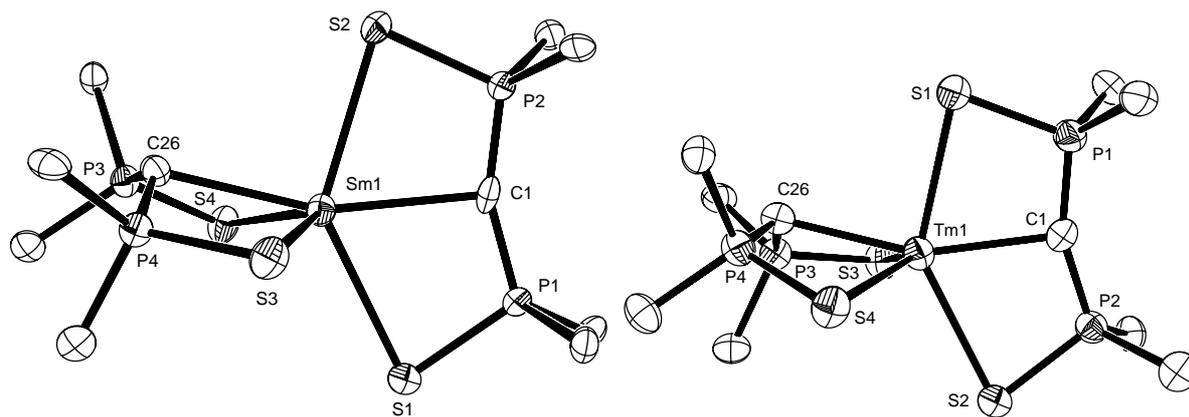


Figure 27. Vues ORTEP des anions de **4a** (à gauche) et **5a** (à droite). Seuls les carbones ipso des groupements phényle sont tracés. Les cations solvatés $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ sont omis pour plus de lisibilité. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : pour **4a** : Sm1-C1 2.491(5), Sm1-C26 2.507(5), Sm1-S1 2.858(2), Sm1-S2 2.816(2), Sm1-S3 2.851(2), Sm1-S4 2.824(2), P1-C1-P2 156.4(4), P3-C2-P4 136.5(4), P1-C1-Sm1 99.1(3), P2-C1-Sm1 100.8(3), P4-C26-Sm1 97.8(2), P3-C26-Sm1 98.0(2), C1-Sm1-C26 160.4(2) ; pour **5a** : Tm1-C26 2.423(9), Tm1-C1 2.378(9), Tm1-S1 2.751(2), Tm1-S2 2.788(2), Tm1-S3 2.754(2), Tm1-S4 2.747(2), P1-C1 1.657(9), P2-C1 1.647(9), P3-C26 1.673(9), P4-C26 1.655(9), P1-C1-P2 158.0(6), P1-C1-Tm1 101.3(4), P2-C1-Tm1 100.6(4), P3-C26-P4 134.6(6), P3-C26-Tm1 96.1(4), P4-C26-Tm1 97.7(4)

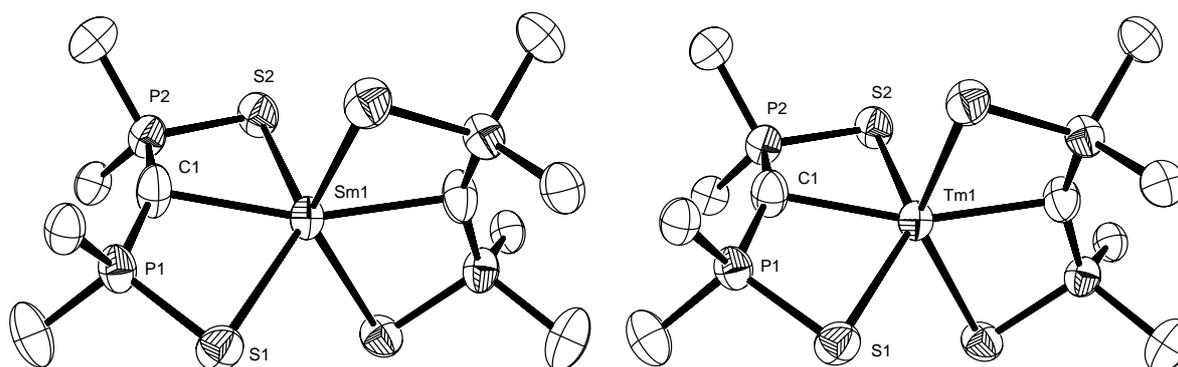


Figure 28. Vues ORTEP des anions de **4b** (à gauche) et **5b** (à droite). Seuls les carbones ipso des groupements phényle sont tracés. Les cations solvatés $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ sont omis pour plus de lisibilité. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : pour **4b** : Sm1-C1 2.448(8), Sm1-S1 2.833(2), Sm1-S2 2.835(2), P1-C1 1.645(8), P2-C1 1.632(8), P1-C1-P2 151.2(6), P1-C1-Sm1 100.5(4), P2-C1-Sm1 101.4(4) ; pour **5b** : Tm1-C1 2.368(3), Tm1-S1 2.7655(7), Tm1-S2 2.7618(7), P1-C1 1.652(3), P2-C1 1.647(3), P1-C1-P2 151.1(2), P1-C1-Tm1 100.1(1), P2-C1-Tm1 100.7(1)

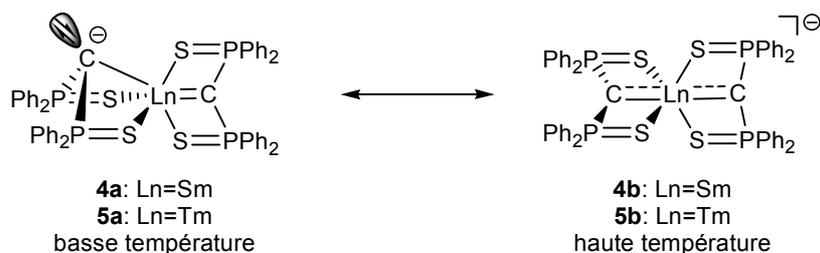


Schéma 71.

Les complexes de samarium et de thulium possèdent des géométries analogues, en accord avec la contraction lanthanidique. Par suite, nous ne discuterons que le cas du thulium, les conclusions s'appliquant également aux complexes de samarium. Dans la forme **5a**, enregistrée à basse température, les deux fragments carbéniques présentent des géométries très différentes. Dans un ligand, le carbone C26 est dans un environnement tétraédrique avec $\Sigma\text{angles}(\text{C}26)=332^\circ$ (moy). La distance Tm1-C26 correspondante vaut 2.42 Å (moy) et correspond typiquement à une liaison simple Tm-C. Dans le second ligand carbénique, l'atome de carbone est strictement plan ($\Sigma\text{angles}(\text{C}1)=360^\circ$ (moy)) et une distance Tm1-C1 de 2.38 Å (moy) est mesurée (cette distance est néanmoins plus longue que dans **3**). Ces paramètres géométriques sont en faveur d'un caractère double pour la liaison Tm1=C1. Par conséquent, dans cette structure la distribution électronique est fortement localisée (Schéma 71). La charge globale négative est principalement localisée sur l'atome de carbone C26 qui possède un caractère sp^3 .^[35] Tandis que le ligand carbénique possédant C26 se comporte comme un ligand X donneur à deux électrons, le carbone C1 donne 4 électrons pour stabiliser le centre Tm^{III}.

À 230 K, une autre structure a été enregistrée pour le complexe **5** (**5b**) qui diffère significativement de **5a**. Dans la mesure où cette transition peut être le simple résultat d'effets d'empilement dans le cristal, l'origine du dimorphisme et la différence énergétique entre **5a** et **5b** ne peuvent être rigoureusement discutés. En revanche, les modifications structurales engendrées peuvent être analysées pour explorer la distribution électronique dans **5**. Dans **5b**, les deux fragments carbéniques sont strictement équivalents (car connectés par un axe de symétrie d'ordre 2). Les distances P-C, P-S et Tm-S ne sont pas perturbées par la transition. La distance Tm1-C1 vaut 2.368(3) et se situe donc entre une liaison double (2.32 Å dans **2**) et une liaison simple (Tm1-C26 2.42 Å dans **5a**). En outre les atomes de carbone sont quasiment plans ($\Sigma\text{angles}(\text{C})=351.9^\circ$) ce qui suggère la coordination de deux centres carbonés donneurs à 4 électrons. L'ensemble de ces résultats indique une délocalisation de la charge anionique du complexe **5** sur le squelette C=Tm=C (Schéma 71) et révèle ainsi la participation de recouvrement π entre les atomes de carbone et le centre métallique. En effet, une telle directionnalité de l'interaction C=Ln ne peut être expliquée par une interaction électrostatique sphérique. Ce résultat est corroboré par des calculs théoriques réalisés par Gordon *et coll.* qui ont montré récemment que les orbitales vacantes 5d du lanthanide participent à la stabilisation des ligands imido par donation π du ligand imido vers le métal.^[10] De même dans le complexe **5b** les deux fragments carbéniques interagissent par donation σ et π avec le métal.

Ce dimorphisme observé à l'état solide illustre les différents effets électroniques mis en jeu dans cette classe de complexes carbéniques. Tout d'abord, la charge excédentaire de **5** peut être localisée sur un atome de carbone (C26 dans **5a**). Cette géométrie est en parfait accord avec la capacité des groupements sulfures de phosphine à stabiliser un carbone dianionique. Il est plus surprenant d'observer que le métal est également capable de stabiliser cette excès de densité électronique *via* sa délocalisation sur le squelette C-Tm-C (**5b**). Cette délocalisation met en jeu les OA d du lanthanide.

4. Réactivité des complexes carbéniques

La nature électronique et la réactivité des complexes carbéniques de lanthanide n'ayant jamais été décrite, nous avons étudié la réactivité des complexes **2-5**. Sur la base des études précédentes réalisées sur les complexes de zirconium (Chapitre 4), la réactivité de ces complexes vis-à-vis de la benzophénone a été explorée, afin de prouver la nature carbénique de la liaison Ln=C. Les complexes **2** et **3** possèdent une réactivité analogue à celle des complexes carbéniques de Schrock et leur réaction avec la benzophénone conduit à la formation quantitative de l'oléfine **6** (Schéma 72).^[36-38] **6** a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 29) et présente une liaison C=C de 1.368(3) Å. Cette transformation, analogue de la réaction de Wittig, confirme la nature carbénique des complexes **2** et **3**.^[39]

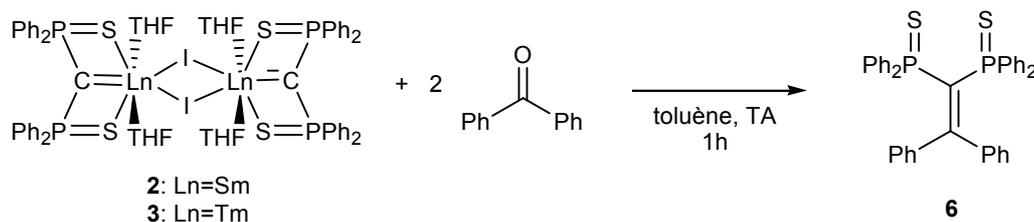


Schéma 72.

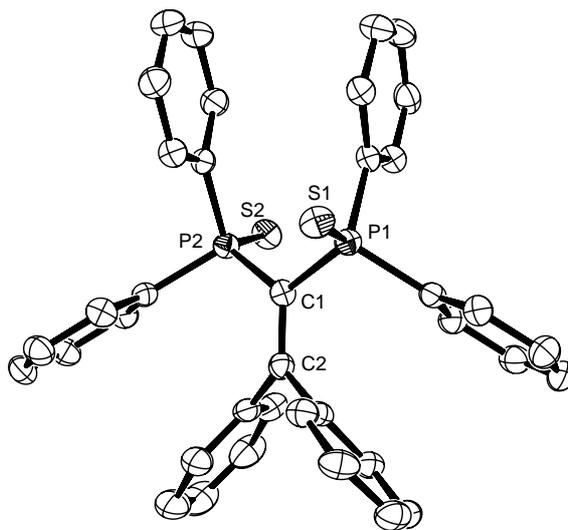


Figure 29. Vue ORTEP de **6**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C1-C2 1.368(3), P1-C1 1.845(2), P2-C1 1.836(2), P1-S1 1.9532(7), P2-S2 1.9593(7), P1-C1-P2 119.9(1)

La réaction de la benzophénone avec **2** et **3** est rapide et aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être observé par RMN ³¹P. La même réaction conduite avec les complexes **4** et **5** est nettement plus lente (et conduit en quelques heures à la formation de **6**). En effet, la force motrice de cette réaction étant la formation d'oxyde de lanthanide qui polymérise lors de sa formation, la charge anionique des complexes **4** et **5** peut permettre la stabilisation d'un intermédiaire réactionnel monomérique qui ne se réarrange que lentement en oxyde de lanthanide. L'addition d'un équivalent de benzophénone au complexe **4** dans le toluène conduit à la formation instantanée et complète d'un nouveau complexe (**7**) caractérisé en RMN ³¹P par deux singulets larges à 43.9 et

49.4 ppm. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P de ce composé ont été enregistrés et confirme la structure décrite Schéma 73 qui correspond à l'addition d'une molécule de benzophénone sur une unité $\text{Sm}=\text{C}$, l'autre fragment carbénique restant intact. Cependant cet isomère cinétique se réarrange en une douzaine d'heures à la température ambiante pour former les produits de couplage plus stables (**6**, de l'oxyde de samarium et d'autres composés phosphorés minoritaires non-identifiés). Nos efforts se sont alors concentrés sur le piégeage de cet intermédiaire par cristallisation. La diffusion d'une solution de benzophénone dans l'hexane dans une solution du complexe **4** (ou **5**) dans le toluène conduit à la formation de cristaux à l'interface des deux solutions, en une heure à la température ambiante. La résolution de ces deux structures par diffraction des rayons X révèle la formation des nouveaux complexes **8** (Sm) et **9** (Tm) (Figure 30). Ces deux complexes sont les produits de l'addition d'une molécule de benzophénone sur chaque fonction $\text{Ln}=\text{C}$. La dissolution de ces cristaux dans le toluène ou le THF ($\delta_{\text{p}}=50.2$ ppm pour **8**) se traduit par la formation rapide (en moins d'une heure) de l'oléfine **6**, confirmant ainsi que **7** et **8** sont bien des intermédiaires réactionnels de cette transformation. L'ajout d'un excès de benzophénone aux complexes **4** et **7** se traduit par la formation d'un faible quantité de **8** et par une décomposition plus rapide de **7** en **6**, par rapport à la réaction entre **4** et la benzophénone.

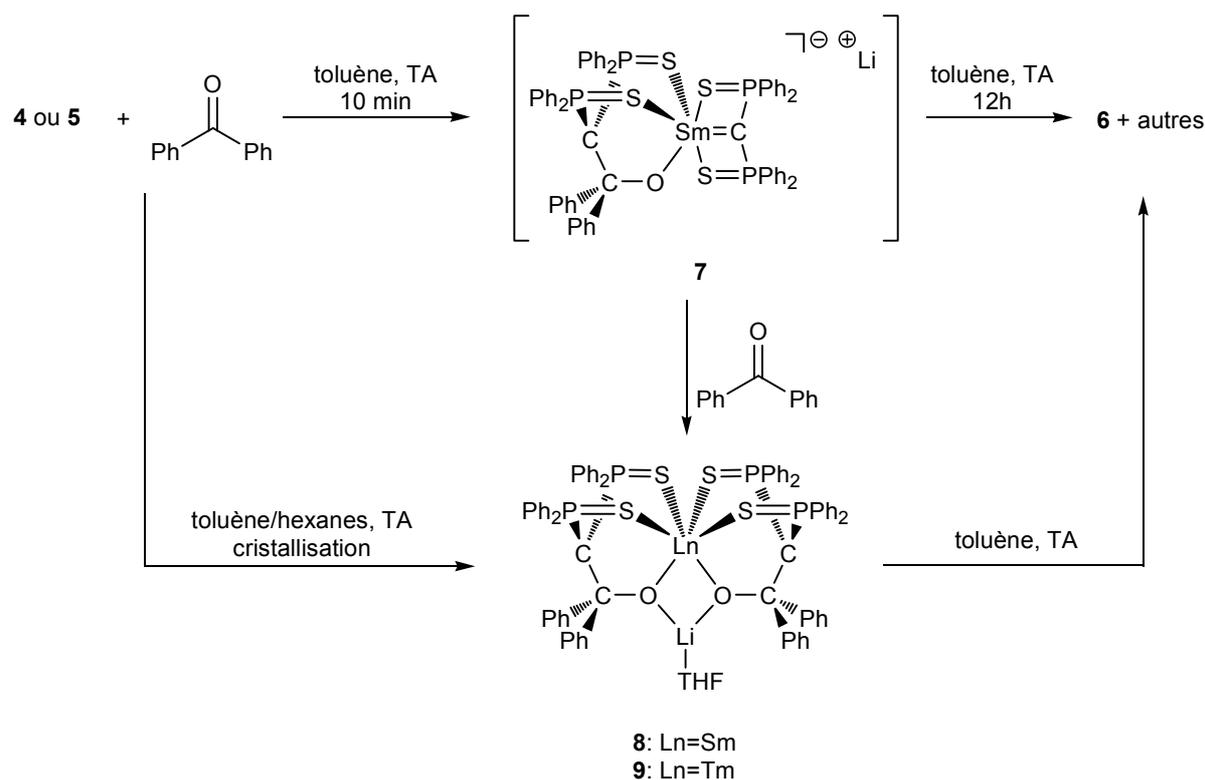


Schéma 73.

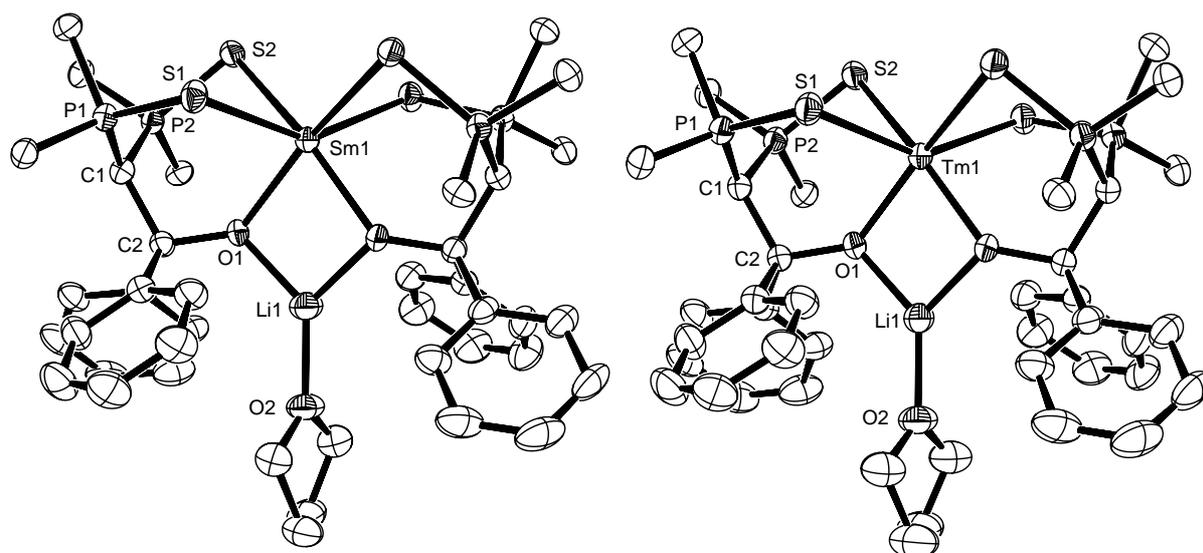


Figure 30. Vues ORTEP de **8** (à gauche) et **9** (à droite). Seuls les carbones ipso des groupements phényle sur les atomes de phosphore sont tracés. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : pour **8** : Sm1-S1 2.843(1), Sm1-S2 2.856(1), Sm1-O1 2.237(2), P2-S2 2.022(1), P1-S1 2.031(1), C1-P2 1.768(4), C1-P1 1.755(4), C1-C2 1.558(5), C2-O1 1.418(4), O1-Li1 1.908(2), P1-C1-P2 112.5(2), P2-C1-C2 114.4(2), P1-C1-C2 117.8(2), C1-C2-O1 110.0(3); pour **9** : Tm1-S1 2.757(1), Tm1-S2 2.772(1), Tm1-O1 2.154(2), P2-S2 2.022(1), P1-S1 2.033(1), C1-P2 1.767(3), C1-P1 1.751(3), C1-C2 1.559(5), C2-O1 1.427(4), P1-C1-P2 111.8(2), P2-C1-C2 113.4(2), P1-C1-C2 116.5(2), C1-C2-O1 109.9(3)

Les complexes de samarium (**8**) et de thulium (**9**) possèdent des géométries analogues, en accord avec la contraction lanthanidique. Par suite, nous ne discuterons que le cas du samarium, les conclusions s'appliquant également au complexe de thulium. La structure enregistrée pour **8** confirme la nature d'intermédiaire réactionnel dans la transformation du complexe carbénique **4** en **6**. En effet, une nouvelle liaison C-C est formée (1.558(5) Å contre 1.368(3) Å pour **6**) tandis que la liaison Sm=C est rompue (3.57 Å contre 2.46 Å dans **4**). Parallèlement on peut noter une élongation de la liaison C=O de la benzophénone (1.418(4) Å contre 1.22 Å dans la benzophénone libre) et la formation d'une nouvelle liaison Sm-O (2.237(2) Å). Les métalla-oxétanes ont été souvent proposés comme intermédiaires dans la réaction des complexes carbéniques de métaux de transition pauvres en électrons avec les dérivés carbonylés.^[36-38, 40, 41] Suite à leur instabilité, peu d'exemples de ces intermédiaires réactionnels ont pu être isolés. Ici, la structure des complexes **7-9** prouve que le mécanisme de cette transformation met en jeu une forme ouverte de métalla-oxétane dans laquelle la liaison Ln-C est rompue (probablement en raison de contrainte géométrique). Le caractère sp³ du carbone C1 de **8** (Σ angles (C1)=345°) confirme la présence d'une charge négative engendré par cette rupture hétérolytique.

5. Conclusion sur la liaison Ln=C

Dans la série des lanthanides, les orbitales f sont fortement contractées et ne peuvent pas participer à la liaison chimique. De plus, les lanthanides trivalents (et la plupart des divalents) sont de configuration d⁰; il ne peut donc pas y avoir d'interaction de type rétro-donation π

(métal→ligand) dans les complexes de lanthanide. Aussi pour les complexes carbéniques de lanthanide, la stabilité du centre carbénique ne peut pas être apportée par le fragment métallique mais doit être assurée par les substituants portés par l'atome de carbone. Étant donné la polarité de la liaison lanthanide-carbone ($X_C=2.5$ vs $X_{Ln}<1.2$), les électrons de la liaison $Ln=C$ sont fortement polarisés vers le centre carboné. Deux cas de figures peuvent être considérés selon la capacité des substituants à stabiliser le fragment carbénique sans métal sous une forme neutre ou dianionique.

Dans le cas où le fragment carbénique se comporte comme un donneur à deux électrons, il doit être stabilisé sous sa forme libre comme un carbène singulet neutre (cas **A**, Schéma 74). Formellement, ce cas correspond pour les métaux de transition aux complexes carbéniques de type Fischer dans lesquels la stabilité du centre carbénique est assurée en partie par des substituants π -donneurs de sorte que seule une faible rétro-donation est nécessaire. Ainsi, il n'y a qu'un faible voir aucun caractère double pour la liaison métal-carbène. Cette situation est très bien illustrée par la synthèse des complexes carbéniques de lanthanides pour lesquels le ligand carbénique est un carbène N-hétérocyclique stable à l'état libre. Ce ligand se comporte comme un ligand L donneur à deux électrons et la liaison $Ln-C$ résultante est donc une liaison simple.^[27] Il n'y a encore aucune réactivité décrite pour cette classe de complexes qui permettent de confirmer l'analogie avec les complexes carbéniques de Fischer.

Dans les complexes carbéniques de métaux de transition de type Schrock, le centre carbénique est un ligand alkylidène dont la stabilité est apportée principalement par le fragment métallique. Ces complexes sont caractérisés par des distances M-C très courtes traduisant une forte interaction entre le métal et le carbène, la liaison $M=C$ possédant un vrai caractère double. Cette situation ne peut pas être directement transposée aux complexes de lanthanide, pour lesquels le métal ne peut pas stabiliser le centre carbénique par rétro-donation π . Par conséquent la stabilité doit être assurée par les substituants du carbone. Le fragment carbène libre (sans le métal) est alors dianionique et se comporte comme un ligand X_2 , donneur à 4 électrons, et qui doit être stabilisé par des groupements électro-attracteurs (cas **B**, Schéma 74). Pour cette classe de complexes, quatre électrons sont donc partagés entre le centre carbénique et le métal ce qui conduit à la formation d'une liaison double $Ln=C$ par donation σ et π du ligand vers le métal. Les complexes **2-5** appartiennent bien évidemment à cette deuxième classe de complexes carbéniques, puisqu'ils sont le résultat de la coordination d'un *gem*-dianion. L'analogie entre les complexes de Schrock et ces complexes de lanthanides est corroborée par leur réactivité vis-à-vis de la benzophénone et la présence d'une liaison $Ln=C$ très courte.

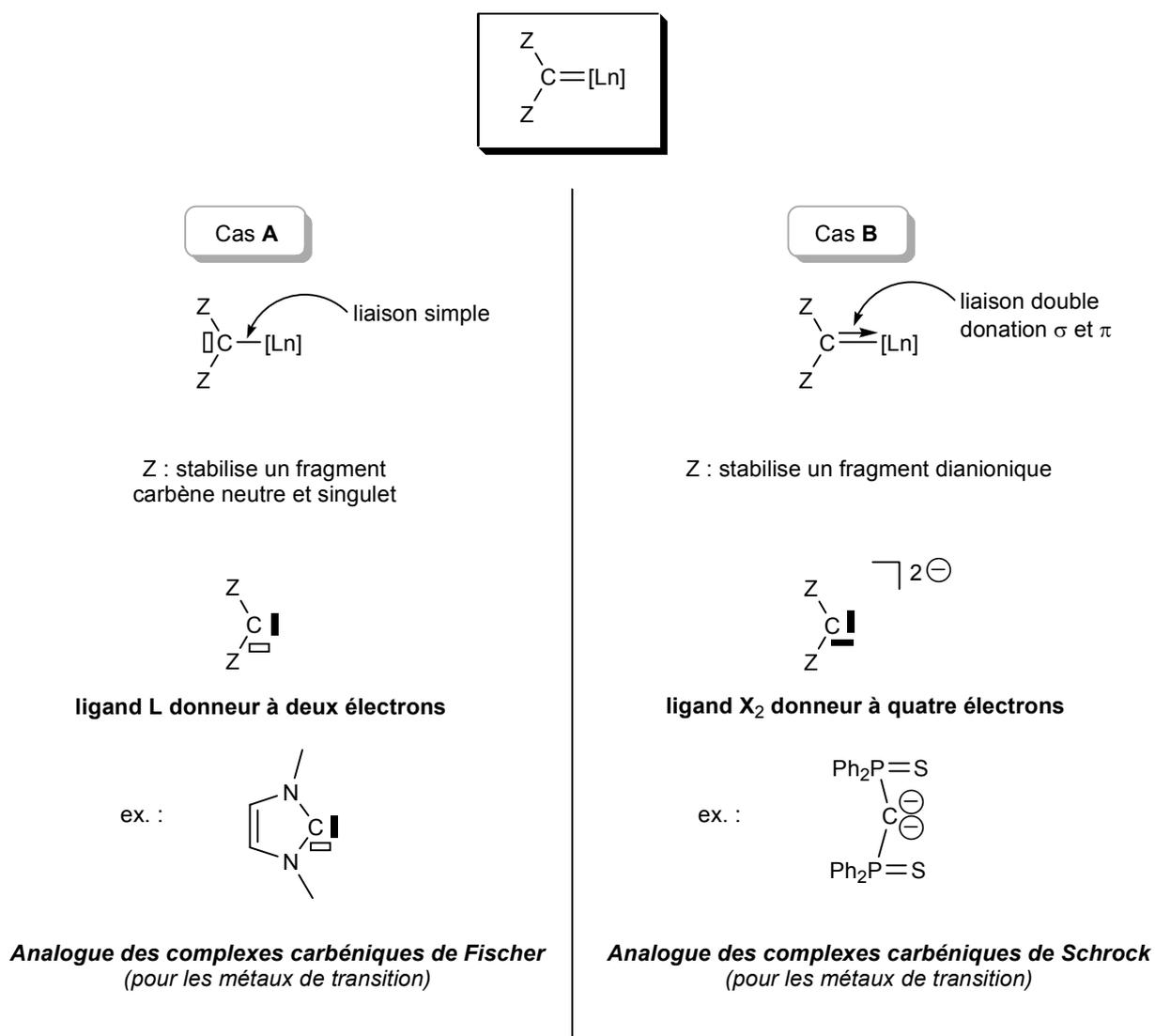


Schéma 74. Complexes carbéniques de lanthanides, analogie avec les complexes de métaux de transition

6. Conclusion et perspectives

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser de nouveaux complexes carbéniques de lanthanides (samarium et thulium) en utilisant un dianion géminé comme précurseur carbénique. La structure de ces complexes révèle une forte interaction entre le centre carbénique et le métal, cette interaction est de nature électrostatique et met également en jeu une double donation σ et π du ligand dianionique vers OA d vacante du métal. La réactivité des complexes 2-5 avec la benzophénone confirme la nature carbénique de la liaison $Ln=C$ et révèle le caractère nucléophile de ces complexes. Cette transformation passe par la formation intermédiaire d'une forme ouverte de métalla-oxétane. Finalement, cette classe de complexes est l'analogie, dans la série des lanthanides, des complexes carbéniques de Schrock (pour les métaux de transition).

En perspectives, il serait intéressant de chercher à approfondir les méthodes de synthèse des complexes carbéniques de lanthanides en s'appuyant sur le Schéma 74. Ainsi, le caractère de liaison double $Ln=C$ pourrait être augmenté en utilisant un précurseur de *gem*-dianion pour lequel

le dianion libre n'est pas forcément stable mais pourrait être généré dans la sphère de coordination du métal. Par exemple, la double déprotonation de bis-triphénylsilyl-méthane pourrait être examinée. En outre, il conviendrait d'analyser par calculs DFT la structure électronique des complexes synthétisés afin de préciser comment s'effectue le transfert électronique entre le ligand dianionique et le métal.

Enfin, la coordination du *gem*-dianion **1** à d'autres métaux du groupe f pourrait être explorée. Notamment, l'utilisation de ce précurseur pour synthétiser des complexes carbéniques d'actinides est envisageable. Il conviendrait alors de préparer les complexes homologues de Th^{IV} (5f⁰) et U^{IV} (5f²) pour étudier l'influence des électrons f sur la nature de la liaison An=C.

7. Notes et références

- [1] K. H. Dotz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 587-608.
- [2] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1164-1170.
- [3] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
- [4] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428-1438.
- [5] J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259-2283.
- [6] T. R. Cundari, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807-818.
- [7] A. Furstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3013-3043.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1291-+.
- [9] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [10] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387-2393.
- [11] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276-283.
- [12] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140-7143.
- [13] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5614-5615.
- [14] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.* **2003**, 4313-4318.
- [15] A. J. Arduengo, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927-7928.
- [16] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1733-1734.
- [17] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwender, *Organometallics* **1997**, *16*, 682-688.
- [18] D. Baudry-Barbier, N. Andre, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1721-1727.
- [19] M. Glanz, S. Dechert, H. Schumann, D. Wolff, J. Springer, *Z. Anorg. All. Chem.* **2000**, *626*, 2467-2477.
- [20] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981-5984.
- [21] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2005**, 5638-5640.
- [22] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959-3971.
- [23] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485-1491.
- [24] G. M. Ferrence, A. J. Arduengo, A. Jockisch, H. J. Kim, R. McDonald, J. Takats, *J. All. Comp.* **2006**, *418*, 184-188.

- [25] T. Mehdoui, J. C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2005**, 2860-2862.
- [26] S. T. Liddle, P. L. Arnold, *Organometallics* **2005**, *24*, 2597-2605.
- [27] L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 1100-1103.
- [28] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726-727.
- [29] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 158-169.
- [30] H. M. Dietrich, K. W. Tornroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9298-9299.
- [31] Aujourd'hui la liaison Sm-C la plus courte (2.332(2) Å) a été mesurée par Hitchcock et al. pour le complexe [Sm(CH(SiMe₃)₂)₃] pour lequel le nombre de coordination est de 3 (7 pour le complexe **2**) ce qui augmente l'interaction Sm-C. Cf : P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett and P. P. Power, *Chem. Commun.*, **1988**, 1007.
- [32] Pour comparaison, une recherche a été effectuée sur la Cambridge Structural Database. Nous avons trouvé 4 structures de complexes de thulium possédant un ligand coordonné η^1 -C : Tm-C=2.44 Å (moyenne), 2.42 Å (médiane).
- [33] Du THF est ajouté en fin de réaction pour compléter la sphère de coordination des cations lithium.
- [34] Cette transition est irréversible et craque le cristal, un échantillon a pu être utilisé en refroidissant lentement un cristal sous la température de transition.
- [35] Il n'y a pas de différence notable sur les distances de liaisons P-C entre les deux ligands carbéniques.
- [36] K. A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483-1506.
- [37] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. Oregan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1062-1067.
- [38] L. L. Whinnery, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7575-7582.
- [39] L'oléfine **6** ne peut pas être obtenue en faisant réagir le dianion **1** avec la benzophénone.
- [40] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [41] S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, 165-167.

Chapitre 6

Utilisation d'un carbénoïde comme précurseur carbénique

Chapitre 6 : Utilisation d'un carbénoïde comme précurseur carbénique

1. Introduction

Les composés organométalliques sont des synthons de base pour la création de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroélément. ^[1-3] Parmi ces réactifs, les dérivés α -halogénés (typiquement R_2CLiX) constituent une classe de produits à part car ils possèdent un caractère électrophile. ^[4-6] Par exemple, la lithiation du (2,2-dibromo-cyclopropyl)-benzene (**I**) conduit à la formation des organolithiens **II** et **III** qui réagissent avec le n-butyllithium par une réaction de substitution nucléophile pour conduire aux cyclopropyllithiums **IV** et **V** (Schéma 75). ^[7]

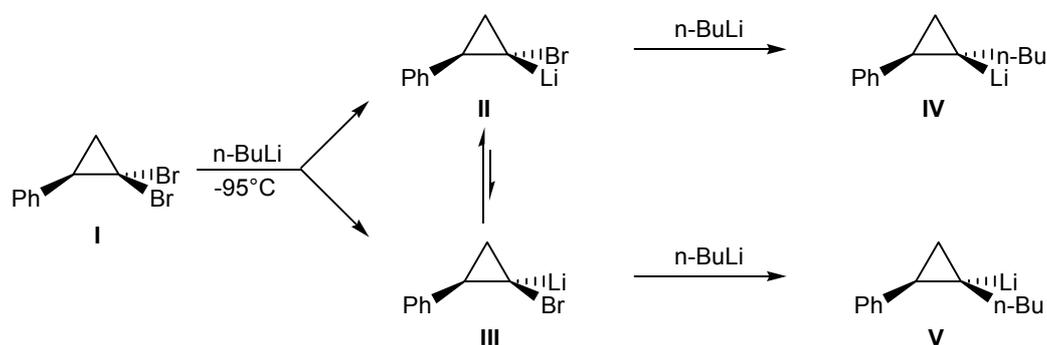


Schéma 75.

Ces molécules ont été baptisées « carbénoïdes » car leur réactivité mime celle du carbène libre correspondant en présence d'un centre riche en électrons (alcènes, carbanions, ...). Ainsi, la réaction entre le diphenyldibromométhane (**VI**) et le méthyllithium permet d'obtenir le carbénoïde **VII** qui réagit avec le (Z)-but-2-ène introduit dans le mélange réactionnel pour former le cyclopropane **cis-VIII**, de manière totalement stéréosélective (Schéma 76). ^[8] Cette stéréosélectivité prouve que le mécanisme de cette transformation ne met pas en jeu le diphenylcarbène libre. En effet, la cyclopropanation du (Z)-but-2-ène par le diphenylcarbène libre (généralisé par décomposition du diphenyldiazométhane) conduit à un mélange de **cis-VIII** et **trans-VIII**. ^[9] La réaction de cyclopropanation des alcènes a conduit à de nombreux développements synthétiques reposant sur l'emploi de carbénoïdes de zinc (réaction de Simmons-Smith), plus stables que les carbénoïdes de magnésium et de lithium. ^[10-12]

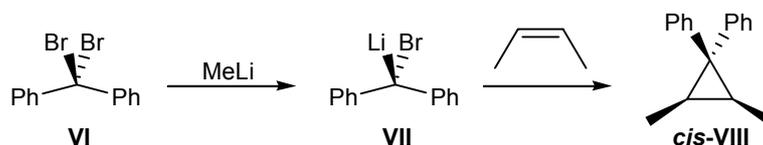
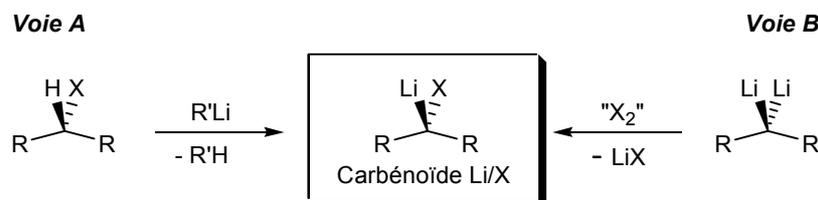
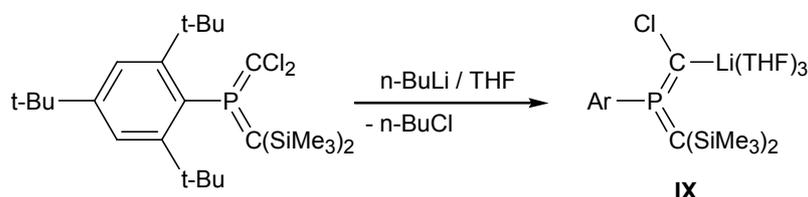


Schéma 76.

En l'absence de réactif de piégeage, les carbénoïdes Li/X (X =halogène) se décomposent par une réaction d' α -élimination du sel LiX . ^[5] Cette décomposition se traduit dans la plupart des cas par la formation du produit de dimérisation du carbène. Par exemple, le carbénoïde $LiCHCl_2$ se décompose aux alentours de $-100^\circ C$. ^[13] De nombreuses études ont eu pour but de synthétiser et

caractériser ces espèces très instables. La voie de synthèse la plus utilisée consiste à réaliser l' α -métallation d'un halogénoalcane (Schéma 77, voie **A**). À cause de leur instabilité, ces espèces ont été étudiées principalement par RMN à basse température et par des études théoriques.^[5] À l'heure actuelle seulement quelques structures de carbénoïdes ont pu être enregistrées : Boche *et coll.* ont réussi à déterminer la structure du carbénoïde $\text{LiCHCl}_2(\text{pyridine})_3$ par diffraction des rayons X.^[14] Le carbénoïde le plus stable a été décrit par Niecke *et coll.*, ce carbénoïde d'ylène-phosphoranylidène (**IX**) se décompose néanmoins à -10°C (Schéma 78).^[15]

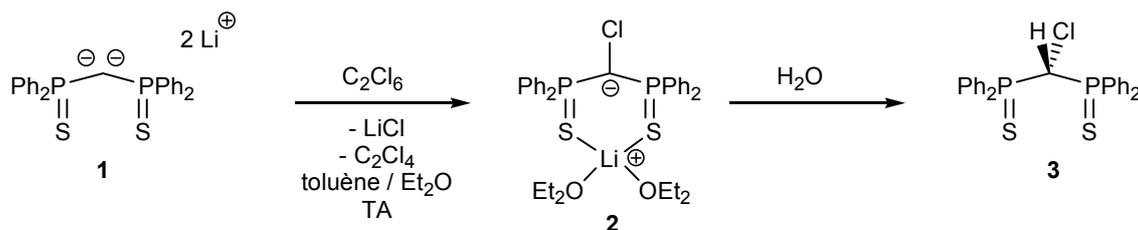
Schéma 77. Voies de synthèse des carbénoïdes Li/X Schéma 78. Synthèse du carbénoïde **IX**

Nous avons vu au cours des chapitres précédents que les groupements sulfure de phosphine étaient des substituants très efficaces pour stabiliser un centre carboné fortement réduit. Une illustration de leur potentiel attracteur est la formation du *gem*-dianion **1**, stable à l'état solide et en solution. Nous avons pensé que la même stratégie pouvait être employée pour stabiliser un centre carbénoïde. Au cours de ce chapitre nous avons donc exploré une nouvelle voie d'accès aux carbénoïdes Li/X par oxydation ménagée d'un *gem*-dianion (Schéma 77, voie **B**)^[16] ^[17-19] et nous validons cette hypothèse en isolant le premier carbénoïde Li/Cl stable à la température ambiante (TA).

2. Synthèse du premier carbénoïde Li/Cl stable à TA

a. Synthèse et réactivité du carbénoïde **2**

Le *gem*-dianion **1** étant fortement réduit, nous avons tenté de réaliser son oxydation par un équivalent d'héxachloroéthane dans le diéthyléther (ou dans un mélange toluène/diéthyléther) (Schéma 79). La réaction a été suivie par RMN ^{31}P et révèle la formation instantanée d'un unique produit phosphoré (**2**) caractérisé par une singulet à 45.5 ppm (contre 20.6 ppm pour **1**).^[20] ^[21] Cette réaction est conduite à la température ambiante. **2** a été isolé avec un rendement quantitatif, après avoir éliminé le sous-produit LiCl par centrifugation, et a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P et par analyses élémentaires. Cette réaction valide la voie de synthèse **B** présentée Schéma 77. Le carbénoïde **2** ne réagit pas avec un excès d'héxachloroéthane.

Schéma 79. Synthèse du carbénoïde **2** et hydrolyse

Le fait le plus marquant concerne la stabilité du carbénoïde **2** qui est stable à l'état solide et en solution jusqu'à 60°C. Au-dessus de cette température, **2** se décompose en un grand nombre de produits phosphorés qui n'ont pas pu être identifiés. Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette stabilité inhabituelle et plus particulièrement les facteurs électroniques qui permettent de stabiliser le centre carbénoïde. Dans la mesure où les carbénoïdes sont en général très instables, leur structure électronique a été étudiée avec beaucoup de précision depuis une quarantaine d'années. Face aux défis expérimentaux que représente l'étude de ces espèces, les principaux résultats ont été obtenus en couplant des études RMN (^1H , ^{13}C , ^6Li) à des études théoriques.^[5, 22-24] Ces travaux ont permis de montrer que dans un carbénoïde R_2CLiX le déplacement chimique du carbone ^{13}C portant le groupe partant LiX était déblindé par rapport à son analogue hydrogéné R_2CHX , en RMN ^{13}C . Par exemple, un déblindage de 50.0 ppm a été mesuré pour LiCHCl_2 dans le THF.^[25] Intuitivement la métallation de R_2CHX devrait se traduire par un blindage du noyau ^{13}C suite à l'augmentation de la densité électronique sur ce centre. Cependant les calculs théoriques ont révélés une importante contribution paramagnétique de l'orbitale antiliante $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ (basse en énergie) à ce déplacement chimique qui entraîne un déblindage du signal. Finalement, ce déblindage du signal ^{13}C prouve un affaiblissement significatif de la liaison C-Cl au cours de la métallation. Cet affaiblissement a pu être observé directement par Boche *et coll.* dans la structure RX de $\text{LiCHCl}_2(\text{pyridine})_3$. En effet dans ce carbénoïde, la liaison C-Cl est allongée de 0.06 Å (1.84 Å) par rapport à une liaison C-Cl dans un halogénoalcane (1.78 Å). Afin d'obtenir des informations sur la structure électronique du carbénoïde **2**, son spectre RMN ^{13}C a été enregistré. Le carbone central résonne à 38.5 ppm sous la forme d'un triplet ($^1J_{\text{CP}}=80.0$ Hz). Afin de comparer ce déplacement chimique à celui de son analogue hydrogéné **3**, nous avons réalisé l'hydrolyse de **2**. Le carbénoïde **2** réagit très rapidement avec l'eau pour conduire à **3** qui a été isolé et totalement caractérisé (RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , analyses élémentaires et diffraction des rayons X) (Schéma 79). Un blindage de 15.2 ppm est clairement observé pour le carbone central (P-C-P) entre **3** (53.7 ppm) et **2**. Cette donnée spectroscopique laisse penser que dans le carbénoïde **2**, la contribution paramagnétique au déplacement chimique du ^{13}C est faible et que la liaison C-Cl reste donc forte.

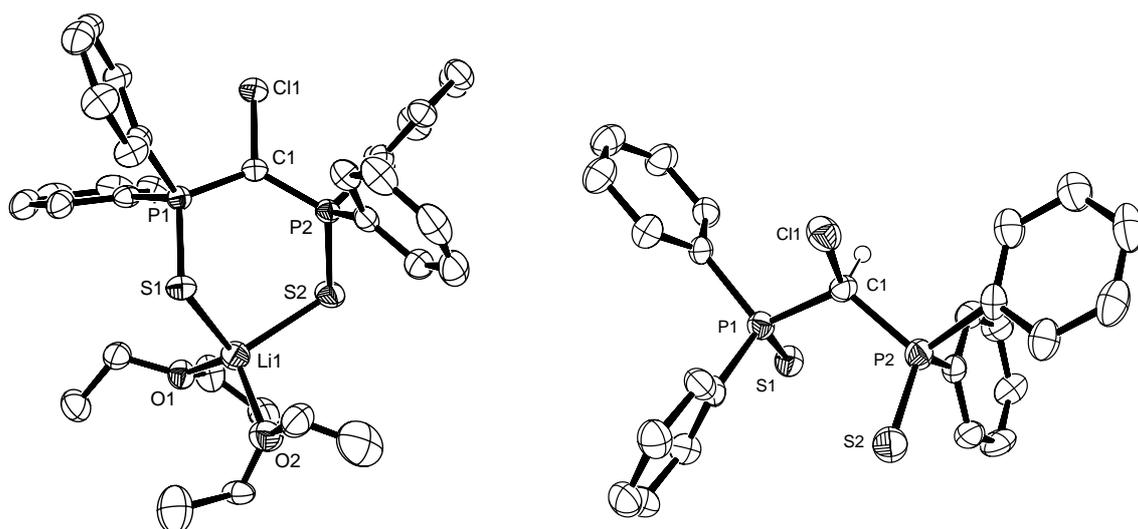


Figure 31. Vues ORTEP de **2** (à gauche) et **3** (à droite). Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : pour **2** : P1-C1 1.722(2), P2-C1 1.730(2), C1-Cl1 1.781(2), P1-S1 1.987(1), P2-S2 1.995(1), P1-C1-P2 127.7(1) ; pour **3** : P1-C1 1.857(4), P2-C1 1.863(3), C1-Cl1 1.796(4), P1-S1 1.951(2), P2-S2 1.939(2), P1-C1-P2 116.4(2)

Cette information est confirmée par l'analyse des paramètres structuraux obtenus par diffraction des rayons X pour les composés **2** et **3** (Figure 31). La distance C-Cl est en effet aussi courte dans **2** que dans **3** (respectivement 1.781(2) et 1.796(4) Å). En outre, dans **2** l'atome de carbone central est parfaitement plan ($\Sigma\text{angles}(\text{C})=359.9^\circ$) et porte donc une paire libre p pure. Cet excès de densité électronique est stabilisé par hyperconjugaison négative par les groupements sulfure de phosphine vicinaux : P-C=1.73 Å (moy) (contre 1.86 Å (moy) dans **3**). Enfin, dans la structure de **2**, le cation lithium est coordonné aux deux groupements sulfure de phosphine et à deux molécules d'éther. Cette coordination défavorise très vraisemblablement l'élimination de LiCl. Ce type d'effet a déjà été observé précédemment, les carbénoïdes étant généralement plus stables en présence d'un solvant coordinant.^[5]

b. Structure électronique du carbénoïde **2**

Les données expérimentales ont montré que la liaison C-Cl est forte dans le carbénoïde **2**. Afin de comprendre l'origine de cette stabilité, qui n'est pas observée dans les carbénoïdes « usuels », nous avons réalisé une étude de la structure électronique de ces espèces. La géométrie de CH₃Cl (**A**), de LiCH₂Cl(OMe)₂ (**B**), de Cl-CH(Ph₂P=S)₂ (**C**) et de Cl-C(Ph₂P=S)₂Li(OMe)₂ (**D**) a été optimisée au niveau B3PW91^[26, 27]/6-31+G*.

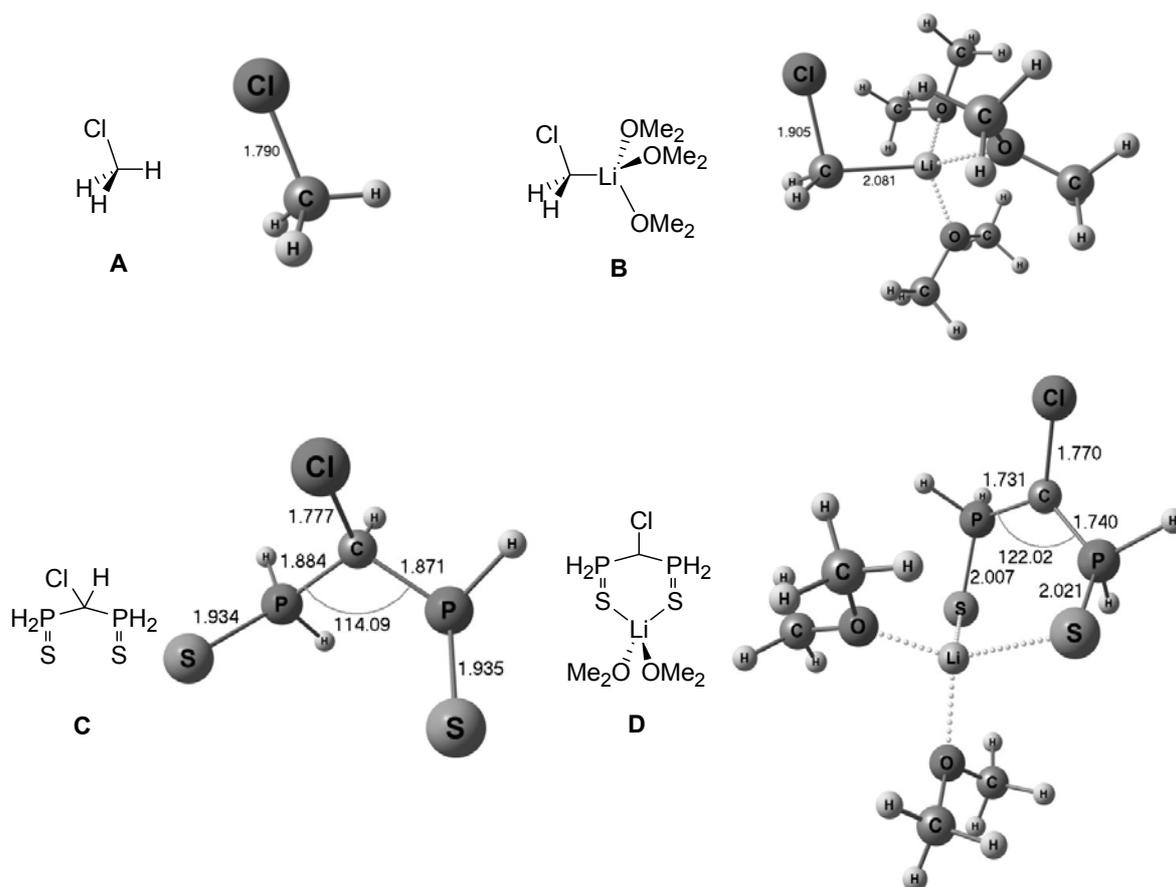


Figure 32. Géométries optimisées de A-D

Nous avons d'abord étudié la situation électronique pour le système **A-B** dont **B** est le prototype des carbénoïdes instables. La nature des orbitales hybrides que l'atome de carbone pointe vers ses substituants a été déterminée par une analyse NBO (Schéma 80). Dans **A**, l'atome de carbone pointe une orbitale hybride $sp^{4.30}$ vers l'atome de chlore (soit une orbitale présentant 18.8% de caractère s) et des orbitales hybrides $sp^{2.69}$ vers les atomes d'hydrogène. Au cours de la métallation de **A** en **B**, l'hybridation $2s/2p$ du carbone est redistribuée entre les quatre substituants H, Li et Cl. Cette redistribution peut être comprise à la lumière de la règle de Bent.^[28] D'après cette règle, « un atome préfère diriger des orbitales hybrides de plus grand caractère p vers ses substituants les plus électro-négatifs » afin de concentrer le maximum de caractère s dans les orbitales polarisées sur cet atome (paires libres, liaisons avec un élément très électropositif, ...). Dans le carbénoïde **B**, l'élément le plus électropositif est l'atome de lithium et le plus électro-négatif l'atome de chlore. L'atome de carbone présente donc une orbitale hybride $sp^{1.95}$ ayant un fort caractère s (33.9%) vers le lithium, la liaison C-Li étant fortement polarisée sur le C. Cette augmentation du caractère s dans la liaison C-Li se fait au détriment de la liaison C-Cl : le caractère s porté par le C dans cette liaison chute de 18.8% dans **A** ($sp^{4.30}$) à 11.0% dans **B** ($sp^{8.10}$). Cette augmentation du caractère p dans la liaison C-Cl se traduit par une élongation significative de la liaison qui passe de 1.79 Å dans **A** à 1.91 Å dans **B**. Expérimentalement, une distance C-Cl longue a bien été mesurée dans la structure du carbénoïde $LiCHCl_2(pyridine)_3$; celle-ci mesurant 1.84 Å. L'allongement est moindre que dans **B** car l'augmentation du caractère p est répartie dans les deux liaisons C-Cl. En

conclusion, dans le système **A/B**, l'augmentation de la densité électronique sur l'atome de carbone est stabilisée par une concentration du caractère s dans la liaison C-Li. Cette stabilisation s'accompagne d'un affaiblissement de la liaison C-Cl.

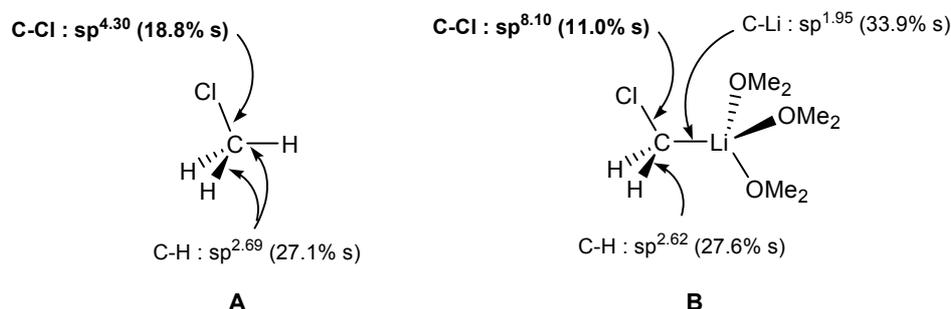


Schéma 80. État d'hybridation de l'atome de carbone dans **A** et **B**

Si l'on considère maintenant la situation électronique dans le système **C/D** : dans **C** l'atome de carbone pointe une orbitale $sp^{3.96}$ (20.1% de caractère s) vers l'atome de chlore (Schéma 81). Dans le carbénoïde correspondant **D**, ce caractère s est conservé ($sp^{3.15}$, 24.0% de caractère s). La liaison C-Cl est donc aussi courte dans **C** (1.78 Å) que dans **D** (1.77 Å).^[29] Cette situation électronique particulière est permise par une stabilisation de la paire libre du carbone dans une orbitale p pure. Cette paire libre est fortement stabilisée par hyperconjugaison négative : les distances P-C valent 1.88 Å dans **C** contre 1.74 dans **D** et les indices de Wiberg pour les liaisons P-C augmentent de 0.78 à 1.02 entre **C** et **D**. La meilleure stabilisation d'une paire libre dans une orbitale p pure (plutôt que dans une hybride sp^n), pour ce système, est en accord avec les résultats obtenus au chapitre 3 pour le dianion **1**. Nous avons montré que la paire libre p du carbone était mieux stabilisée par hyperconjugaison négative que la paire libre sp^2 .

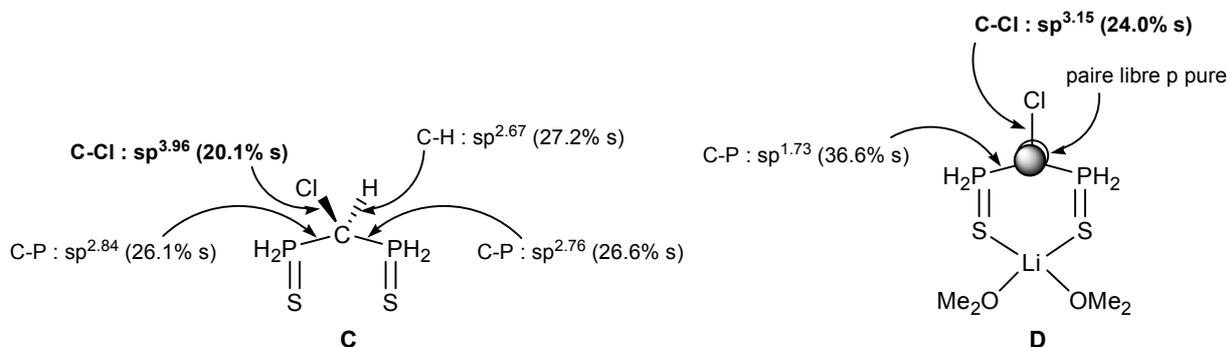


Schéma 81. État d'hybridation de l'atome de carbone dans **C** et **D**

Pour conclure sur la structure électronique des carbénoïdes **B** et **D**, ces deux systèmes diffèrent par la nature de la stabilisation de la densité électronique importante portée par l'atome de carbone (liaison C-Li ou paire libre). Dans **B**, cette densité électronique est stabilisée en augmentant le caractère s de l'orbitale hybride du carbone dans la liaison C-Li. Cette stabilisation de la liaison C-Li se traduit par un affaiblissement concomitant de la liaison C-Cl (l'indice de Wiberg de cette liaison passe de 1.02 dans **A** à 0.93 dans **B**). Dans **D** en revanche, la paire libre du carbone est décrite par une orbitale p pure, stabilisée par hyperconjugaison négative par les

orbitales σ^*_{PH} et σ^*_{PS} voisines. La liaison C-Cl n'est donc pas affectée et reste aussi forte que dans **C** (l'indice de Wiberg de cette liaison passe de 1.03 dans **C** à 1.01 dans **D**).

3. Utilisation du carbénoïde **2** comme précurseur carbénique

a. Réactivité

Le carbénoïde **2** est remarquablement stable thermiquement. La suite de notre étude a donc été d'explorer sa réactivité pour montrer que comme les « carbénoïdes usuels » il pouvait présenter une réactivité de carbène masqué. Étonnement les carbénoïdes n'ont jamais été utilisés comme précurseurs carbéniques pour synthétiser des complexes carbéniques ; les dérivés diazo leur sont généralement préférés malgré certains problèmes de synthèse et de stabilité. Nous avons donc choisi d'étudier la chimie de coordination de **2** vis-à-vis de centre métallique riches en électrons (afin de favoriser l'élimination de LiCl). **2** réagit avec $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ dans le THF à la température ambiante pour conduire à la formation du complexe **4**, de LiCl et de triphénylphosphine (Schéma 82). Cette réaction prouve d'une part que **2** est bien une source de carbène et d'autre part qu'un carbénoïde peut être utilisé comme précurseur carbénique.

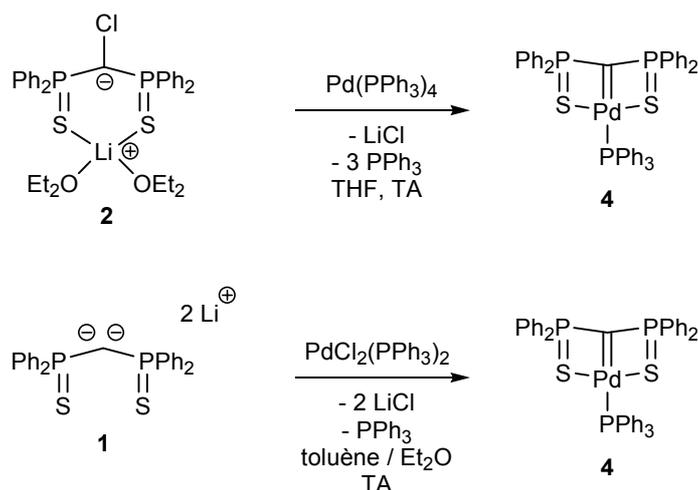


Schéma 82. Synthèses du complexe **4** à partir du *gem*-dianion **1** et du carbénoïde **2**

Le complexe **4** a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , analyses élémentaires et diffraction des rayons X. **4** est caractérisé en RMN ^{31}P par un système AX_2 ($\delta_{\text{p}}(\text{A})=21.5$ ppm, $\delta_{\text{p}}(\text{X}_2)=39.8$ ppm, $^3J_{\text{PP}}=14.6$ Hz). Le spectre RMN ^1H révèle l'absence de proton méthylénique.^[30] La nature carbénique a été définitivement confirmée avec la résolution de la structure du complexe **4** par diffraction des rayons X (Figure 34). Le complexe **4** est faiblement nucléophile et peut être manipulé à l'air sur de courtes périodes (de l'ordre de quelques minutes). Il est également stable dans le dichlorométhane (une molécule de dichlorométhane est co-cristallisée dans la structure RX). Il est intéressant de noter que le complexe **4** peut aussi être obtenu en utilisant le *gem*-dianion **1** comme précurseur carbénique et en le faisant réagir avec $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (Schéma 82). L'étude de ce complexe (géométrie, réactivité et structure électronique) fait l'objet de la partie 4 de ce chapitre.

b. Mécanisme de formation du complexe carbénique **4** à partir du carbénoïde **2**

La formation du complexe **4** à partir de **2** est le premier exemple d'utilisation d'un carbénoïde comme précurseur de complexe carbénique. L'étude du mécanisme de cette transformation est particulièrement importante pour déterminer quels sont les aspects électroniques primordiaux pour réaliser cette réaction et donc les centres métalliques qui pourront être utilisés. La coordination du carbénoïde au centre métallique s'accompagne du clivage de la liaison C-Cl. Cette rupture de liaison peut être le résultat d'une étape d'addition oxydante (du métal dans la liaison C-Cl) ou d'une substitution nucléophile (*S_N2*) (Schéma 83).

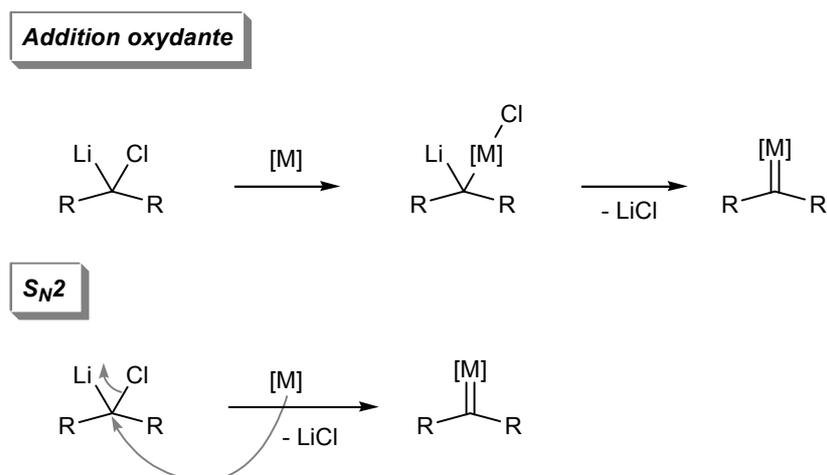


Schéma 83.

Le mécanisme de la réaction entre **2** et Pd(PPh₃)₄ a été étudié au niveau DFT. Ces calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3PW91^[26, 27] et la base 6-31+G* pour les éléments du groupe principal (H, Li, C, O, P, S, Cl). La base développée par Hay-Wadt a été utilisée pour le centre métallique (Pd), la base pour le métal étant celle associée au pseudo-potential avec une contraction standard double ζ LANL2DZ,^[31] complétée par des fonctions de polarisation f.^[32] Comme les différents mécanismes étudiés font intervenir des espèces chargées l'influence du solvant a été prise en compte, grâce au « *Polarized Continuum Model* »,^[33-36] avec le THF comme solvant. Afin d'inclure les facteurs entropiques, nous avons inclus dans les énergies utilisées (notées G_{PCM}, Équation 1) une correction entropique calculée en phase gazeuse, selon la méthode proposée par Maseras *et coll.*^[37]

$$\Delta G_{PCM} = \Delta E_{PCM} + (\Delta G_{gaz} - \Delta E_{SCF,gaz})$$

Équation 1.

Dans la mesure où la coordination du cation lithium peut jouer un rôle important sur la réactivité du carbénoïde,^[38, 39] les deux mécanismes ont été calculés en présence et en l'absence du contre-ion solvaté Li(OMe)₂⁺. La décoordination de Li(OMe)₂⁺ du carbénoïde **E**, en présence de diméthyléther, conduisant à l'anion **F** et Li(OMe)₂⁺ est un processus légèrement endergonique

($\Delta G_{\text{PCM}}=4.7$ kcal/mol, Schéma 84). Les mécanismes (addition oxydante et $S_{\text{N}}2$) ont donc d'abord été étudiés en l'absence du cation $\text{Li}(\text{OMe}_2)_2^+$ (Schéma 85 et Schéma 86).

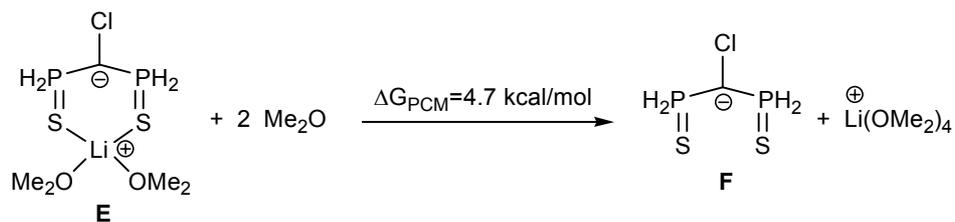
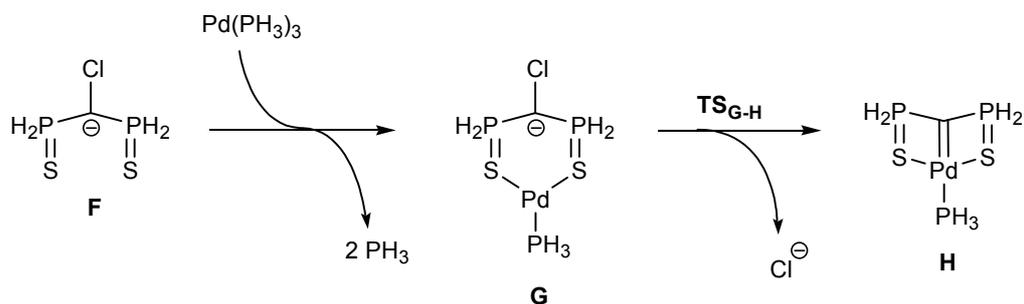


Schéma 84.

Mécanisme A mettant en jeu une étape $S_{\text{N}}2$



Mécanisme B mettant en jeu une étape d'addition oxydante

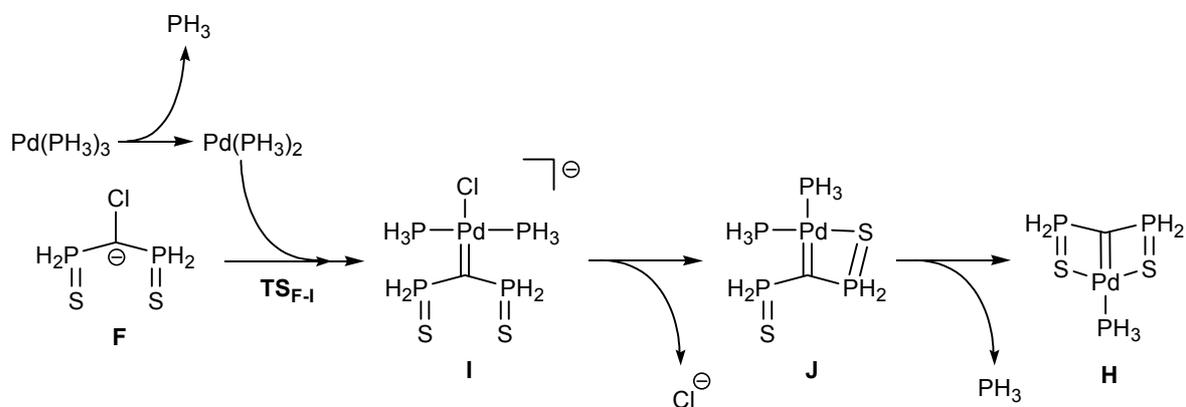
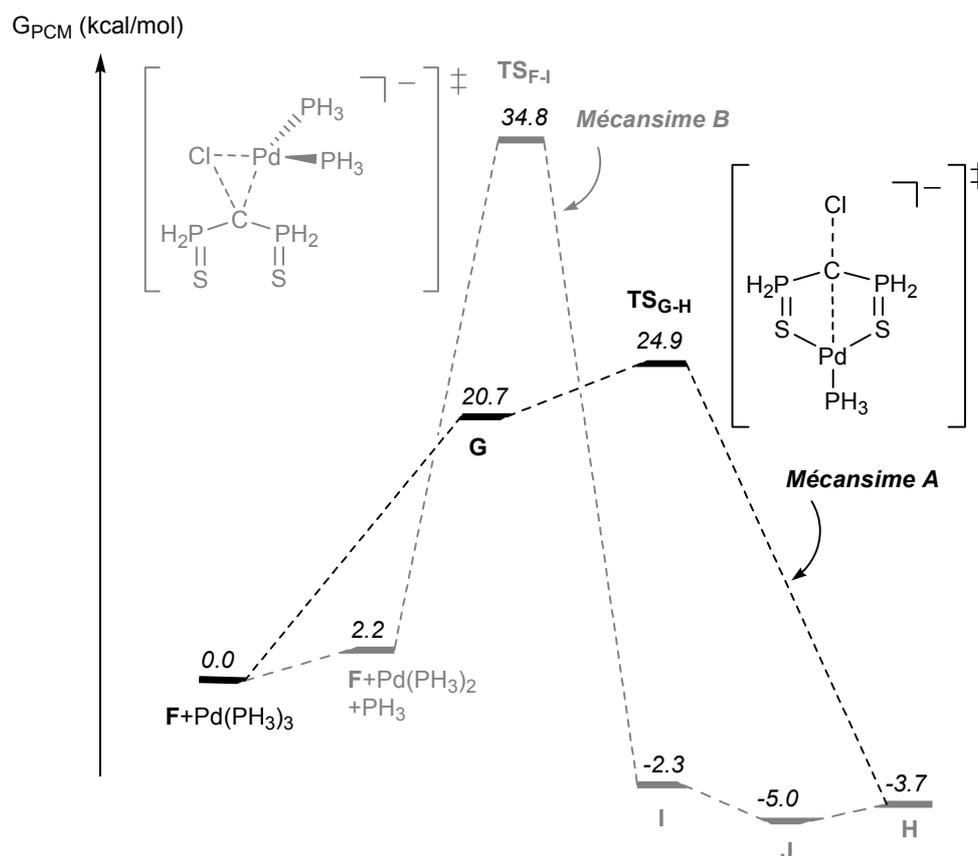
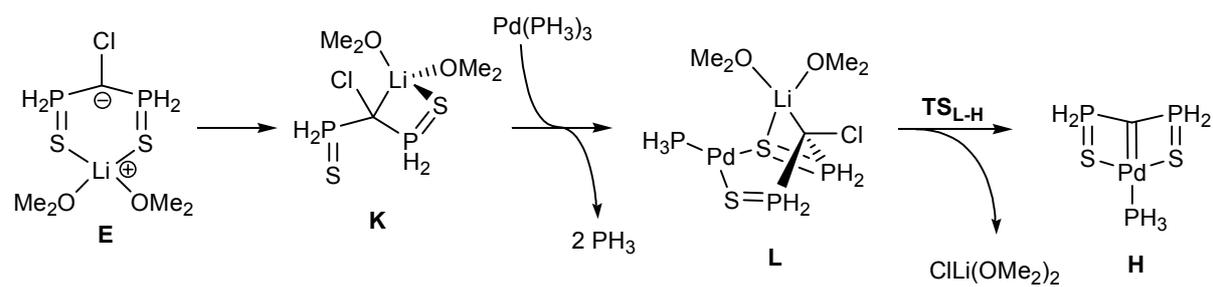


Schéma 85. Mécanismes étudiés en l'absence de $\text{Li}(\text{OMe}_2)_2^+$

Schéma 86. Profils énergétiques des mécanismes **A** et **B**

La formation du complexe **H** à partir de l'anion **F** est un processus faiblement exergonique ($\Delta G_{PCM} = -3.7$ kcal/mol). Le mécanisme **A** se déroule en deux étapes. Premièrement, la coordination des sulfures de phosphine au centre métallique forme le complexe intermédiaire **G**. Puis, le centre palladium(0) réalise une S_N2 sur le centre carbénoïde conduisant à l'élimination de l'anion chlorure et à la formation du centre carbénique. Cette S_N2 met en jeu l'état de transition **TS_{G-H}** ; la géométrie optimisée de cet état de transition est reproduite Figure 33. La structure de **TS_{G-H}** est très proche de l'intermédiaire réactionnel **G**. D'après le profil réactionnel du Schéma 86, l'étape de substitution nucléophile est précoce, la barrière d'énergie associée à ce processus étant de seulement 4.2 kcal/mol. En effet, dans **G** l'atome de palladium est déjà positionné dans l'alignement de la liaison C-Cl. ($Pd-C-Cl = 179.5^\circ$) de telle sorte que l'orbitale non-liante e' du fragment trigonal plan PdL_3 (HOMO de **G**, Figure 33) est dirigée selon l'axe de l'orbitale antiliante σ^*_{C-Cl} (LUMO de **G**, Figure 33). La S_N2 correspond donc à un transfert électronique HOMO/LUMO intramoléculaire. Finalement le mécanisme **A** nécessite une énergie d'activation de 24.9 kcal/mol.

Mécanisme C mettant en jeu une étape S_N2



Mécanisme D mettant en jeu une étape d'addition oxydante

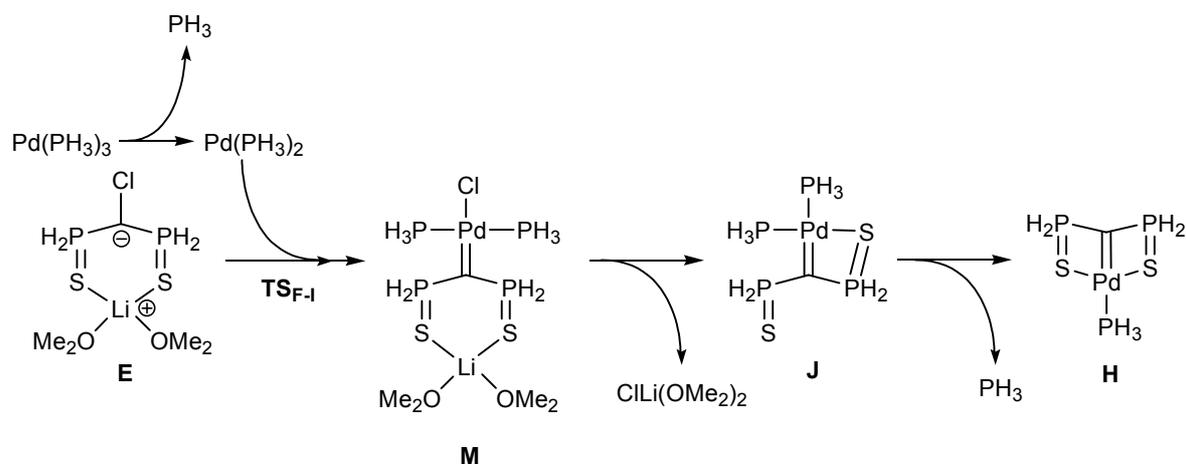


Schéma 87. Mécanismes étudiés en présence de $\text{Li}(\text{OMe}_2)_2^+$

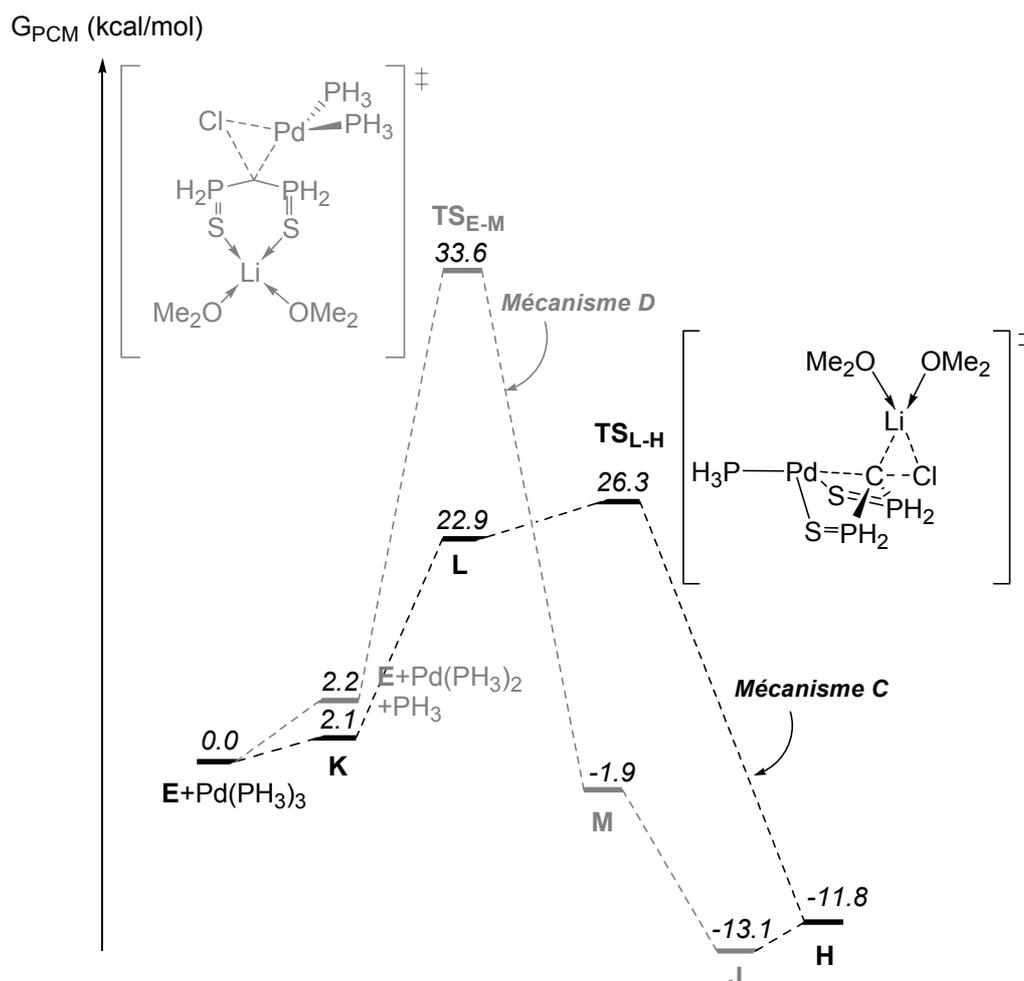


Schéma 88. Profils énergétiques des mécanismes C et D

La présence du cation $\text{Li}(\text{OMe})_2^+$ ne modifie pas profondément les deux profils réactionnels. En particulier, le mécanisme mettant en jeu une $\text{S}_{\text{N}}2$ est toujours largement favorisé.

c. Conclusions sur l'utilisation du carbénoïde 2 comme précurseur carbénique

L'utilisation de **2** comme précurseur carbénique permet de valider la nature carbénoïde de cette espèce. En outre, le mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ prouve la nature électrophile de **2**. Cette étude indique que les développements futurs de l'utilisation de carbénoïdes comme précurseurs carbéniques devront reposer sur l'emploi de centres métalliques riches en électrons et capables de réaliser des réactions de substitutions nucléophiles. Bien sûr il est possible d'employer des carbénoïdes Li/Br ou Li/I possédant de meilleurs groupes partants pour promouvoir l'étape qui contrôle la vitesse (cette plus grande réactivité se faisant au détriment de la stabilité thermodynamique du carbénoïde).

4. Étude du complexe carbénique 4

L'objectif de cette partie est d'étudier d'un point de vue expérimental et théorique la structure électronique (et la réactivité) du complexe **4**. Ce complexe est particulièrement intéressant car c'est un exemple de coordination du *gem*-dianion **1** sur un centre métallique riche en électrons (d^8). La situation électronique attendue doit donc être très différente de celle des complexes d^0 étudiés précédemment (Zr, Sm, Tm ...).

a. Analyse structurale

Des cristaux du complexe **4** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. La structure résolue par diffraction des rayons X est reproduite Figure 34, selon deux orientations différentes.

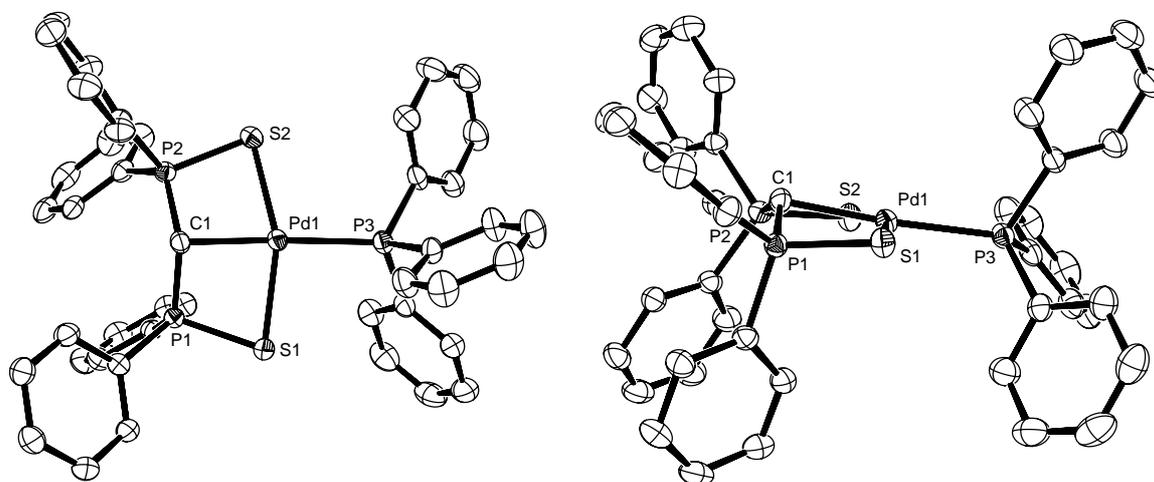


Figure 34. Vues ORTEP de **4** selon deux orientations. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Pd1-C1 2.113(2), C1-P1 1.689(2), C1-P2 1.690(2), Pd1-S1 2.3741(6), Pd1-S2 2.3677(6), Pd1-P3 2.3030(6), P1-S1 2.0451(7), P2-S2 2.0424(8), P1-C1-P2 139.2(1), C1-Pd1-S1 80.63(6), S1-Pd1-P3 96.45(2), P3-Pd1-S2 103.78(2), S2-Pd1-C1 80.91(6), C1-Pd1-P3 174.61(6), S1-Pd1-S2 158.42(2).

La distance Pd-C est de 2.113(2) Å. Cette distance, bien que légèrement plus courte que la moyenne des liaisons simples Pd-C (2.15 Å), est nettement plus longue qu'une distance Pd-C double (2.01 Å). La géométrie autour de l'atome de palladium est de type plan-carré. Le fait le plus marquant est l'orientation du ligand carbène par rapport au métal. En effet le métal est habituellement localisé dans le plan du carbène (Π , défini par le centre carbénique et ces deux substituants, Schéma 89) de telle sorte que la paire libre n_o du carbène interagisse avec le système σ du fragment métallique (donation). Dans le complexe **4**, l'atome de palladium se situe sur un axe quasi-orthogonal au plan Π du carbène (l'angle entre l'axe Pd-C et le plan P-C-P vaut 102.0°). Ainsi le système σ du fragment PdL_3 interagit avec l'orbitale p_π du carbène tandis que son système π interagit avec la paire libre n_o du carbène. De telles distorsions ont été observées par Cavell *et coll.*, avec une amplitude moindre (de 0 à 37.7°).

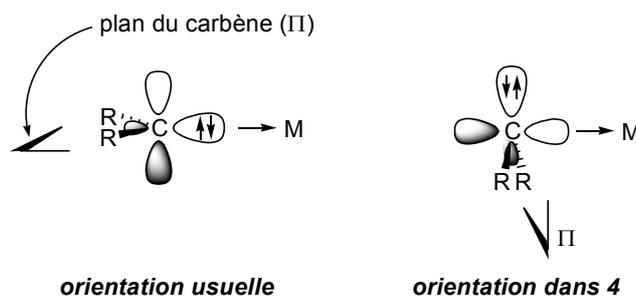
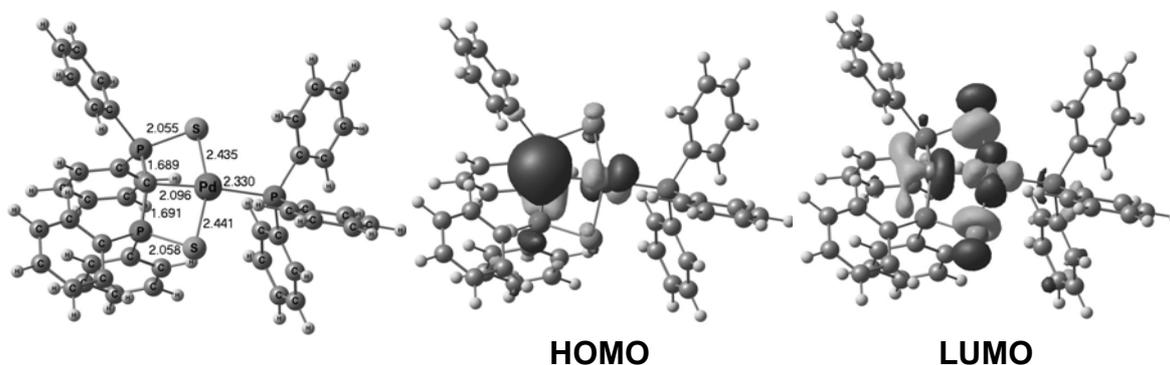


Schéma 89. Différentes orientations d'un ligand carbénique coordonné à un centre métallique

D'après la structure de **4**, l'interaction entre le centre carbénique et les atomes de phosphore est forte (P-C=1.69 Å), laissant supposer une forte stabilisation d'une densité électronique importante sur l'atome de carbone par hyperconjugaison négative. Une étude théorique a été réalisée afin de rationaliser cette géométrie particulière.

b. Structure électronique du complexe **4**

La géométrie du complexe réel a été optimisée en utilisant la méthode ONIOM afin de reproduire fidèlement la géométrie expérimentale de **4**.^[44] La géométrie calculée est en excellent accord avec celle déterminée par diffraction des rayons X, l'axe Pd-C faisant un angle de 104.4° avec le plan Π du carbène. La structure électronique de **4** peut être rationalisée en inspectant les orbitales moléculaires mettant en jeu les orbitales n_o et p_π du centre carbénique (Figure 35). L'orientation perpendiculaire du ligand carbénique par rapport au centre métallique se traduit par une interaction σ entre une orbitale métallique et la lacune p_π du carbène. Cette orbitale moléculaire doublement occupée décrit la liaison σ Pd-C, la MO antiliante correspondante étant vacante (LUMO du complexe). L'orbitale n_o du carbène interagit avec l'orbitale d_{xz} du palladium avec un recouvrement de type π . Les contributions liante et antiliante de cette interaction sont toutes deux occupées, la contribution antiliante étant la HOMO du complexe. Par conséquent, l'interaction π ne conduit à l'établissement d'aucun caractère de liaison double entre l'atome de carbone et le métal.

Figure 35. Structure optimisée de **4** et ses orbitales frontières

Finalement, le schéma de liaison qui émerge de cette interaction à six électrons et quatre orbitales est le suivant : le complexe **4** présente i) une liaison simple (σ) entre le palladium et le carbone,

cette liaison met en jeu l'orbitale p_π du centre carbénique, ii) deux paires libres non-liantes sur le métal et le carbone, la paire libre sur le carbone étant décrite par l'orbitale n_σ du carbène. On peut comprendre ce schéma de liaison particulier en considérant que le complexe **4** est le résultat de la coordination d'un fragment Pd^0L_3 avec un ligand carbène (Schéma 90) : une orbitale occupée du fragment métallique interagit avec la lacune électronique p_π du carbène, conduisant à une orientation perpendiculaire du ligand carbénique (Schéma 89). Une interaction à quatre électrons apparaît entre l'orbitale n_σ du carbène et l'orbitales d_{xz} du métal. L'indice de la liaison Pd-C est donc de 1.

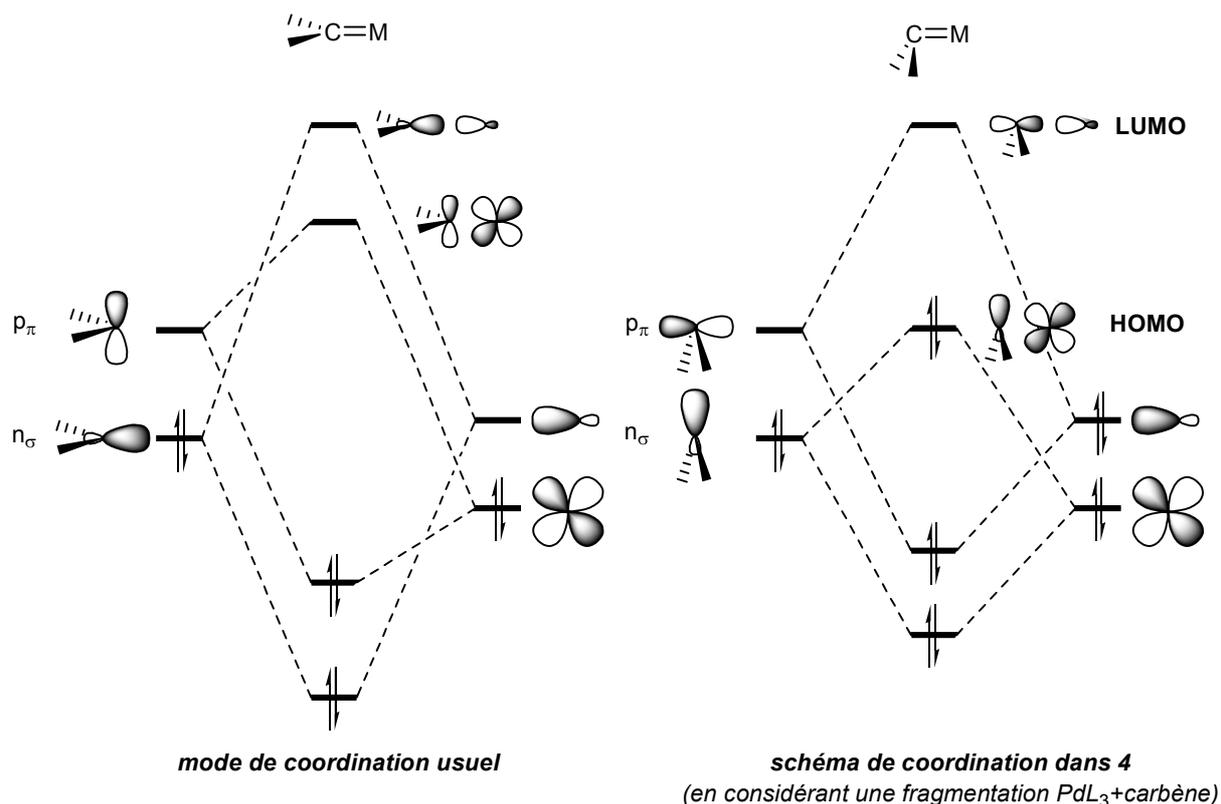


Schéma 90.

Une deuxième fragmentation peut être envisagée en considérant que les deux électrons de la liaison σ_{Pd-C} sont portés par le ligand. Le complexe **4** peut alors être décrit comme un fragment métallique PdL_3^{2+} de configuration d^8 interagissant avec un *gem*-dianion. Dans cette description, le *gem*-dianion **1** se comporte comme un ligand X donneur à 2 électrons, la deuxième paire libre restant polarisée sur l'atome de carbone et stabilisée par hyperconjugaison négative. Il est intéressant de noter que ces deux fragmentations sont formelles et correspondent aux deux voies de synthèses utilisées pour former le complexe **4** (Schéma 82).

c. Réactivité du complexe **4**

Afin de montrer que le complexe **4** présente une paire libre réactive sur le centre carbénique, nous avons étudié la réaction entre **4** et divers électrophiles. Par exemple, la réaction avec l'iode de méthyle (MeI) conduit à la quaternarisation du carbone carbénique, dans le dichlorométhane à

la température ambiante. Le complexe cationique **5** ainsi formé a été isolé avec un rendement quantitatif (Schéma 91).

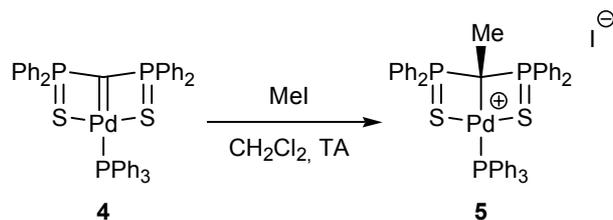


Schéma 91. Synthèse du complexe **5**

Le complexe **5** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et analyses élémentaires. Des cristaux de **5** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. La structure résolue par diffraction des rayons X est présentée Figure 36. Les données structurales et spectroscopiques montrent clairement que l'attaque électrophile du cation méthyle a eu lieu sur le carbone carbénique du complexe **4**. En outre la distance Pd-C n'est que peu affectée par cette alkylation, elle varie de 2.113(2) Å pour **4** à 2.146(2) Å pour **5**. En revanche, les liaisons P-C s'allongent de façon significative (1.79 Å), indiquant l'absence de paire libre sur le carbone C1.

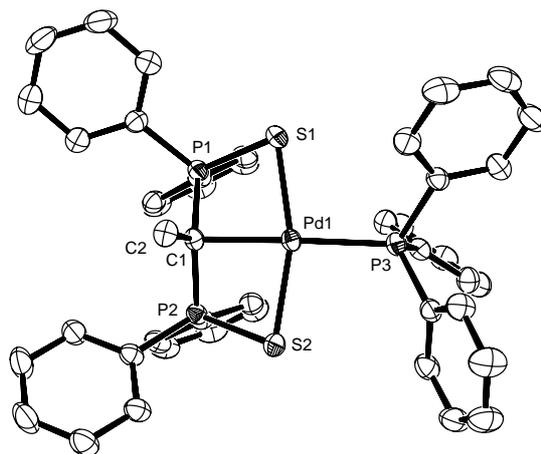


Figure 36. Vues ORTEP du cation **5**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Pd1-C1 2.146(2), C1-P1 1.783(3), C1-P2 1.789(3), Pd1-S1 2.3552(7), Pd1-S2 2.3516(7), Pd1-P3 2.3154(7), P1-S1 2.029(1), P2-S2 2.027(1), C1-C2 1.534(3), P1-C1-P2 132.4(1)

5. Conclusions et perspectives

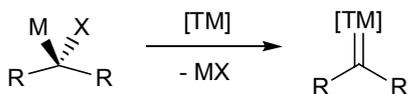
Cette étude a montré qu'il était possible de stabiliser un centre carbénoïde en utilisant des groupements attracteurs par hyperconjugaison négative. Le carbénoïde **2** stabilisé par deux groupements sulfure de phosphine est ainsi stable jusqu'à 60°C. Cette espèce a été préparée en utilisant une voie de synthèse originale, reposant sur l'oxydation ménagée du *gem*-dianion **1**. La nature carbénoïde de **2** a été mise à profit pour synthétiser le nouveau complexe carbénique **4**, cette réactivité est le premier exemple d'utilisation d'un carbénoïde comme précurseur carbénique. Le mécanisme de formation de **4**, étudié par DFT, met en jeu une étape de

substitution nucléophile au cours de laquelle le centre métallique (riche en électrons) déplace l'anion chlorure.

Le complexe **4** peut également être obtenu en coordonnant le *gem*-dianion **1** au précurseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Ce complexe présente un mode de coordination nouveau pour un ligand carbénique : le centre métallique étant de configuration d^{10} , il se coordine à la lacune électronique p_π du ligand carbénique. Ce schéma de coordination inhabituel se traduit par une géométrie dans laquelle l'atome métallique se situe sur un axe perpendiculaire au plan du carbène. Le centre carbénique conserve alors une paire libre réactive. La structure électronique de **4** montre finalement que la coordination du *gem*-dianion **1** à un centre métallique riche en électrons peut mettre en jeu des interactions répulsives qui empêche l'établissement d'une liaison double $\text{M}=\text{C}$.

Parmi les perspectives de ce travail, il serait intéressant de prolonger l'étude sur la réactivité du carbénoïde **2** notamment vis-à-vis d'autres centres métalliques afin de déterminer avec précision les propriétés requises sur le métal pour générer le centre carbénique. De plus, la réactivité de **2** avec des substrats organiques permettrait d'obtenir plus de points de comparaison avec les carbénoïdes « usuels ». Dans cette optique, il faudra déterminer si la décomposition de **2** en présence d'une oléfine permet de former le produit de cyclopropanation.

Bien évidemment le prolongement le plus excitant consistera à étendre le champ d'application des carbénoïdes M/X comme précurseurs pour la synthèse de complexes carbéniques (Schéma 92). Cette approche est particulièrement importante car elle permettrait de transformer des halogénoalcanes en ligands carbéniques. Il sera possible de faire varier la nature du centre métallique ainsi que celle du carbénoïde. En particulier, des carbénoïdes plus ou moins stabilisés pourront être testés. Par exemple, le carbénoïde LiCHCl_2 pourra être piégé à basse température par un métal fortement réduit (typiquement $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$). La stabilisation de nouvelles gammes de carbénoïdes pourra également être étudiée. La première possibilité consistera à approfondir la démarche visant à utiliser des interactions d'hyperconjugaison négative pour stabiliser la liaison $\text{C}-\text{Li}$. Les groupements silane, sulfone, sulfoxyde ou sulfoximines devraient alors apporter des solutions intéressantes. En particulier, les fonctions silanes n'ayant pas de propriétés de coordinance, elles ne permettront pas une stabilisation du cation métallique. Ainsi la stabilité cinétique du carbénoïde pourra être abaissée au profit de sa réactivité. D'autre part, il est possible d'envisager de stabiliser une paire libre sur l'atome de carbone du carbénoïde en la délocalisant par mésomérie dans un système π . Le candidat le plus simple pour tester cette hypothèse serait le carbénoïde **XI**, obtenu par déprotonation du chloromalonate **X** (Schéma 92).

Utilisation de carbénoïdes comme précurseurs carbéniques**Synthèse de nouveaux carbénoïdes stabilisés**

par hyperconjugaison négative

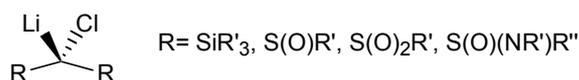
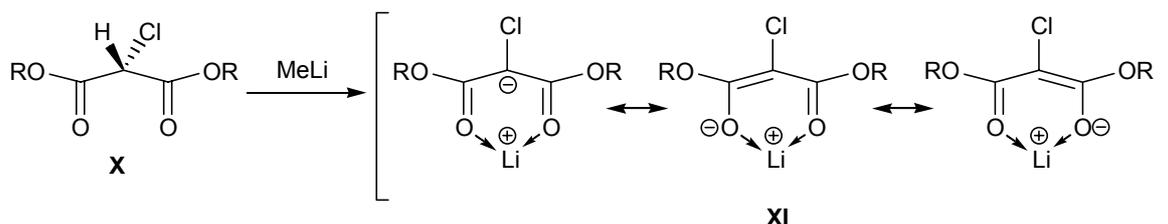
par délocalisation dans un système π 

Schéma 92. Perspectives

6. Notes et références

- [1] *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [2] *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [3] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis: A Manual*, 2 ed., Wiley, Chichester, **2001**.
- [4] G. Kobrich, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1967**, *6*, 41-&.
- [5] G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697-756.
- [6] G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042-&.
- [7] K. Kitatani, H. Yamamoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2158-2160.
- [8] G. L. Closs, L. E. Closs, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 431.
- [9] R. M. Etter, H. S. Skovronek, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1008-1009.
- [10] S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 723-725.
- [11] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5322-5324.
- [12] J. F. Fournier, S. Mathieu, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13140-13141.
- [13] D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics* **1983**, *2*, 1529-1535.
- [14] A. Muller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1996**, *35*, 1518-1520.
- [15] E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, *34*, 1849-1852.
- [16] Quelques exemples de carbénoïdes ont été obtenus par oxydation de dérivés 1,1-dizinciques et 1,1-dimagnésiens ; voir les références 17-19.
- [17] F. Chemla, I. Marek, J. F. Normant, *Synlett* **1993**, 665-666.
- [18] I. Marek, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2887-2900.

- [19] I. Creton, I. Marek, J. F. Normant, *Synthesis* **1996**, 1499-&.
- [20] L'équivalent de **2** en série bis-phosphonate a été observé en solution par RMN ^{31}P , voir référence 20.
- [21] B. Iorga, P. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 203-207.
- [22] M. Buhl, N. Hommes, P. V. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2459-2465.
- [23] V. Schulze, R. Lowe, S. Fau, R. W. Hoffmann, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1998**, 463-465.
- [24] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hassig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2046-2053.
- [25] D. Seebach, R. Hassig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308-337.
- [26] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.
- [28] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275-311.
- [29] Ces données sont en accord avec les mesures expérimentales.
- [30] Aucun signal n'a pu être observé pour le carbone ^{13}C carbénique. Cette situation a déjà été observée par Cavell *et coll.* pour certains complexes carbéniques de bis(iminophosphoranyl)méthylène.
- [31] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299-310.
- [32] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 111-114.
- [33] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117-129.
- [34] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 327-335.
- [35] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 43-54.
- [36] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 111, 237-245.
- [37] A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, 25, 3647-3658.
- [38] Z. F. Ke, C. Y. Zhao, D. L. Phillips, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 848-860.
- [39] C. Y. Zhao, D. Q. Wang, D. L. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15200-15209.
- [40] Il a été montré qu'en solution le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ se dissocie en $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ et PPh_3 . L'étape d'addition oxydante met en jeu l'espèce de basse coordinance $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, en équilibre avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$. Voir les références : 41-43.
- [41] C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254-278.
- [42] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, 14, 1810-1817.
- [43] C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. Mbarki, L. Mottier, **1993**, 12, 3168-3178.
- [44] Les groupements phényles sont décrits uniquement au niveau mécanique moléculaire (avec un champ de force UFF) et les autres atomes au niveau DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91^[26,27] avec les bases 6-311+G** pour le carbone carbénique et les atomes de P et S. L'atome de Pd est décrit par la base (441/2111/31) à petit cœur quasi-relativiste ECP (développée par Hay-Wadt)^[30] augmentée d'une polarisation f possédant un exposant de 1.472.^[31] Cette fonctionnelle et ces bases ont été utilisées pour déterminer la structure électronique de **4**, en utilisant les bases 6-31+G* pour les groupements méthyle.

Chapitre 7

Complexes carbéniques de ruthénium

Chapitre 7 : Complexes carbéniques de ruthénium

1. Introduction

La coordination du *gem*-dianion **1** sur un centre Pd^{II} de configuration d⁸ nous a permis d'observer un mode de coordination original pour un ligand carbénique (cf. chapitre 6). Ce schéma de coordination particulier est dû à une interaction répulsive entre une paire libre du précurseur carbénique et l'orbitale d_{xz} occupée du métal. En conséquence, le complexe formé ne présentait aucun caractère de liaison double Pd=C. Le but de ce chapitre est d'étudier la coordination du *gem*-dianion **1** vis-à-vis de centres métalliques de configuration d⁶ (Ru^{II}) afin de s'affranchir de cette interaction répulsive. Les complexes résultants devraient alors posséder un caractère de liaison double M=C qui pourra être mis à profit pour promouvoir de nouvelles réactivités.

2. Étude du complexe carbénique [Ru(κ³-S~C~S)(PPh₃)₂]

a. Synthèse et caractérisation du complexe **2**

La réaction entre le *gem*-dianion **1** et [RuCl₂(PPh₃)₄] a été réalisée à la température ambiante dans un mélange toluène/éther (5:1). La solution vire instantanément au marron et un précipité marron foncé se forme (Schéma 93).

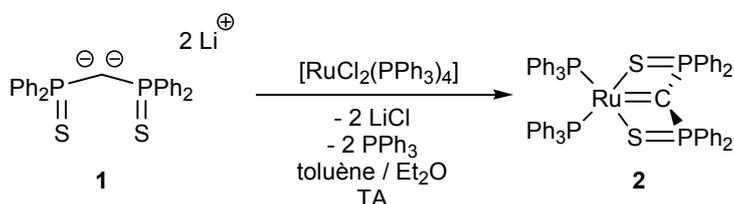


Schéma 93. Synthèse du complexe **2**

Le spectre RMN ³¹P enregistré directement pour le mélange réactionnel indique la présence de triphénylphosphine libre et la formation d'un unique complexe, symétrique, possédant quatre noyaux ³¹P (**2**). Le complexe **2** est caractérisé en RMN ³¹P par un système de spin A₂X₂ (δ_p(A)=48.8 ppm, δ_p(X)=57.6 ppm, ³J_{PP}=11.8 Hz). Ce complexe a finalement été isolé sous la forme d'un solide brun stable à l'air et dans l'eau avec un rendement de 91%, après avoir éliminé les sous-produits de la réaction (LiCl et PPh₃). **2** a été totalement caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P et analyses élémentaires. L'absence de proton méthylénique est confirmée par RMN ¹H et, conformément à la structure proposée pour **2**, le carbone carbénique est caractérisé en RMN ¹³C par un triplet de triplets centré à 130.8 ppm (¹J_{CP}=33.2 Hz, ²J_{CP}=1.9 Hz). Ce déplacement chimique est considérablement blindé par rapport aux autres complexes carbéniques de ruthénium connus (220-320 ppm).^[1,2]

Des cristaux du complexe **2** ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. La structure de **2** a ainsi pu être résolue par diffraction des rayons X (Figure 37).

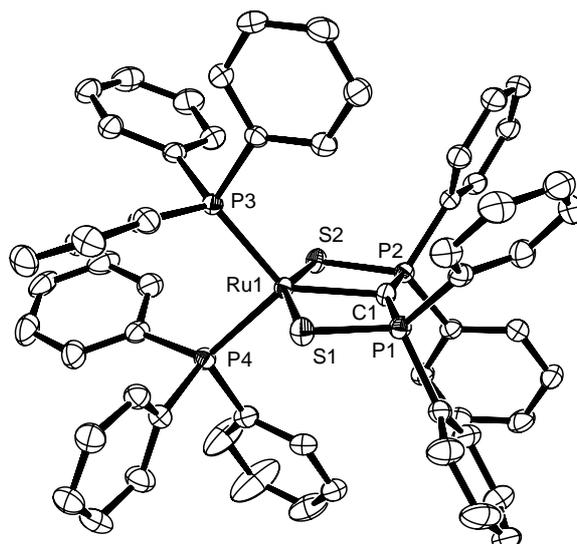


Figure 37. Vue ORTEP de **2**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Ru1-C1 2.053(2), C1-P1 1.675(2), C1-P2 1.676(2), Ru1-S1 2.4739(5), Ru1-S2 2.4843(5), Ru1-P3 2.2656(5), Ru1-P4 2.2641(5), P1-S1 2.0269(7), P2-S2 2.0206(6), P1-C1-P2 156.5(1), P1-C1-Ru1 100.7(1), P2-C1-Ru1 102.26(8), S1-Ru1-S2 155.18(2), P3-Ru1-P4 95.75(2)

La structure obtenue est cohérente avec les données spectroscopiques et confirme la présence d'un centre carbénique. L'environnement du centre ruthénium est de type bipyramide trigonale (déformée) dans laquelle les atomes de soufre occupent les positions axiales. Il est intéressant de noter que le carbone carbénique est plan ($\Sigma \text{angles}(\text{C}) = 359.5^\circ$). Cette situation est très différente de celle observée pour le complexe de palladium décrit au chapitre 6 pour lequel le centre métallique est situé dans un plan quasi-perpendiculaire à celui du fragment carbénique. Bien que la géométrie de **2** semble favorable à l'établissement d'une liaison double Ru=C, la distance Ru1-C1 (2.053(2) Å) reste plus longue que dans la plupart des complexes carbéniques de ruthénium (1.92 Å).^[5] De fait, la distance Ru1-C1 est à peine plus courte que pour les liaisons Ru-C(sp³) (2.11 Å) ou Ru-C dans les complexes de ruthénium possédant un ligand NHC (2.08 Å).^[4] Elle est voisine des liaisons simples Ru-C(sp²) (2.06 Å).^[5] Cette distance laisse donc supposer que l'interaction π entre le centre carbénique et le métal est faible. En outre les distances P-C sont très courtes (1.68 Å en moyenne) et permettent d'envisager la stabilisation d'une importante densité électronique sur le carbone carbénique, par hyperconjugaison négative.

b. Structure électronique du complexe **2**

La structure électronique du complexe **2** a été étudié par calculs DFT grâce au modèle **A** dans lequel les groupements phényle ont été remplacés par des atomes d'hydrogène.^[6] La géométrie optimisée de **A** est en très bon accord avec celle obtenue par diffraction des rayons X pour **2**. En particulier **A** présente une distance Ru-C longue (2.06 Å) (Figure 38). L'indice de Wiberg calculé pour la liaison Ru-C est de 0.64.

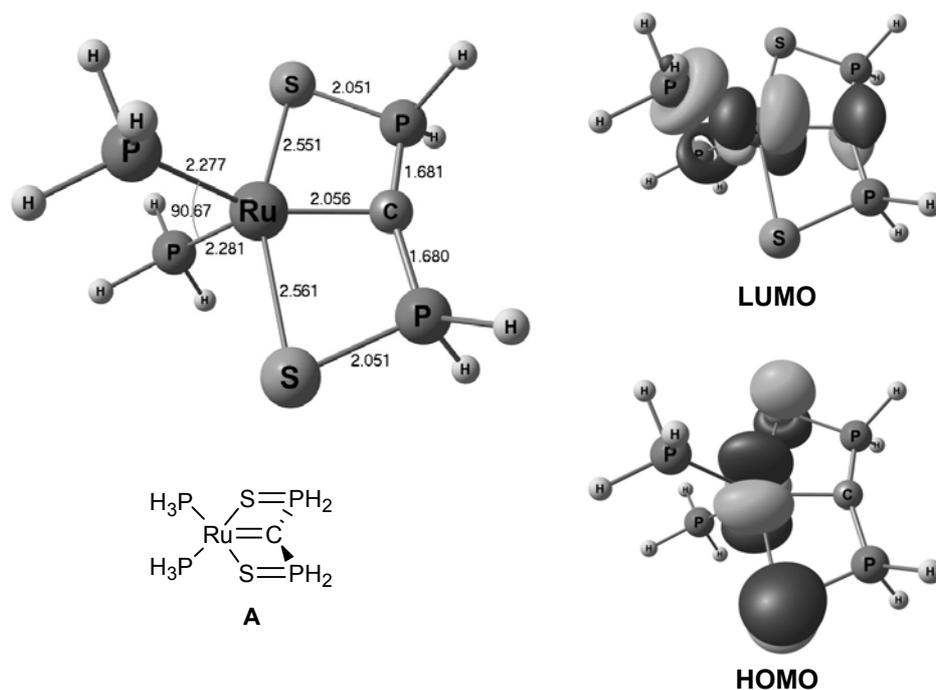


Figure 38. Structure optimisée et orbitales frontières de **A**

Les orbitales frontières de **A** sont tracées Figure 38. La HOMO est une orbitale π^* antiliante entre les paires libres des atomes de soufre et l'orbitale d_{yz} du métal. Pour des raisons de symétrie, la HOMO ne présente donc pas de coefficient sur l'atome de carbone. La LUMO décrit l'interaction π^* antiliante entre l'orbitale n_p du carbène et l'orbitale d_{xy} du ruthénium. Cette situation est donc différente du complexe de palladium dans lequel l'orbitale π^*_{Ru-C} était doublement occupée et constituait la HOMO du système. Ainsi le complexe **2** peut être décrit comme le produit d'oxydation à deux électrons du complexe analogue de palladium (cf. d^8 vs d^{10}). Il présente donc une configuration favorable à l'établissement d'un caractère de liaison double entre le centre carbénique et le métal. Nous avons étudié le transfert électronique de la paire libre de symétrie π du dianion (orbitale n_p du carbène) vers le métal, responsable de la liaison π_{Ru-C} . À cette fin, le complexe **A** peut être vu comme résultant de l'interaction entre un fragment $C(Ph_2P=S)_2^{2-}$ dianionique (fragment a) et un fragment métallique $Ru(PPh_3)_2^{2+}$ dicationique (fragment b). L'interaction π_{Ru-C} est décrite par trois MOs du complexe **A** : deux orbitales occupées (HOMO-2 et HOMO-5) et une orbitale vacante (LUMO) (Figure 39). Ces MOs sont le résultat de l'interaction entre les orbitales HOFOa-1 et HOFOa-4 du ligand dianionique et la LUFOb+1 du fragment métallique. D'après le tracé de ces MOs, il est clair que l'interaction π_{Ru-C} est faible. Étonnamment, la donation de la paire libre p du dianion est moins importante dans la HOMO-2 que dans la HOMO-5 du complexe. Intuitivement l'on pourrait s'attendre à une interaction plus forte entre HOFOa-1 et LUFOb+1 qu'entre HOFOa-4 et LUFOb+1 compte tenu de l'écart énergétique plus faible dans le cas de HOFOa-1. Pourtant la LUFOb+1 n'intervient qu'à 5.7% dans la HOMO-2 contre 13.2% dans la HOMO-5. Cette différence est en fait due à un recouvrement moins bon entre LUFOb+1 et HOFOa-1. En effet l'orbitale HOFOa-1 possède deux surfaces nodales dont l'axe d'intersection passe par le centre métallique ; ainsi le recouvrement entre HOFOa-1 et LUFOb+1 est voisin de 0 (Figure 40). En conséquence,

une densité électronique importante reste polarisée sur le centre carbénique. Elle est stabilisée par hyperconjugaison négative (interaction avec les orbitales $\sigma^*_{\text{P-H}}$ vacantes).

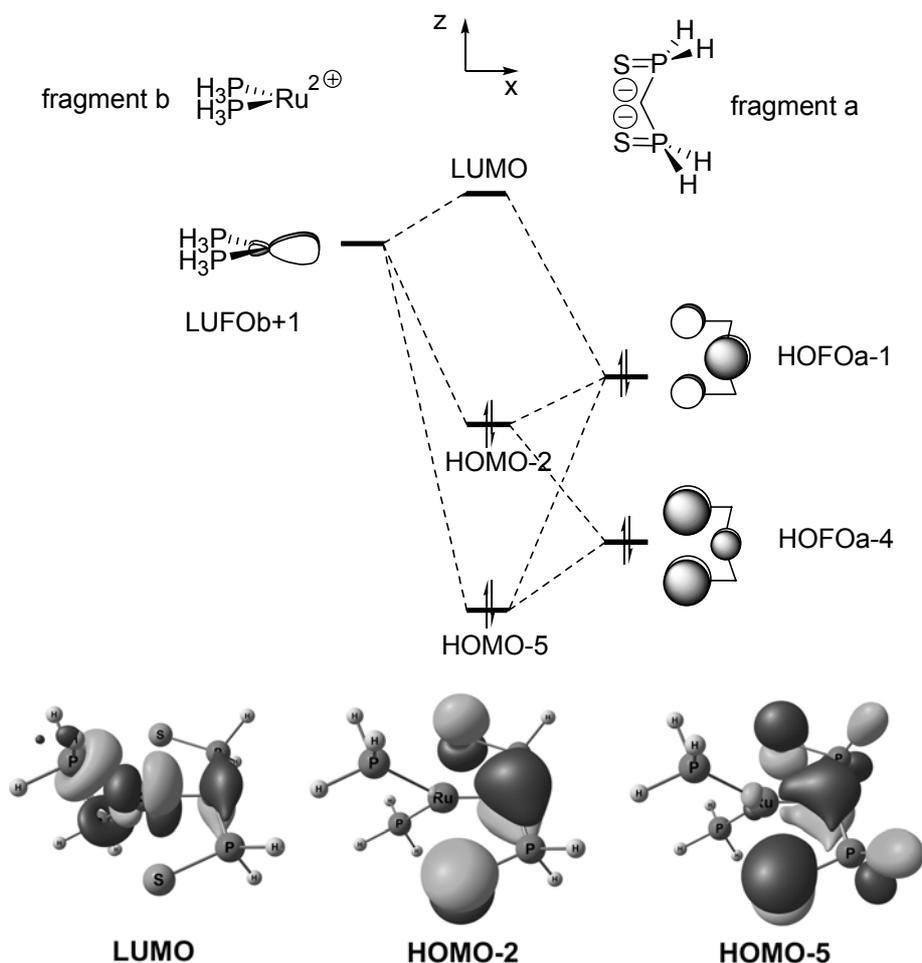


Figure 39. Diagramme simplifié des interactions π dans le complexe **A** entre le ligand **1** (modélisé par le fragment **a**) et $[\text{Ru}(\text{PPH}_3)_2]^{2+}$ (fragment **b**)

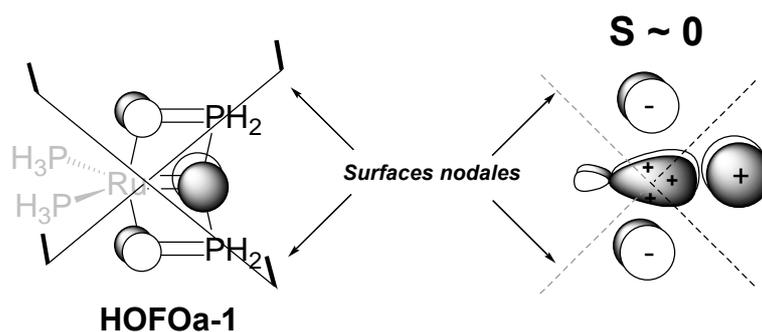


Figure 40. Recouvrement schématique entre HOFOa-1 et LUFOb+1

La LUMO de **A** est la combinaison de LUFOb+1 (76.9%), HOFOa-1 (11.7%) et HOFOa-4 (4.7%). Au final, $0.33 e^-$ sont donc transférés du ligand dianionique vers le centre métallique à travers cette interaction π .

Pour conclure sur la structure électronique de **A** : la présence d'une orbitale vacante (LUFOb+1) de symétrie π sur le centre métallique permet d'avoir un transfert électronique du ligand dianionique vers le métal. Cette interaction reste faible et la liaison $\pi_{\text{Ru-C}}$ ainsi formée est

fortement polarisée sur le centre carbénique. Cependant elle est suffisante pour que le ligand reste plan.

c. Réactivité du complexe 2

La réactivité du complexe **2** a été explorée. Ce complexe est extrêmement résistant à l'air et à l'eau et aucune dégradation n'a été observée en présence d'acide chlorhydrique. Les ligands triphénylphosphine n'ont pas pu être échangés par des diphosphines chélatantes comme le bis(diphénylphosphino)éthane (DPPE) ou par des phosphines encombrées comme la tricyclohexylphosphine. La réactivité de **2** en présence d'électrophiles et de nucléophiles a été étudiée. En particulier, aucune réaction n'a pu être observée avec le méthyllithium ou l'iodure de méthyle. Ce complexe ne présente donc pas de caractère nucléophile ou électrophile marqué. En l'absence de tout réactif, le complexe **2** se réarrange thermiquement (en 15 h à 120°C) pour former un unique complexe (**3**), résultant de la métallation d'un groupement phényle et de la protonation du centre carbénique (Schéma 94). La réaction est diastéréosélective et un seul couple d'énantiomère est obtenu.

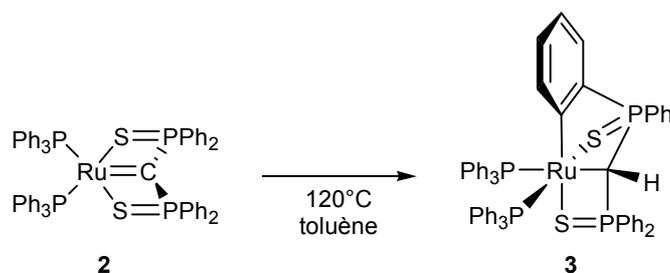


Schéma 94. Réarrangement thermique de **2** en **3**

Le complexe **3** a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P et par analyses élémentaires. Des cristaux ont été obtenus par diffusion de propan-2-ol dans une solution du complexe dans le dichloroéthane. La structure résolue par diffraction des rayons X révèle que le mélange racémique RR/SS est formé lors de cette réaction (Figure 41). Une telle sélectivité avait déjà été observée par Cavell *et coll.*, le complexe $[(\eta^4\text{-COD})\text{Pt}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2\text{-KC,KN}\}]$ subissant le même type de réactivité.^[7]

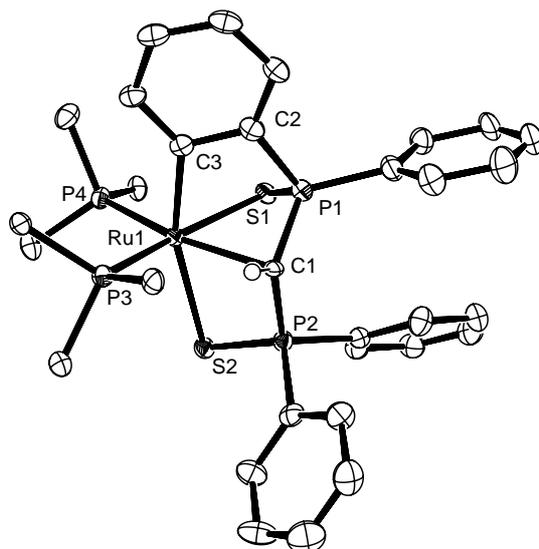
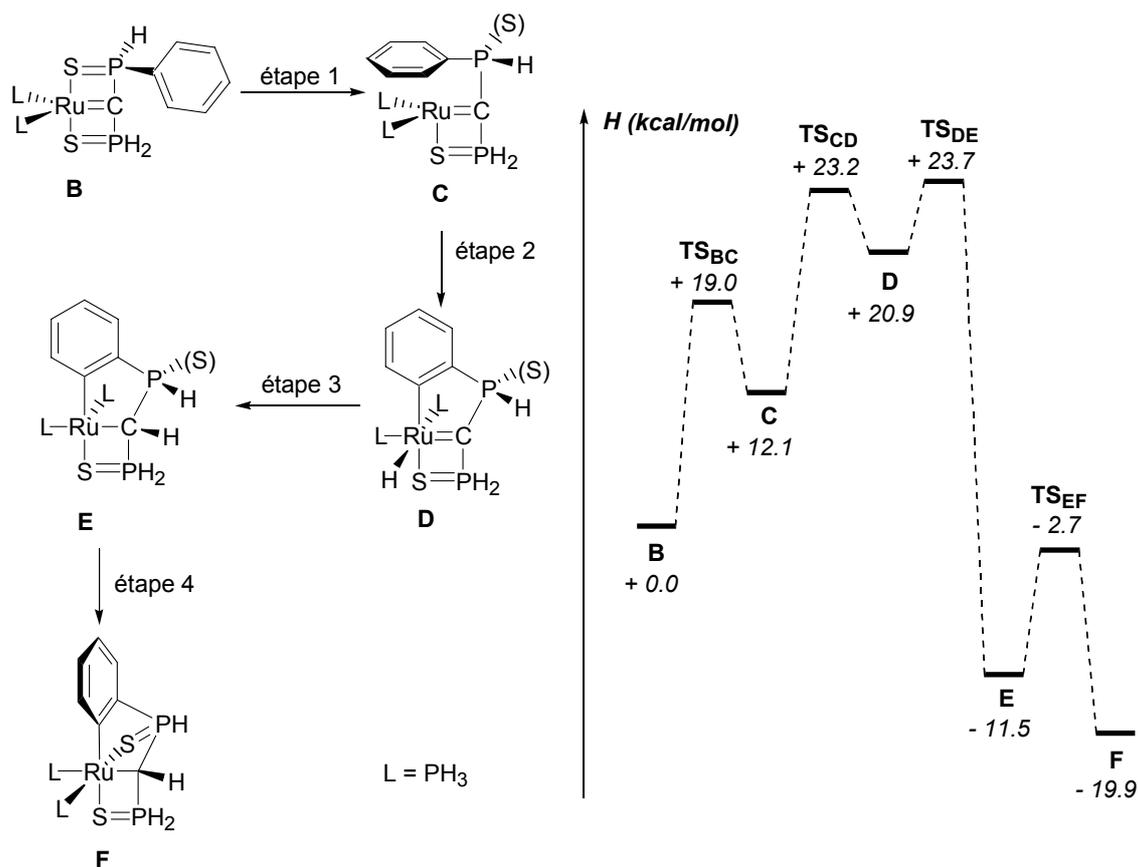


Figure 41. Vue ORTEP de **3** (isomère *SS*). Les groupements phényle des ligands triphénylphosphine sont omis pour faciliter la lisibilité. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Ru1-C1 2.262(4), Ru1-C3 2.066(5), Ru1-S1 2.504(1), Ru1-S2 2.620(1), Ru1-P3 2.322(1), Ru1-P4 2.314(1), P1-C1 1.745(4), P2-C1 1.768(4), P1-S1 1.996(2), P2-S2 1.990(2)

D'après la Figure 41, la conversion de **2** en **3** s'accompagne d'un allongement considérable de la liaison Ru1-C1 qui passe de 2.053(2) Å dans **2** à 2.262(4) Å dans **3**. En outre l'absence de paire libre sur le carbone C1 se traduit par un allongement des liaisons P-C1 (1.76 Å en moyenne).

Le mécanisme de cette transformation inhabituelle a été calculé au niveau DFT. Le complexe **B**, dans lequel seul un groupement phényle a été conservé, a été choisi pour modéliser **2**. Le mécanisme calculé est présenté Schéma 95.

Schéma 95. Profil réactionnel calculé pour la conversion de **B** en **F**

La première étape est cinétiquement déterminante. Elle correspond à la décooordination d'un bras soufré conduisant à la formation du complexe insaturé de ruthénium(0)-d⁸ **C**. Dans **C**, la sphère de coordination du ruthénium est complétée au mieux par une interaction agostique faible entre le métal et la liaison C-H en position ortho du groupement phényle (Ru-C=2.67 Å).^[8, 9] Cette décooordination se traduit également par un raccourcissement de la distance Ru-carbène qui passe de 2.03 Å dans **B** à 1.97 Å dans **C** (Figure 42). Le complexe **C** est donc caractérisé par une donation plus importante du ligand au métal et donc par un renforcement de la liaison $\pi_{\text{Ru}=\text{C}}$. Ainsi, **C** est mieux décrit comme un complexe carbénique de ruthénium(0). Aucune réduction n'est donc nécessaire pour générer l'espèce réduite active.^[10] Cette étape précède l'insertion du centre métallique dans la liaison C-H agostique, conduisant à la formation d'un complexe hydruure de ruthénium(II) (**D**). Le complexe **D** est caractérisé par une distance Ru-carbène extrêmement courte à 1.88 Å ; ce qui correspond à un transfert électronique encore accru du *gem*-dianion vers le centre métallique (Figure 42). Par conséquent la densité électronique portée par le carbone carbénique est réduite et l'on observe bien l'absence d'hyperconjugaison entre cet atome et les atomes de phosphore (P-C=1.79 Å en moyenne dans **D** contre 1.68 Å dans **B**). Au cours d'une troisième étape, le ligand hydruure migre sur le centre carbénique, conduisant à la formation du complexe alkyle **E**. Enfin la coordination de l'atome de soufre permet de former le complexe saturé de ruthénium(II)-d⁶ **F**.

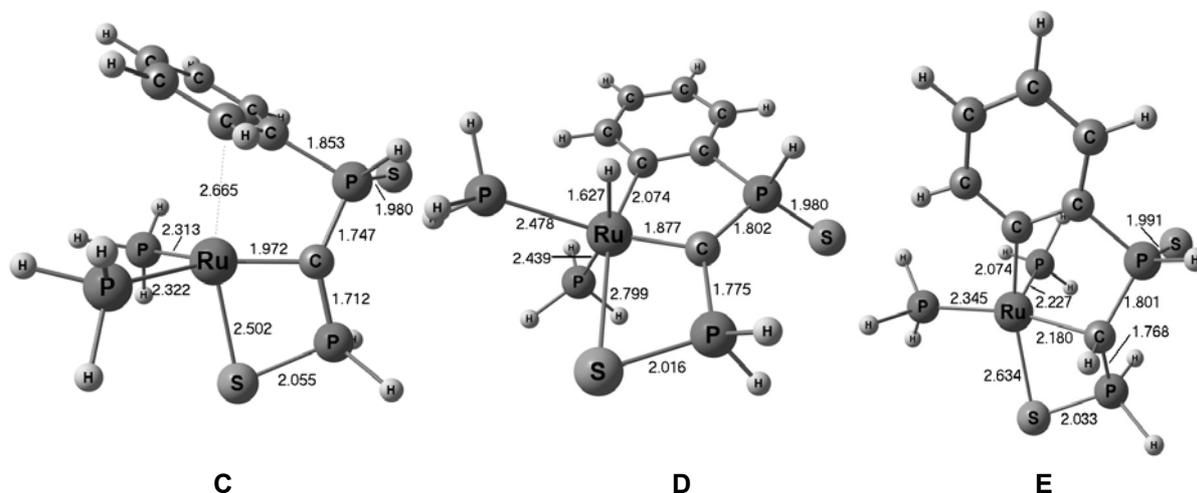


Figure 42. Géométries optimisées de **C**, **D** et **E**

Ce mécanisme est cohérent avec la température nécessaire pour promouvoir cette transformation (supérieure à 100°C). En outre, il permet d'expliquer l'origine de la diastéréosélectivité qui provient de la migration de l'hydrure de géométrie *cis*. Cette migration 1,2-[H] est couramment utilisée dans la synthèse des complexes carbéniques à partir des complexes alkyles. Si le processus inverse (migration de l'hydrure du centre métallique vers le ligand carbénique, étape 3) est moins usuel dans la chimie des complexes carbéniques, elle est fréquemment observée dans les complexes hydruro-carbynes.^[11] Des études expérimentales et théoriques ont été récemment réalisées pour mieux appréhender cette migration 1,2-[H].^[12-19] Elles ont permis de montrer que le complexe hydruro-carbène et le complexe alkyle pouvaient être en équilibre.^[13-19] La stabilisation du centre carbénique, soit par le fragment métallique soit par les substituants portés par le carbone, est le facteur déterminant de cet équilibre ; une augmentation de la stabilité du centre carbénique favorisant le complexe hydruro-carbène. Dans le cas du réarrangement de **2** en **3**, le bilan thermodynamique est clairement exothermique ($\Delta H_{B \rightarrow F} = -19.9$ kcal/mol), conformément à l'expérience (réaction totale). Cette transformation met en jeu la rupture d'une liaison C-H et de la liaison $\pi_{Ru=C}$ et la formation d'une liaison C-H et d'une liaison σ_{Ru-C} . Ainsi la forte exothermicité de la réaction indique nettement que l'interaction $\pi_{Ru=C}$ est faible dans **2**. La stabilisation du centre carbénique, dans le complexe **2**, est donc assurée par les groupements sulfure de phosphine qui stabilisent une densité électronique importante sur le carbone carbénique (hyperconjugaison négative). Après la décooordination d'un atome de soufre, la stabilisation du centre carbénique par le fragment métallique n'est pas suffisante de sorte que l'hydrure migre sur ce dernier conduisant au complexe alkyle **3**.

d. Conclusion

Le *gem*-dianion **1** nous a permis d'accéder à un nouveau complexe carbénique de ruthénium (**2**). Le complexe **2** met en jeu une faible interaction $\pi_{Ru=C}$. En termes de réactivité, ce complexe ne présente pas de caractère électrophile ou nucléophile mais se réarrange thermiquement pour former un complexe ortho-métallé (**3**). L'étude du mécanisme de cette transformation a montré que la décooordination d'un atome de soufre est cruciale car elle permet de renforcer l'interaction

$\pi_{\text{Ru}=\text{C}}$ et donc d'activer le complexe vis-à-vis de l'insertion dans une liaison C-H. Cependant la réaction d'insertion intramoléculaire est toujours favorisée car la décoordination du ligand sulfure de phosphine contrôle la vitesse de la réaction (étape 1). Expérimentalement, nous n'avons en effet pas pu observer d'insertion intermoléculaire en chauffant une solution de **2** dans le toluène ou le benzène. À ce stade, il est donc nécessaire de changer de fragment métallique pour tirer profit de cette réactivité en version intermoléculaire.

3. Étude du complexe carbénique $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-S}\sim\text{C}\sim\text{S})(p\text{-cymène})]$

a. Synthèse et caractérisation du complexe **4**

À la lumière des résultats précédents, il était intéressant de considérer la coordination du *gem*-dianion **1** à un précurseur de ruthénium(II) possédant un ligand non-labile et donneur à 6 électrons, afin de forcer une coordination $\kappa^2\text{-(S,C)}$ du précurseur carbénique. Le complexe dimérique $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ a été choisi dans ce but. La réaction entre **1** et un demi-équivalent de $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ conduit à la formation d'un nouveau complexe (**4**) caractérisé en RMN ^{31}P par un système de deux doublets à 44.0 et 68.6 ppm ($^2J_{\text{PP}}=69.0$ Hz) (Schéma 96). Le complexe **4** a été isolé sous la forme d'un solide bleu, après avoir éliminé les sels de lithium (avec un rendement de 98%). Ce complexe est stable dans le dichlorométhane mais très sensible à l'hydrolyse. **4** a été totalement caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Le signal du carbone carbénique ^{13}C apparaît sous la forme d'un multiplet à 136.2 ppm, c'est-à-dire à un déplacement chimique proche de celui mesuré pour le complexe **2**.

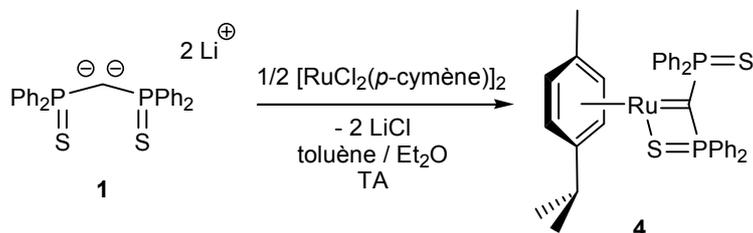


Schéma 96. Synthèse du complexe **4**

Des cristaux de **4** ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le dichlorométhane. La structure, résolue par diffraction des rayons X, est présentée Figure 43. Conformément aux observations spectroscopiques, les deux groupements phosphorés sont inéquivalents et l'une des fonctions sulfure de phosphine n'est pas coordonnée au centre métallique. Ce complexe possède 18 électrons de valence, six électrons étant apportés par le ligand **1** présentant un mode de coordination $\kappa^2\text{-(S,C)}$. D'autre part, la distance Ru-C mesure 1.979(2) Å. Cette liaison est donc plus courte que celle observée pour le complexe **2** et est proche des liaisons classiques Ru-carbène (1.92 Å). Elle est équivalente à celle mesurée par Cardierno *et coll.* pour les complexes carbéniques analogues présentant des substituants bis-iminophosphorane (1.98 Å).^[20-22] Enfin l'atome de carbone carbénique est plan ($\Sigma\text{angles}(\text{C})=360.0^\circ$), ce qui correspond à la situation permettant le meilleur transfert électronique du *gem*-dianion vers le centre métallique. Il convient de noter que les liaisons P1-C1 et P1-S1 d'une part et P2-C1 et P2-

S2 d'autre part ne sont pas équivalentes. En effet la distance P1-S1 (coordoné au centre métallique) est plus longue que P2-S2 (respectivement 2.022(1)Å et 1.970(1) Å). La distance P1-C1 est elle plus courte que P2-C1 (respectivement 1.713(2) Å et 1.755(2) Å). Les liaisons P1-C1 et P2-C1 étant courtes, elles traduisent une stabilisation d'une certaine densité électronique portée par le carbone C1 par hyperconjugaison négative. Cependant, l'atome de soufre S2 n'étant pas coordiné au centre métallique, ses paires libres doivent également être stabilisées par hyperconjugaison négative. Cette stabilisation des paires libres de S2 se fait au détriment de celle du carbone C1 d'autant plus qu'elle met en jeu des interactions du type $LP(S) \rightarrow \sigma^*_{P2-C1}$. Finalement, les paramètres structuraux de **4** sont très proches de ceux calculés pour l'intermédiaire réactionnel **C**, le ligand *p*-cymène jouant le rôle des deux triphénylphosphines et de la liaison C-H.

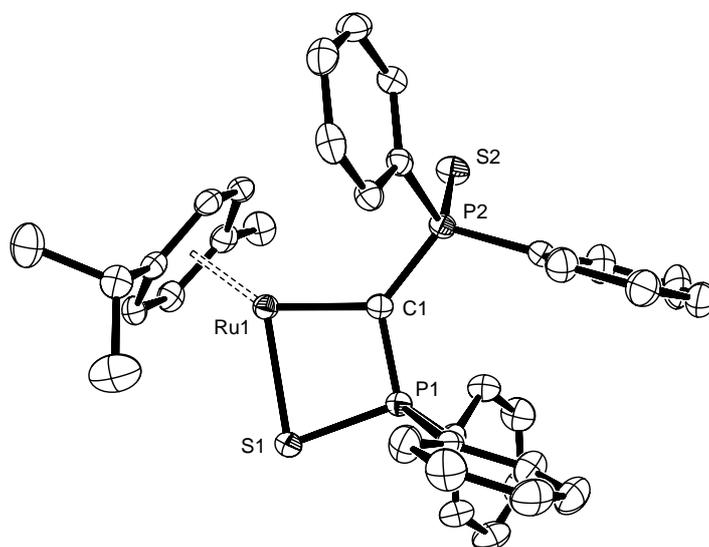


Figure 43. Vue ORTEP de **4**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Ru1-C1 1.979(2), Ru1-S1 2.419(1), P1-C1 1.713(2), P2-C1 1.755(2), P1-S1 2.022(1), P2-S2 1.970(1), P1-C1-P2 130.9(1), Ru1-C1-P1 100.9(1), Ru1-C1-P2 128.2(1)

b. Structure électronique du complexe **4**

Avant explorer la réactivité du complexe **4**, nous avons étudié sa structure électronique afin de déterminer l'origine des différences qui le distinguent du complexe carbénique **2**. Le complexe **G** a été utilisé comme modèle. La structure optimisée de **G** est en bon accord avec celle obtenue par diffraction des rayons X pour le complexe **4** (Figure 44).

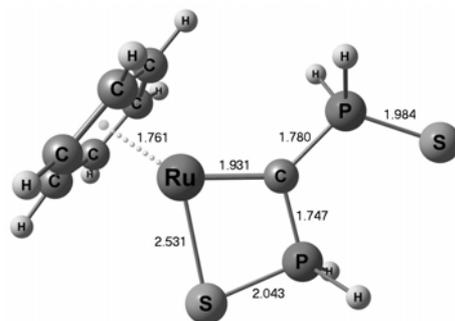


Figure 44. Structure optimisée de **G**

De même que précédemment, l'interaction π entre le centre carbénique et le métal a été étudiée en considérant l'interaction d'un fragment dianionique (fragment a) avec un fragment métallique dicationique $[(p\text{-cymène})\text{Ru}^{2+}]$ (fragment b) (Figure 45). Le système $\pi_{\text{Ru}=\text{C}}$ est le résultat de l'interaction entre la HOFOa et la HOFOa-3 du ligand avec la LUFOb+1 et la HOFOb-1 du fragment métallique. Il est donc décrit par quatre MOs : LUMO, HOMO, HOMO-5 et HOMO-6. La LUMO décrit essentiellement la liaison $\pi^*_{\text{Ru}=\text{C}}$. Comme dans le complexe **A**, cette orbitale est vacante. Il est intéressant de noter que, pour la première fois, la LUMO est fortement polarisée sur le carbone carbénique de sorte que le caractère double $\text{Ru}=\text{C}$ est plus important que dans les autres complexes mettant en jeu le ligand **1**. De fait la HOMO-5 et la HOMO-6 laissent apparaître une donation π importante de la paire libre p du carbone vers le centre métallique. Au total, la HOFOa participe à 27.8% à la LUMO de **G** et la HOFOa-3 à 3.7%. Ainsi, $0.63 e^-$ sont transférés du fragment a au fragment b grâce à cette interaction π . La réduction du centre métallique est donc beaucoup plus importante que pour le complexe **A**, dans lequel le transfert électronique n'était que de $0.33 e^-$. De même l'indice de Wiberg calculé pour la liaison $\text{Ru}=\text{C}$ est de 1.16 contre seulement 0.64 pour le complexe **A**. L'utilisation d'un fragment métallique à $12 e^-$ permettant de forcer une coordination $\kappa^2\text{-}(\text{S},\text{C})$ du ligand **1** permet donc bien d'augmenter l'interaction $\pi_{\text{M}=\text{C}}$.

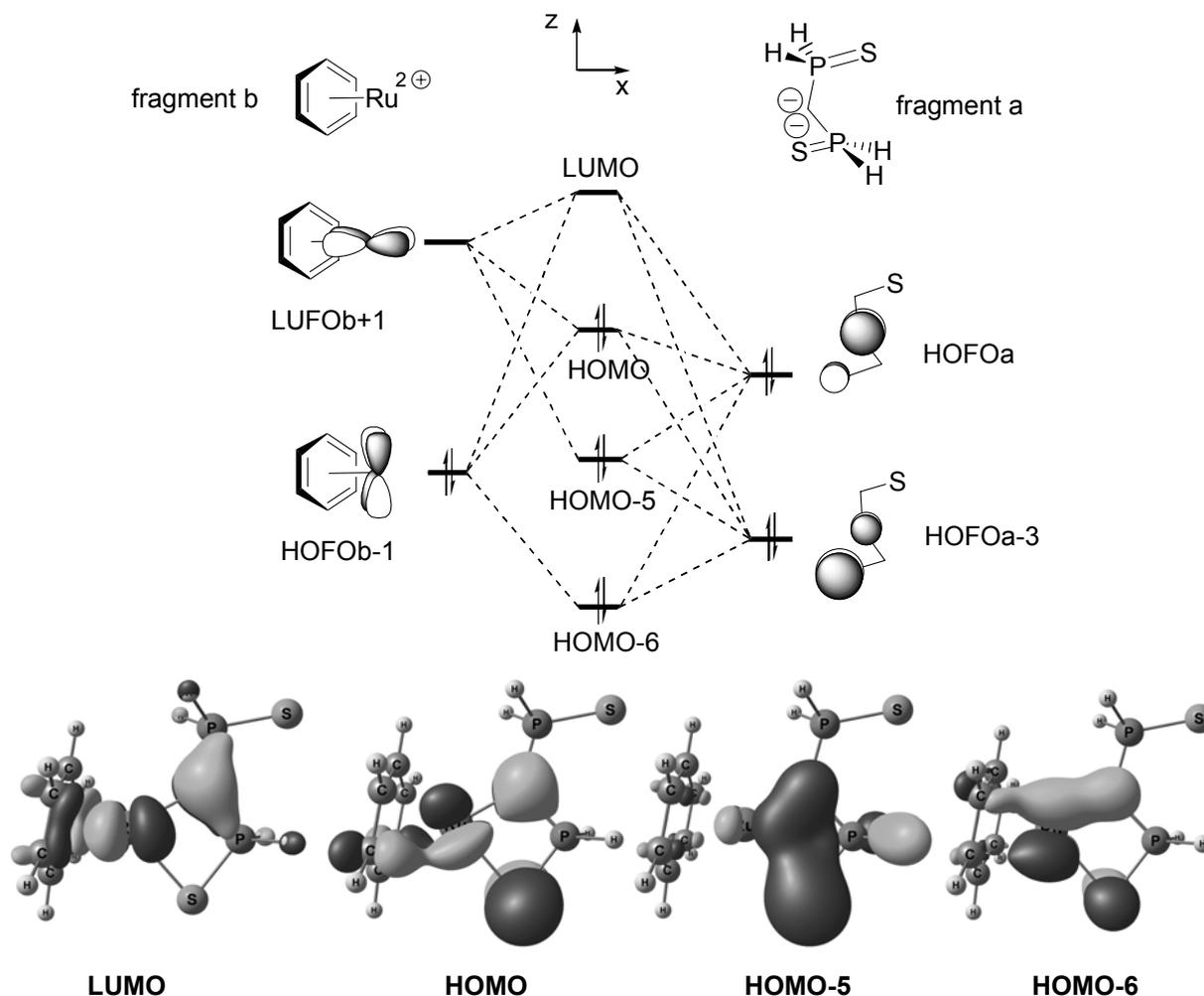


Figure 45. Diagramme simplifié des interactions π dans le complexe **G** entre le ligand **1** (modélisé par le fragment a) et $[\text{Ru}(p\text{-cymène})^{2+}]$ (fragment b)

c. Réactivité du complexe 4

La réactivité du complexe **4** a été explorée. Contrairement au complexe **2**, **4** réagit instantanément avec le MeOH pour conduire à un complexe dans lequel le centre carbénique est protoné. Ce produit d'hydrolyse est malheureusement instable à l'état solide. Nous avons donc choisi de concentrer nos efforts sur deux autres transformations : l'oxydation par l'hexachloroéthane et l'insertion dans la liaison Si-H.

Réactivité vis-à-vis de l'hexachloroéthane

La réaction entre le complexe **4** et l'hexachloroéthane a été réalisée à la température ambiante, dans le toluène. On observe, dans le spectre RMN ³¹P du mélange réactionnel, la disparition du complexe **4** et la formation d'un unique produit caractérisé par un singulet à 41.0 ppm (complexe **6**). Dans ce complexe, les deux atomes de phosphore sont magnétiquement équivalents, ce qui traduit une coordination des deux fonctions sulfure de phosphine. Ce complexe a été totalement caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ³¹P. Cette réactivité démontre le caractère réducteur du complexe **4**. Il est intéressant de noter que ce même complexe peut être obtenu en coordonnant le carbénoïde **5** (décrit précédemment) à un demi-équivalent du précurseur $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$

(Schéma 97). Ainsi, dans le complexe **6**, le centre métallique Ru^{II} n'est pas assez réducteur pour rompre la liaison C-Cl et générer un centre carbénique. Cette observation vient ainsi compléter les résultats obtenus au chapitre 6 sur l'utilisation du carbénoïde **5** comme précurseur carbénique : la formation du centre carbénique nécessite la coordination du carbénoïde à un centre métallique suffisamment riche pour promouvoir la rupture de la liaison C-Cl.

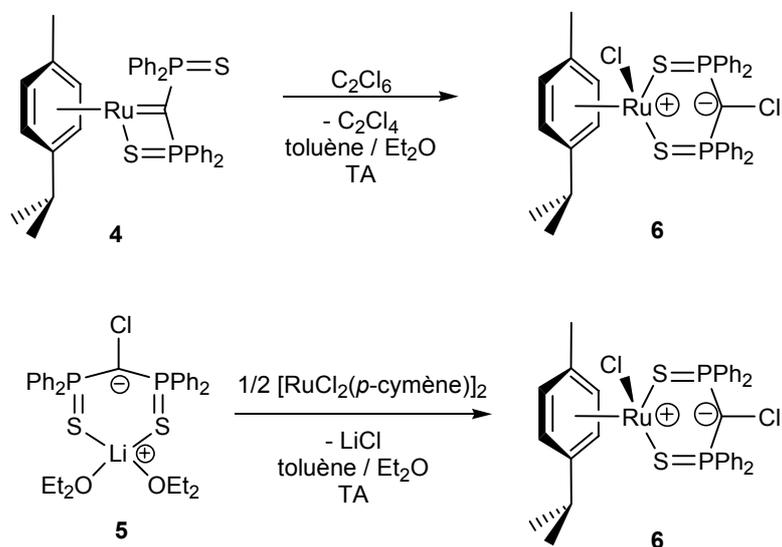


Schéma 97. Synthèses du complexe **6**

Le complexe **6** est stable dans le toluène, le benzène, l'éther et le THF mais est sensible à l'hydrolyse. La dissolution du complexe dans le dichlorométhane conduit à un réarrangement de cette espèce en complexe $[\mathbf{7}^+, \text{Cl}]$ dans lequel le ligand chlorure joue le rôle de contre-ion tandis qu'une nouvelle liaison Ru-C est formée. Pour des raisons de commodité, le complexe $[\mathbf{7}^+, \text{BF}_4^-]$, qui n'est plus en équilibre avec **6**, a été préparé en ajoutant un équivalent de tétrafluoroborate d'argent à une solution de **6** dans le dichlorométhane. Ce complexe a alors pu être caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et ³¹P. En particulier, ce complexe est caractérisé en RMN ³¹P par un singulet à 68.3 ppm. Une confirmation supplémentaire de la structure proposée pour le complexe $[\mathbf{7}^+, \text{BF}_4^-]$ a été fournie par l'analyse par diffraction des rayons X de cristaux obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution du complexe dans le THF (Figure 46). La distance Ru1-C1 (2.190(2) Å) est typique des liaisons simples ruthénium-carbone. De plus la liaison C-Cl à 1.787(2) Å est aussi courte que dans les halogénoalcane (1.78 Å), il n'y a donc pas d'influence significative du métal sur cette liaison.

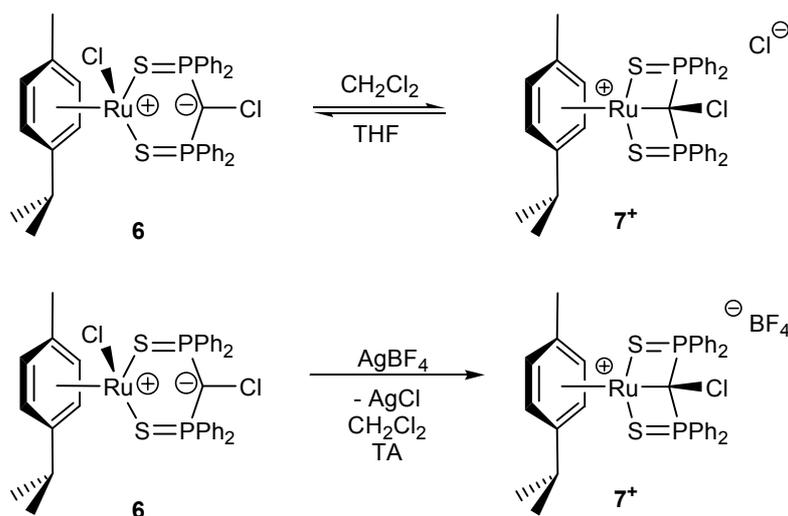
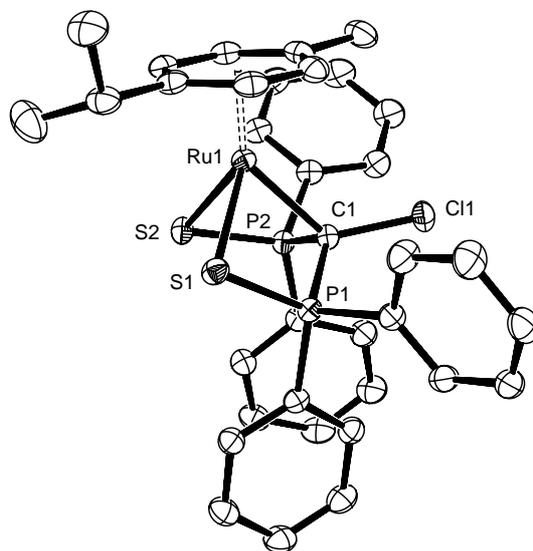
Schéma 98. Synthèses du complexe 7^+ 

Figure 46. Vue ORTEP du cation 7^+ dans $[7^+, \text{BF}_4^-]$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : Ru1-C1 2.190(1), Ru1-S1 2.437(1), Ru-S2 2.471(1), P1-C1 1.818(2), P2-C1 1.798(2), P1-S1 2.003(1), P2-S2 1.995(1), C1-Cl1 1.787(2), P1-C1-P2 118.4(1)

Ayant entre les mains le complexe $[7^+, \text{BF}_4^-]$, nous avons cherché à forcer la rupture de la liaison C-Cl en ajoutant un abstracteur d'ion chlorure à une solution du complexe. L'addition d'un excès de tétrafluoroborate d'argent à une solution de **7** dans le THF se traduit par une polymérisation du solvant. L'hydrolyse du mélange réactionnel conduit à la formation du ligand hydrogéné $\text{HCIC}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$ (identifié par RMN ^{31}P et ^1H) présentant toujours la liaison C-Cl. Il est donc probable que l'ajout du sel d'argent ne permette pas d'abstraire l'ion chlorure mais se coordine préférentiellement à un ligand sulfure de phosphine, libérant ainsi un site de coordination sur le centre métallique. Le complexe cationique insaturé alors formé est très vraisemblablement un acide de Lewis puissant, capable d'initier la polymérisation du THF.

Activation de la liaison Si-H

La réaction entre un complexe carbénique et un silane est une transformation utile en synthèse organique pour préparer des dérivés silylés par insertion du centre carbénique dans la liaison Si-H (Schéma 99).^[23, 24] Elle a été explorée avec des complexes électrophiles (de type Fischer)^[24, 25] et des complexes nucléophiles (de type Schrock).^[26] D'un point de vue synthétique, la décomposition des diazo-esters en présence de silanes catalysés par des complexes asymétriques de rhodium permet d'obtenir des silanes énantiomériquement enrichis.^[23, 27]

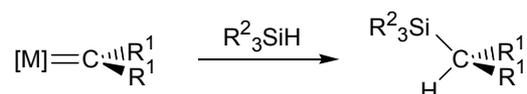


Schéma 99. Insertion des complexes carbéniques dans la liaison Si-H des silanes

D'un point de vue mécanistique, cette réaction a été très peu étudiée. Intuitivement, l'on peut proposer un mécanisme commun à l'ensemble des complexes carbéniques et qui reposerait sur l'insertion directe du centre carbénique dans la liaison Si-H (voie **A**, Schéma 100). Ce mécanisme a été proposé par Guerchais, Lapinte *et coll.*^[28] Il est également possible d'envisager l'addition de la liaison Si-H sur la liaison M=C, *via* une coordination préalable de la liaison Si-H au centre métallique. Compte tenu de la polarité de la liaison Si-H, l'addition d'un silane sur un complexe carbénique nucléophile devrait conduire à un complexe intermédiaire d'hydrure (voie **B**, Schéma 100). La réaction avec un complexe carbénique électrophile devrait conduire à la formation d'un complexe intermédiaire présentant une liaison M-Si (voie **C**, Schéma 100). Cet intermédiaire a été proposé par Iwasawa *et coll.*^[25] suite à l'observation de plusieurs produits de réarrangements lors de la réaction entre des complexes de Fischer et le méthyldiphénylsilane. Enfin, un mécanisme mettant en jeu l'addition oxydante du centre métallique dans la liaison Si-H puis la migration de l'hydrure et du groupement silyle sur le centre carbénique peut être envisagé (voie **D**, Schéma 100).

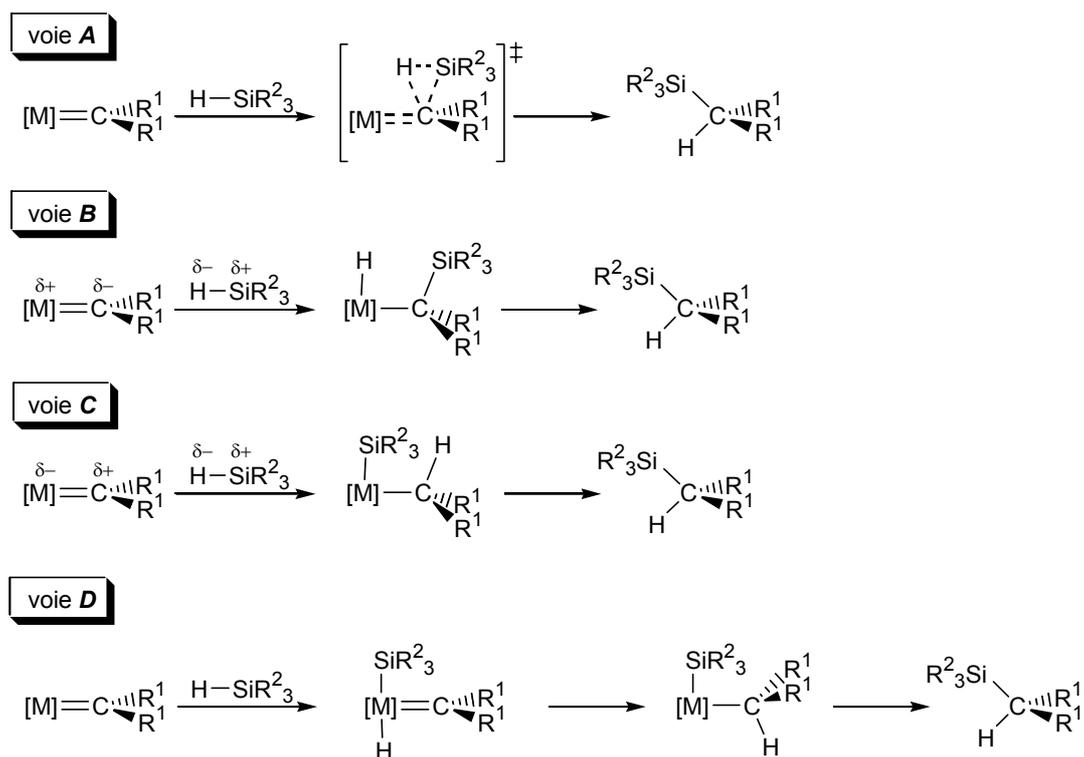
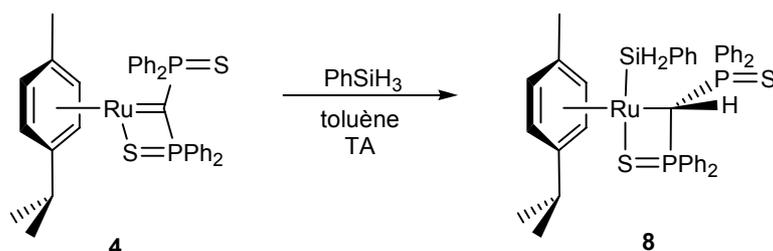


Schéma 100. Mécanismes proposés pour la réaction des silanes avec les complexes carbéniques

Le complexe **4** possédant un caractère réducteur, nous avons cherché à explorer sa réactivité vis-à-vis de la liaison Si-H. Si **4** est inerte vis-à-vis du triphénylsilane, il réagit instantanément avec le phénylsilane, à la température ambiante, pour conduire à la formation du nouveau complexe **8** (Schéma 101). Ce complexe est extrêmement sensible à l'eau et à l'air, en particulier son hydrolyse conduit à la formation d'un grand nombre de produits phosphorés qui n'ont pas pu être identifiés. À l'heure actuelle, ce complexe n'a pas encore pu être cristallisé. Cependant il a été caractérisé par spectroscopie RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P . Les deux atomes de phosphore sont magnétiquement inéquivalents et résonnent à 47.3 et 70.2 ppm ($^2J_{PP}=6.7$ Hz). Le spectre 1H , enregistré dans le d_6 -benzène, indique clairement que le carbone carbénique a subi une mono-protonation, le signal du proton C-H étant caractérisé par un doublet de doublet à 3.64 ppm ($^2J_{HP}=11.6$ Hz et $^2J_{HP}=18.8$ Hz). En outre, le fragment silane est toujours présent dans la sphère de coordination du métal, comme l'atteste la présence des protons du groupement phényle du silane et de deux protons du substrat silicié. Ces deux protons sont diastéréotopes et caractérisés par un triplet virtuel centré à 4.66 ppm ($^2J_{HH}=7.1$ Hz). Ainsi, à la température ambiante, la rotation autour de la liaison Ru-Si n'est pas libre et le système est contraint dans une conformation donnée. Cette observation est confirmée par une différenciation complète des signaux 1H et ^{13}C du cycle *p*-cymène.

Schéma 101. Synthèse du complexe **8**

Finalement, cette transformation correspond à l'insertion de la liaison Si-H du phénylsilane dans la liaison Ru=C du complexe carbénique **4**. Ce processus se traduit par une protonation du centre carbénique et la création d'une liaison Ru-Si. D'un point de vue mécanistique, la voie **A** (Schéma 100) ne peut pas rendre compte de la transformation observée. De plus, étant donné que le complexe **4** possède plutôt un caractère nucléophile, le complexe hydrure aurait dû être observé si le mécanisme de type métathèse des voies **B** et **C** était mis en jeu. Vraisemblablement, la voie **D** est donc la plus à même de décrire la formation de **8**.

4. Conclusions et perspectives

À travers l'étude de la coordination du *gem*-dianion **1** à des précurseurs de ruthénium(II) de configuration d^6 , nous avons montré qu'il était possible d'utiliser cette espèce comme précurseur carbénique pour les métaux riches. D'après les données structurales et spectroscopiques obtenues, le complexe **2** présente un faible caractère de liaison double Ru=C. Ce complexe est inerte vis-à-vis des nucléophiles et électrophiles usuels mais se réarrange thermiquement pour subir une séquence d'orthoméallation/migration inverse [1,2]-H conduisant au complexe **3**. Le mécanisme de cette transformation, étudié par calculs DFT, repose vraisemblablement sur une décooordination d'un bras sulfure de phosphine qui active le centre métallique vis-à-vis de l'activation C-H. Partant de cette observation, le complexe **4**, dans lequel le ligand **1** adopte un mode de coordination κ^2 -(S,C), a été préparé. Ce nouveau complexe carbénique met en jeu un important transfert électronique des paires libres du carbone dianionique vers le centre métallique conduisant à la formation d'une véritable liaison double Ru=C. Ce complexe est réducteur et a pu être oxydé par l'hexachloroéthane. En outre l'addition du phénylsilane à une solution de **4** conduit à la formation du produit d'insertion de la liaison Si-H dans la liaison Ru=C (complexe **8**).

Les perspectives de ce travail seraient d'étudier, dans un premier temps, le mécanisme d'addition du phénylsilane sur le complexe **4** afin de déterminer qu'elle est la nature de cette transformation. Cette étude pourrait être réalisée par calculs DFT pour déterminer si la voie **D** est bien favorisée et si un complexe intermédiaire η^2 -Si-H est mis en jeu.^[29] Dans un second temps, il serait intéressant de réaliser la décomposition thermique du complexe carbénique **4** dans le benzène ou la pyridine. Le but serait de déterminer s'il est possible de réaliser l'activation C-H intermoléculaire du cycle aromatique (**I**) ou bien si la décooordination d'un bras sulfure de phosphine a lieu préférentiellement, conduisant alors à une réaction d'ortho-métallation intramoléculaire (**II**).

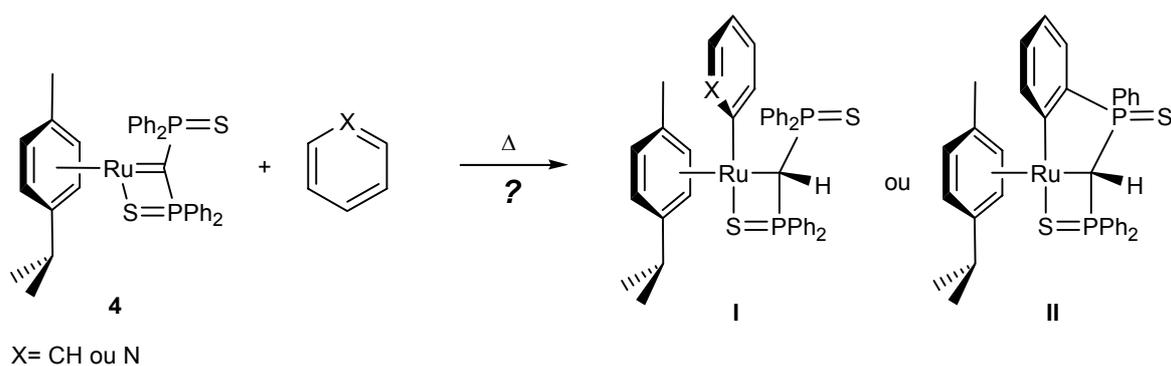
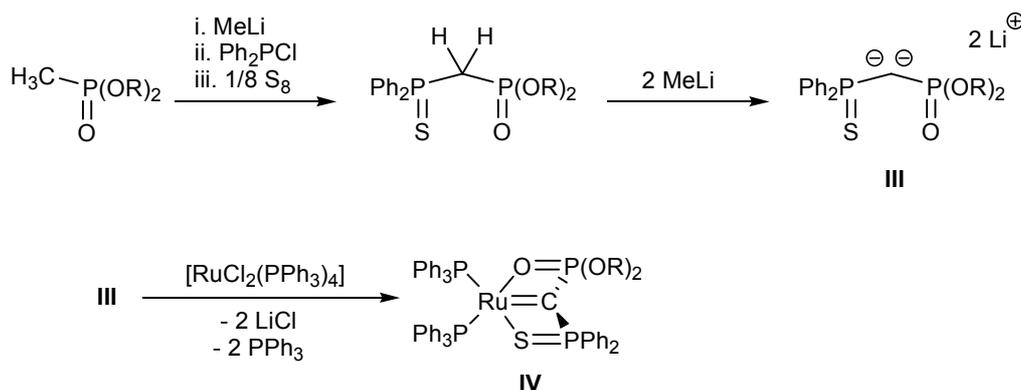
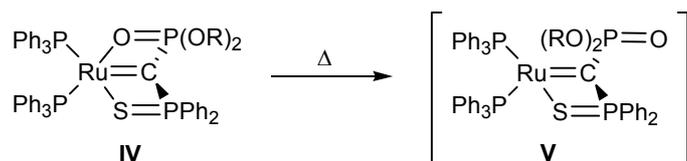


Schéma 102. Décomposition thermique de 4

Dans l'éventualité où la réaction d'ortho-métallation du ligand serait favorisée, il serait judicieux de synthétiser le nouveau complexe carbénique **IV**, à partir du *gem*-dianion mixte **III** (Schéma 103). Le *gem*-dianion **III** paraît tout à fait accessible étant donné que les *gem*-dianions bis-thiophosphinoyl et bis-phosphonate ont tous deux été préparés au chapitre 2. Le complexe **IV** ainsi formé devrait posséder une stabilité suffisante pour pouvoir être isolé (complexe à 18 e⁻ de valence).

Schéma 103. Synthèse proposée pour le *gem*-dianion **III** et le complexe carbénique **IV**

La décooordination du bras phosphonate nécessite une énergie d'activation plus faible que celle du bras sulfure de phosphine compte tenu de la plus faible énergie de la liaison Ru-O. Ainsi il serait possible de former *in-situ*, *via* un chauffage modéré, le complexe **V** analogue de **C** (Schéma 104). Les substituants de la fonction phosphonate étant inertes vis-à-vis de la réaction de métallation, il serait alors possible de bénéficier de la réactivité de **V** pour promouvoir l'activation de liaisons C-H en version intermoléculaire.

Schéma 104. Activation du complexe **IV**

5. Notes et références

[1] M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 121-198.

- [2] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153-2164.
- [3] Valeur moyenne obtenue sur Cambridge Structural Database.
- [4] Valeurs moyennes obtenues sur Cambridge Structural Database.
- [5] A. K. Mukherjee, M. Mukherjee, P. K. Das, A. K. Mahapatra, S. Goswami, A. Chakravorty, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 793-796.
- [6] Les optimisations de géométries ont été effectuées avec la fonctionnelle B3LYP. La base LANL2DZ augmentée d'une fonction de polarisation f (exposant de 1.235) a été utilisé pour l'atome de ruthénium, H, C, P, S sont décrits au niveau 6-31+G*
- [7] N. D. Jones, G. Y. Lin, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2003**, *22*, 5378-5378.
- [8] E. Clot, O. Eisenstein, *Agostic Interactions from a Computational Perspective: One Name, Many Interpretations, Vol. 113*, Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, **2004**, p. 1 and references therein.
- [9] D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734-1739.
- [10] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403-424.
- [11] K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 56-64.
- [12] H. Lebozec, J. L. Fillaut, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1986**, 1182-1185.
- [13] D. J. Huang, P. R. Koren, K. Folting, E. R. Davidson, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8916-8931.
- [14] J. N. Coalter, G. J. Spivak, H. Gerard, E. Clot, E. R. Davidson, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9388-9389.
- [15] J. N. Coalter, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, U. Werner-Zwanziger, K. G. Caulton, E. R. Davidson, H. Gerard, E. Clot, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 9-26.
- [16] E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 2225-2236.
- [17] H. Gerard, E. Clot, C. Giessner-Prettre, K. G. Caulton, E. R. Davidson, O. Eisenstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2291-2298.
- [18] E. Clot, J. Y. Chen, D. H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Appelhans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8795-8804.
- [19] K. F. Hirsekorn, A. S. Veige, M. P. Marshak, Y. Koldobskaya, P. T. Wolczanski, T. R. Cundari, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4809-4830.
- [20] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 2801-2810.
- [21] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2087-2096.
- [22] V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, *23*, 2421-2433.
- [23] R. T. Buck, D. M. Coe, M. J. Drysdale, L. Ferris, D. Haigh, C. J. Moody, N. D. Pearson, J. B. Sanghera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 791-816.
- [24] E. Scharrer, M. Brookhart, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 61-71.
- [25] N. Iwasawa, M. Saitou, H. Kusama, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 741-743.
- [26] T. Takeda, N. Nozaki, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3533-3536.

[27] Y. Landais, D. Planchenault, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2855-2870.

[28] V. Guerchais, C. Lapinte, J. Y. Thepot, L. Toupet, *Organometallics* **1988**, *7*, 604-612.

[29] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 2578-2592.

Chapitre 8

Radicaux organiques stabilisés par des groupements σ^4 -P

Chapitre 8 : Radicaux organiques stabilisés par des groupements σ^4 -P

1. Introduction

L'intérêt porté par les physico-chimistes aux ions organiques radicalaires n'a cessé de croître ces vingt dernières années. ^[1, 2] Ces espèces sont souvent impliquées comme intermédiaires réactionnels et leur structure peut déterminer le résultat de nombreuses transformations chimiques. ^[3] Un grand nombre de travaux ont donc été consacrés à la détermination de leur structure électronique. Cependant, la très grande réactivité de ces molécules rend leur étude difficile ; en particulier peu de structures cristallographiques de radicaux organiques ont été enregistrées. ^[4, 5] Les applications potentielles de certains radicaux organiques en électronique moléculaire ont motivé de nouveaux développements synthétiques et théoriques pour améliorer leurs performances (conduction, semi-conduction, magnétisme, électroluminescence (OLEDs), applications en optique non-linéaire ...). ^[6, 7] Les matériaux organiques sont particulièrement avantageux du fait de leur poids réduit et de la flexibilité de leur synthèse qui permet d'ajuster leurs propriétés. Dans le cas d'un polymère π -conjugué, ces propriétés peuvent être modulées en modifiant la nature électronique et géométrique des substituants de la chaîne ou la composition du monomère lui-même. En pratique, seul un faible nombre de synthons est utilisé et repose majoritairement sur des systèmes carbonés. L'introduction de synthons portant des hétéroéléments a permis d'ouvrir encore les possibilités de ces matériaux ; mais curieusement, les molécules phosphorées sont peu représentées malgré les importants progrès réalisés dans la synthèse des fonctions phosphorées. ^[8]

L'objet de ce chapitre est d'évaluer les propriétés de groupements σ^4 -P en électronique moléculaire. En effet, ces groupements sont attracteurs par hyperconjugaison négative et sont donc de bons candidats pour polariser un système π . Les fonctions phosphonium (**I**) et sulfure de phosphine (**II**) ont été étudiées à travers deux systèmes modèles éthyléniques stabilisés par deux substituants σ^4 -P en position 1 (Schéma 105).

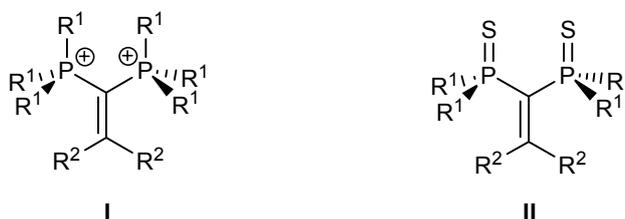


Schéma 105. Systèmes modèles étudiés

2. Le radical cation diphosphafulvénium

Les dérivés fulvéniques (**III**, Schéma 106) jouent un rôle majeur dans l'élaboration de matériaux organiques. Par exemple, les dithiafulvènes (**IV**, Schéma 106) constituent une des briques élémentaires des solides moléculaires ayant des propriétés de conducteur, semi-conducteur et supraconducteur. Dans ce contexte, une des propriétés cruciales des

tétrathiafulvènes repose sur la capacité de ces espèces à céder un électron pour former un radical cation persistant de façon réversible.^[9-13] La mise au point de nouveaux systèmes fulvéniques capables de stabiliser un radical cation est donc particulièrement attrayante. Partant sur le caractère accepteur des groupements phosphonium, nous avons cherché à stabiliser un radical cation par voie réductrice et synthétisé à cette fin le premier exemple d'un diphosphafulvénium (V^{2+} , Schéma 106).

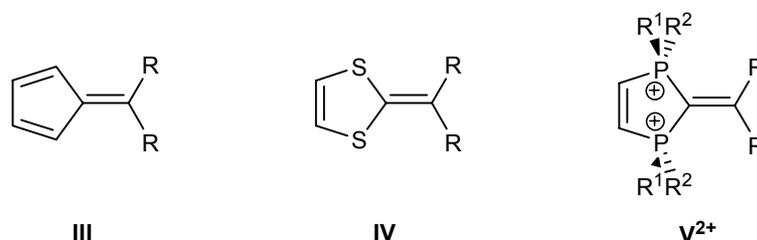


Schéma 106. Exemples de systèmes fulvéniques

a. Synthèse d'un radical cation diphosphafulvénium

Le *trans*-tétraphényl-diphosphafulvène **1**, dont la synthèse a été décrite au chapitre 2, a été choisi comme précurseur.^[14] La réaction entre **1** et un excès de méthyltrifluorométhanesulfonate (MeOTf) fournit le sel $[2^{2+},(TfO^-)_2]$, après 7 jours à TA. Ce dication est isolé avec un rendement de 100% sous la forme d'un solide blanc, stable à l'air et dans l'eau. La structure de 2^{2+} a été confirmée par les données RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P ainsi que par les analyses élémentaires.^[15]^[16-19] Des cristaux de $[2^{2+},(TfO^-)_2]$ ont été obtenus en concentrant une solution de ce sel dans le dichlorométhane, l'acétone, l'acétonitrile ou le méthanol. Cependant la structure n'a pas pu être résolue de façon satisfaisante suite à la présence d'un désordre qui échange les groupements phényles de la liaison double exocyclique avec ceux du cycle fulvénique (positions 4 et 5).

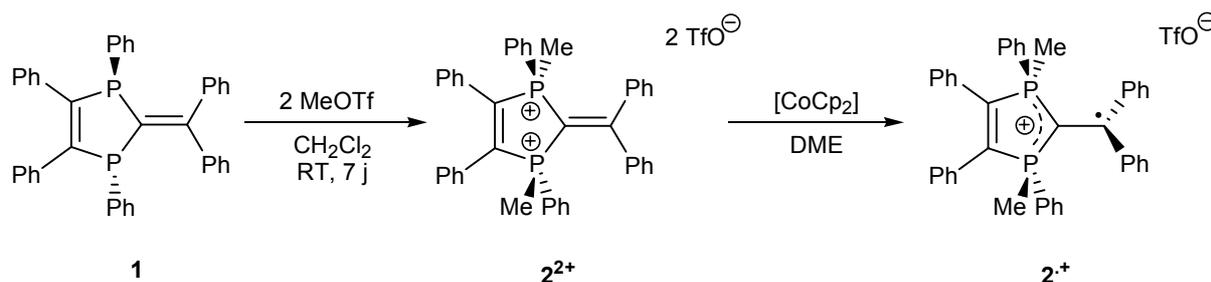


Schéma 107. Synthèse de 2^{2+} et $2^{\bullet+}$

La réduction de 2^{2+} a d'abord été suivie par voltammétrie cyclique (Figure 47). Le voltammogramme de 2^{2+} est caractérisé par quatre vagues de réduction à -0.54 V (réversible), -1.10 V (irréversible), -1.37 V (quasi-réversible), et -1.72 V (irréversible) (*vs* ECS). La première vague de réduction est réversible avec des vitesses de balayage inférieures à 50 mV/s, ce qui laisse penser que le radical cation ainsi généré pourrait être isolé.

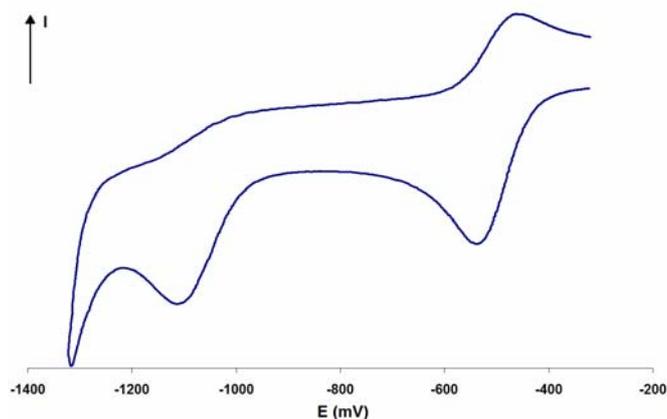


Figure 47. Voltammogramme de 2^{2+} montrant les deux premières vagues de réduction, dans l'acétonitrile à la température ambiante (100 mV/s). $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ a été utilisé comme électrolyte support (0.3 mol/L).

Compte tenu du voltammogramme obtenu, la réduction chimique de 2^{2+} a été tentée avec le cobaltocène dont le potentiel ($E^\circ = -0.91 \text{ V vs ECS}$) est compris entre les deux premiers potentiels de réduction de 2^{2+} . La réduction de 2^{2+} en $2^{\bullet+}$ a été réalisée par ajout de 1,2-diméthoxyéthane (DME) à un mélange équimolaire des solides $[2^{2+}, (\text{TfO})_2]$ et $[\text{CoCp}_2]$, à -78°C .^[20] La solution résultante tourne immédiatement au violet intense et plus aucun signal n'est observable par RMN ^{31}P . L'ajout de n -hexane conduit à la cristallisation du sel de monoradical cation $[2^{\bullet+}, \text{TfO}]$ qui a ainsi été facilement séparé du triflate de cobaltocénium.

b. Caractérisation du radical cation diphosphafulvénium

La structure de $2^{\bullet+}$ a été confirmée par diffraction des rayons X. La structure du cation est représentée Figure 48. Les distances P1-C5 ($1.713(3) \text{ \AA}$) et P2-C5 ($1.718(3) \text{ \AA}$) sont nettement plus courtes que P1-C1 et P2-C2 ($1.809(3) \text{ \AA}$). D'autre part, la liaison exocyclique C5-C6 est longue et a manifestement perdu son caractère double ($1.473(4) \text{ \AA}$). La géométrie est plane autour du carbone C6 ($\Sigma\text{angles}(\text{C}) = 359^\circ$). Le plan CPh_2 dévie significativement de celui du cycle (60.2°) et participe à la stabilisation de l'électron excédentaire. En effet, les distances C6-C31 et C6-C37 (1.46 \AA (moy)) sont aussi courtes que dans les radicaux triarylméthyles (1.46 \AA). Comparativement, dans les triarylméthanés correspondants les distances C-C_{ipso} mesurent 1.53 \AA .^[21] Ces données suggèrent que la réduction a lieu au niveau du segment P1-P2-C5-C6. Cette observation est confirmée par le fait que la liaison C1-C2 ($1.343(4) \text{ \AA}$) reste proche d'une liaison double (1.34 \AA).

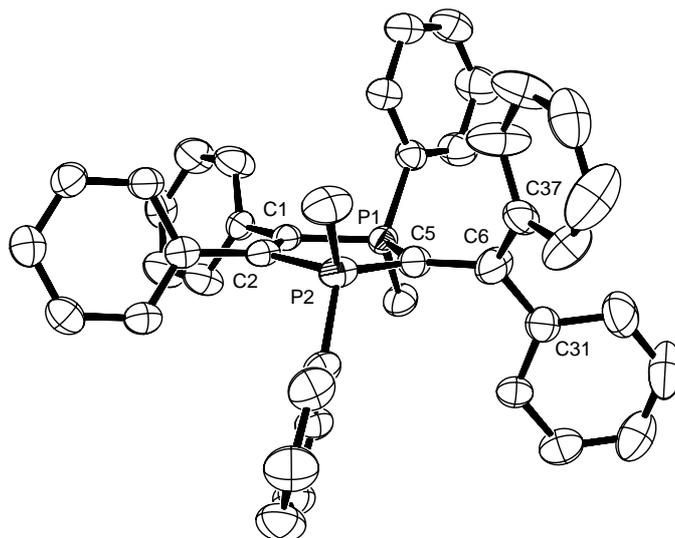


Figure 48. Vue ORTEP du cation $2^{\bullet+}$. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : P1-C5 1.713(3), P2-C5 1.718(3), C5-C6 1.473(4), P1-C1 1.809(3), P2-C2 1.809(3), C1-C2 1.343(4), P2-C5-C6 123.2(2), P1-C5-P2 109.6(2), P1-C5-C6 127.0(3), C5-C6-C31 121.2(2), C5-C6-C37 118.4(3), C31-C6-C37 119.2(3)

L'étude par RPE du radical cation $2^{\bullet+}$ a été réalisée en collaboration avec le groupe du Prof. Michel Geoffroy de l'Université de Genève (Suisse). Le spectre RPE d'une solution de 2^{2+} a été enregistré après une électrolyse de la cavité RPE à un potentiel correspondant à la première vague de réduction du dication (Figure 49). Ce spectre, mesuré à 300 K, est caractérisé par une valeur de g de 2.0029 et par une interaction hyperfine avec les centres ^{31}P équivalents de 30 G. Une structure hyperfine supplémentaire due au couplage avec les protons de deux noyaux aromatiques est clairement visible sur le spectre (Figure 49). Les couplages observés sont similaires à ceux déjà mesurés par ENDOR sur $\text{Ph}_3\text{C}^{\bullet}$.^[22] Une simulation du spectre RPE a été réalisée en utilisant les constantes de couplage suivantes (exprimées en Gauss) : ^{31}P 30.1, H_a 3.00, H_b 2.83, H_c 2.82, H_d 1.35, H_e 1.11. Le spectre de $2^{\bullet+}$ a également été enregistré à 100 K ; il révèle l'absence d'anisotropie pour le tenseur g et le tenseur d'interaction hyperfine avec les centres ^{31}P . L'espèce radicalaire formée est persistante et son spectre peut être observé pendant plusieurs heures après avoir supprimé tout courant, sous atmosphère inerte. Le même spectre a été observé lors de la réduction chimique de 2^{2+} par le naphthalénure de sodium, dans le THF. Ces résultats indiquent donc que, dans le radical $2^{\bullet+}$, l'électron excédentaire est stabilisé par les fonctions phosphonium et deux groupements phényle.

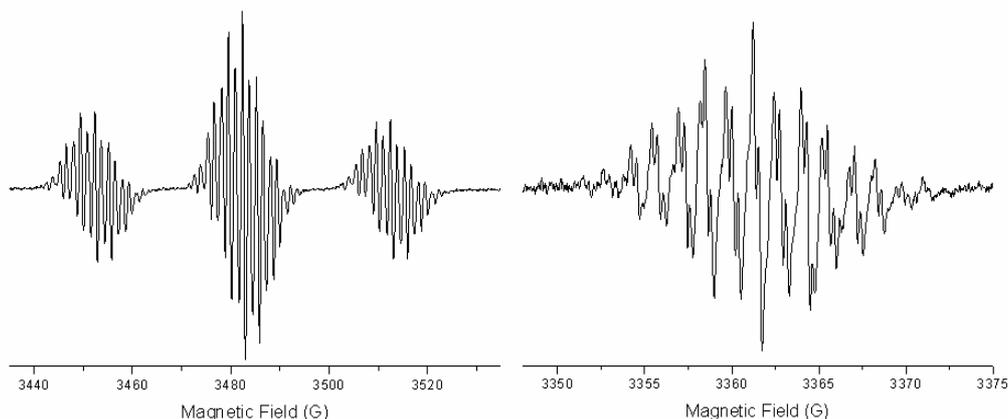


Figure 49. Spectre RPE obtenu à 300 K après réduction d'une solution de $[2^{2+}, (TfO)_2]$ dans le THF. La figure de droite est un étalement de la partie centrale du spectre de gauche.

c. Structure électronique du radical cation diphosphafulvénium

Afin de mieux appréhender la structure électronique du radical cation $2^{•+}$, une série de calculs DFT a été réalisée sur les systèmes complets A^{2+} et $A^{•+}$.^[23] La géométrie optimisée pour le radical cation $A^{•+}$ est en excellent accord avec celle déterminée par diffraction des rayons X pour 2^{2+} (Figure 50). L'angle entre les plans CPh_2 et $P-C-P$ mesure 55.6° contre 60.2° expérimentalement. La comparaison des paramètres métriques de A^{2+} et $A^{•+}$ confirme que la réduction a lieu sur liaison double exocyclique $C5-C6$ (la numérotation de la structure RX de 2^{2+} est utilisée pour cette discussion). Cette distance vaut 1.379 \AA dans le dication A^{2+} et 1.470 \AA après réduction ($A^{•+}$).

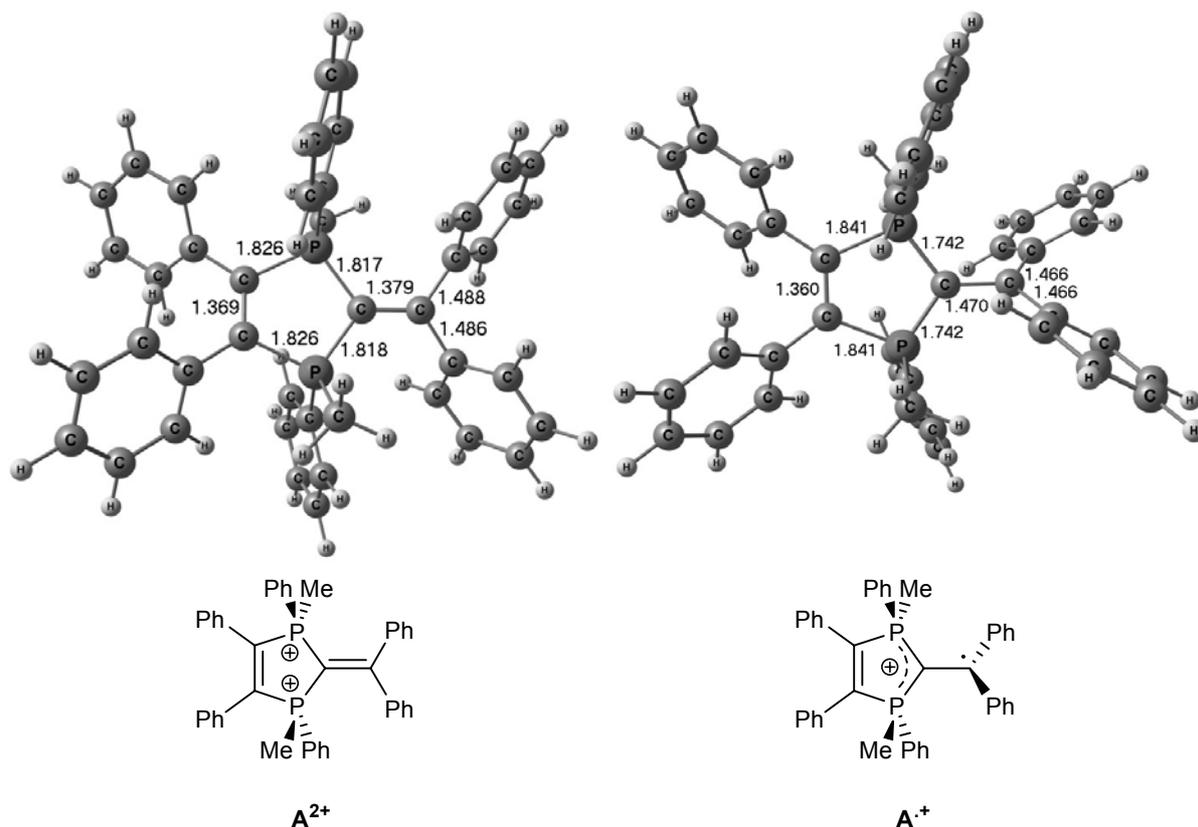


Figure 50. Géométries optimisées de A^{2+} et $\text{A}^{\bullet+}$

Les interactions isotropes et anisotropes avec les noyaux ^1H ($A_{\text{iso}} = -2.63$ et -2.84 pour H_{ortho} , 1.16 et 1.43 pour $\text{H}_{\text{méta}}$ et -3.05 G pour H_{para}) et ^{31}P ($A_{\text{iso}} = 32.9$ et 33.2 G ; $\tau_{\text{aniso}} = -4, -3$ et $+7$) calculées par DFT sont en très bon accord avec les données expérimentales. ^[24] Conformément aux spectres RPE enregistrées pour des solutions gelées, l'anisotropie du couplage avec les noyaux ^{31}P est faible.

Dans A^{2+} , la LUMO correspond à l'orbitale antiliante π^* de la liaison π exocyclique (π_{C5C6}). Cette MO présente un caractère liant entre le carbone C5 et les deux atomes de phosphore (Figure 51). La réduction monoélectronique de A^{2+} en $\text{A}^{\bullet+}$ revient à peupler cette MO qui devient la SOMO de $\text{A}^{\bullet+}$ (Figure 51). Cette description permet d'expliquer pourquoi la réduction se traduit par une élongation de la liaison C5-C6 et par un raccourcissement des liaisons P-C5 (de 1.818 Å dans A^{2+} à 1.742 Å dans $\text{A}^{\bullet+}$). L'indice de Wiberg calculé pour la liaison C5-C6 passe en effet de 1.58 dans A^{2+} à 1.11 dans $\text{A}^{\bullet+}$. De plus, la liaison C1-C2 du cycle fulvénique n'est pas affectée par la réduction et la distance correspondante reste caractéristique d'une liaison double dans A^{2+} et $\text{A}^{\bullet+}$ (respectivement 1.369 Å et 1.360 Å). Par conséquent, contrairement aux systèmes fulvéniques carbonés et soufrés (dithiafulvène), il n'y a pas de délocalisation électronique sur l'ensemble du cycle.

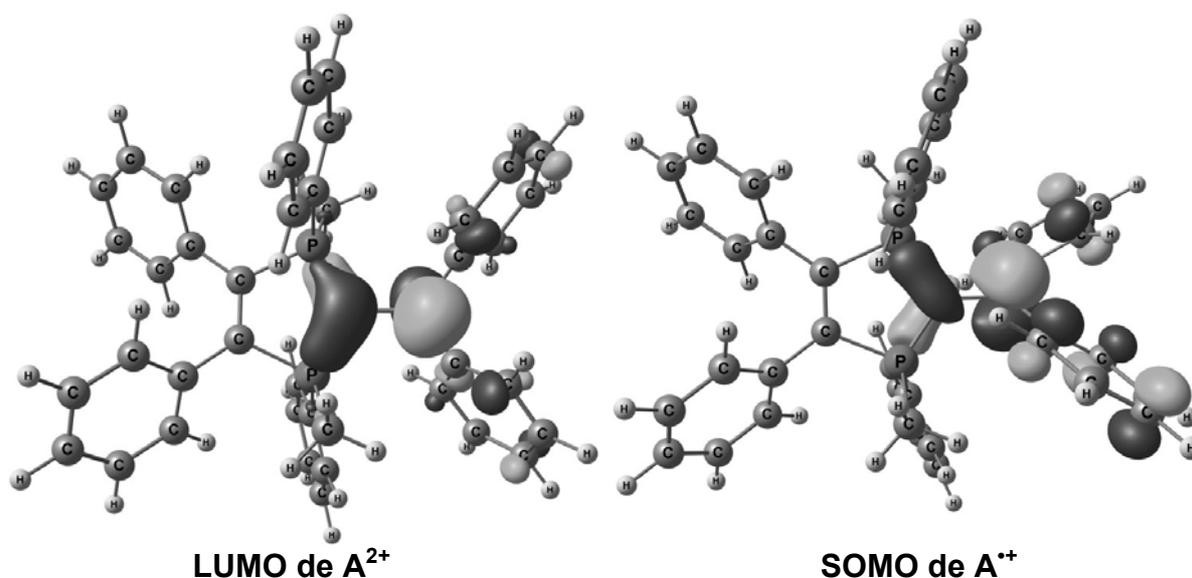


Figure 51. LUMO de A^{2+} (à gauche) et SOMO de $A^{\bullet+}$ (à droite), calculées au niveau DFT

Dans le système $A^{2+}/A^{\bullet+}$, les groupements phosphonium polarisent la liaison double exocyclique de telle sorte qu'après réduction une charge négative est portée par le carbone P-C-P. L'analyse NBO indique que la paire libre du carbone C5 est stabilisée par hyperconjugaison négative grâce à l'interaction avec les orbitales antiliantes vacantes voisines σ^*_{P-Ph} et σ^*_{P-Me} . La représentation d'une interaction $LP(C5) \rightarrow \sigma^*_{P-Ph}$ est donnée Figure 52. Cette stabilisation se traduit expérimentalement par le raccourcissement des liaisons P-C5 dans $A^{\bullet+}$ et par la présence d'une interaction hyperfine avec les noyaux ^{31}P dans le spectre RPE.

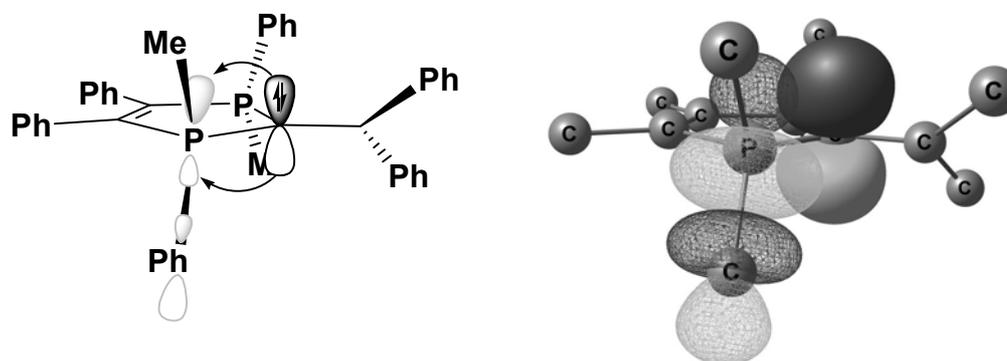


Figure 52. Tracé des NBOs illustrant la stabilisation de la paire libre du carbone C5 par hyperconjugaison négative. Les orbitales vacantes sont représentées par une surface en fil de fer et les orbitales occupées par une surface solide

d. Conclusion

D'après cette étude, les groupements phosphonium sont très électro-attracteurs et permettent de polariser fortement la liaison π exocyclique du diphosphafulvénium 2^{2+} . Le dication 2^{2+} possède un premier potentiel de réduction facilement accessible ($E^\circ = -0.54$ V *vs* ECS). Le radical cation $2^{\bullet+}$ correspondant à cette réduction est stable. Il a pu être préparé quantitativement en utilisant le cobaltocène comme réducteur et caractérisé par diffraction des rayons X et

spectroscopie RPE. Une étude de la structure électronique de ce radical cation a montré que la réduction restait localisée sur la liaison double exocyclique, l'électron excédentaire étant fortement stabilisé par hyperconjugaison négative (interaction avec les NBOs $\sigma^*_{\text{P-C}}$) et délocalisation sur les groupements phényles de la liaison exocyclique (Schéma 108).

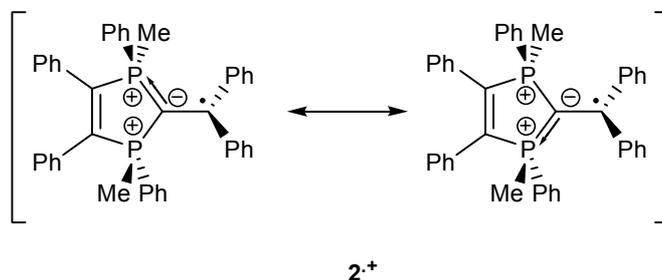


Schéma 108. Schéma de stabilisation du radical cation $2^{\bullet+}$

3. Le radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène

Nous avons vu que les groupements σ^4 -P phosphonium étaient capables de polariser efficacement le système π d'une liaison double C=C. Le but de cette partie est d'explorer les propriétés d'un autre groupement attracteur σ^4 -P : les sulfures de phosphine. Dans la mesure où nous avons montré que dans le système diphosphafulvénium deux systèmes π distincts coexistaient, sans interagir, nous avons choisi de nous affranchir du cycle fulvénique pour nous concentrer sur le motif effectif 1,1-bis(σ^4 -P)éthylène.

a. Synthèse du radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène

Le 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène **3**, préparé au chapitre 4 par couplage d'un complexe carbénique de zirconium avec la benzophénone, a été choisi comme modèle pour notre étude. Ce composé a été caractérisé précédemment par diffraction des rayons X (chapitre 5). Par commodité, la structure RX de **3** est rappelée Figure 54. La réduction de **3** a d'abord été suivie par voltammétrie cyclique (dans l'acétonitrile et à la température ambiante). Deux vagues de réduction successives ont été observées à des potentiels de $E^\circ = -1.33$ V et -1.74 V (*vs* ECS). Ces deux processus sont réversibles. Le premier potentiel de réduction de **3** est donc décalé vers les bas potentiels comparativement au diphosphafulvénium 2^{2+} ($E^\circ = -0.54$ V *vs* ECS). Ce changement est en accord avec la différence de charge formelle entre **3** et 2^{2+} .

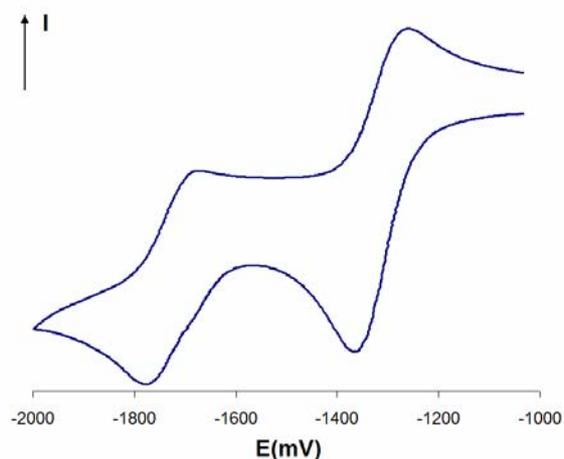


Figure 53. Voltammogramme de **3** montrant les deux vagues de réduction, dans l'acétonitrile à la température ambiante (50 mV/s). $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ a été utilisé comme électrolyte support (0.3 mol/L).

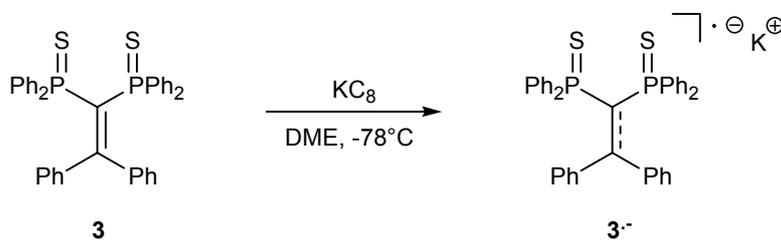


Schéma 109. Réduction de **3** en radical anion **3•-**

La réduction chimique de **3** a été réalisée à basse température (-78°C) avec un équivalent de potassium-graphite (KC_8), dans le DME (Schéma 109). La solution résultante tourne immédiatement au violet intense et plus aucun signal n'est observable par RMN ^{31}P . Le graphite produit lors de la réduction est éliminé par centrifugation.

b. Caractérisation du radical anion 1,1-bis(thiophosfinoyl)éthylène

La diffusion de pentane sur une solution de **3•-** conduit à la formation de cristaux du sel $[\mathbf{3}^{\bullet-}, \text{K}(\text{DME})^+]$ qui ont pu être analysés par diffraction des rayons X (Figure 55).

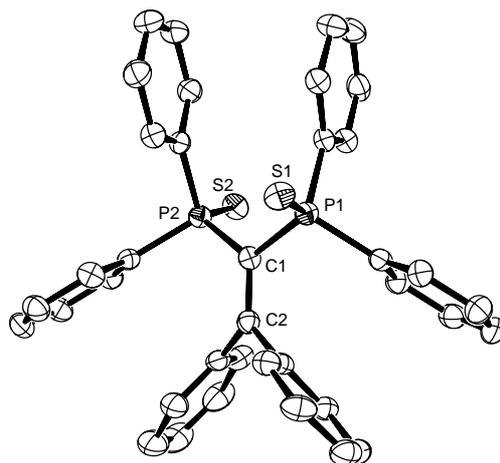


Figure 54. Vue ORTEP de **3**. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C1-C2 1.368(3), P1-C1 1.845(2), P2-C1 1.836(2), P1-S1 1.9532(7), P2-S2 1.9593(7), P1-C1-P2 119.9(1)

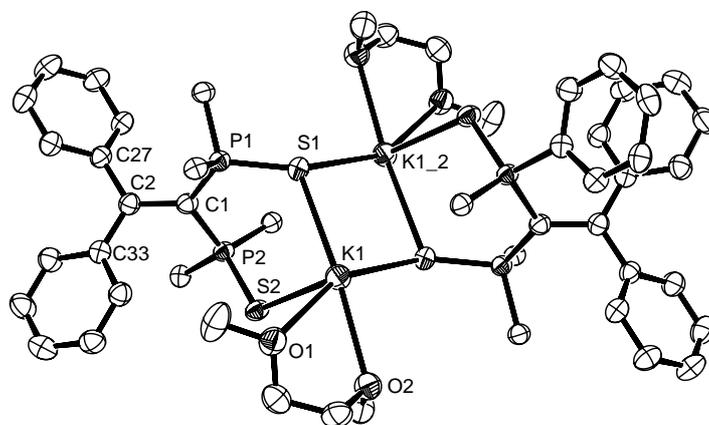


Figure 55. Vue ORTEP de cation [**3**••, K(DME)••]. Sélection de paramètres structuraux (distances en Å et angles en °) : C1-C2 1.473(3), P1-C1 1.754(2), P2-C1 1.767(2), P1-S1 1.9874(7), P2-S1 1.9897(7), C2-C27 1.469(3), C2-C33 1.451(3), P1-C1-P2 118.7(1), P1-C1-C2 120.1(1), P2-C1-C2 120.3(2), C1-C2-C27 120.6(2), C1-C2-C33 120.6(2), C27-C2-C33 118.8(2)

La comparaison des structures RX de **3** et **3**•• indique que la réduction a lieu au niveau de la liaison double C1=C2. En effet la distance C1-C2 varie de 1.368(3) Å dans **3** à 1.473(3) Å dans **3**••. Les deux carbones (C1 et C2) restent plans dans le radical anion (Σ angles(C1)=359° Σ angles(C2)=360°) mais les deux plans forment un angle de 53.2° (contre 13.0° pour **3**). Les distances C2-C27 et C2-C33 indique une délocalisation électronique sur les substituants phényle (1.46 Å en moyenne contre 1.50 Å (moy) pour **3**). Enfin, la réduction de **3** en **3**•• se traduit par un raccourcissement des liaisons P-C1 qui passent de 1.84 Å (moy) dans le composé neutre à 1.76 Å (moy) dans le radical anion. Enfin, il convient de noter que, contrairement au système diphosphafulvénium, le radical **3**•• est un ligand capable de coordonner des centres métalliques (K⁺ ici). En outre d'après la structure présentée Figure 55, ce ligand peut être chélatant et pontant. Le spectre RPE d'une solution de **3**•• (généré par réduction de **3** avec un équivalent de naphthalénure de sodium) a été enregistré dans le Me-THF à 160 K. Ce spectre révèle un couplage avec deux noyaux de spin 1/2 identifiés à deux atomes de phosphore magnétiquement inéquivalents. Les deux constantes de couplage sont significativement différentes et valent 17.5 et

29.0 G et la valeur de g est de 2.0029. Cette structure dissymétrique est maintenue à haute température (350 K). La coordination des sulfures de phosphines aux cations métalliques observée à l'état solide est donc maintenue en solution, prouvant que cette interaction métal-ligand est forte.

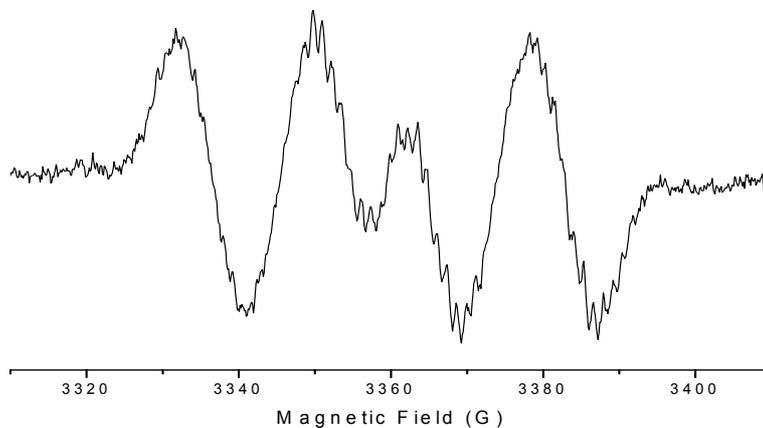


Figure 56. Spectre RPE obtenu à 160 K dans le Me-THF avec une solution de **3** réduite avec un équivalent de naphthalénure de sodium à TA. $\nu=9429$ MHz.

Afin de simplifier l'analyse des résultats, les mêmes spectres ont été enregistrés en présence d'un éther-couronne (18-C-6) ou de cryptand [2.2.2]. Le spectre RPE enregistré à 220 K est alors symétrique et caractérisé par une valeur de g de 2.0032 (Figure 57). Ce spectre reste symétrique à basse température (180 K). Le spectre ENDOR ^1H a permis d'extraire les constantes de couplage avec les protons des groupements phényle responsables de la structure hyperfine secondaire du spectre RPE (Figure 58). Le spectre RPE en présence d'éther-couronne est finalement simulé correctement en attribuant une constante de couplage de 10.3 G avec les noyaux phosphore et des constantes d'interaction hyperfine dues aux noyaux ^1H (^1H : A_{iso} (en Gauss) = 2.50 et 2.30 pour H_{ortho} ; 1.21 et 0.83 pour H_{meta} et 2.90 pour H_{para}). Le spectre RPE enregistré à 77 K pour une solution gelée de **3** $^{\cdot-}$ reste symétrique et révèle l'absence d'anisotropie pour le tenseur g et le tenseur d'interaction hyperfine avec les centres ^{31}P . Ces résultats indiquent donc au final que le radical anion **3** $^{\cdot-}$ est un ligand bidentate radicalaire dans lequel l'électron excédentaire est stabilisé par les fonctions sulfure de phosphine et deux groupements phényle.

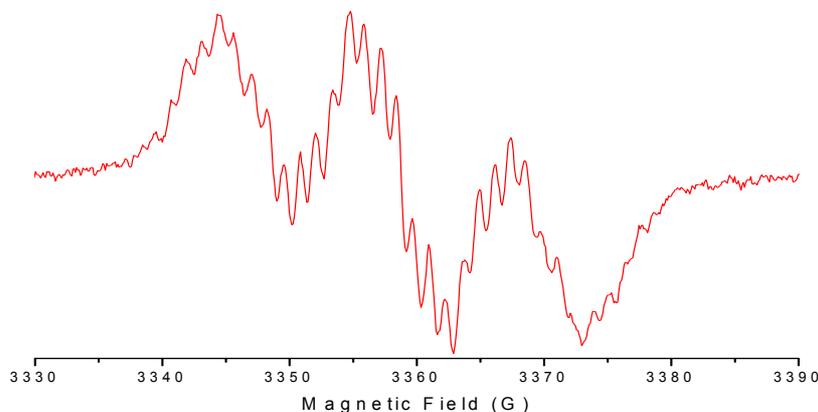


Figure 57. Spectre RPE obtenu à 220 K dans le THF avec une solution de **3** réduite avec un équivalent de naphthalénure de sodium à TA et en présence d'éther-couronne 18-C-6. $\nu=9417$ MHz.

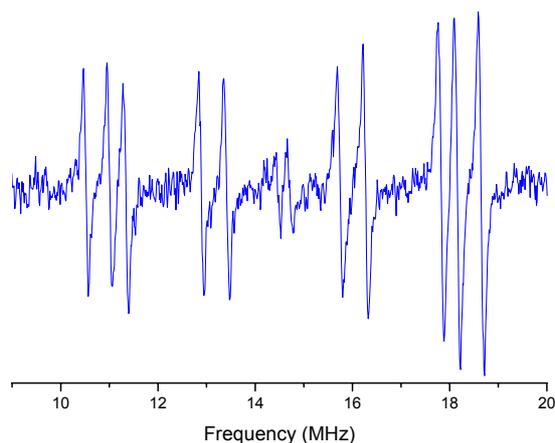


Figure 58. Spectre ENDOR obtenu à 240 K dans le THF avec une solution de **3** réduite avec un équivalent de naphthalénure de sodium à TA et en présence de cryptand [2.2.2]

c. Structure électronique du radical anion 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène

Le but de cette étude DFT est de déterminer la localisation de l'électron excédentaire dans le radical anion $\mathbf{3}^{\bullet-}$ et l'origine de sa stabilisation. Le système $\mathbf{3}/\mathbf{3}^{\bullet-}$ a été modélisé par $\mathbf{B}/\mathbf{B}^{\bullet-}$.^[25] Les géométries optimisées de \mathbf{B} et $\mathbf{B}^{\bullet-}$ sont en excellent accord avec les structures résolues par diffraction des rayons X (Figure 59). En particulier la distance C1-C2 dans le radical anion (1.457 Å) est plus longue que dans \mathbf{B} (1.375 Å). Les plans P-C-P et CPh₂ forment un angle de 15.8° dans \mathbf{B} (13.0° pour **3**) et 42.0° dans $\mathbf{B}^{\bullet-}$ (53.2° pour $\mathbf{3}^{\bullet-}$). Les interactions isotropes avec les noyaux ¹H ($A_{\text{iso}} = -2.65$ et -2.38 pour H_{ortho}, 1.35 et 0.99 pour H_{méta} et -3.08 G pour H_{para}) et ³¹P ($A_{\text{iso}} = 8.7$ G) calculées par DFT sont en très bon accord avec les données expérimentales.^[26]

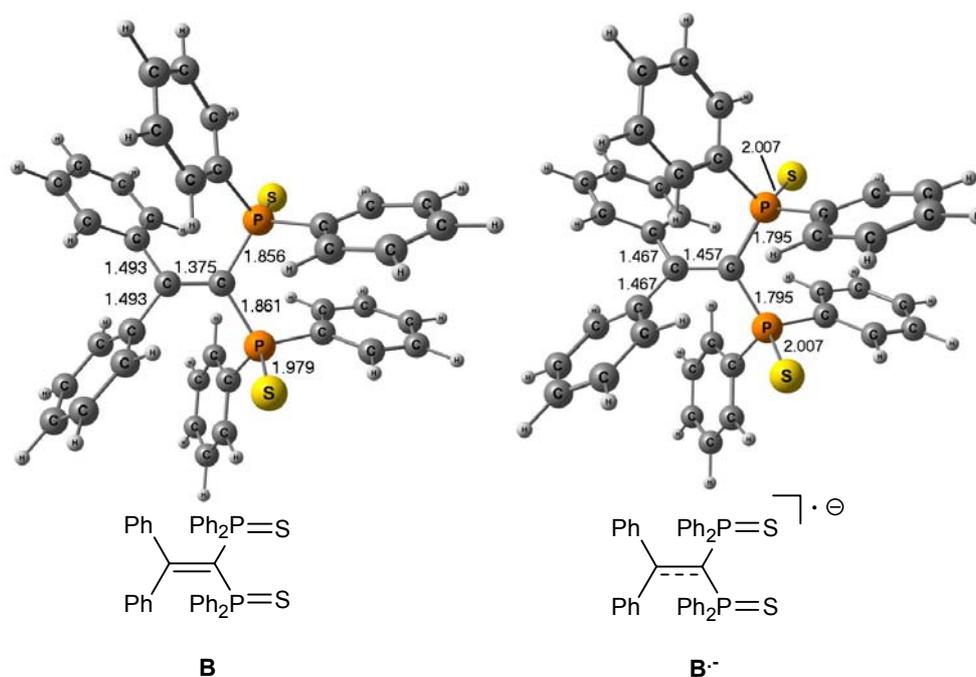


Figure 59. Géométries optimisées de \mathbf{B} et $\mathbf{B}^{\bullet-}$

L'analyse NBO indique que dans **B** la liaison π est fortement polarisée vers le carbone C1 (59.2 %) mais cette polarisation reste plus faible que dans **A²⁺** où le carbone C1 contribue à 66.6 % à cette NBO. On retrouve donc un effet polarisant plus important des groupements phosphonium par rapport aux sulfures de phosphine. La LUMO de **B** décrit (comme dans **A**) l'orbitale antiliante $\pi^*_{C1=C2}$ (Figure 60). La réduction de **B** en **B^{•-}** consiste à peupler de cette MO (SOMO de **B^{•-}**) avec un électron. Cette description est cohérente avec les variations structurales observées expérimentalement (allongement de la liaison C1-C2, raccourcissement des liaisons P-C et C-Ph). Finalement l'indice de Wiberg correspondant à la liaison C1-C2 chute de 1.56 à 1.08 au cours de la réduction.

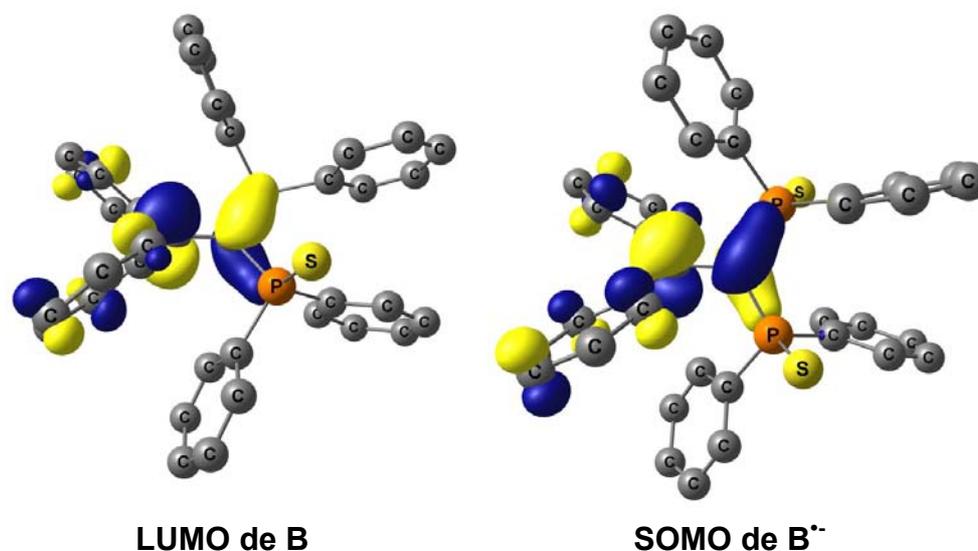


Figure 60. LUMO de **B** (à gauche) et SOMO de **B^{•-}** (à droite), calculées au niveau DFT. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de lisibilité

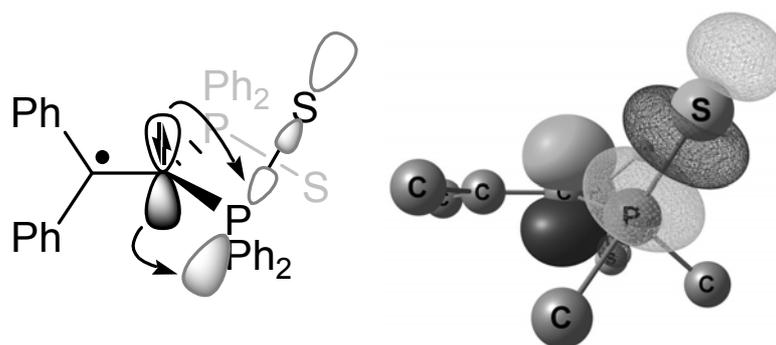


Figure 61. Tracé des NBOs illustrant la stabilisation de la paire libre du carbone C1 par hyperconjugaison négative. Les orbitales vacantes sont représentées par une surface en fil de fer et les orbitales occupées par une surface solide

Comme dans le radical **A^{•+}**, le système $\pi_{C1=C2}$ de **B^{•-}** possède trois électrons, sa configuration est donc $(\pi)^2(\pi^*)^1$. Compte tenu de la polarisation de ce système π , une forte densité électronique est portée par le carbone C1. Celle-ci est stabilisée par hyperconjugaison négative dans les orbitales antiliantes $\sigma^*_{P,S}$ et $\sigma^*_{P,Ph}$ (une représentation de l'interaction entre la paire libre de C1 et une orbitale $\sigma^*_{P,S}$ est présentée Figure 61). On observe donc une déstabilisation des liaisons P-S dont

l'indice de Wiberg passe de 1.30 dans **B** à 1.20 dans **B \cdot^-** . Par conséquent la charge négative portée par les atomes de soufre est plus importante dans **B \cdot^-** (-0.70 contre -0.60 dans **B**) ce qui favorise le pouvoir coordinant de ce ligand.

d. Conclusion

Les groupements sulfure de phosphine permettent de polariser un système π par hyperconjugaison négative. Le 1,1-bis(thiophosphinoyl)éthylène **3** présente deux vagues de réduction (-1.33 et -1.74 V *vs* ECS) à des potentiels plus bas que ceux observés pour le diphosphafulvénium **2**. Le radical anion **3 \cdot^-** résultant de la réduction mono-électronique de **3** a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie RPE. Les résultats expérimentaux montrent que la réduction a lieu sur la liaison double C=C polarisée par les groupements sulfure de phosphine. La stabilisation d'une importante densité électronique sur le carbone P-C-P est assurée par hyperconjugaison négative. Cette interaction se traduit par une augmentation de la charge négative portée par les atomes de soufres qui sont capables de coordiner un centre métallique.

4. Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence de deux types de groupements σ^4 -P sur la polarisation d'un système électronique π : les phosphoniums et les sulfures de phosphine. Ces deux fonctions permettent de stabiliser une charge négative en position α par hyperconjugaison négative. Par conséquent le système π d'une liaison double C=C substituée par deux groupements σ^4 -P est fortement polarisé (**VI**, Schéma 110). La réduction mono-électronique d'une telle molécule conduit à la formation d'un radical organique stable de configuration $(\pi)^2(\pi^*)^1$ (**VI \cdot^-**). Les radicaux **2 \cdot^+** et **3 \cdot^-** ont ainsi été isolés et caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie RPE. Une étude expérimentale et théorique a permis de montrer que dans le système diphosphafulvénium (**2 \cdot^+** /**2 \cdot^+**), il n'y avait pas de délocalisation électronique sur l'ensemble du cycle fulvénique mais deux systèmes π isolés (la double liaison exocyclique étant la plus réactive). Cette situation est très différente des radicaux cations fulvéniques usuels et résulte de l'absence de formes mésomères dans la stabilisation de l'électron célibataire. Sur la base de ces résultats, il apparaît que les phosphoniums sont des attracteurs plus forts que les sulfures de phosphine du fait de leur charge positive qui permet d'abaisser le potentiel de réduction de l'espèce conjuguée. Cependant les sulfures de phosphine possèdent des propriétés de ligands qui peuvent déboucher sur des applications intéressantes.

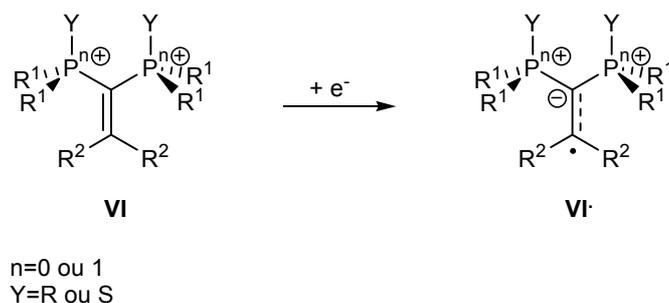
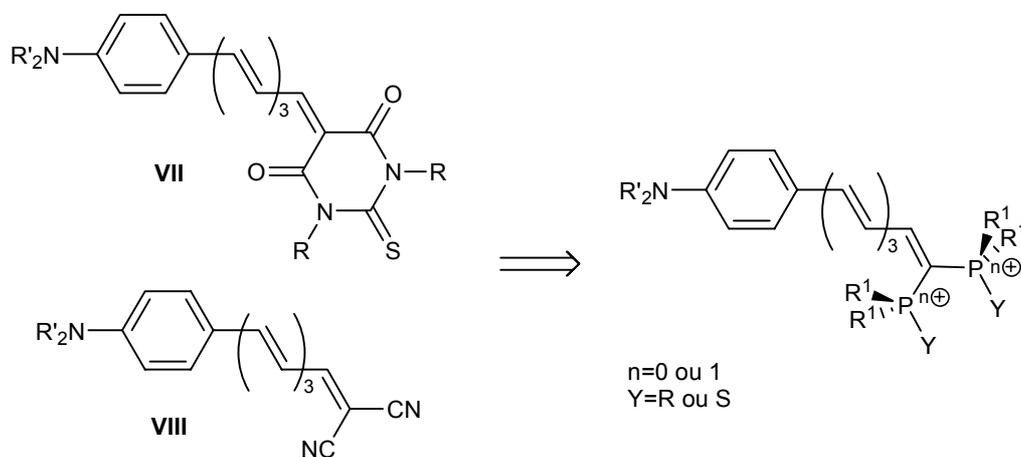


Schéma 110.

Les premières perspectives de ce travail consisteraient à évaluer les performances des groupements 1,1-bis(σ^4 -P)-éthylène dans des systèmes utilisés en optique non-linéaire. La démarche consisterait à comparer les effets du remplacement de groupements attracteurs usuels (comme les 2-thioxo-dihydro-pyrimidine-4,6-diones (**VII**) ou 1,1-diacyno-éthylène (**VIII**)) par des fonctions 1,1-bis(σ^4 -P)-éthylène (**IX**) (Schéma 111).

Schéma 111. Évaluation des performances des groupements 1,1-bis(σ^4 -P)-éthylène comme groupement attracteur en optique non-linéaire

Ces groupements pourraient également être utilisés comme système attracteur pour modifier d'autres propriétés physiques (conduction, électroluminescence ...). Cependant certaines de ces propriétés n'apparaissent qu'à l'état solide du fait de l'empilement d'unités monomériques, par exemple pour les propriétés magnétiques et de conduction dans des matériaux à transferts de charges. Il faudra alors garder à l'esprit que les groupements σ^4 -P ne sont pas plans (géométrie tétraédrique) et peuvent donc limiter les interactions intermoléculaires.

Enfin, nous avons vu que le système **3/3•** pouvait être utilisé comme un ligand. D'un point de vue synthétique peu de classes de ligands radicalaires sont connus. Dans ce contexte, l'étude de la chimie de coordination du radical anion **3•** vis-à-vis de centres métalliques paramagnétiques (Ni, Co, Mn, Cr ...) permettrait de déterminer l'occurrence et la nature d'un couplage entre l'électron célibataire porté par le ligand et celui porté par le métal. Il conviendra alors de choisir un centre métallique qui ne pourra pas être réduit par le ligand **3•** qui reste un réducteur ($E^\circ = -1.33$ V).

5. Notes et références

- [1] Z. V. Todres, *Organic Ion Radicals*, New York, **2003**.
- [2] M. Letzel, D. Kirchhoff, H. F. Grutzmacher, D. Stein, H. Gutzmacher, *Dalton Trans.* **2006**, 2008-2016.
- [3] R. L. Donkers, L. D. Stringle, M. S. Workentin, *Annu. Rep. Prog.* **2001**, *97*, 345.
- [4] C. Dutan, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mezailles, A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4487-4494.
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 189-190.
- [6] H. Wilhelm, D. Jaccard, R. Duprat, C. Bourbonnais, D. Jerome, J. Moser, C. Carcel, J. M. Fabre, *Eur. Phys. J. B* **2001**, *21*, 175-183.
- [7] V. Oison, C. Katan, C. Koenig, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4300-4307.
- [8] T. Baumgartner, R. Reau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681-4727.
- [9] F. Wudl, Wobschal.D, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670-&.
- [10] M. Fourmigue, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5379-5418.
- [11] M. Mas-Torrent, C. Rovira, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 433-436.
- [12] M. A. Herranz, L. Sanchez, N. Martin, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1133-1148.
- [13] P. Frere, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 69-98.
- [14] T. Cantat, N. Mezailles, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 1274-1275.
- [15] 2^{2+} est le premier exemple de diphosphafulvénium. Pour d'autres références sur les 1,3-diphosphafulvènes voir : références 16-19.
- [16] N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1988**, *27*, 950-951.
- [17] N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1992**, *31*, 1031-1032.
- [18] S. Ito, S. Sekiguchi, M. Yoshifuji, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4181-4184.
- [19] A. Nakamura, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5223-5228.
- [20] Lorsque la réduction est réalisée dans le THF, le radical cation possède une durée de vie de quelques heures. Le produit de dégradation obtenu correspond à l'abstraction du radical H' du solvant. Ce produit a été caractérisé par diffraction des rayons X.
- [21] Valeurs moyennes obtenues sur 15 structures collectées par la Cambridge Structural Database.
- [22] B. Kirste, W. Harrer, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 20-28.
- [23] Ces calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31+G* pour décrire les atomes du squelette fulvénique (C, P). Les groupements phényle sont décrits au niveau 6-31G.
- [24] Le calcul des constantes de couplage a été réalisé avec la fonctionnelle B3LYP et les bases TZVP
- [25] Ces calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31+G* pour décrire les atomes du squelette fulvénique (C, P, S). Les groupements phényle sont décrits au niveau 6-31G.

[26] Le calcul des constantes de couplage a été réalisé avec la fonctionnelle B3LYP et les bases TZVP

Chapitre 9

Étude de l'allylation électrophile des aldéhydes catalysée par des complexes de palladium

Chapitre 9 : Étude de l'allylation électrophile des aldéhydes catalysée par des complexes de palladium

1. Préambule

Au cours des chapitres précédents, nous avons synthétisé divers complexes organométalliques mettant en jeu une liaison métal-carbone dont la multiplicité varie selon la nature du centre métallique (entre 1 et 2) (**I**, Schéma 112). L'atome de carbone porte deux groupements attracteurs de type sulfure de phosphine de sorte qu'une importante densité électronique reste polarisée le plus souvent sur ce centre. Il est envisageable d'exploiter cette paire libre pour promouvoir de nouvelles réactivités. Dans un premier temps les développements de cette classe de complexes en catalyse homogène semblent plus accessibles avec les dérivés protonés correspondants (**II**). Le centre métallique est alors stabilisé par un ligand XL_2 anionique (**III**). Afin de s'affranchir des questions d'acido-basicité du proton méthylénique, nous avons tout d'abord étudié les complexes incluant le ligand isoélectronique **IV** en catalyse.

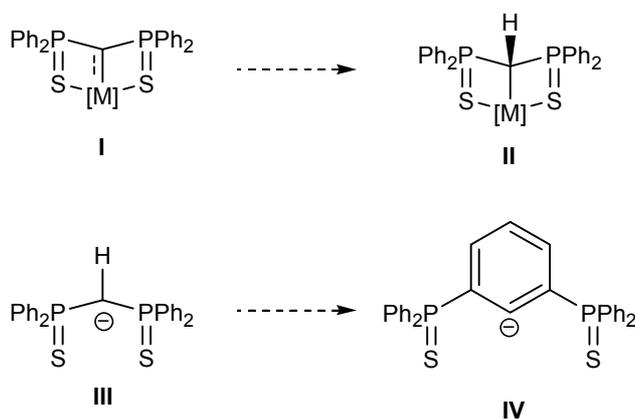


Schéma 112.

2. Introduction

L'intérêt des complexes de métaux de transition en catalyse homogène a été clairement démontré à travers de nombreux exemples de formation de liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroélément. Parmi ces réactions, les alkylations allyliques ont été étudiées en détail car elles permettent de coupler (formellement) un atome de carbone hybridé sp^3 et un hétéroélément. Bien qu'une large gamme de métaux peut catalyser cette réaction,^[1-9] les complexes de palladium sont de loin les catalyseurs les plus efficaces et les plus sélectifs.^[3, 5, 10] Le principe de ces réactions repose sur la formation d'un intermédiaire réactionnel cationique η^3 -allyle palladium qui subit une attaque nucléophile sur le fragment allylique ainsi activé. Le complexe η^3 -allyle palladium est régénéré au cours d'une étape d'addition oxydante du complexe de palladium(0) sur le substrat allylique (Schéma 113, A).

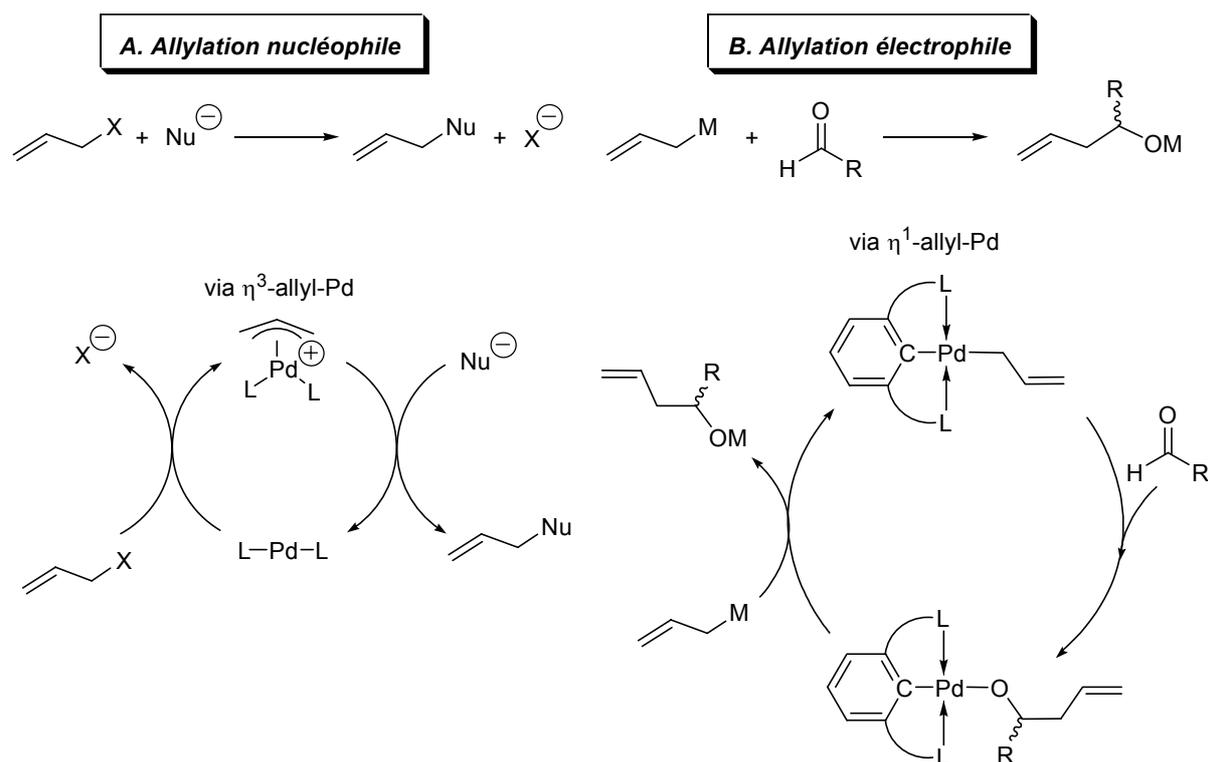


Schéma 113. Mécanisme général de la réaction de substitution nucléophile allylique catalysée par des complexes de palladium (A) et mécanisme proposé pour la réaction d'allylation électrophile (B)

La compréhension précise du mécanisme d'allylation nucléophile a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces vingt dernières années.^[11-20] Étant des intermédiaires clé de cette transformation, la synthèse et la réactivité des complexes allyliques de palladium ont été particulièrement étudiées.^[21-27] Suite à ces études, il a été récemment découvert que les complexes η^1 -allyle palladium possèdent un caractère nucléophile.^[28-34] Cette inversion de polarité (umpolung) du fragment η^1 -allyle a attiré beaucoup d'attention car elle est la porte d'entrée vers de nouveaux processus d'allylation : l'exploitation de cette nucléophilie pourrait en effet ouvrir le champ d'application des complexes allyliques de palladium à l'allylation des substrats électrophiles. En pratique, les complexes nucléophiles η^1 -allyle palladium ont été proposés dans la littérature comme catalyseurs de l'allylation des aldéhydes et des imines (Schéma 113, B).^[29-33]

En 2003, Szabó *et coll.* ont rapporté des progrès significatifs dans le développement de nouveaux procédés d'allylation électrophile en utilisant des complexes de palladium possédant des ligands pinceurs comme catalyseurs de la réaction d'allylation des aldéhydes par des dérivés allyliques d'étain (Schéma 114).^[35] Les ligands pinceurs tridentates ont été choisis car ils occupent trois des quatre sites de coordination de l'environnement plan carré du palladium(II). Ainsi le ligand allylique est forcé d'adopter une hapticité de 1. De plus, contrairement aux complexes bis-allyle de palladium, le complexe η^1 -allyle palladium ainsi formé ne peut pas subir d'élimination réductrice qui conduirait à la perte du ligand allyle (couplage entre deux fragments allyliques).^[29] Ces catalyseurs présentent donc une plus grande efficacité et une meilleure stabilité. Les résultats obtenus ont conduit les auteurs à proposer un mécanisme faisant intervenir des complexes intermédiaires de type η^1 -allyle palladium, capables de subir une attaque électrophile de l'aldéhyde. Une étape de transmétalement a été avancée pour expliquer la régénération de l'espèce active η^1 -

allyle palladium et la libération du produit d'allylation (éther d'étain homoallylique) (Schéma 113, $B M = SnR_3$ ou BF_3K).^[35-39]

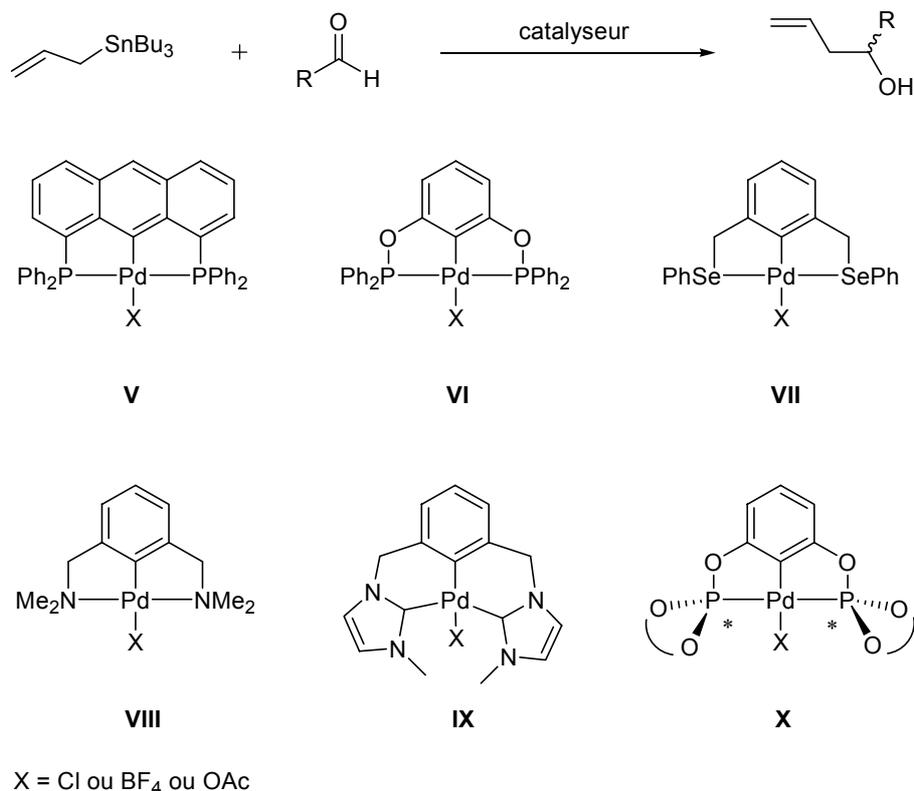


Schéma 114. Catalyseurs proposés pour la réaction d'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain

Ces deux étapes requièrent différentes propriétés électroniques du centre métallique. En effet, un fragment métallique riche en électrons favoriserait l'attaque nucléophile du ligand η^1 -allyle tandis qu'un centre métallique déficient en électrons permettrait de faciliter l'étape de transmétallation.^[36] Récemment, différents complexes de palladium ont été testés dans l'allylation catalytique des aldéhydes avec l'allyltributylétain (Schéma 114). Ces complexes possèdent tous un ligand L-C-L basé sur un cycle benzénique orthométallé (L : ligand neutre donneur à deux électrons). Ces catalyseurs présentent différentes activités : tandis que les complexes les plus riches **VIII** et **IX** (qui possèdent des ligands ancillaires fortement σ -donneurs) ont de faibles activités,^[36] les complexes **V**, **VI**,^[36] **VII**^[38] et **X**^[39] ont des propriétés électroniques adaptées et sont nettement plus efficaces. La version asymétrique de cette réaction a été décrite très récemment, elle repose sur l'emploi d'un ligand orthométallé avec deux bras phosphite chiraux (catalyseur **X**).^[39] Bien que certaines étapes élémentaires de cette transformation aient fait l'objet d'études théoriques, le cycle catalytique complet reste flou.^[33, 34, 36] En particulier l'étape de transmétallation n'a pas été modélisée. Une compréhension précise de l'ensemble de ce processus permettrait pourtant de comprendre quels sont les paramètres électroniques et géométriques les plus importants et d'exploiter ainsi plus largement le caractère nucléophile des complexes η^1 -allyle palladium pour l'allylation d'autres substrats électrophiles.

Tous les ligands pinceurs testés dans l'allylation catalytique des aldéhydes possèdent un atome de carbone central hybridé sp^2 (Schéma 114). En nous basant sur le mécanisme proposé pour cette

réaction (Schéma 113, **B**), nous pouvons nous attendre à un effet notable de la nature électronique du ligand central, situé en trans du fragment allylique. Nous avons donc cherché à évaluer l'activité catalytique de deux complexes isoélectroniques de palladium possédant des ligands de type S~P~S et S~C~S. La synthèse de ligands anioniques S~P~S basés sur un squelette bis(thiophosphinoyl)- λ^5 -phosphinine a été développée depuis une dizaine d'années par Le Floch *et coll.* Ces nouveaux systèmes tridentates se sont révélés être très efficaces pour stabiliser des métaux de transition (groupes 7, ^[40] 9, ^[41, 42] 10^[43, 44] et 11^[45]) et des actinides (U^[46]) à divers degrés d'oxydation. La synthèse des complexes S~P~S est présentée Schéma 115. Les complexes du groupe 10 stabilisés par le ligand S~P~S sont des catalyseurs non seulement très actifs pour les réactions de couplage C-C mais également très robustes (stabilité chimique et thermique). Par exemple, un complexe (S~P~S)-Pd est le meilleur catalyseur pour la formation d'acides arylboroniques à partir d'iodoarènes et de pinacolborane (TON de 76500). ^[43]

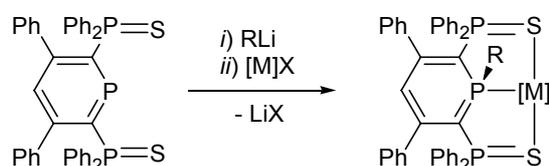


Schéma 115. Schéma de synthèse des complexes S~P~S de métaux de transition

Le but de la présente étude est de comparer expérimentalement l'activité de deux complexes isoélectroniques de palladium(II) basés sur des ligands S~P~S et S~C~S, dans la réaction d'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. L'obtention de produit d'allylation en quantités significatives et en l'absence de tout catalyseur nous a conduit à reprendre l'étude du cycle catalytique dans sa globalité et à proposer finalement un nouveau mécanisme pour cette transformation.

3. Résultats expérimentaux

Afin de comparer précisément les systèmes S~P~S et S~C~S, les tests catalytiques ont été réalisés avec les catalyseurs **1** et **2** (dont la synthèse a été décrite ailleurs). ^[43, 47] Une série de dérivés para-substitués du benzaldéhyde a été sélectionnée, à savoir : le *p*-nitrobenzaldéhyde, le *p*-bromobenzaldéhyde, le benzaldéhyde et le *p*-tolualdéhyde. L'allyltributylétain a été choisi comme source de ligand allyle. Tous les tests catalytiques ont été réalisés dans le THF ou CHCl₃ et les conversions mesurées après 24 h de réaction. Ces conditions sont analogues à celles utilisés pour évaluer l'activité des catalyseurs **V-X**. ^[36, 38, 39]

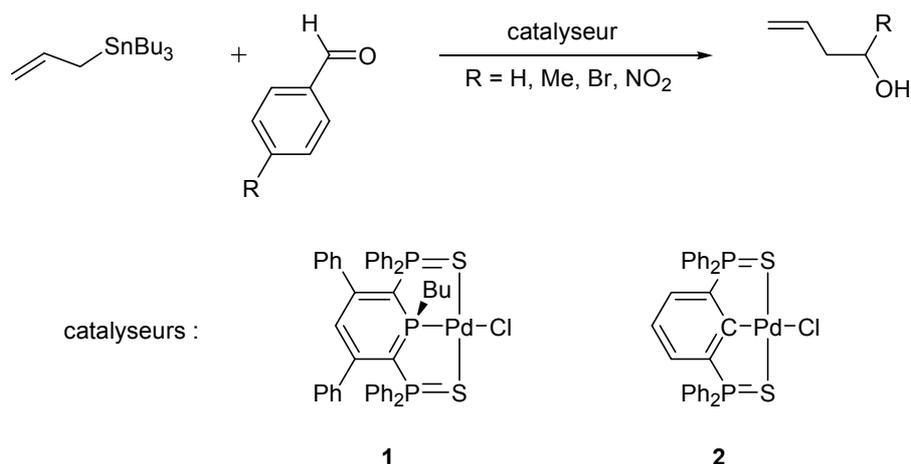


Schéma 116. Allylation catalytique des aldéhydes avec l'allyltributylétain

Entrée	R-C ₆ H ₄ CHO	Catalyseur	Co-catalyseur	Solvant	Température	Rendement
1	pNO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	1	-	THF	TA	41
2	pBr-C ₆ H ₄ CHO	1	-	THF	50 °C	66
3	pBr-C ₆ H ₄ CHO	1	-	CHCl ₃	50 °C	57
4	C ₆ H ₄ CHO	1	-	CHCl ₃	50 °C	30
5	pMe-C ₆ H ₄ CHO	1	-	CHCl ₃	50 °C	17
6	pNO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	2	-	THF	TA	49
7	pBr-C ₆ H ₄ CHO	2	-	CHCl ₃	50 °C	94
8	C ₆ H ₄ CHO	2	-	CHCl ₃	50 °C	82
9	pMe-C ₆ H ₄ CHO	2	-	CHCl ₃	50 °C	50
10	pBr-C ₆ H ₄ CHO	1	AgBF ₄ (5.0 mol%)	THF	TA	83 (15) ^a
11	pBr-C ₆ H ₄ CHO	2	AgBF ₄ (5.0 mol%)	THF	TA	78 (21) ^a

Tableau 6. Résultats catalytiques pour l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. Toutes les réactions ont été réalisées avec 1 équivalent d'aldéhyde et 1.2 équivalent d'allyltributylétain. ^aLes rendements obtenus en l'absence de tétrafluoroborate d'argent sont indiqués entre parenthèses

Les complexes **1** et **2** sont tous deux très actifs pour cette réaction, avec une faible charge de catalyseur (1.0 mol%). Ces activités sont tout à fait comparables à celles rapportées dans la littérature avec des complexes pincer de palladium possédant un ligand chlorure. Le complexe **2** présente une activité sensiblement plus importante que le complexe (S~P~S)-Pd **1**. Par exemple, le *p*-bromobenzaldéhyde est converti en alcool homoallylique avec un rendement de 94% après 24 h à 50°C lorsque **2** est utilisé comme catalyseur (1.0 mol%, entrée 7 Tableau 6). Dans les mêmes conditions, le complexe **1** ne permet d'obtenir le produit désiré qu'avec un rendement de 57% (entrée 3). Comme cela a été observé auparavant, les aldéhydes les plus déficients en électrons sont les plus réactifs (Tableau 6, entrées 7, 8 et 9). Il est important de noter que l'abstraction du ligand chlorure par le tétrafluoroborate d'argent (co-catalyseur, 5.0 mol%) permet d'améliorer grandement l'activité des deux complexes (Tableau 6, entrées 10 et 11).^[48] Par exemple, l'allylation du *p*-bromobenzaldéhyde atteint 83% de rendement dans le THF après 24 h

à TA avec 1.0 mol% de complexe **1** et 5.0 mol% d'AgBF₄. Ce rendement chute à 15% en l'absence du sel d'argent. Dans ces conditions, de meilleures activités sont observées pour le complexe **1**. Ce résultat peut être attribué à sa plus grande stabilité en présence de sels d'argent.^[49] Bien que la version non-catalysée de cette réaction a été décrite comme ayant des conversions nulles, la réaction d'allylation a été testée en l'absence de catalyseur pour le substrat le plus réactif. Contrairement aux études précédentes, nous avons trouvé que la réaction directe entre le *p*-nitrobenzaldéhyde et l'allyltributylétain fournit l'alcool homoallylique attendu avec un rendement modeste mais significatif de 8% (après 24 h à TA). Partant de ce résultat la réaction non-catalytique a été explorée plus en détail. L'allylation de plusieurs aldéhydes a été réalisée en faisant varier les conditions expérimentales (temps de réaction et température). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 7.

Entrée	R-C ₆ H ₄ CHO	Solvant	Température	Rendement
1	pNO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	THF	RT	8%
2	pBr-C ₆ H ₄ CHO	THF	RT	0%
3	C ₆ H ₄ CHO	THF	RT	0%
4	pMe-C ₆ H ₄ CHO	THF	RT	0%
5	pNO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	THF	50°C	42%
6	pBr-C ₆ H ₄ CHO	THF	50°C	0%
7	C ₆ H ₄ CHO	THF	50°C	0%
8	pMe-C ₆ H ₄ CHO	THF	50°C	0%
9	pNO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	Toluene	110°C	100%
10	pBr-C ₆ H ₄ CHO	Toluene	110°C	86%
11	C ₆ H ₄ CHO	Toluene	110°C	73%
12	pMe-C ₆ H ₄ CHO	Toluene	110°C	60%

Tableau 7. Résultats de la version non-catalytique de l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. Toutes les réactions ont été réalisées avec 1 équivalent d'aldéhyde et 1.2 équivalent d'allyltributylétain

D'après ces résultats l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain est possible. Il est donc primordial de la contrôler afin de déterminer correctement l'activité des catalyseurs testés, la compétition avec le processus non-catalytique étant la plus importante dans le cas des aldéhydes activés (i.e. *p*-nitrobenzaldéhyde). En effet, Yao *et coll.* ont montré que le complexe pinceur [(Se~C~Se)-Pd-OAc] (**VII**) possédait une activité remarquable dans l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. Les auteurs ont obtenu une conversion de 79.5% avec 0.005 mol% de catalyseur dans le DMF à 40°C après 96 h de réaction.^[38] Dans les mêmes conditions et en l'absence de catalyseur, nous avons trouvé une conversion de 53%.

L'ordre de réactivité des aldéhydes est cohérent avec une allylation nucléophile : les aldéhydes les plus déficients en électrons réagissent le plus vite. Par exemple, la conversion du *p*-nitrobenzaldéhyde en alcool homoallylique est de 100% après 24 h à 110°C, elle n'est que de 60%

lorsque l'on utilise le *p*-tolualdéhyde. Finalement, on peut remarquer que les processus (catalytique et non-catalytique) requièrent la même nature électronique pour l'électrophile.

L'ensemble de ces résultats nous a conduits à reconsidérer l'ensemble du mécanisme de l'allylation des aldéhydes catalysée par les complexes pinceur de palladium, au moyen de calculs DFT. Le point de départ de notre étude a été la détermination du mécanisme réactionnel correspondant à l'allylation directe des aldéhydes par l'allyltributylétain.

4. Détermination du mécanisme par calculs DFT

a. Détails théoriques

Les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3PW91^[50, 51] et la base 6-31+G* pour les éléments du groupe principal (H, C, N, O, P, S, Cl). La base LANL2DZ^[52] complétée d'une fonction de polarisation d a été utilisée pour l'étain (Sn)^[53] et la base développée par Hay-Wadt^[52] complétée par une fonction de polarisation f a été utilisée pour le palladium (Pd).^[54] Les calculs ont été réalisés sur des systèmes modèles dans lesquels le groupement tributylétain a été remplacé par le groupement triméthylétain et les substituants phényles des ligands S~P~S et S~C~S par des atomes d'hydrogène. La géométrie des intermédiaires réactionnels et des états de transition a été optimisée sans contrainte de symétrie et caractérisée par un calcul des fréquences. Dans la mesure où les différents mécanismes étudiés font intervenir des espèces chargées l'influence du solvant a été prise en compte, grâce au « *Polarized Continuum Model* », avec le THF comme solvant.^[55-58] La réaction catalytique considérée étant une condensation, les facteurs entropiques ne sont pas négligeables. Nous avons donc inclus dans les énergies utilisées (notées ΔG , Équation 1) une correction entropique calculée en phase gazeuse, selon la méthode proposée par Maseras *et coll.*^[59]

$$\Delta G = \Delta E_{PCM} + (\Delta G_{gaz} - \Delta E_{SCF,gaz})$$

Équation 2.

b. Mécanisme de la réaction sans catalyseur

Suite aux résultats expérimentaux obtenus sur la version non-catalysée de l'allylation des aldéhydes par l'allyltributylétain, nous avons d'abord étudié le mécanisme de cette transformation. La réaction entre le formaldéhyde et l'allyltriméthylétain pour former l'éther d'étain désiré est un processus exergonique ($\Delta G = -18.2$ kcal/mol) (Schéma 117). Deux mécanismes peuvent être envisagés a priori selon que le carbone C_α ou le carbone C_γ du fragment allylique attaque le carbone de l'aldéhyde. L'attaque électrophile sur le carbone C_γ conduit à la formation d'un état de transition à six centres qui adopte une conformation de type chaise (\mathbf{TS}_γ , $\Delta G^\ddagger_\gamma = 18.6$ kcal/mol). Cet état de transition possède une énergie bien plus basse que celle de l'état de transition à quatre centres résultant de l'attaque sur le carbone C_α (\mathbf{TS}_α , $\Delta G^\ddagger_\alpha = 50.9$ kcal/mol). Les paramètres structuraux caractéristiques de \mathbf{TS}_α et \mathbf{TS}_γ sont rapportés dans la Figure 62.

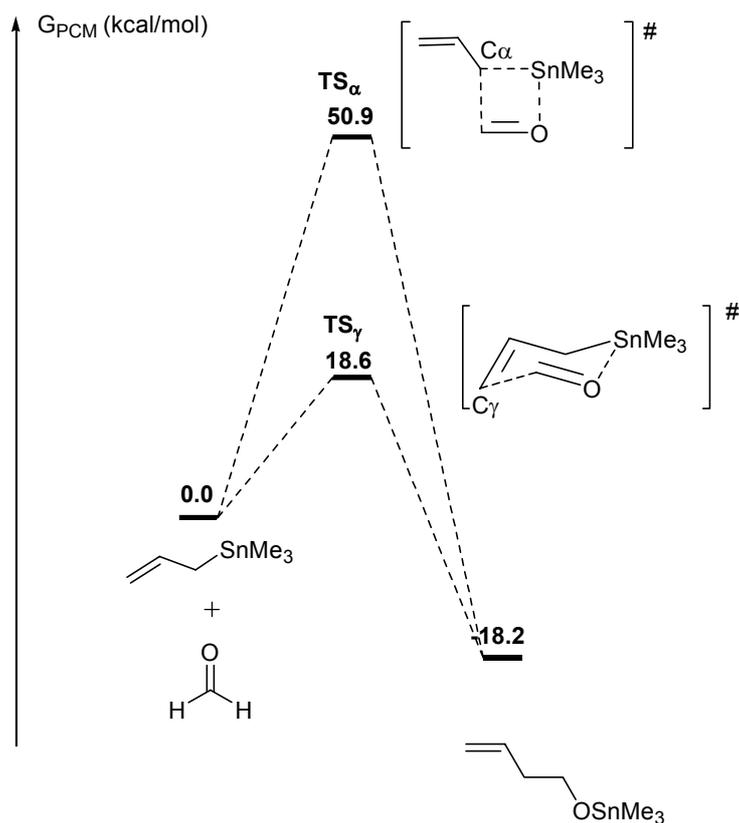
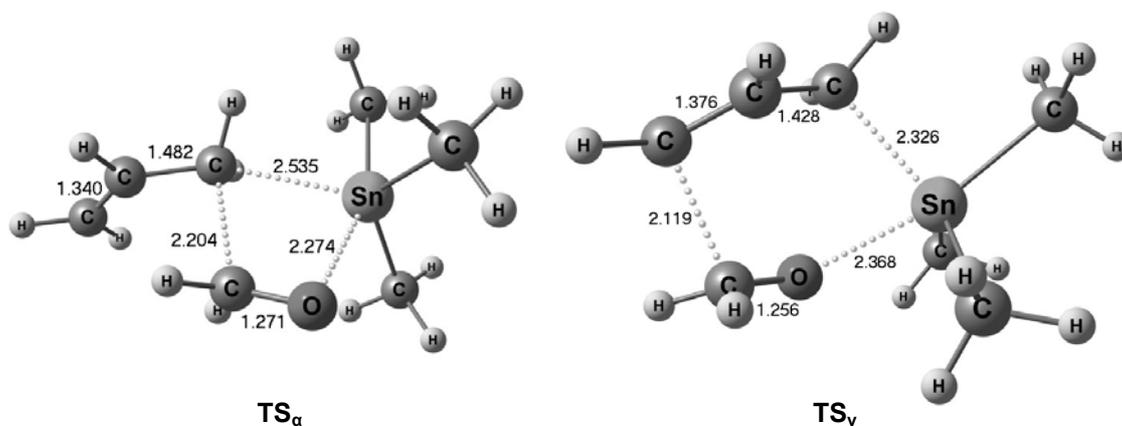


Schéma 117. Profil énergétique de la condensation de l'allyltriméthylétain avec le formaldéhyde


 Figure 62. Structures optimisées de TS_α et TS_γ

Afin de valider ce mécanisme modèle, la réaction non-catalytique a été calculée avec différents aldéhydes : le *p*-nitrobenzaldéhyde, le *p*-bromobenzaldéhyde, le benzaldéhyde et le *p*-tolualdéhyde (Schéma 118). Les états de transition correspondants sont géométriquement très proches de la structure TS_γ obtenue avec le formaldéhyde. Cependant, les énergies relatives sont fortement affectées par le schéma de substitution de l'aldéhyde. En effet, les groupements électro-attracteurs en position *para* favorisent à la fois le bilan cinétique et thermodynamique de la réaction. Les énergies ainsi obtenues fournissent l'échelle de réactivité suivante : *p*-nitrobenzaldéhyde \gg *p*-bromobenzaldéhyde $>$ benzaldéhyde \geq *p*-tolualdéhyde (où $>$ signifie « réagit plus vite que »). Cette échelle correspond tout à fait aux résultats expérimentaux (Tableau

7). De plus les barrières énergétiques obtenues sont cohérentes avec une réaction qui se déroule à la température ambiante ou avec un léger chauffage ($26.2 < \Delta G^\ddagger < 29.2$ kcal/mol).

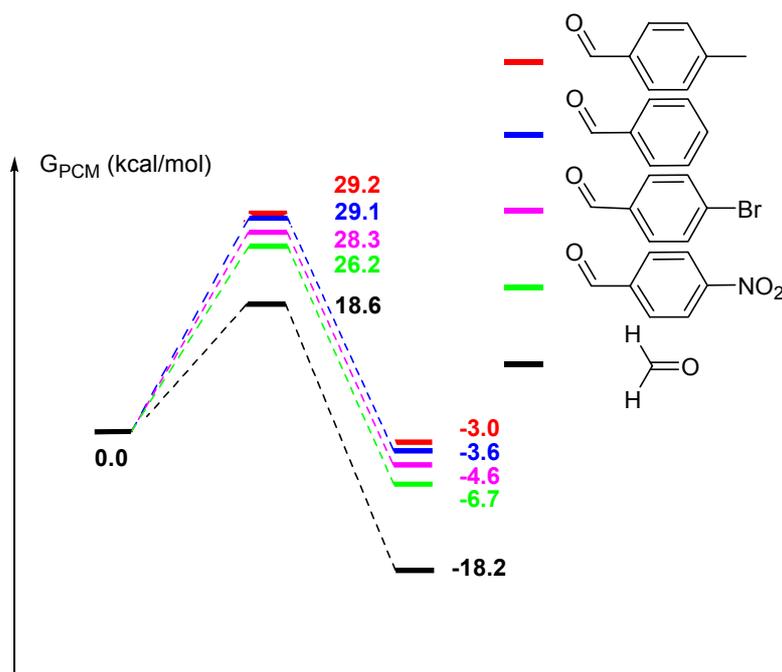


Schéma 118. Profil énergétique de la condensation de l'allyltriméthylétain avec différents benzaldéhydes substitués en position para

Ces énergies d'activation fixent (pour un substrat donné) la limite supérieure du processus catalytique. En effet, le chemin catalytique est nécessairement plus favorable que la réaction sans catalyseur. Les étapes du mécanisme catalytique qui contrôlent la vitesse doivent donc nécessiter des barrières énergétiques plus faibles que celle calculée pour la transformation directe. Dans le cas du formaldéhyde comme électrophile, la fenêtre énergétique disponible est donc de 18.6 kcal/mol.

c. Mécanismes envisagés pour la réaction catalytique

Dans un deuxième temps, nous nous sommes focalisés sur le mécanisme de la réaction catalysée par des complexes pincesur de palladium. Les ligands S~P~S et S~C~S ont été modélisés en remplaçant les groupements phényle par des atomes d'hydrogène et le substituant butyle porté par l'atome de phosphore de la phosphinine par un groupement méthyle. Le formaldéhyde a été utilisé pour modéliser les aldéhydes. Les énergies correspondant aux systèmes S~P~S et S~C~S ont été indexés par les sigles SPS et SCS respectivement (ΔG_{SPS} , par exemple). Deux mécanismes différents ont été étudiés : le premier mécanisme repose sur l'implication d'intermédiaires réactionnels pour lesquels le ligand allyle est coordonné avec une hapticité de 1 (η^1 -allyle) au centre métallique (Schéma 119, **A**). Ce mécanisme a été proposé par Szabó *et coll.* sur la base de résultats expérimentaux et théoriques.^[35, 36] Dans le second mécanisme, inspiré de la réaction non-catalytique, le fragment métallique sert d'acide de Lewis pour activer l'aldéhyde (Schéma 119, **B**). Ces deux mécanismes sont décrits dans le Schéma 119.

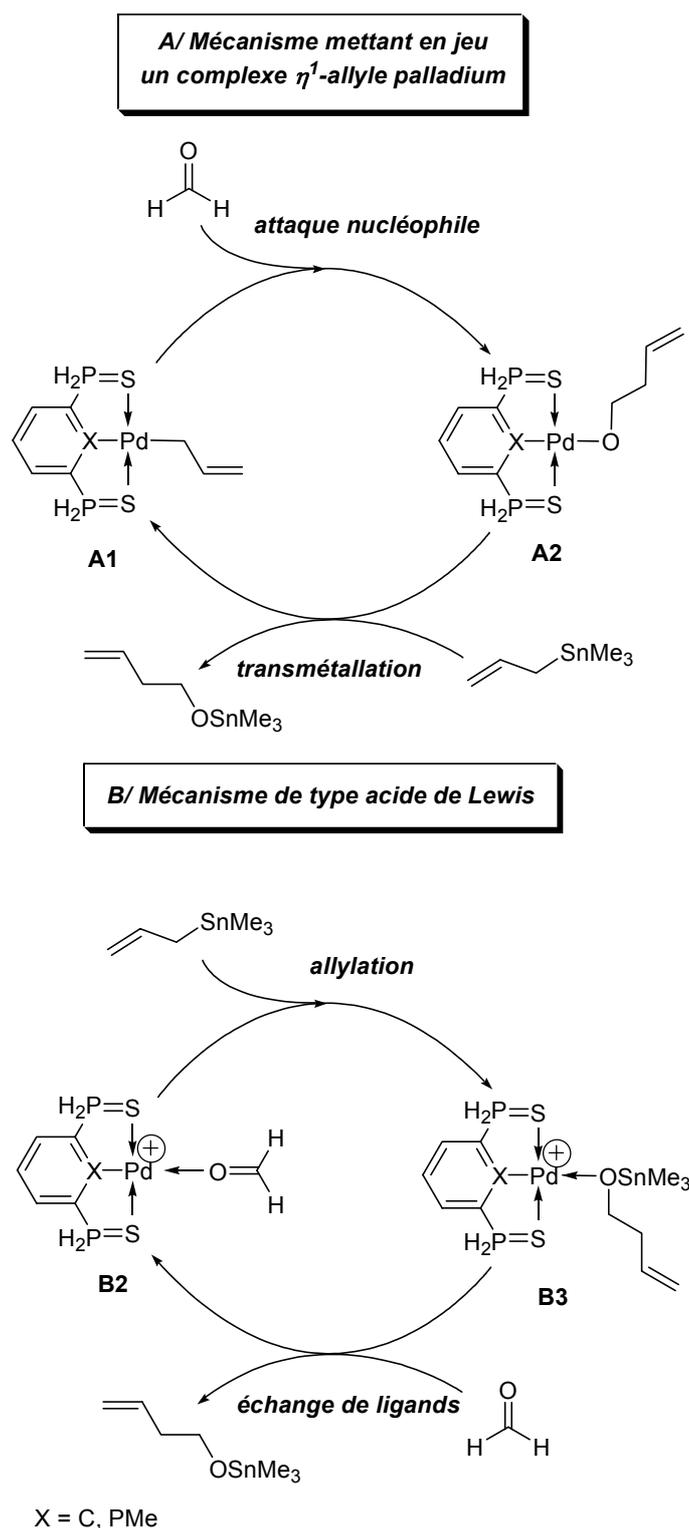


Schéma 119. Mécanismes envisagés pour la réaction d'allylation des aldéhydes avec allyltributylétain catalysée par des complexes pinceur de palladium

d. Mécanisme mettant en jeu un complexe η^1 -allyle palladium

Ce premier mécanisme met à profit le caractère nucléophile des complexes η^1 -allyle palladium et se déroule en deux étapes consécutives (Schéma 119, A) : une attaque nucléophile du ligand allylique sur l'aldéhyde suivie d'une étape de transmétallation qui permet de régénérer le

complexe η^1 -allyle palladium (**A1**) à partir du complexe **A2** et de l'allyltriméthylétain. Les deux étapes de ce mécanisme ont été calculées.

Attaque nucléophile

L'attaque nucléophile de l'allyl-palladium sur le formaldéhyde a lieu sur le carbone C_γ de l'allyle et permet de former l'alcoolate homoallylique qui reste coordonné au centre métallique (**A2**, Schéma 120). Cette étape est exergonique ($\Delta G_{A1A2,SCS} = -8.4$ kcal/mol et $\Delta G_{A1A2,SPS} = -7.2$ kcal/mol). Le palladacycle à six chaînons Pd-C-C-C-C-O correspondant à **TS**_{A1A2} adopte une conformation de type chaise, voisine de celle observée pour **TS** _{γ} . L'atome de palladium(II) est situé dans un environnement pyramidal à base carrée dans lequel le ligand tridentate (S~X~S) et le ligand allyle forme la base (Figure 63). Pour les deux systèmes de ligands considérés (S~P~S et S~C~S), cette étape requiert une énergie d'activation supérieure d'au moins 4.0 kcal/mol à la transformation non-catalytique ($\Delta G_{A1A2,SCS}^\ddagger = 22.6$ kcal/mol, $\Delta G_{A1A2,SPS}^\ddagger = 23.8$ kcal/mol contre $\Delta G_\gamma^\ddagger = 18.6$ kcal/mol). Cette première étape avait déjà été modélisée au niveau DFT par Szabó *et coll.* pour des complexes pinceur de palladium.^[36] Les énergies et géométries obtenues sont en accord avec celle rapportées. En revanche les barrières énergétiques n'avaient pas été comparées à celle du mécanisme sans catalyseur et la réaction entre le complexe η^1 -allyle palladium et un aldéhyde n'avait pas été tentée expérimentalement.

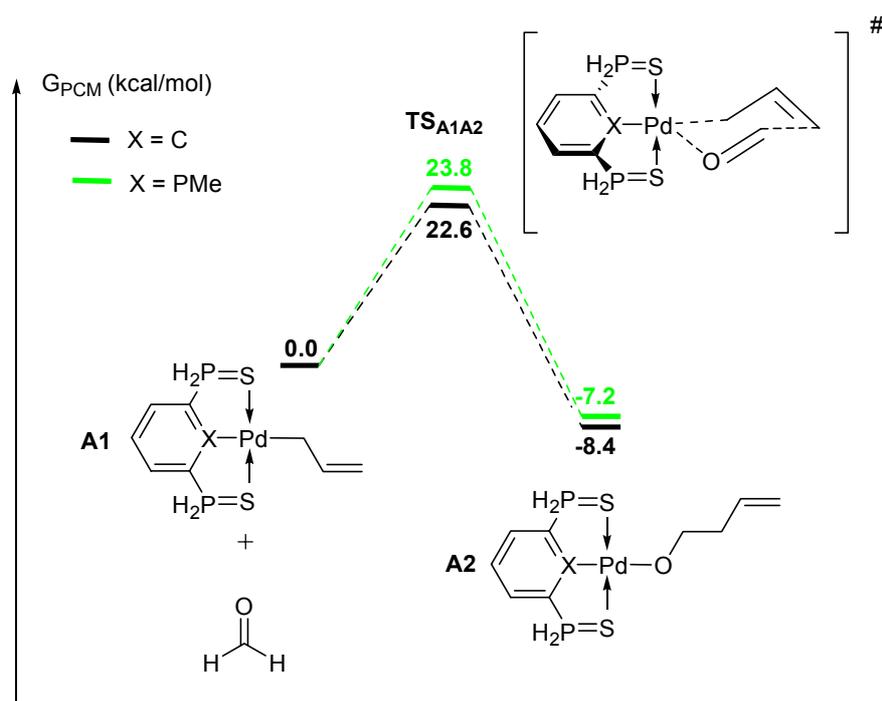


Schéma 120. Profil énergétique de l'attaque nucléophile du formaldéhyde par les complexes η^1 -allyle palladium

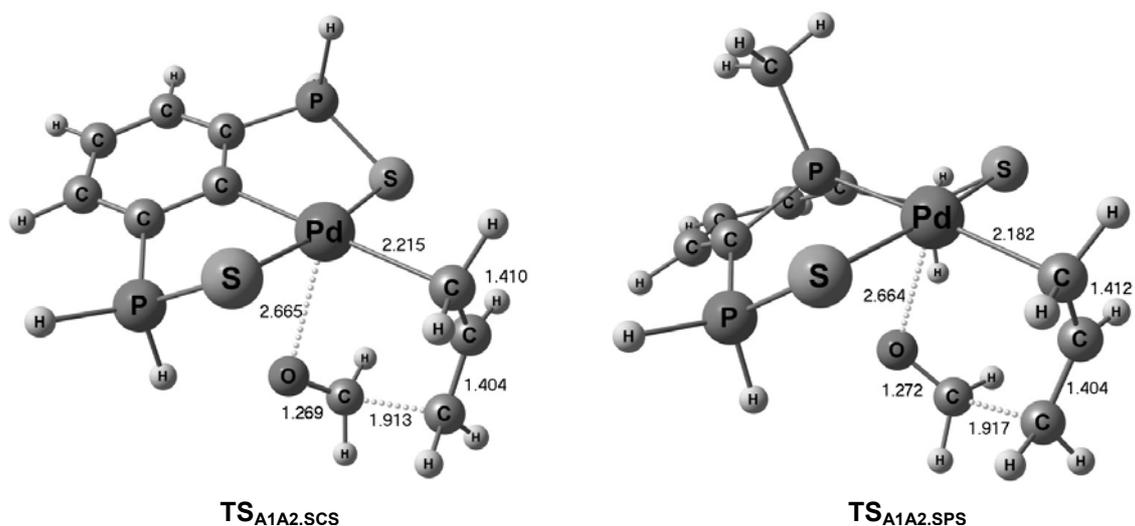


Figure 63. Structures optimisées de $TS_{A1A2,SCS}$ et $TS_{A1A2,SPS}$

Transmétallation

La seconde étape de ce premier mécanisme est une transmétallation qui permet de reformer le complexe η^1 -allyle **A1** et de libérer le produit de couplage. La transmétallation d'un fragment organique de l'étain au palladium est un processus élémentaire clé dans de nombreuses réactions catalytiques.^[28, 60-62] Par exemple, dans la réaction de Stille, un complexe de palladium catalyse le couplage entre un halogénoarène (ou un aryl-triflate) et un aryl-étain. Le mécanisme de cette transformation a été très largement étudié, il se déroule en trois étapes successives : i) une addition oxydante du complexe de palladium(0) sur l'halogénoarène est suivie ii) d'une étape de transmétallation permettant de transférer le deuxième groupement arène de l'étain au palladium, iii) enfin une élimination réductrice permet de former le produit de couplage (bis-arène) et de régénérer le complexe initial de palladium(0).^[28] Si les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice ont été établies et comprises très tôt, le mécanisme précis de la transmétallation a été l'objet de nombreux débats. Après de nombreuses études expérimentales et théoriques, seuls deux mécanismes ont été retenus : un mécanisme faisant intervenir un état de transition cyclique et un mécanisme reposant sur une S_N2 sur l'atome d'étain (Schéma 121).^[28, 63-67] Le mécanisme impliquant une S_N2 se déroule en deux étapes (Schéma 121, **A**) : le vinylétain déplace tout d'abord le ligand X dans la sphère de coordination du métal. Le transfert du groupement vinyloxyde à proprement parler a lieu dans une deuxième étape, par attaque nucléophile de l'anion X^- sur l'atome d'étain (S_N2). Dans ce processus, l'étape cinétiquement déterminante est le départ du ligand X, un ligand X=triflate (au lieu de X=halogène) permet donc de favoriser ce mécanisme. Le second mécanisme de transmétallation nécessite l'échange d'un ligand L par le vinylétain (Schéma 121, **B**). L'étape de transmétallation consécutive implique un état de transition cyclique et contrôle la vitesse de la réaction.

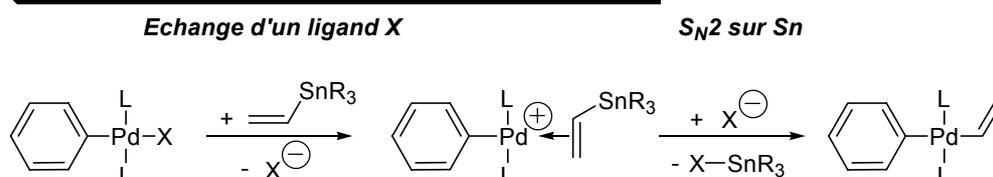
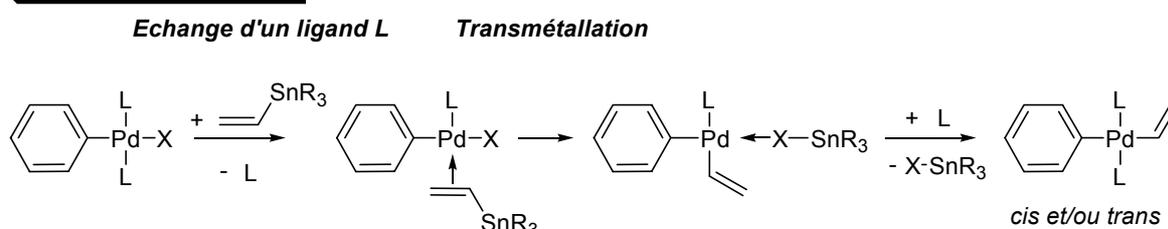
A. Mécanisme mettant en jeu une S_N2 sur le centre Sn

B. Mécanisme cyclique


Schéma 121. Mécanismes de transmétallation de la réaction de Stille

A priori, deux mécanismes analogues peuvent être proposés pour l'étape de transmétallation permettant de passer de **A2** à **A1**. Le mécanisme par $S_N2(\text{Sn})$ nécessite l'échange du ligand alcoolate de **A2** par l'allyl-étain qui se comporte comme un métallo-ligand. Quelque soit le mécanisme exact de cet échange (associatif ou dissociatif), cette étape est fortement endergonique, **A3** étant au moins 41.3 kcal/mol au dessus de **A2** (Schéma 122). La substitution nucléophile n'a donc pas été explorée.

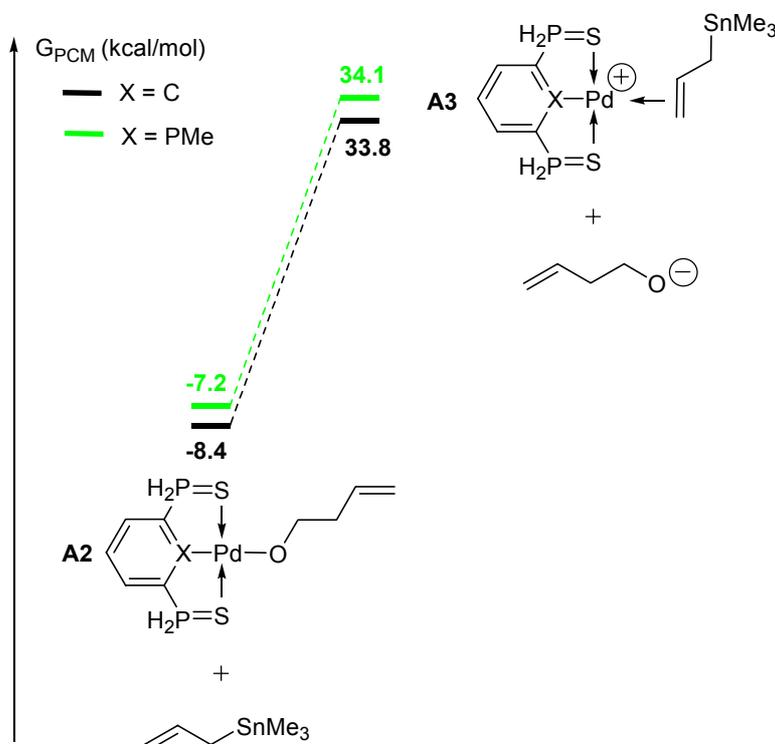


Schéma 122. Profil énergétique de l'échange alcoolate – allyl-étain

Le mécanisme de transmétallation alternatif a également été calculé. Cependant le mode de coordination κ^3 du ligand S~X~S interdit l'échange de ligands L. Par conséquent ce mécanisme

cyclique ne peut avoir lieu que d'une manière concertée *via* un centre palladium pentacoordiné. En effet, TS_{A2A1} adopte une conformation de type chaise et la géométrie autour du palladium est proche d'une bipyramide trigonale avec les deux atomes de soufre occupant les positions axiales (Figure 64). Cette étape est exergonique ($\Delta G_{A2A1,SCS} = -9.8$ kcal/mol et $\Delta G_{A2A1,SPS} = -11.0$ kcal/mol, Schéma 123) mais elle nécessite une barrière d'activation très importante ($\Delta G^\ddagger_{A2A1,SCS} = 42.1$ kcal/mol et $\Delta G^\ddagger_{A2A1,SPS} = 43.6$ kcal/mol).

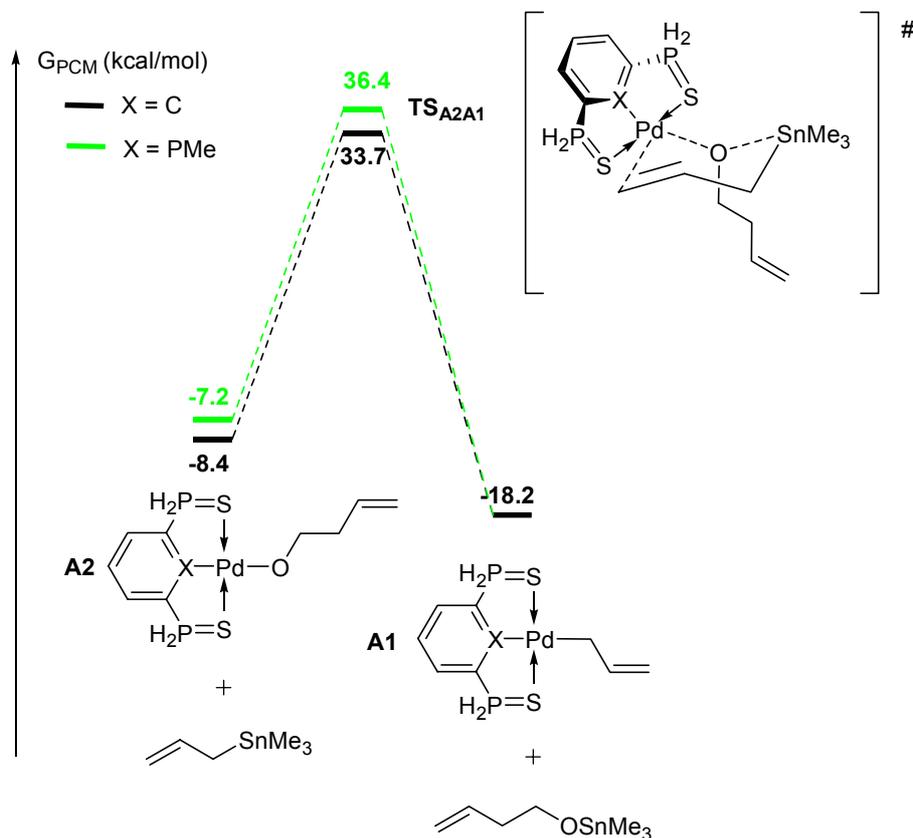


Schéma 123. Profil énergétique du mécanisme concerté de transmétallation

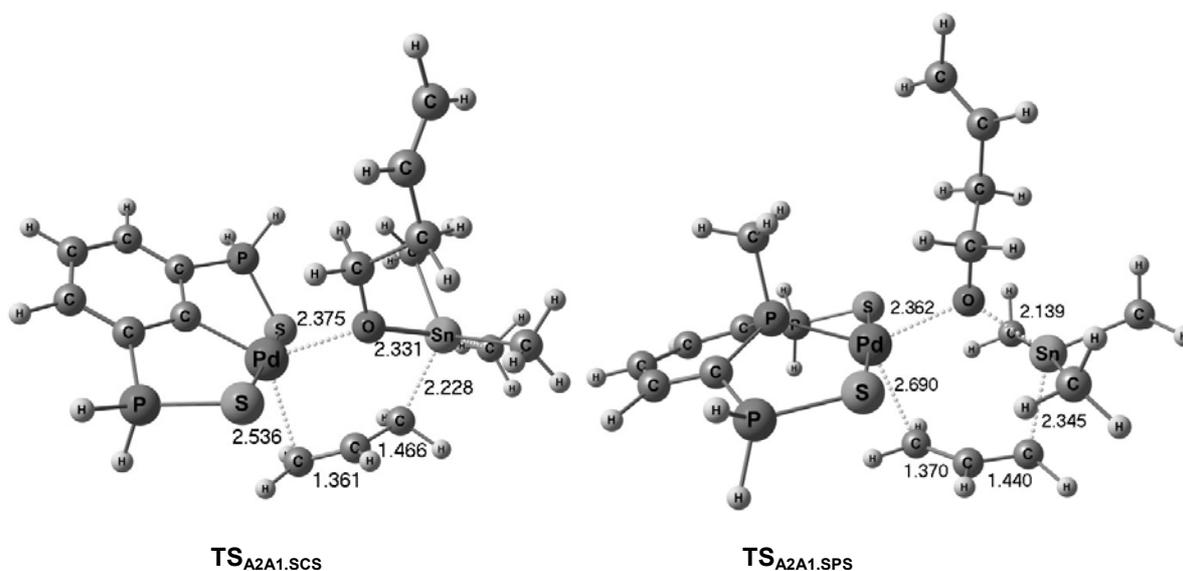


Figure 64. Structures optimisées de $TS_{A2A1,SCS}$ et $TS_{A2A1,SPS}$

Expérimentalement, Szabó *et coll.* ont montré que la réaction entre le complexe **VI**-OCOCF₃ et un excès d'allyltriméthylétain conduisait au complexe η^1 -allyle palladium attendu par une réaction de transmétallation (Schéma 124).^[36] Ce résultat ne permet cependant pas de prouver que la réaction de transmétallation est compatible avec les conditions catalytiques car l'anion trifluoroacétate est un groupe partant bien meilleur qu'un alcoolate. À titre de comparaison la décooordination du ligand CF₃OCO⁻ nécessite moins de 20 kcal/mol contre 41 kcal/mol pour le passage de **A2** à **A3**. Ces différences énergétiques sont directement liées à la différence de pK_a qui existe entre ces deux systèmes acido-basiques (acide trifluoroacétique *vs* alcool).

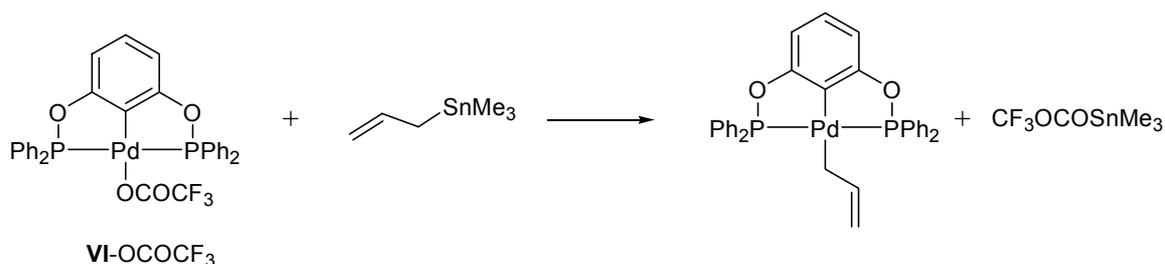


Schéma 124.

Conclusion sur ce mécanisme

En résumé, ce premier mécanisme procède en deux étapes. D'abord, le complexe η^1 -allyle palladium attaque l'aldéhyde sur la position C_γ. Cette attaque est énergétiquement moins favorable que le mécanisme direct où l'allyl-étain attaque l'électrophile. Le complexe η^1 -allyle palladium est régénéré dans une deuxième étape par une réaction de transmétallation qui permet de transférer le fragment allyle de l'étain au palladium. Cette étape coûte très cher en énergie, quelque soit son mécanisme. Bien que très intéressant d'un point de vue conceptuel, ce mécanisme ne peut pas être retenu pour décrire l'allylation catalytique des aldéhydes avec l'allyltributylétain. En effet les deux étapes mises en jeu requièrent toutes des énergies supérieures à celle du processus non-catalytique.

5. Mécanisme de type acide de Lewis

Un mécanisme dans lequel le catalyseur jouerait le rôle d'acide de Lewis a déjà été proposé dans la littérature pour l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. En outre un tel mécanisme expliquerait l'efficacité d'autres catalyseurs qui ne possèdent pas de centre palladium pour cette réaction (Zn, Zr, Ag ...).^[68-77] Dans le cas des complexes pinceur de palladium, l'entité acide de Lewis serait le fragment cationique PdL₃⁺. En effet, le ligand pinceur impose une géométrie en T pour le complexe PdL₃⁺ (**B1**) qui présente alors une orbitale vacante d_{x²-y²} basse en énergie sur le centre métallique (Figure 65). La coordination de l'aldéhyde sur le le fragment en T PdL₃⁺ forme un complexe plan carré (**B2**) où l'aldéhyde est activé, comme l'indique la diminution de l'indice de Wiberg pour la liaison C-O (1.78 dans **B2**_{SCS}, 1.79 dans **B2**_{SPS} et 1.93 dans le formaldéhyde libre) (Figure 65).

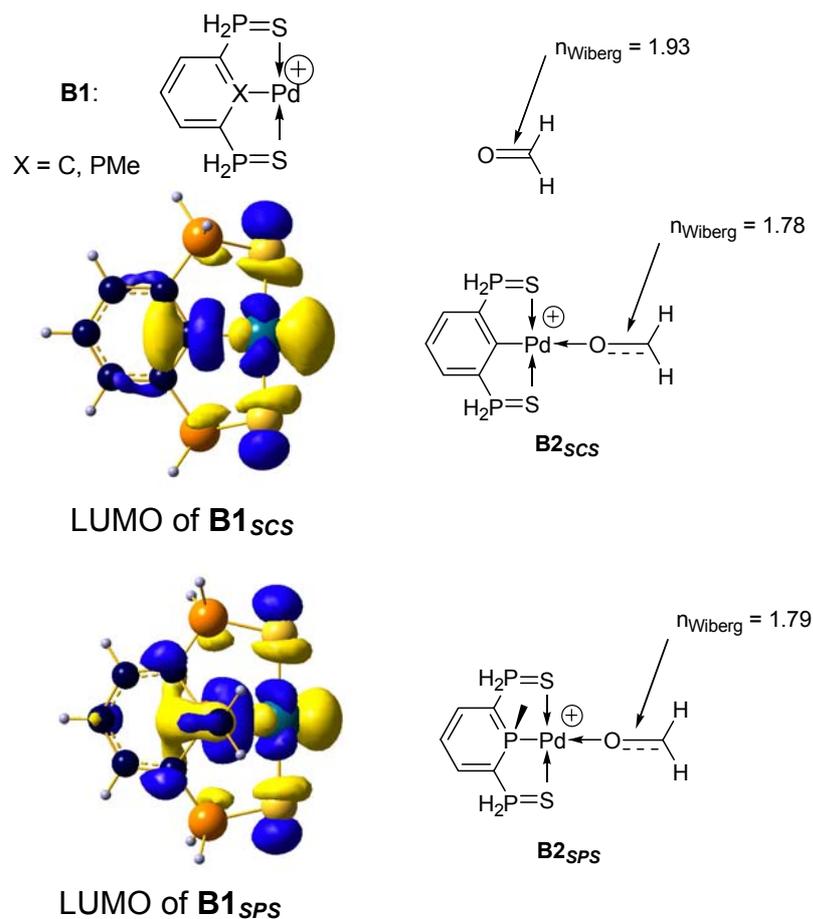


Figure 65.

Après formation de l'espèce active, le mécanisme de type acide de Lewis se déroule en deux étapes : une étape d'allylation au cours de laquelle l'allyl-étain attaque l'aldéhyde coordonné au palladium, puis un échange de ligand entre le produit de couplage et l'aldéhyde. Ces trois processus ont été étudiés.

Formation de l'espèce active

La formation du complexe **B1** nécessite la décooordination du ligand chlorure du pré-catalyseur **B0** (Schéma 125). La dissociation est endergonique : ($\Delta G_{B0B1,SCS}=18.4$ kcal/mol et $\Delta G_{B0B1,SPS}=15.8$ kcal/mol). Cette étape ne dépend pas de la nature de l'aldéhyde, son bilan thermodynamique doit donc être comparé à la barrière énergétique de la réaction sans catalyseur avec le système réel (benzaldéhyde à la place du formaldéhyde), à savoir de 26.2 à 29.2 kcal/mol. La formation du complexe **B1** est donc parfaitement compatible avec les conditions expérimentales.

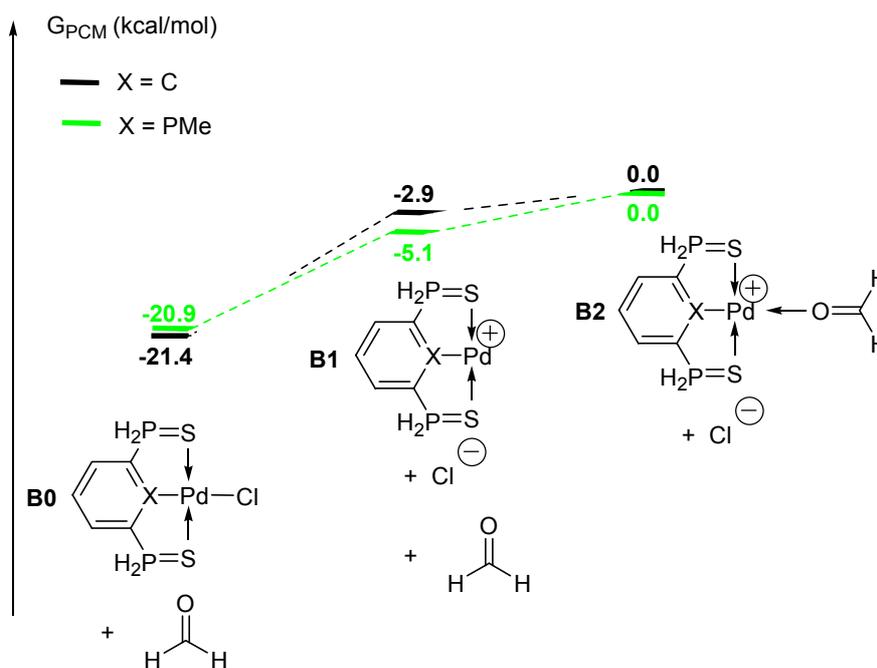
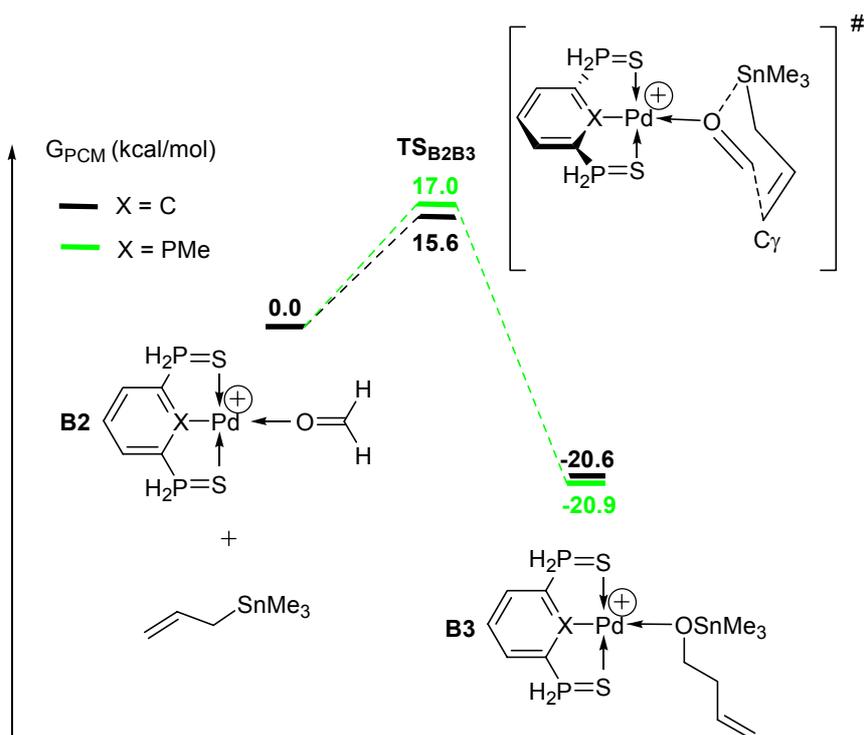
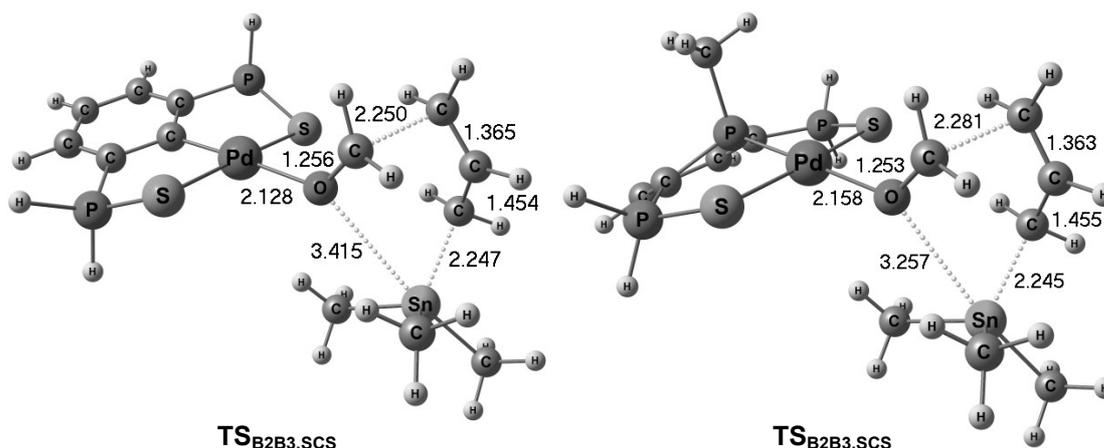


Schéma 125. Profil énergétique de la formation des complexes **B2**

Étape d'allylation

Après la formation de l'espèce active **B2**, l'allyl-étain attaque le carbone électrophile de l'aldéhyde, conduisant à la formation du produit de couplage coordonné au palladium (**B3**). L'état de transition TS_{B2B3} est analogue à TS_{ν} , le fragment métallique étant coordonné à l'oxygène de l'aldéhyde (Schéma 126 et Figure 66). L'activation de l'aldéhyde apportée par la coordination du fragment cationique $PdL3^+$ permet d'abaisser la barrière énergétique de l'allylation de 3.0 kcal/mol dans le cas de $TS_{B2B3,SCS}$ et 1.6 kcal/mol dans celui de $TS_{B2B3,SCS}$ ($\Delta G_{B2B3,SCS}^\ddagger = 15.6$ kcal/mol et $\Delta G_{B2B3,SPS}^\ddagger = 17.0$ kcal/mol). L'allylation conduit à la formation d'un complexe entre le fragment cationique et l'atome d'oxygène du produit de couplage, elle est sensiblement plus exergonique que la réaction sans catalyseur ($\Delta G_{B2B3,SCS} = -20.6$ kcal/mol et $\Delta G_{B2B3,SPS}^\ddagger = -20.9$ kcal/mol).


 Schéma 126. Profil énergétique de l'allylation assistée par le fragment PdL_3^+

 Figure 66. Structures optimisées de $\text{TS}_{\text{B2B3,SCS}}$ et $\text{TS}_{\text{B2B3,SPS}}$

Échange de ligands

L'étape suivante du mécanisme est un échange de ligand qui permet de remplacer le produit de couplage par le formaldéhyde dans la sphère de coordination du palladium. Deux chemins réactionnels peuvent être proposés selon que cet échange est associatif ou dissociatif. Dans l'hypothèse d'un mécanisme associatif, nous avons recherché un état de transition dans lequel l'atome de palladium est penta-coordiné. Un état de transition correspondant à un échange de ligands associatif a été localisé sur la surface de potentiel, seulement dans le cas du système $\text{S}\sim\text{C}\sim\text{S}$ ($\text{TS}_{\text{B3B2,SCS}}$, Figure 67). La barrière d'activation correspondante vaut $\Delta G_{\text{B3B2,SCS}}^\ddagger = 23.4$ kcal/mol. D'autre part, nous avons trouvé un chemin dissociatif bien plus favorable énergétiquement. Le complexe pinceur de palladium (**B1**) est légèrement plus stable que l'adduit **B3** ($\Delta G_{\text{B3B1,SCS}} = -0.5$ kcal/mol et $\Delta G_{\text{B3B1,SPS}} = -2.4$ kcal/mol, Schéma 127). La coordination du

formaldéhyde conduit à la formation du complexe **B2** dans lequel l'électrophilie du substrat est exacerbée. Finalement cet échange de ligands est légèrement endergonique ($\Delta G_{B3B2,SCS}=2.4$ kcal/mol et $\Delta G_{B3B2,SPS}=2.7$ kcal/mol).

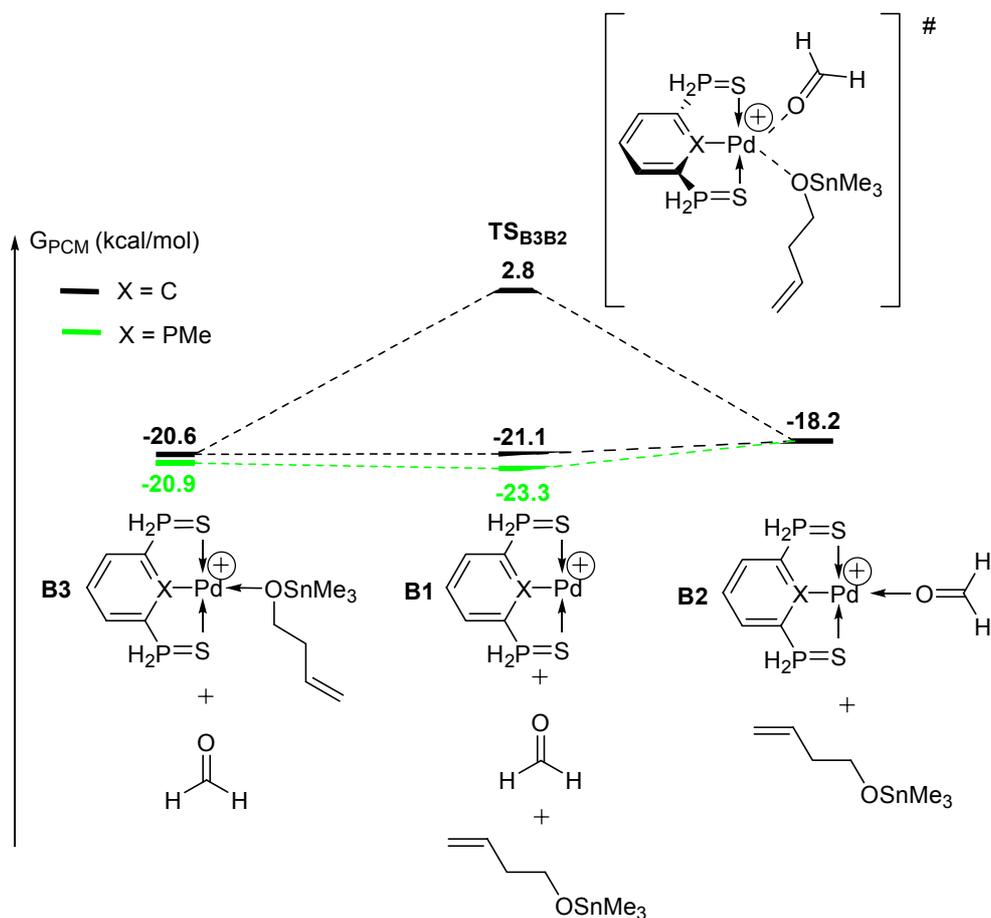


Schéma 127. Profil énergétique de l'échange de ligand

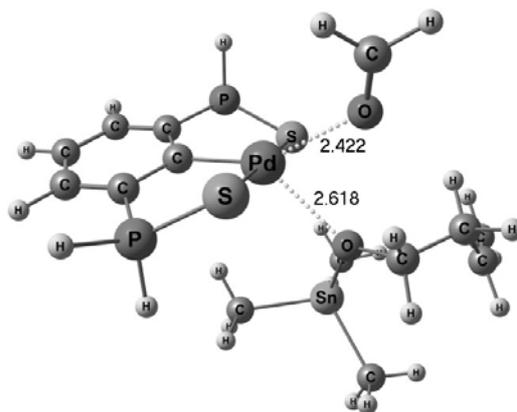


Figure 67. Structure optimisée de $TS_{B3B2,SCS}$

Conclusion sur ce mécanisme

En conclusion, ce nouveau mécanisme met en jeu deux étapes consécutives : une allylation assistée par un acide de Lewis et un échange de ligand dissociatif. L'allylation est l'étape cinétiquement déterminante de ce processus. Ce mécanisme est compatible avec une fenêtre

énergétique imposée par la version non-catalytique de cette réaction. En outre, il permet d'expliquer pourquoi dans les deux cas un aldéhyde pauvre en électrons est plus réactif (résultats expérimentaux du Tableau 6 et du Tableau 7). Ces résultats théoriques montrent que le fragment (S~C~S)-Pd⁺ (**B1_{SCS}**) est un acide de Lewis plus fort que (S~P~S)-Pd⁺ (**B1_{SPS}**), conduisant à une barrière d'activation plus faible pour l'étape cinétiquement déterminante (allylation). Ce calcul est donc en parfait accord avec les résultats expérimentaux montrant que **2** est un catalyseur plus actif que **1** (Tableau 6). Enfin ce mécanisme met en évidence le rôle joué par le tétrafluoroborate d'argent sur la vitesse de cette réaction, l'abstraction du ligand chlorure permettant de générer l'espèce active **B2**.

6. Comparaison aux systèmes issus de la littérature

Nous avons étendu le champ d'application de notre étude à deux complexes représentatifs, issus de la littérature, afin de tester la validité du mécanisme modèle présenté précédemment. Nous avons choisi d'étudier le complexe (Se~C~Se)PdX **VII** qui est un catalyseur performant dans la réaction d'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain et le complexe bis-carbénique **IX** qui est inactif. L'allyltriméthylétain a été choisi pour modéliser l'allyltributylétain et le formaldéhyde pour modéliser les aldéhydes. Les groupements phényle du complexe **VII** ont été remplacés par des atomes d'hydrogène.

L'étape d'allylation a été calculée avec ces deux complexes (Schéma 128). La barrière d'activation calculée pour le système Se~C~Se est voisine de celle obtenue avec les systèmes S~X~S ($\Delta G_{B2B3,SeCSe}^\ddagger = 15.1$ kcal/mol, $\Delta G_{B2B3,SPS}^\ddagger = 17.0$ kcal/mol et $\Delta G_{B2B3,SCS}^\ddagger = 15.6$ kcal/mol), en accord avec l'activité respective de ces complexes. Le complexe bis-carbénique nécessite une énergie d'activation plus élevée, $\Delta G_{B2B3,CCC}^\ddagger = 21.8$ kcal/mol). Cette énergie est même plus haute que celle requise pour la réaction non-catalytique ($\Delta G_y^\ddagger = 18.6$ kcal/mol). L'utilisation de ligands fortement σ -donneurs se traduit donc par une diminution de l'acidité de Lewis du catalyseur et de son activité.

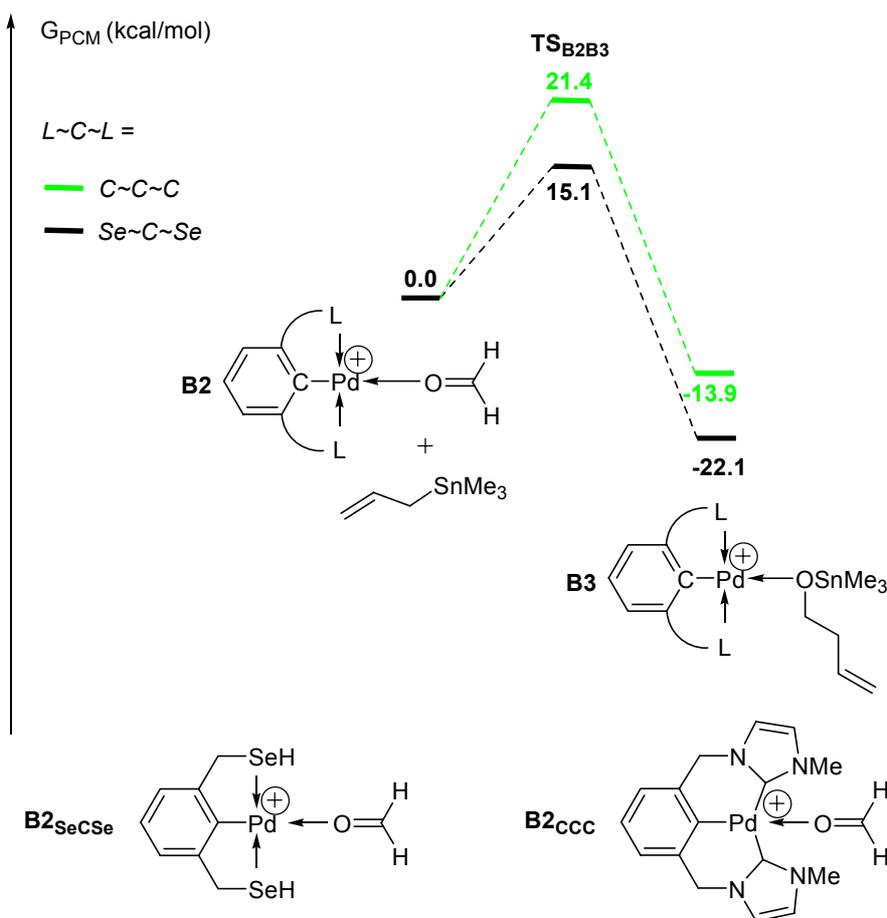


Schéma 128. Profil énergétique de l'étape d'allylation pour différents catalyseurs représentatifs de la littérature

7. Conclusions et perspectives

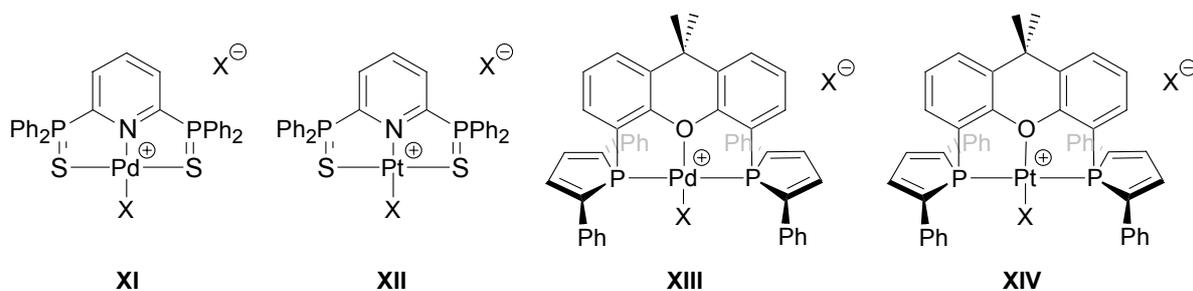
L'étude des complexes η^1 -allyle palladium est en plein essor car leur caractère nucléophile pourrait être mis à profit dans l'élaboration de nouveaux processus d'allylation des substrats électrophiles. L'allylation électrophile des aldéhydes par les allyles d'étain catalysée par des complexes pinceur de palladium a été proposée comme réaction modèle pour illustrer la faisabilité de cette stratégie. Au cours de notre étude nous avons montré que les complexes de palladium possédant des ligands $S\sim C\sim S$ et $S\sim P\sim S$ étaient des catalyseurs efficaces pour cette réaction. Le complexe $(S\sim C\sim S)Pd$ **2** est plus actif que le complexe $(S\sim P\sim S)Pd$ **1** et l'activité des deux complexes est améliorée en présence de sels d'argent.

Le mécanisme complet du cycle catalytique a été étudié par calculs DFT. Deux chemins réactionnels ont été explorés : un mécanisme faisant intervenir des intermédiaires η^1 -allyle palladium et un mécanisme de type acide de Lewis. Les profils énergétiques de ces deux mécanismes ont été comparés à celui de la transformation sans catalyseur qui est expérimentalement accessible (avec de bonnes conversions).

Tandis que l'attaque nucléophile de l'aldéhyde par le complexe η^1 -allyle palladium pourrait être compatible avec les conditions expérimentales, elle requiert une énergie qui reste supérieure à celle calculée pour la réaction non-catalytique. L'étape de transmétallation indispensable pour régénérer le catalyseur est très défavorable énergétiquement, de sorte que ce mécanisme ne saurait

être retenu pour modéliser la réaction d'allylation électrophile des aldéhydes. En revanche, la formation d'un complexe $(S\sim X\sim S)Pd^+$ est compatible avec les conditions expérimentales, notamment en présence de sels d'argent. Ce complexe cationique est un bon acide de Lewis capable d'activer l'aldéhyde vis-à-vis de l'attaque nucléophile. L'énergie d'activation nécessaire à l'allylation est ainsi abaissée par rapport à la réaction sans catalyseur. Le profil énergétique du mécanisme de type acide de Lewis est en accord avec les résultats expérimentaux concernant la plus grande activité du complexe **2** et la plus grande réactivité des aldéhydes déficients en électrons. Nous pouvons donc conclure que cette transformation ne met pas en jeu de complexes η^1 -allyle palladium mais repose sur un mécanisme dans lequel le métal sert d'acide de Lewis.

L'amélioration du système catalytique pour l'allylation des aldéhydes (notamment les aldéhydes activés) ne présente qu'un intérêt conceptuel, de nombreux catalyseurs étant déjà efficaces pour cette réaction. En revanche l'allylation des imines, cétones et époxydes apparaît plus prometteuse. Les premières perspectives à ce travail consisteraient donc à tester de nouveaux complexes pour l'allylation des dérivés carbonyles. Sur la base de la présente étude, les complexes du groupe 10 sont des candidats intéressants, les versions énantiosélectives ayant déjà été validées. Le métal agissant comme un acide de Lewis il serait intéressant d'augmenter la charge formelle du centre métallique. Le ligand pinceur utilisé devrait alors être neutre et nous pouvons envisager le ligand $S\sim N\sim S$ dans lequel le cycle pyridine possède deux groupements sulfure de phosphine sur les positions ortho (**XI** et **XII**, Schéma 129). Les complexes dicationiques de platine étant généralement plus stables que ceux de palladium, la comparaison entre ces deux métaux devrait être réalisée. Enfin l'utilisation de ligands π -accepteurs permettrait d'augmenter encore l'acidité de Lewis du centre métallique. À cette fin, il serait judicieux de tester les complexes **XIII** et **XIV** qui possèdent un ligand xanthène-phosphole, l'unité phosphole étant π -acceptrice.^[78]



X = Cl ou OTf ou BF_4 ou OAc

Schéma 129. Catalyseurs proposés pour l'allylation des dérivés carbonyles

8. Notes et références

- [1] K. Fujii, N. Kinoshita, K. Tanaka, T. Kawabata, *Chem. Commun.* **1999**, 2289-2290.
- [2] T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15164-15165.
- [3] B. M. Trost, D. L. VanVranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395-422.
- [4] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067-2096.
- [5] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921-2943.

- [6] F. Lopez, T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3426-3427.
- [7] P. A. Evans, D. K. Leahy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5012-5013.
- [8] A. Ariaifard, Z. Y. Lin, *Organometallics* **2005**, *24*, 3800-3806.
- [9] C. A. Kiener, C. T. Shu, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14272-14273.
- [10] Y. Tamaru, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2647-2656.
- [11] C. Amatore, S. Gamez, A. Jutand, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1273-1280.
- [12] C. Amatore, A. A. Bahsoun, A. Jutand, L. Mensah, G. Meyer, L. Ricard, *Organometallics* **2005**, *24*, 1569-1577.
- [13] C. Amatore, A. Jutand, L. Mensah, G. Meyer, J. C. Fiaud, J. Y. Legros, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1185-1192.
- [14] J. E. Backvall, R. E. Nordberg, K. Zetterberg, B. Akermark, *Organometallics* **1983**, *2*, 1625-1629.
- [15] O. Piechaczyk, C. Thoumazet, Y. Jean, P. le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14306-14317.
- [16] T. Cantat, E. Genin, C. Giroud, G. Meyer, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 365-376.
- [17] T. Cantat, N. Agenet, A. Jutand, R. Pleixats, M. Moreno-Manas, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4277-4286.
- [18] S. Sakaki, M. Nishikawa, A. Ohyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4062-4069.
- [19] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698-1707.
- [20] D. Y. Tang, X. L. Luo, W. Shen, M. Li, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2005**, *716*, 79-87.
- [21] P. Braunstein, F. Naud, A. Dedieu, M. M. Rohmer, A. DeCian, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 2966-2981.
- [22] S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5442-5444.
- [23] L. Barloy, S. Ramdeehul, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523-2532.
- [24] P. Braunstein, Z. A. Jing, R. Welter, *Dalton Trans.* **2003**, 507-509.
- [25] M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics* **2002**, *21*, 4771-4775.
- [26] J. Tsuji, Takahashi, H., M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387-&.
- [27] G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257-276.
- [28] P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 4704-4734.
- [29] H. Nakamura, M. Bao, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 3208.
- [30] K. J. Szabo, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 4413-4421.
- [31] K. J. Szabo, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 5269-5275.
- [32] O. A. Wallner, K. J. Szabo, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2934-2943.
- [33] M. Garcia-Iglesias, E. Bunuel, D. J. Cardenas, *Organometallics* **2006**, *25*, 3611-3618.
- [34] F. Pichierri, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem* **2007**, *72*, 861-869.
- [35] N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabo, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2003**, *42*, 3656-3658.
- [36] N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026-7033.
- [37] H. Nakamura, H. Iwama, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6641-6647.
- [38] Q. W. Yao, M. Sheets, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5384-5387.

- [39] R. A. Baber, R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, M. F. Haddow, M. B. Hursthouse, A. G. Orpen, L. T. Pilarski, P. G. Pringle, R. L. Wingad, *Chem. Commun.* **2006**, 3880-3882.
- [40] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, T. Mahabiersing, F. Hartl, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9213-9224.
- [41] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4624-4626.
- [42] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, Y. Jean, *Organometallics* **2005**, *24*, 1608-1613.
- [43] M. Doux, N. Mezailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, 1566-1567.
- [44] M. Doux, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3878-3894.
- [45] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mezailles, *Dalton Trans.* **2004**, 2593-2600.
- [46] T. Arliguie, M. Doux, N. Mezailles, P. Thuery, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9907-9913.
- [47] M. Chentit, PhD thesis, Faculté des sciences de l'Université de Genève (Geneva), **1999**.
- [48] Aucune conversion n'est observée en présence de 5.0 mol% d'AgBF₄ et en l'absence de catalyseur.
- [49] La désactivation du complexe **VI** possédant un ligand tétrafluoroborate a déjà été remarquée, voir ref. 36.
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [51] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [52] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [53] A. Hollwarth, M. Bohme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237-240.
- [54] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- [55] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129.
- [56] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335.
- [57] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54.
- [58] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237-245.
- [59] A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, *25*, 3647-3658.
- [60] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- [61] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83-90.
- [62] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [63] J. A. Casares, P. Espinet, G. Salas, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 4843-4853.
- [64] W. D. Cotter, L. Barbour, K. L. McNamara, R. Hechter, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11016-11017.
- [65] A. Nova, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14571-14578.
- [66] P. Nilsson, G. Puxty, O. F. Wendt, *Organometallics* **2006**, *25*, 1285-1292.
- [67] A. Ricci, F. Angelucci, M. Bassetti, C. Lo Sterzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1060-1071.
- [68] S. E. Denmark, J. P. Fu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2763-2793.

- [69] A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723-4724.
- [70] P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. UmaniRonchi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 145-148.
- [71] Y. Imai, W. B. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3326-3333.
- [72] H. L. Kwong, K. M. Lau, W. S. Lee, W. T. Wong, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 629-632.
- [73] P. Bedeschi, S. Casolari, A. L. Costa, E. Tagliavini, A. Umanironchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7897-7900.
- [74] S. Casolari, P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. UmaniRonchi, *Chem. Commun.* **1997**, 2123-2124.
- [75] M. Kurosu, M. Lorca, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1765-1769.
- [76] H. Hanawa, S. Kii, N. Asao, K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5543-5546.
- [77] Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, *20*, 1580-1591.
- [78] G. Mora, B. Deschamps, S. van Zutphen, X. F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2007**, *26*, 1846-1855.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

1. Considérations générales

a. Procédures de synthèse

Sauf mention particulière, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote, en utilisant la méthode de Schlenk, ou d'argon, en utilisant la boîte à gants. Sauf indication contraire, les solvants utilisés sont dégazés et distillés sous atmosphère inerte. Le tétrahydrofurane, l'hexane, l'éther diéthylique sont distillés sur Na/benzophénone. Le dichlorométhane est distillé deux fois sur P₂O₅. Le toluène est séparé des autres résidus par évaporation à l'évaporateur rotatif, dégazé puis distillé sur sodium. L'eau utilisée pour les réactions est de l'eau distillée et dégazée.

b. Techniques de caractérisation

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 SY opérant à 300 MHz pour le ¹H, à 75.5 MHz pour le ¹³C et à 121.5 MHz pour le ³¹P. Les déplacements chimiques, positifs vers les champs faibles, sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au TMS (référence interne) pour le ¹H et le ¹³C et par rapport à H₃PO₄ (85%) (référence externe) pour le ³¹P. Les spectres sont enregistrés à 20°C, les exceptions étant spécifiées. Les constantes de couplage sont données en Hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), l (large)...

Diffraction des rayons X

Les données nécessaires à la détermination des structures RX ont été mesurées avec un diffractomètre κCCD de marque Nonius. Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde K α du molybdène filtrée par une lame de graphite. Elles sont en général conduites à 150K grâce à un cryostat à jet gazeux Cryostream Série 600 de la société Oxford Cryosystems. Les structures sont résolues par méthode directe avec SIR97^[1] et affinées par moindres carrés avec SHELXL-97.^[2]

Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette et au « Service d'analyses de l'Université de Dijon ».

Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique des composés **2**²⁺ et **3** du chapitre 8 a été réalisée avec un analyseur électrochimique digital DEA-I (Radiometer Copenhagen) qui inclut un potentiostat DEA 332. L'électrode de travail est un disque d'or de diamètre 0.5 mm ou 0.125 mm, l'électrode de référence est une électrode de calomel saturé (ECS) et la contre électrode est une spirale de

platine avec une surface de *ca.* 1 cm². [*n*-Bu₄N][BF₄] (0.3 M) est utilisé comme électrolyte support dans le THF ou l'acétonitrile (12 mL). L'électrode de référence est séparée de la solution du produit à étudier par un pont (3 mL) rempli avec une solution de sel de fond à la même concentration.

Détails théoriques

L'ensemble des calculs ont été réalisés au niveau DFT en utilisant la suite logicielle Gaussian 03.^[3] L'analyse des populations a été effectuée suivant les méthodes NBO et CDA.^[4, 5] Le logiciel AOMIX a été utilisé pour la description CDA et les interactions de fragments.^[6, 7] Les logiciels Gaussview et Chemcraft ont permis la visualisation des résultats.

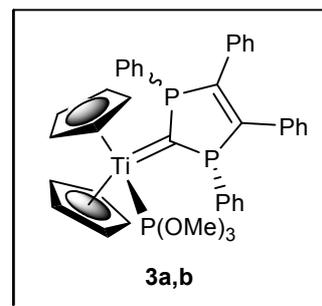
2. Modes opératoires

a. Modes opératoires du chapitre 2

Complexes 3a,b

Synthèse : 200 mg (0.4 mmol) de diphospholène **1a,b** est ajouté à une solution de complexe [TiCp₂(P(OMe)₃)₂] (0.08 mmol) conformément à la référence^[8-10] dans le THF (10 mL). Le mélange résultant vire instantanément au violet et le spectre RMN ³¹P confirme la fin de la réaction.

Caractérisation : **3a** : RMN ³¹P (121.5 MHz, THF, 25°C, 85% H₃PO₄ comme référence externe): δ=174.4 (t, ³J_{PP}=22.2 Hz; P(OMe)₃), 78.5 ppm (d, ³J_{PP}=22.2 Hz; PCP), **3b** : RMN ³¹P (121.5 MHz, THF, 25°C, 85% H₃PO₄ comme référence externe): δ=173.7 (dd, ³J_{PP}=7.6 Hz, ³J_{PP}=21.6 Hz; P(OMe)₃), 117.8 (dd, ²J_{PP}=36.0 Hz, ³J_{PP}=7.6 Hz; PCP), 109.1 ppm (dd, ²J_{PP}=36.0 Hz, ³J_{PP}=21.6 Hz; PCP).

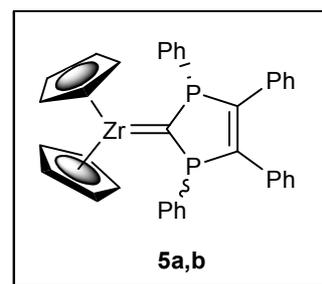


Complexes 5a,b

Synthèse : Du BuLi (2.1 mL, 1.5 M dans l'hexane, 3.2 mmol) est ajouté à une solution de Cp₂ZrCl₂ (460 mg, 1.6 mmol) dans le THF (30 mL) à -78°C. Après une heure d'agitation à -78°C, la solution est réchauffée à 0°C avant d'être transférée, *via* une cannule, dans un Schlenk contenant le diphospholène **1a,b** (340 mg, 0.8 mmol). Le mélange résultant est alors réchauffé à la température ambiante, après 3h sous agitation la réaction est terminée. Les complexes **5a,b**

obtenus sont très sensibles à l'eau et sont instables si l'on tire le mélange à sec. Les spectres RMN ont pu être enregistrés en concentrant fortement la solution (jusqu'à un volume total de 2 mL) puis en ajoutant du d₆-benzene comme référence interne.

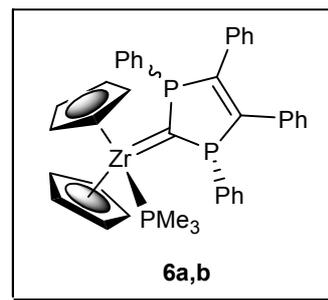
Caractérisation : **5a** : RMN ³¹P (121.5 MHz, C₆D₆, 25°C, 85% H₃PO₄ comme référence externe): δ= 87.1 ppm (s); RMN ¹³C (75.5 MHz, C₆D₆, 25°C, C₆D₆ δ=128.1 ppm comme référence interne): δ=142.4 ppm (t, ¹J_{CP}=12.7 Hz; PCP).



Complexes 6a,b

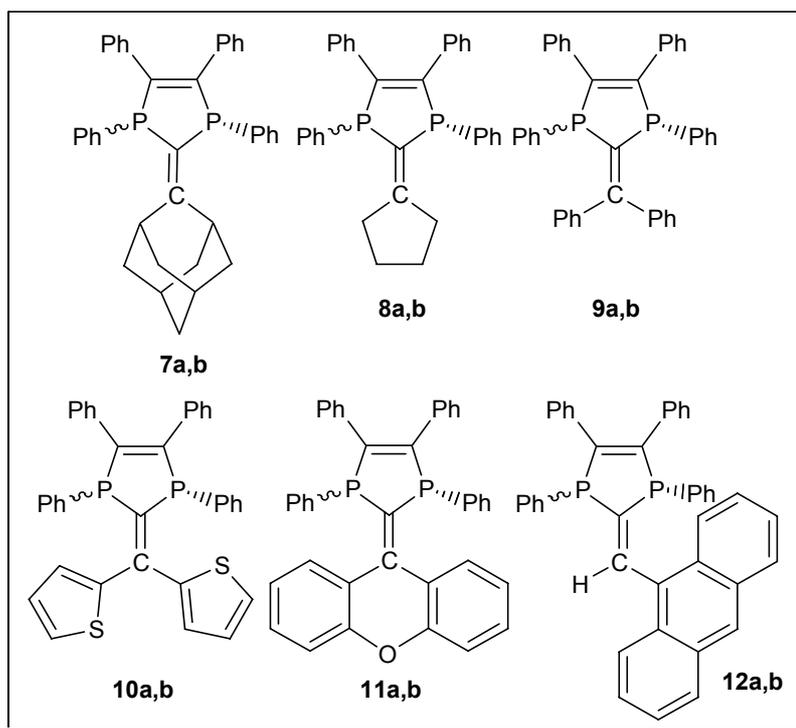
Synthèse : Les complexes **6a,b** ont été obtenus par ajout de PMe_3 (165 μL , 1.6 mmol, 2 equiv.) au mélange réactionnel préparé pour **5a,b**. Le spectre RMN ^{31}P montre que la réaction est totale et instantanée. Le mélange a été séché pendant une courte période puis du d_6 -benzene a été introduit afin d'enregistrer les spectres RMN.

Caractérisation : **6a** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta = -9.92$ (t, $^3J_{\text{PP}} = 7.3$ Hz, PMe_3), 75.3 ppm (d, $^3J_{\text{PP}} = 7.3$ Hz, PCP); RMN ^{13}C (75.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 $\delta = 128.1$ ppm comme référence interne): $\delta = 220.2$ ppm (dt, $^1J_{\text{CP}} = 87.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz; PCP); **6b** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta = -11.2$ (t, $^3J_{\text{PP}} = 6.1$ Hz, PMe_3), 114.4 (l, PCP), 119.3 ppm (l, PCP); RMN ^{13}C (75.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 $\delta = 128.1$ ppm comme référence interne): $\delta = 212.3$ ppm (m; PCP).



Procédure générale pour la synthèse des 1,3-diphosphafulvènes 7-12a,b

Synthèse : La cétone ou l'aldéhyde (1.6 mmol, 2 equiv.) est ajouté à la solution contenant les complexes carbéniques **5a,b**. On observe une décoloration immédiate du mélange et la spectroscopie RMN ^{31}P révèle que la formation du fulvène correspondant est totale. Après évaporation du solvant, les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange toluène/hexane (3:7). Les 1,3-diphosphafulvènes sont ainsi isolés sous la forme de



solides : **7a,b** (70%), **8a,b** (70%), **9a,b** (95%), **10a,b** (90%), **11a,b** (80%), **12a,b** (60%).

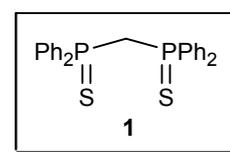
Caractérisation : **7a** : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 1.25$ -2.0 (12H, CH, CH_2), 3.0 (s, 2H, CH), 7.0-7.4 ppm (m, 20H, phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta = 20.71$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 28.0$ (s, CH), 28.3 (s, CH), 37.0 (s, CH_2), 38.7 (s, CH_2), 39.0 (s; CH_2), 41.7 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, CH), 127.1-137.9 (phényle), 139.1 (t, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C), 148.2 (s), 169.1 ppm (t, $^1J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz, PCP); MS (70 eV): m/z (%): 540 [M $^+$] (100); **7b** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta = 46.3$ ppm (s). Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{P}_2$: C 82.82, H

5.64; trouvées: C 82.55, H 5.85 ; **8a** : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=1.61$ (m, 4H), 2.28 (m, 2H), 6.87-7.57 ppm (m, 20H; phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=24.3$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=26.5$ (s), 36.3 (t, $^3J_{\text{CP}}=9.1$ Hz), 125.3-129.8 (phényle), 133.6 (t, $^2J_{\text{CP}}=9.4$ Hz), 148.2 (s), 165.1 ppm (t, $^1J_{\text{CP}}=23.0$ Hz) ; **8b** : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=1.49$ (m, 4H; CH_2), 2.06 (m, 4H; CH_2), 6.87-7.57 ppm (m, 20H; phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=48.3$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=27.2$ (s), 35.6 (t, $^3J_{\text{CP}}=8.8$ Hz), 125.3-129.8 (phényle), 133.6 (t, $^2J_{\text{CP}}=10.4$ Hz), 147.4 (s), 163.2 ppm (t, $^1J_{\text{CP}}=19.2$ Hz). Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{P}_2$: C 81.00, H 5.95; trouvées: C 81.34, H 5.77 ; **9a** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=27.3$ ppm (s) ; **9b** : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=6.93$ -7.34 ppm (m, 20H, phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=51.5$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=78.8$ (t, $^1J_{\text{CP}}=28.0$ Hz), 127.9-134.3 (phényle), 132.9 (t, $^2J_{\text{CP}}=11.5$ Hz), 145.3 (AXX', $\Sigma J_{\text{CP}}=122.8$ Hz). Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{P}_2$: C 83.90, H 5.28; trouvées: C 83.50, H 5.35 ; **10a** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=29.6$ ppm (s) ; **10b** : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta=6.81$ (dd, $^3J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=3.8$ Hz), 6.87 (dd, $^3J_{\text{HH}}=3.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=5.0$ Hz), 7.27 (dd, $^3J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=5.0$ Hz) ; RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=53.6$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta=126.7$ (s), 126.9-137.4 (phényle), 127.4 (pseudo-t, $^4J_{\text{CP}}=4.0$ Hz), 129.3 (pseudo-t, $^5J_{\text{CP}}=2.0$ Hz), 140.8 (t, $^1J_{\text{CP}}=25.8$ Hz; PCP), 141.3 (t, $^2J_{\text{CP}}=21.5$ Hz), 144.2 (t, $^3J_{\text{CP}}=4.0$ Hz), 146.26 (s) ; **11a** : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=6.86$ -7.79 ppm (m, 28H; phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=33.7$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=126.6$ (t, $^3J_{\text{CP}}=5.9$ Hz), 137.9 (t, $^2J_{\text{CP}}=12.5$ Hz), 137.9 (t, $^1J_{\text{CP}}=16.2$ Hz), 147.4 (s), 152.3 ppm (s) ; **11b** : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=6.93$ -7.85 ppm (m, 28H, phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=59.9$ ppm (s); RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta=126.2$ (t, $^3J_{\text{CP}}=4.1$ Hz), 137.5 (t, $^2J_{\text{CP}}=12.0$ Hz), 142.1 (t, $^1J_{\text{CP}}=18.0$ Hz), 145.8 (broad), 152.4 ppm (s). Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{OP}_2$: C 81.90, H 4.81; trouvées: C 81.70, H 4.77 ; **12a** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=21.6$ (d, $^2J_{\text{PP}}=40.8$ Hz), 30.4 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}=40.8$ Hz) ; **12b** : RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=4.6$ (d, $^2J_{\text{PP}}=25.6$ Hz), 52.6 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}=25.6$ Hz); MS (70 eV): m/z (%): 596 [M+] (100). Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{P}_2$: C 84.55, H 5.07; trouvées: C 84.65, H 5.15.

b. Modes opératoires du chapitre 3

Composé 1

Synthèse : La procédure de la référence ^[11] a été modifiée comme suit : À une solution de bis-diphénylphosphino-méthane (6.00 g, 15.6 mmol) dans le THF (20 mL) sont ajoutés 2 équivalents de soufre élémentaire (0.25 equiv. S_8 : 1.00 g, 3.85 mmol) à la température ambiante. La solution obtenue est

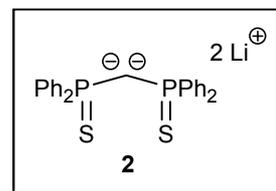


chauffée pendant 3h à 60°C. DPPMS2 est finalement isolé sous la forme d'un solide blanc après évaporation du solvant. Rendement : 100 % (7.00 g, 15.6 mmol).

Caractérisation : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=35.1$ ppm (s).

Composé 2

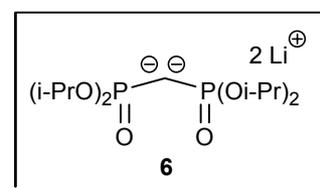
Synthèse : Deux équivalents de méthyllithium (4.0 mL, 1.6 M dans le diéthyléther, 6.4 mmol) sont ajoutés à une solution de bis(diphénylphosphino)méthane (1.43 g, 3.2 mmol) dans le diéthyléther (20 mL) à -78°C. Le mélange réactionnel est porté à la température ambiante et placé sous agitation pendant 1h, conduisant à la formation d'une suspension jaune. Les pressions sont fréquemment équilibrées avec une atmosphère de diazote pour éliminer le dégagement de méthane gazeux. **2** est finalement isolé après évaporation des solvants sous la forme d'un sel solvaté $\mathbf{2}(\text{Et}_2\text{O})_{1.5}$. Rendement: 100% (1.71 g, 3.2 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25°C, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ $\delta=7.16$ ppm comme référence interne): $\delta=0.71$ ppm (t, $^3J_{\text{HH}}=7.0\text{Hz}$, 9H; Et_2O), 2.91 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.0\text{Hz}$, 6H; Et_2O), 6.92 (m, 12H; phényle (ortho+para)), 7.92 (m, 8H; phényle (méta)); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 $\delta=128.1$ ppm comme référence interne): $\delta=30.3$ ppm (t, $^1J_{\text{PC}}=41.1\text{Hz}$; PCP), 128.0 (d, $^2J_{\text{PC}}=11.5\text{Hz}$; C_{ortho}), 129.5 (bs, C_{para}), 132.4 (d, $^3J_{\text{PC}}=11.2\text{Hz}$; $\text{C}_{\text{méta}}$) 143.9 (d, $^1J_{\text{PC}}=73.2\text{Hz}$; C_{ipso}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=23.4$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{Li}_4\text{O}_3\text{P}_4\text{S}_4$: C, 65.14; H, 6.17; trouvées: C, 65.18; H, 5.20.

Composé 6

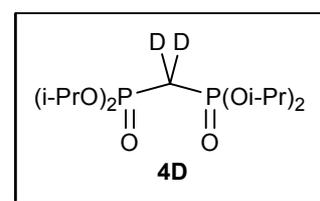
Synthèse : Deux équivalents de méthyllithium (2.0 mL, 1.6 M dans le diéthyléther, 3.2 mmol) sont ajoutés à une solution de tétraisopropylméthylènedisphosphonate (0.55 g, 1.6 mmol) et de N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (0.74 g, 6.4 mmol) dans le diéthyléther (10 mL) à -78°C. Le mélange réactionnel est porté à la température ambiante et placé sous agitation pendant 3 jours, conduisant à la formation d'un précipité blanc de **6**. **6** est obtenu pur après élimination des solvants par centrifugation. Rendement : 94% (0.53 g, 1.5 mmol).



Caractérisation : Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Li}_2\text{O}_6\text{P}_2$: C, 43.84; H, 7.92; trouvées: C, 44.05; H, 7.98.

Composé 4D

Synthèse : Un excès de D_2O (0.10 mL, 5.5 mmol) est ajouté à une suspension de dianion **6** (0.10g, 0.28mmol) dans le toluène (3.0 mL). Le solvant est évaporé et un mélange CH_2Cl_2 (5.0 mL) / H_2O (5.0 mL) est ajouté. La phase organique est collectée et séchée sur Na_2SO_4 . **4D** est finalement obtenu après évaporation des solvants.

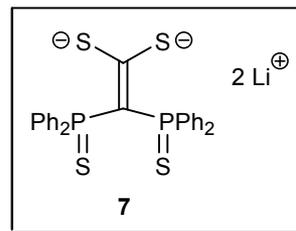


Rendement : 94% (0.90 g, 0.26 mmol).

Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C, CHCl_3 $\delta=7.26$ ppm comme référence interne): $\delta=1.28$ ppm (m, 24H; CH_3), 4.71 (m, 4H; CH); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CDCl_3 , 25°C, CDCl_3 $\delta=77.0$ ppm comme référence interne): $\delta=22.9$ ppm (AXX', $\Sigma J_{\text{CP}}=17.4\text{Hz}$; CH_3), 23.1 (AXX', $\Sigma J_{\text{CP}}=16.4\text{Hz}$; CH_3), 26.2 (tq, $^1J_{\text{CD}}=20.2\text{Hz}$, $^1J_{\text{CP}}=137.3\text{Hz}$; PCP), 70.2 (AXX', $\Sigma J_{\text{CP}}=17.9\text{Hz}$; CH); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=17.9$ ppm (s).

Composé 7

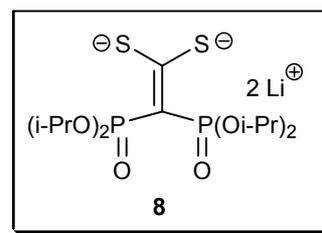
Synthèse : Un équivalent de disulfure de carbone (0.15 g, 2.0 mmol) est ajouté à une solution de *gem*-dianion **2** (1.1g, 2.0mmol) dans le toluène (15 mL) à la température ambiante. Le mélange est placé sous agitation pendant 12 h à la température ambiante, après cette période un important précipité jaune se forme. Le solide jaune est isolé par centrifugation, lavé avec un mélange hexane/diéthyléther (1:1, 10 mL) puis séché. Le dianion **7** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune sensible à l'eau. Rendement : 95% (1.44 g, 1.9 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_5 -pyridine, 25°C, d_4 -pyridine $\delta=7.58$ ppm comme référence interne): $\delta=7.04$ ppm (m, 12H; phényle (ortho+para)), 8.53 (m, 8H; phényle (méta)); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, d_5 -pyridine, 25°C, d_5 -pyridine $\delta=150.2$ ppm comme référence interne): $\delta=87.8$ ppm (t, $^1J_{\text{PC}}=93.5\text{Hz}$; PCP), 127.0 (vt, $\Sigma J_{\text{PC}}=11.8\text{Hz}$), 128.1 (bs; C_{para}), 132.0 (bs; $C_{\text{méta}}$), 139.5 (bs; C_{ipso}), 225.3 (t, $^2J_{\text{PC}}=5.2\text{Hz}$; SCS); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, d_5 -pyridine, 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=38.0$ ppm (s).

Composé 8

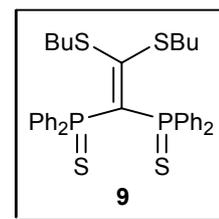
Synthèse : Un large excès de disulfure de carbone (0.38 g, 5.0 mmol) est ajouté à une solution de *gem*-dianion **6** (0.18 g, 0.50 mmol) dans le toluène (10 mL) à la température ambiante. Le mélange est placé sous agitation pendant 10 jours à la température ambiante. L'évaporation des solvants et de l'excès de CS_2 fournit un solide jaune qui est lavé avec un mélange hexane/toluène (3:1, 10 mL) puis séché. Le dianion **8** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune sensible à l'eau. Rendement : 87% (0.19 g, 0.43 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25°C, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ $\delta=7.16$ ppm comme référence interne): $\delta=4.71$ ppm (bs, 4H; ^iPr), 1.36 (bs, 12H; ^iPr); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 $\delta=128.1$ ppm comme référence interne): $\delta=24.9$ ppm (bs; ^iPr), 70.1 (bs; ^iPr), signal PCP non-observé, 227.4 (bs; SCS); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=25.3$ ppm (bs); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Li}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 38.89; H, 6.53; trouvées: C, 39.16; H, 6.54.

Composé 9

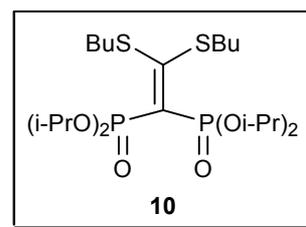
Synthèse : Deux équivalents de iodure de butyle (0.37 g, 2.0 mmol) sont ajoutés à une solution de **7** (0.76 g, 1.0 mmol) dans le THF (15 mL) à la température ambiante. La solution résultante est placée sous agitation pendant 12 h à la température ambiante. **9** est isolé sous une forme pure après évaporation des solvants. Rendement : 100% (0.63 g, 1.0 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_8 -THF, 25°C, d_7 -THF $\delta=3.58$ ppm comme référence interne): $\delta=0.66$ ppm (t, $^3J_{\text{HH}}=7.2\text{Hz}$, 6H, butyl), 0.76 (m, 4H; butyl), 0.98 (m, 4H; butyle), 2.33 (m, 4H; butyle), 6.94-7.96 (m, 20H; phényle); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, d_8 -THF, 25°C, d_7 -THF $\delta=67.6$ ppm comme référence interne): $\delta=13.6$ ppm (s; butyle), 22.7 (s; butyle), 30.3 (s; butyle), 36.4 (s; butyle), 125.7 (t, $^1J_{\text{PC}}=64.5\text{Hz}$; PCP), 128.2-132.3 (m; phényle), 175.9 (t, $^2J_{\text{PC}}=2.7\text{Hz}$, SCS); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, d_8 -THF, 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=41.4$ ppm (bs); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_4$: C, 64.12; H, 6.01; trouvées: C, 64.15; H, 6.09.

Composé 10

Synthèse : Un excès de iodure de butyle (0.55g, 3.0mmol) est ajouté à une solution de **8** (0.13 g, 0.3 mmol) dans le toluène (5 mL) à la température ambiante. La solution résultante est placée sous agitation pendant 2 jours à la température ambiante. **10** est isolé sous une forme pure après évaporation des solvants et de l'excès de iodure de butyle. Rendement : 100% (0.16 g, 0.3mmol).

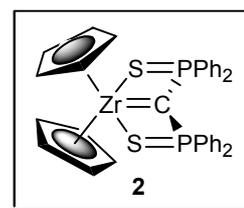


Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=0.93$ ppm (t, $^3J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 6H; butyle), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.1\text{Hz}$, 12H, ^iPr), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.1\text{Hz}$, 12H, ^iPr), 1.42 (m, 4H; butyle), 1.65 (m, 4H; butyle), 3.03 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.5\text{Hz}$, 4H; butyl), 5.0 (m, 4H; ^iPr); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=13.6$ ppm (s; butyle), 22.3 (s; butyle), 24.0 (t, $^3J_{\text{PC}}=2.4\text{Hz}$; ^iPr), 24.1 (t, $^3J_{\text{PC}}=2.3\text{Hz}$; ^iPr), 31.9 (s; butyle), 38.1 (s; butyle), 74.0 (bs; ^iPr), PCP non-observé, 183.7 (bs; SCS); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=11.5$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 49.61; H, 8.70; trouvées: C, 49.84; H, 8.70.

c. Modes opératoires du chapitre 4

Complexe 2

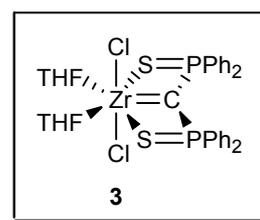
Synthèse : Un équivalent de Cp_2ZrCl_2 (195 mg, 0.67 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans le toluène (5.0 mL, 0.13 mol/L, 0.67 mmol) à la température ambiante. La réaction est instantanée et quantitative d'après le spectre RMN ^{31}P . LiCl est éliminé par centrifugation après ajout de 10 mL de dichlorométhane. Le complexe **2** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune après évaporation des solvants. Rendement : 98% (437 mg).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=6.15$ (s, 10H; Cp-H), 7.25 (m, 8H; phényle- H_{meta}), 7.40 ppm (m, 12H; phényle- H_{ortho} + H_{para}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=32.8$ (t, $^1J_{\text{PC}}=86.2$ Hz; PCP), 113.0 (s; Cp-C), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}}=12.7$ Hz; phényle- C_{meta}), 130.6 (s; phényle- C_{para}), 130.7 (d, $^2J_{\text{PC}}=12.4$ Hz; phényle- C_{ortho}), 139.8 ppm (dd, $^1J_{\text{PC}}=73.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=1.6$ Hz; phényle- C_{ipso}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=21.2$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_2\text{Zr}$: C, 62.94; H, 4.53; trouvées: C, 62.63; H 4.41.

Complexe 3

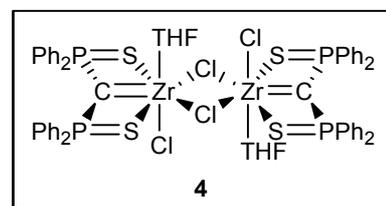
Synthèse : Un équivalent de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (150 mg, 0.40 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans le toluène (3.0 mL, 0.13 mol/L, 0.40 mmol) à la température ambiante. Le complexe **3** se forme instantanément et quantitativement d'après le spectre RMN ^{31}P . Ce complexe est instable en solution et dimérise rapidement (en quelques minutes) pour conduire au complexe **4**.



Caractérisation : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, toluène/éther (5:1), 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=16.3$ ppm (s).

Complexe 4

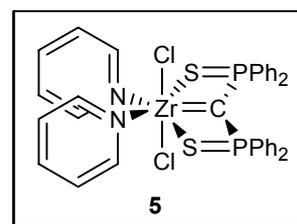
Synthèse : Un équivalent de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (150 mg, 0.40 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans le toluène (3.0 mL, 0.13 mol/L, 0.40 mmol) à la température ambiante. Après 2 heures sous agitation à la température ambiante, un précipité jaune se forme. Le solide résultant est isolé par centrifugation et le complexe **4** extrait au dichlorométhane (10 mL). Le complexe **4** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune après évaporation des solvants. Rendement : 91% (248 mg).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=1.85$ (m, 4H; THF), 3.82 (m, 4H; THF), 7.22 (m, 8H; phényle- H_{meta}), 7.38 (m, 4H; phényle- H_{para}), 7.47 ppm (m, 8H; phényle- H_{ortho}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=26.1$ (s; THF), 69.4 (s; THF), 100.8 (t, $^1J_{\text{PC}}=81.7$ Hz; PCP), 128.6 (d, $^2J_{\text{PC}}=12.7$ Hz; phényle- C_{meta}), 131.3 (d, $^4J_{\text{PC}}=2.4$ Hz; phényle- C_{para}), 131.5 (d, $^2J_{\text{PC}}=12.4$ Hz; phényle- C_{ortho}), 136.2 ppm (d, $^1J_{\text{PC}}=77.4$ Hz; phényle- C_{ipso}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=20.3$ ppm (s).

Complexe 5

Synthèse : Un équivalent de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (150 mg, 0.40 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans le toluène (3.0 mL, 0.13 mol/L, 0.40 mmol) à la température ambiante. Un excès de pyridine (0.3 mL) est alors ajouté à cette solution. Après évaporation des solvants, 10 mL de

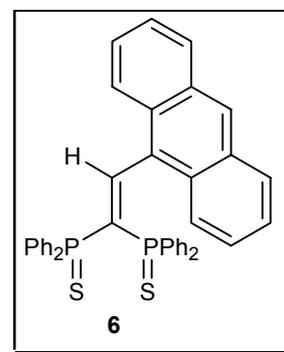


dichlorométhane sont ajoutés, conduisant à la formation d'une solution jaune et d'un précipité blanc. LiCl est alors éliminé par centrifugation et le complexe **5** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune après évaporation des solvants. Rendement : 97% (297 mg).

Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CHDCl_2 $\delta=5.62$ comme référence interne): $\delta=7.25$ (m, 4H; pyridine- H_{meta}), 7.27 (m, 8H; phényle- H_{meta}), 7.41 (m, 4H; phényle- H_{para}), 7.55 (m, 8H; phényle- H_{ortho}), 8.64 (m, 2H; pyridine- H_{para}), 9.27 ppm (m, 4H; pyridine- H_{ortho}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=97.0$ (t, $^1J_{\text{PC}}=83.1\text{Hz}$; PCP), 124.6 (s; pyridine- C_{meta}), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}}=12.8\text{Hz}$; phényle- C_{meta}), 131.3 (s; phényle- C_{para}), 131.5 (d, $^2J_{\text{CP}}=12.4\text{Hz}$; phényle- C_{ortho}), 136.7 (d, $^1J_{\text{CP}}=76.6\text{Hz}$; phényle- C_{ipso}), 150.5 (s; pyridine- C_{para}), 152.5 ppm (s; pyridine- C_{ortho}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=22.9$ ppm (s).

Composé 6

Synthèse : Un équivalent de 9-anthracenecarboxaldehyde (81 mg, 0.39 mmol) est ajouté à une solution de **5** (300 mg, 0.39 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) à la température ambiante. La réaction est totale après cinq minutes d'après la spectroscopie RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants, le produit est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. **6** est finalement obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 95% (236 mg).

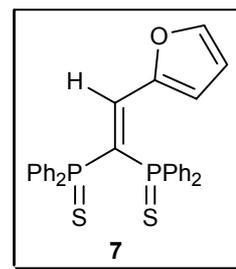


Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=6.68$ (dt, $^4J_{\text{HP}}=3.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 4H; phényle- H_{meta}), 6.92 (m, 4H; phényle- H_{ortho}), 7.33 (m, 8H; phényle- $H_{\text{para}}+H_{\text{para}}+H_{\text{meta}}$), 7.44 (m, 2H; anthracényle- C_3H), 7.62 (m, 2H; anthracényle- C_2H), 7.77 (m, 2H; anthracényle- C_4H), 7.96 (m, 1H; anthracényle- $C_{10}H$), 8.19 (m, 2H; anthracényle- C_1H), 8.25 (m, 4H; phényle- H_{ortho}), 9.09 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}}=29.4$ Hz, $^3J_{\text{HP}}=40.0$ Hz, 1H; $\text{P}_2\text{C}=\text{CH}$); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=125.8$ (s; anthracényle- C_3), 126.2 (s; anthracényle- C_1), 126.7 (s; anthracényle- C_2), 127.4 (d, $^3J_{\text{PC}}=13.0$ Hz; phényle- C_{meta}), 128.0 (d, $^3J_{\text{PC}}=13.0$ Hz; phényle- C_{meta}), 128.5 (s; anthracényle- C_{10}), 128.7 (dd, $^3J_{\text{PC}}=6.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=17.8$ Hz; anthracényle- C_9), 128.8 (s; anthracényle- C_4), 129.0 (s; anthracényle- $C_4\text{CC}_{10}$), 130.6 (dd, $^3J_{\text{PC}}=1.6$ Hz, $^1J_{\text{PC}}=85.1$; phényle- C_{ipso}), 131.3 (s; anthracényle- $C_1\text{CC}_9$), 131.4 (d, $^4J_{\text{PC}}=3.0$ Hz; phényle- C_{para}), 131.6 (d, $^2J_{\text{PC}}=11.2$ Hz; phényle- C_{ortho}), 131.8 (d, $^4J_{\text{PC}}=3.1$ Hz; phényle- C_{para}), 132.2 (d, $^1J_{\text{PC}}=84.4$ Hz; phényle- C_{ipso}), 134.4 (d, $^2J_{\text{PC}}=11.1$ Hz; phényle- C_{ortho}), 139.6 (dd, $^1J_{\text{PC}}=50.5$ Hz, $^1J_{\text{PC}}=59.2$ Hz; PCP), 158.8 ppm (d, $^2J_{\text{PC}}=7.5$ Hz; $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=41.4$ (d, $^2J_{\text{PP}}=34.9$ Hz), 57.9 ppm. (d, $^2J_{\text{PP}}=34.9$ Hz); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_2$: C, 75.45; H, 4.75; trouvées : C, 75.37; H 4.61.

Composé 7

Synthèse : Un équivalent de 2-furaldéhyde (38 mg, 0.39 mmol) est ajouté à une solution de **5** (300 mg, 0.39 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) à la température ambiante. La réaction est

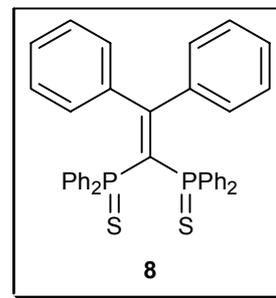
totale après cinq minutes d'après la spectroscopie RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants, le produit est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. **7** est finalement obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 93% (191 mg).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3 $\delta=7.26$ ppm comme référence interne): $\delta=6.09$ (m, 1H; furyle- C_4H), 7.03 (m, 1H; furyle- C_3H), 7.03 (m, 4H; phényle- H_{meta}), 7.10 (m, 1H; furyle- C_5H), 7.14 (m, 2H; phényle- H_{para}), 7.15 (dd, $^3J_{\text{HP}}=26.9$ Hz, $^3J_{\text{HP}}=38.1$ Hz, 1H; $\text{P}_2\text{C}=\text{CH}$), 7.27 (m, 4H; phényle- H_{meta}), 7.33 (m, 2H; phényle- H_{para}), 7.71 (m, 4H; phényle- H_{ortho}), 7.83 ppm (m, 4H; phényle- H_{ortho}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CDCl_3 , 25°C , CDCl_3 $\delta=77.0$ ppm comme référence interne): $\delta=113.0$ (s; furyle- C_4), 122.6 (s; furyle- C_3), 123.7 (dd, $^1J_{\text{PC}}=58.0$ Hz, $^1J_{\text{PC}}=61.8$ Hz; PCP), 127.3 (d, $^3J_{\text{PC}}=13.2$ Hz; phényle- C_{meta}), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}}=12.7$ Hz; phényle- C_{meta}), 130.1 (dd, $^1J_{\text{PC}}=86.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=1.5$ Hz; phényle- C_{ipso}), 130.9 (d, $^4J_{\text{PC}}=3.1$ Hz; phényle- C_{para}), 131.2 (d, $^1J_{\text{PC}}=85.6$ Hz; phényle- C_{ipso}), 131.5 (d, $^4J_{\text{PC}}=2.9$ Hz; phényle- C_{para}), 132.4 (d, $^2J_{\text{PC}}=10.8$ Hz; phényle- C_{ortho}), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}}=11.4$ Hz; phényle- C_{ortho}), 141.2 (d, $^2J_{\text{PC}}=8.7$ Hz; $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$), 145.7 (s; furyle- C_5), 148.8 ppm (dd, $^3J_{\text{PC}}=21.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=8.1$ Hz; furyle- C_2); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=39.8$ (d, $^2J_{\text{PP}}=29.5$ Hz), 52.4 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}=29.5$ Hz); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{OP}_2\text{S}_2$: C, 68.43; H, 4.59; trouvées: C, 68.27; H 4.65.

Composé 8

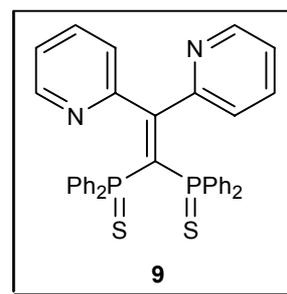
Synthèse : Un équivalent de benzophénone (360 mg, 2.0 mmol) est ajouté à une solution de **5** (300 mg, 0.39 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) à la température ambiante. La réaction est totale après 24h sous agitation à 50°C d'après la spectroscopie RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants, le produit est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. **8** est finalement obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (234 mg).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_8 -toluène, 25°C , d_7 -toluène $\delta=2.09$ ppm comme référence interne): $\delta=8.2$ (s large, 4 H; ortho- phényle), 7.1 - 6.7 ppm (m, 16 H; meta+para-phényle); RMN ^{31}P (121.5 MHz, d_8 -toluène, 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=40.1$ ppm (s); ^{13}C NMR (75 MHz, d_8 -toluène, 25°C , d_8 -toluène $\delta=20.4$ ppm comme référence interne): $\delta=177.5$ (t, $^2J_{\text{PC}}=2.3$ Hz ; $\text{C}=\text{CPh}_2$), 142.7 (t, $^1J_{\text{PC}}=11.5$ Hz ; $\text{C}=\text{CPh}_2$), 132.2 - 125.6 ppm (phényle).

Composé 9

Synthèse : Un excès de di(2-pyridyle)cétone (180 mg, 0.98 mmol, 2.5 eq.) est ajouté à une solution de **5** (300 mg, 0.39 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) à la température ambiante. La réaction est totale après cinq minutes d'après la spectroscopie RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants, le produit est purifié par colonne de

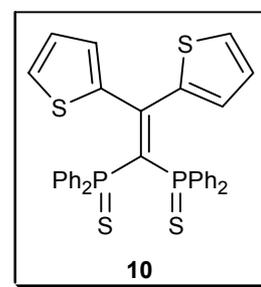


chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. **9** est finalement obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% (230 mg).

Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3 $\delta=7.26$ ppm comme référence interne): $\delta=6.88$ (m, 2H; pyridyle- C_5H), 7.15 (m, 12H; phényle- H_{meta} + H_{para}), 7.56 (m, 2H; pyridyle- C_4H), 7.91 (m, 10 H; phényle- H_{ortho} + pyridyle- C_3H), 8.38 ppm (m, 2H; pyridyle- C_6H); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CDCl_3 , 25°C , CDCl_3 $\delta=77.0$ ppm comme référence interne): $\delta=123.4$ (s; pyridyle- C_3), 127.7 (AXX', $\Sigma J_{\text{PC}}=12.8$ Hz; phényle- C_{meta}), 128.5 (s; pyridyle- C_5), C_{ipso} : not observed, 130.6 (s; phényle- C_{para}), 131.5 (t, $^1J_{\text{PC}}=45.5$ Hz; PCP), 132.4 (AXX', $\Sigma J_{\text{PC}}=9.2$ Hz; phényle- C_{ortho}), 136.7 (s; pyridyle- C_2), 147.1 (s; pyridyle- C_6), 154.9 (bs; pyridyle- C_2), 192.5 ppm (bs; $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=41.5$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$: C, 70.34; H, 4.59; trouvées: C, 70.19; H 4.67.

Composé 10

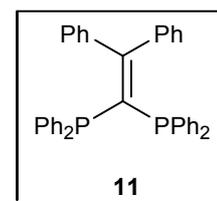
Synthèse : Un excès de di(2-thiényle)cétone (390 mg, 2.0 mmol) est ajouté à une solution de **5** (300 mg, 0.39 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) à la température ambiante. La réaction est totale après 24h sous agitation à 50°C d'après la spectroscopie RMN ^{31}P . Après évaporation des solvants, le produit est purifié par colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. **10** est finalement obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 98% (238 mg).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , CHCl_3 $\delta=7.26$ ppm comme référence interne): $\delta=6.79$ (m, 2H; thiényle- C_4H), 7.13 (m, 10H; phényle- H_{meta} + thiényle- C_5H), 7.21 (m, 4H; phényle- H_{para}), 7.94 (m, 8H; phényle- H_{ortho}), 8.48 ppm (m, 2H; thiényle- C_3H); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CDCl_3 , 25°C , CDCl_3 $\delta=77.0$ ppm comme référence interne): $\delta=125.3$ (s; thiényle- C_4), 127.5 (AXX', $\Sigma J_{\text{PC}}=12.5$ Hz; phényle- C_{meta}), C_{ipso} : not observed, 130.4 (s; phényle- C_{para}), 130.8 (t, $^1J_{\text{PC}}=57.1$ Hz; PCP), 132.5 (bs; phényle- C_{ortho}), 133.1 (s; thiényle- C_5), 135.6 (s; thiényle- C_3), 144.7 (AXX', $\Sigma J_{\text{PC}}=25.2$ Hz; thiényle- C_2), 160.7 ppm (t, $^2J_{\text{PC}}=3.1$ Hz; $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=42.0$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{S}_4$: C, 65.36; H, 4.19; trouvées: C, 65.06; H 4.27.

Composé 11

Synthèse : 6 équivalents de tri(2-cyanoéthyl)phosphine (570 mg, 2.94 mmol) sont ajoutés à une solution de **8** (300 mg, 0.49 mmol) dans le toluène (10 mL). Le mélange est porté à reflux du toluène pendant 4 jours (sous atmosphère d'azote). À la fin de cette période, le mélange est refroidi à la température ambiante et les solides sont éliminés par centrifugation. La solution est séchée, ce qui permet d'obtenir la diphosphine **11** avec un rendement de 95%.

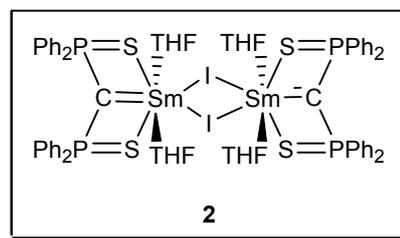


Caractérisation : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C , 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=2.0$ ppm (s).

d. Modes opératoires du chapitre 5

Complexe 2

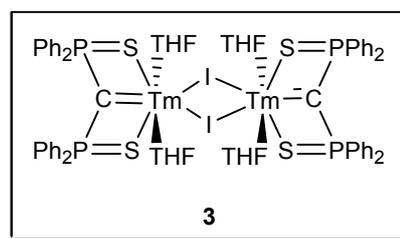
Synthèse : À une solution du *gem*-dianion **1** (3.0 mL, 0.40 mmol) est ajouté un équivalent de $\text{SmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ (0.31 g, 0.40 mmol) à la température ambiante. La solution est placée sous agitation pendant 15 minutes. L'iodure de lithium formé est éliminé par centrifugation puis du diéthyléther (5 mL) est condensé sur la solution. Après 24 heures, le complexe **2** est isolé sous la forme d'un précipité jaune qui est séché sous vide. Rendement : 81% (0.28 g, 0.32 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_8 -toluène, 25°C, d_7 -toluène $\delta=2.09$ ppm comme référence interne): $\delta=8.42$ (m, 4 H; ortho-phényle), 7.15-7.03 (m, 16 H; meta+para-phényle), 3.20 (s large, 8 H; THF), 1.04 ppm (s large, 8 H; THF) ; RMN ^{13}C (75 MHz, d_8 -toluène, 25 °C, d_8 -toluène $\delta=20.4$ ppm comme référence interne): $\delta=141.2$ (d, $^2J(\text{C},\text{P})=75.5$ Hz; phényle- C_{ipso}), 131.7 (s; phényle-*Cortho*), 129.7 (s; phényle-*Cpara*), 128.1 ppm (s; phényle-*Cmeta*), signal C-Sm non observé ; RMN ^{31}P (121.5 MHz, d_8 -toluène, 25 °C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=51.8$ ppm (s large).

Complexe 3

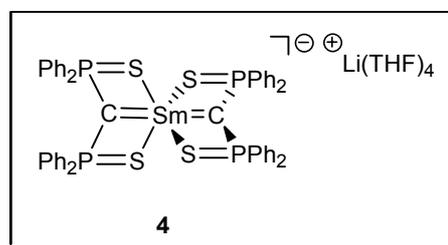
Synthèse : À une solution du *gem*-dianion **1** (3.0 mL, 0.40 mmol) est ajouté un équivalent de $\text{TmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ (325 mg, 0.40 mmol) à la température ambiante. La solution est placée sous agitation pendant 30 minutes. L'iodure de lithium formé est éliminé par centrifugation puis du diéthyléther (5 mL) est condensé sur la solution. Après 24 heures, le complexe **3** est isolé sous la forme d'un précipité blanc qui est séché sous vide. Rendement : 78% (0.28 g, 0.31 mmol).



Caractérisation : Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4\text{Tm}_2$: C, 44.71; H, 4.09; trouvées : C, 44.83; H, 4.16.

Complexe 4

Synthèse : Dans un tube de centrifugation, deux équivalents de *gem*-dianion **1** dans le toluène (6.0 mL, 0.80 mmol) sont ajoutés à un équivalent de $\text{SmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ (0.31 g, 0.40 mmol). Le mélange réactionnel est placé sous agitation pendant 5 minutes, à la température ambiante. LiI est éliminé par centrifugation. L'évaporation des solvants fournit un solide jaune qui est lavé avec un mélange de THF (0.5 mL) et de diéthyléther (10 mL). Le complexe **4** est finalement obtenu pur sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 87% (0.47 g, 0.35 mmol).

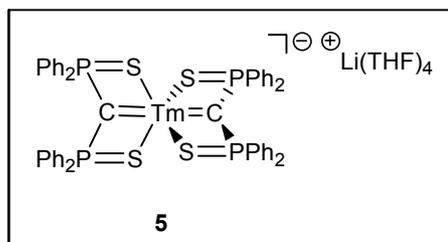


Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_8 -toluène, 25°C, d_7 -toluène $\delta=2.09$ ppm comme référence interne): $\delta=8.42$ (br s, 16H; ortho), 7.11-7.05 (m, 24H; meta+para), 2.96 (br s, 16H; THF), 1.11

ppm (br s, 16H; THF) ; RMN ^{13}C (75 MHz, d_8 -toluène, 25 °C, d_8 -toluène $\delta=20.4$ ppm comme référence interne): $\delta=144.1$ (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=81.6$ Hz; phényle- C_{ipso}), 131.6 (s; phényle- C_{ortho}), 129.0 (s; phényle- C_{para}), 127.8 (s; phényle- C_{meta}); 68.1 (s; THF), 25.1 ppm (s; THF), signal C-Sm non observé ; RMN ^{31}P (121.5 MHz, d_8 -toluène, 25 °C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=46.2$ ppm (s large).

Complexe 5

Synthèse : Dans un tube de centrifugation, deux équivalents de *gem*-dianion **1** dans le toluène (3.0 ml, 0.40 mmol) sont ajoutés à un équivalent de $\text{SmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ $\text{TmI}_3(\text{THF})_{3.5}$ (163 mg, 0.20 mmol). Le mélange réactionnel est placé sous agitation pendant 5 minutes, à la température ambiante. LiI est éliminé par centrifugation. L'évaporation des solvants fournit un solide jaune qui est lavé avec un mélange de THF (0.5 mL) et de diéthyléther (10 mL). Le complexe **5** est finalement obtenu pu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 81% (0.22 g, 0.16 mmol).

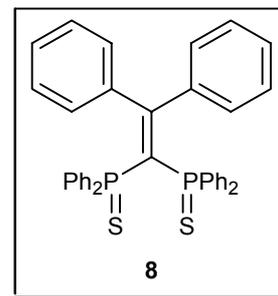


Caractérisation : Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{LiO}_4\text{P}_4\text{S}_4\text{Tm}$: C, 58.40; H, 5.35; trouvées C, 58.63; H, 5.29.

Composé 6

Synthèse : Un équivalent de benzophénone (0.01 g, 0.06 mmol) et de complexe **2** (0.05 g, 0.06 mmol) sont mis à réagir dans le toluène pendant 1 heure. Après 1 heure à la température ambiante, un solide blanc s'est formé qui est éliminé par centrifugation. La solution est alors évaporée fournissant l'oléfine **6** avec un rendement de 94%.

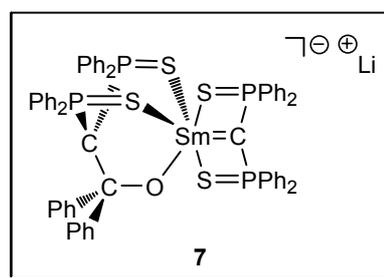
Caractérisation : voir chapitre 4.



Complexe 7

Synthèse : L'ajout d'un équivalent de benzophénone (5.5 mg, 0.03 mmol) à une solution de **4** (40 mg, 0.03 mmol) dans le d_6 -benzène (1.0 mL) conduit à la formation du complexe **7** en 10 minutes, à la température ambiante.

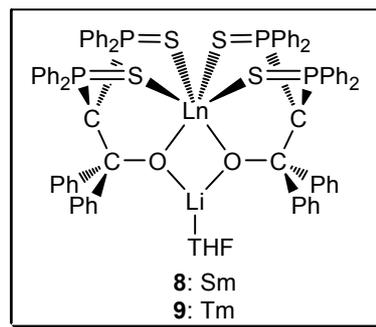
Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25°C, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ $\delta=7.16$ ppm comme référence interne): $\delta=8.67$ -6.42 ppm (m; phényle H); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, C_6D_6 , 25°C, C_6D_6 $\delta=128.1$ ppm comme référence interne): $\delta=148.8$ (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})=8.1$ Hz; CO), 138.1 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=101.8$ Hz; SPCipso), 137.5 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=88.9$ Hz; SPCipso), 134.6 (s; OCCipso), 135.6-126.3 (m; ortho+meta+para aryl), 55.3 ppm (t, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})=49.4$ Hz; PCCO); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=49.4$ (br s; PCCP), 43.9 ppm (br s; PCSmP).



Complexe 8

Synthèse : Des cristaux du complexe **8** ont été obtenus en laissant une solution saturée de benzophénone dans l'hexane dans une solution du complexe **4** dans le toluène (0.07 mmol, 1 mL).

Caractérisation : RMN ^{31}P (121.5 MHz, d_8 -toluène, 25 °C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=50.2$ ppm (s).



Complexe 9

Synthèse : Des cristaux du complexe **9** ont été obtenus en laissant une solution saturée de benzophénone dans l'hexane dans une solution du complexe **5** dans le toluène (0.07 mmol, 1 mL).

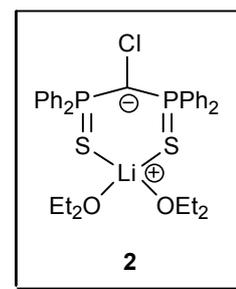
Caractérisation : Par diffraction des rayons X

e. Modes opératoires du chapitre 6

Carbénolite 2

Synthèse : Un équivalent d'hexachloroéthane (94.8 mg, 0.40 mmol) est ajouté à une solution du *gem*-dianion **1** (0.40 mmol) dans le diéthyléther (3 mL) à -40°C. Le mélange résultant est laissé sous agitation pendant 5 minutes à la température ambiante. LiCl est éliminé par centrifugation et les solvants sont évaporés. Le carbénolite **2** est ainsi isolé sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 100% (260 mg, 0.40 mmol).

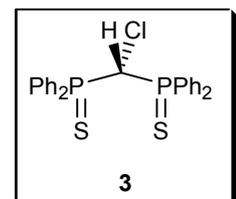
Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_8 -THF, 25°C, d_7 -THF $\delta=3.58$ ppm comme référence interne): $\delta=7.11$ -7.35 (m, 12H; H_{meta} and H_{para}), 7.98 ppm (bs, 8H; H_{ortho}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, d_8 -THF, 25°C, d_7 -THF $\delta=67.6$ ppm comme référence interne): $\delta=38.5$ (t, $^1J(\text{C},\text{P})=80.0$ Hz; PCP), 127.7 (t, $^3J(\text{C},\text{P})=6.1$ Hz; phényle- C_{meta}), 130.1 (s; phényle- C_{para}), 133.6 (t, $^2J(\text{C},\text{P})=5.1$ Hz; phényle- C_{ortho}), 139.1 ppm (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=129.0$ Hz; phényle- C_{ipso}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, d_8 -THF, 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=45.5$ ppm (bs); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{ClLiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$: C, 62.21; H, 6.33; trouvées : C, 62.24; H 6.41.



Composé 3

Synthèse : un excès d'eau (0.10 mL, 5.5 mmol) est ajouté à une solution du carbénolite **2** (100 mg, 0.16 mmol) dans le THF (5 mL). Les solvants sont évaporés et un mélange CH_2Cl_2 (5 mL)/ H_2O (5 mL) est ajouté. La phase organique est collectée et séchée sur Na_2SO_4 . **3** est finalement obtenu pu après évaporation du solvant. Rendement : 94% (73 mg, 0.16 mmol).

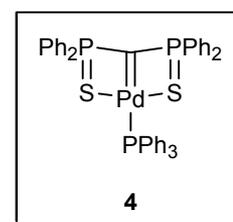
Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C, CHCl_3 $\delta=7.26$ ppm comme référence interne): $\delta=5.55$ (t, $^2J(\text{H},\text{P})=8.9$ Hz, 1H; PCHP), 7.25-7.40 (m, 12H, H_{meta} and H_{para}), 7.83 (dd, $^3J(\text{H},\text{H})=7.46$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P})=13.2$ Hz, 4H; H_{ortho}), 7.93 ppm (dd, $^3J(\text{H},\text{H})=7.71$ Hz, $^3J(\text{H},\text{P})=13.2$ Hz, 4H; H_{ortho}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CDCl_3 , 25°C, CDCl_3 $\delta=77.0$ ppm comme référence



interne): $\delta=53.7$ (t, $^1J(\text{C,P})=38.1$ Hz; PCP), 127.9 (m, $\Sigma J(\text{C,P})=16.1$ Hz; phényle- C_{meta}), 128.2 (m, $\Sigma J(\text{C,P})=16.1$ Hz; phényle- C_{meta}), 129.3 (dd, $^1J(\text{C,P})=85.6$ Hz, $^1J(\text{C,P})=0.8$ Hz; phényle- C_{ipso}), 131.6 (m; phényle- C_{para}), 131.9 (m; phényle- C_{para}), 132.0 (m, $\Sigma J(\text{C,P})=13.2$ Hz; phényle- C_{ortho}), 133.0 ppm (m, $\Sigma J(\text{C,P})=13.8$ Hz; phényle- C_{ortho}); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=46.3$ ppm (s); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClP}_2\text{S}_2$: C, 62.17; H, 4.38; trouvées : C, 62.21; H 4.52.

Complexe 4

Synthèse 1: Un équivalent de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (185 mg, 0.16 mmol) est ajouté à une solution de carbénoïde **2** (100 mg, 0.16 mmol) dans le THF (5 mL). La solution est placée sous agitation pendant 30h à la température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le solide obtenu est lavé avec de l'hexanes (3x5 mL). Le complexe **4** est extrait au dichlorométhane (10 mL) et finalement isolé sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 90% (117 mg, 0.14 mmol).

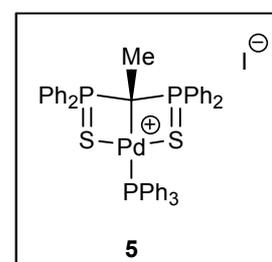


Synthèse 2: Un équivalent de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (470 mg, 0.67 mmol) est ajouté à une solution de dianion **1** dans le toluène (5.0 mL, 0.13 mol/L, 0.67 mmol) à la température ambiante. La solution résultante vire instantanément au rouge et, d'après le spectre RMN ^{31}P , la réaction est instantanée et quantitative et conduit à la formation du complexe **4** et PPh_3 . **4** et LiCl sont faiblement soluble dans le toluène et sont isolés par centrifugation. Le complexe **4** est isolé après dissolution du solide dans 6 mL de CH_2Cl_2 et élimination de LiCl par centrifugation ou filtration. **4** est finalement obtenu pur après évaporation des solvants. Rendement 88% (450 mg, 0.59 mmol).

Caractérisation: RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=7.13$ -7.66 ppm (m, 35H; phényle); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=125.4$ -139.1 ppm (m; phényle), C-Pd non observé; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=21.5$ (t, $^3J_{\text{PP}}=14.6$ Hz; PPh_3), 39.8 ppm (d, $^3J_{\text{PP}}=14.6$ Hz; PPh_2S); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{P}_3\text{PdS}_2$: C, 63.35; H, 4.33; trouvées: C, 62.97; H 4.05.

Complexe 5

Synthèse: Un équivalent d'iodométhane (27 μL , 0.43 mmol) est ajouté à une solution du complexe **4** (350 mg, 0.43 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 mL), à la température ambiante. Après cinq minutes sous agitation, le mélange est séché. Le complexe **5** est ainsi isolé avec un rendement quantitatif (100%, 410 mg, 0.43 mmol).



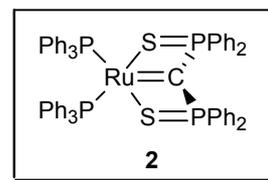
Caractérisation: RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=1.86$ (dt, $^3J_{\text{HP}}=16.2$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=8.6$ Hz, 3H; CH_3), 7.00-8.04 ppm (m, 35H; phényle); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=20.7$ (pq, $J(\text{C,P})=5.0$ Hz; CH_3), 125.6 (dt, $^1J_{\text{CP}}=48.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}}=8.7$ Hz; C-Pd), 127.7-135.4 ppm (m; phényle); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz,

CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=22.8$ (t, $^3J_{\text{PP}}=15.8$ Hz; PPh_3), 62.3 ppm (d, $^3J_{\text{PP}}=15.8$ Hz; PPh_2S); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{IP}_3\text{PdS}_2$: C, 55.21; H, 4.00; trouvées: C, 55.10; H 3.87.

f. Modes opératoires du chapitre 7

Complexe 2

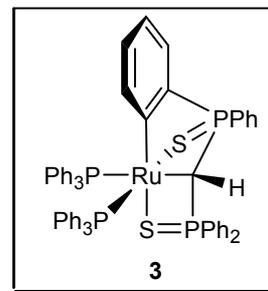
Synthèse : Un équivalent de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (490 mg, 0.40 mmol) est ajouté à une solution de *gem*-dianion **1** dans le toluène (3.0 mL, 0.13 mol/L, 0.40 mmol) à la température ambiante. La solution résultante vire instantanément au brun et, d'après le spectre RMN ^{31}P , la réaction est instantanée et quantitative et conduit à la formation du complexe **2** et PPh_3 . LiCl est éliminé par centrifugation après avoir ajouté 10 mL de CH_2Cl_2 dans le mélange réactionnel. Le solide obtenu après évaporation des solvants est ensuite lavé trois fois avec un mélange d'hexanes (5 mL). Le complexe **2** est finalement isolé sous une forme pure avec un rendement de 91% (390 mg, 0.36 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=6.87\text{-}7.42$ ppm (m, 50H; phényle); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=127.3\text{-}139.6$ (m; phényle), 138.0 ppm (tt, $^1J_{\text{CP}}=33.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}}=1.9$ Hz; carbone carbénique); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=48.8$ (t, $^3J_{\text{PP}}=11.8$ Hz), 57.6 ppm (t, $^3J_{\text{PP}}=11.8$ Hz); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{RuS}_2$: C, 68.34; H, 4.70; trouvées: C, 68.39; H 4.71.

Complexe 3

Synthèse : Une solution du complexe **2** (250 mg, 0.23 mmol) dans le toluène (20 mL) est chauffée à 120°C en tube scellé pendant 15h. Après évaporation des solvants, le solide obtenu est lavé avec du méthanol (10 mL). Le complexe **3** est finalement isolé sous la forme d'un solide jaune. Rendement : 95% (237 mg, 0.22 mmol).

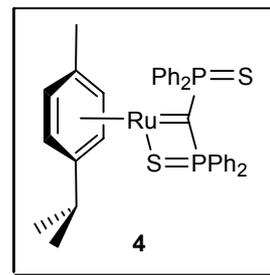


Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=1.42$ (dt, $^2J_{\text{HP}}=5.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}}=4.3$ Hz, 1H; PCHP), 5.26 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=2.5$ Hz, 1H; phényle orthométallé), 5.88 (vtt, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, $^5J_{\text{HP}}=1.3$ Hz, 1H; phényle orthométallé), 6.51 (vq, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $^4J_{\text{HP}}=7.3$ Hz, 1H; phényle orthométallé), 6.71 (ddd, $^4J_{\text{HH}}=1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, $^3J_{\text{HP}}=11.6$ Hz, 1H; ortho phényle orthométallé), 6.83-7.60 ppm (m, 45H; phényle orthométallé); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=1.0$ (s; PC(H)P), 118.8 (d, $^3J_{\text{CP}}=15.2$ Hz; phényle orthométallé), 123.4 (d, $^4J_{\text{CP}}=3.5$ Hz; phényle orthométallé), 126.6 (d, $^3J_{\text{CP}}=18.7$ Hz; phényle orthométallé), 126.9-138.5 (m; phényle), 145.0 (m, $\sum J_{\text{CP}}=19.5$ Hz; phényle orthométallé), 149.8 (dt, $^1J_{\text{CP}}=107.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}}=2.4$ Hz; phényle orthométallé C-P), 183.2 ppm (m, $\sum J_{\text{CP}}=41.3$ Hz; phényle orthométallé C-Ru); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=-9.0$ (t, $^3J_{\text{PP}}=7.3$ Hz; orthoPh-PhP(S)), 48.9 (m, $\sum J_{\text{PP}}=45.3$ Hz; PPh_3), 50.8 (dd, $^2J_{\text{PP}}=23.8$ Hz, $^3J_{\text{PP}}=7.3$ Hz; PPh_3), 62.5

ppm (d, $^3J_{\text{PP}}=12.1$ Hz; $\text{PPh}_2(\text{S})$); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{P}_4\text{RuS}_2$: C, 68.34; H, 4.70; trouvées: C, 68.14; H 4.75.

Complexe 4

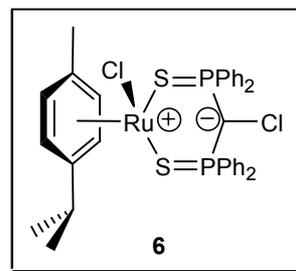
Synthèse : Le complexe **4** a été synthétisé par ajout d'un demi-équivalent du complexe $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$ (0.66 mmol, 204 mg) sur 1 équivalent du *gem*-dianion **1** (0.66 mmol, 5.0 mL). Après 12h à la température ambiante, le milieu est dilué avec 10 mL de toluène. Les sels de lithium (LiCl) sont éliminés par centrifugation. Après évaporation des solvants, le complexe **4** est obtenu sous forme d'un solide bleu instable à l'eau avec un rendement de 98 % (0.64 mmol).



Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CHDCl_2 $\delta=5.62$ ppm comme référence interne): $\delta=1.25$ (d, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 6H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.06 (s, 3H ; CH_3), 2.50 (septuplet, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.12 (m, $\Sigma J=14.5$ Hz, 4H ; *p*-cymène C-H), 7.14 à 7.75 ppm (m, 20H ; H des phényles); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, CD_2Cl_2 $\delta=54.0$ ppm comme référence interne): $\delta=20.1$ (s; CH_3), 24.3 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 81.8 (s; *p*-cymène C-H), 81.9 (s; *p*-cymène C-H), 87.4 (s; *p*-cymène C-Me), 97.8 (s; *p*-cymène C-ⁱPr), 127.9 à 132.6 (m; C des phényles), 133.6 (dd, $^1J_{\text{PC}}=61.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=1.4$ Hz; phényle- C_{ipso} bras coordiné), 136.2 (m ; PCP), 139.0 ppm (dd, $^1J_{\text{PC}}=82.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}}=5.0$ Hz; phényle- C_{ipso} bras non coordiné); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=44.0$ (d, $^2J_{\text{PP}}=69.0$ Hz), 68.6 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}=69.0$ Hz).

Complexe 6

Synthèse : Le complexe **6** a été synthétisé par ajout de C_2Cl_6 (0.044 mmol, 10.4 mg) sur 1 équivalent du complexe **4** (0.044 mmol, 30.6mg) dans le toluène (5 mL). Après 12h à la température ambiante, le milieu est dilué avec 5 mL de toluène. Les sels de lithium (LiCl) sont éliminés par centrifugation. Après évaporation du solvant, le complexe **6** est obtenu sous forme d'un solide rouge instable à l'eau avec un rendement de 98 % (0.043 mmol, 33.0 mg).



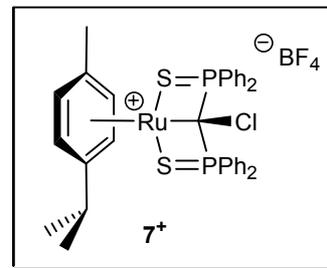
Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 25°C, $\text{d}_7\text{-THF}$ $\delta=3.58$ ppm comme référence interne): $\delta=1.03$ (d, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 6H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 3H ; CH_3), 2.70 (m, $\Sigma J=27.9$ Hz, 1H ; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.58 (d, $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz, 2H ; *p*-cymène C-H), 4.81 (d, $^3J_{\text{HH}}=5.7$ Hz, 2H ; *p*-cymène C-H), 6.93-8.10 ppm (m, 20H ; H des phényles); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 25°C, $\text{d}_7\text{-THF}$ $\delta=67.6$ ppm comme référence interne): $\delta=22.0$ (s; CH_3), 25.8 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.6 (s; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 82.5 (s; *p*-cymène C-H), 84.1 (s; *p*-cymène C-H), 97.1 (s; *p*-cymène C-Me), 105.5 (s; *p*-cymène C-ⁱPr), 127.2 à 133.6 (m; C des phényles), 137.9 (m ; PCP); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=41.0$ ppm (bs).

Complexe [7,BF₄]

Synthèse : Un excès de tétrafluoroborate d'argent (0.130 mmol, 25.0 mg) est ajouté à une solution du complexe **6** (0.043 mmol, 33.0 mg) dans le dichlorométhane (5.0 mL). Après 15 minutes à la température ambiante, les sels d'argent sont éliminés par centrifugation et la solution est séchée. Le complexe [7,BF₄] est ainsi isolé sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 100% (0.043 mmol).

Caractérisation : RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C, CHCl₃ δ=7.26 ppm comme référence interne): δ=1.15 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, 6H ; CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 3H ; CH₃), 2.51 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 1H ; CH(CH₃)₂), 4.61 (d, ³J_{HH}=5.8 Hz, 2H ; *p*-cymène C-H), 5.22 (d, ³J_{HH}=5.8 Hz, 2H ; *p*-cymène C-H), 6.96 (m, 4H ; phényle-*H*_{mé}ta), 7.09 (m, 2H ; phényle-*H*_{para}), 7.31 (m, 4H ; phényle-*H*_{ortho}), 7.62 (m, 2H ; phényle-*H*_{para}) ; 7.73 (m, 4H ; phényle-*H*_{mé}ta), 8.36 ppm (m, 4H ; phényle-*H*_{ortho});

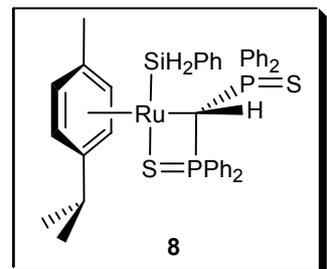
RMN ¹³C{¹H} (75.465 MHz, CDCl₃, 25°C, CDCl₃ δ=77.0 ppm comme référence interne): δ=18.1 (s; CH₃), 22.9 (s; CH(CH₃)), 31.9 (s; CH(CH₃)₂), 82.3 (s; *p*-cymène C-H), 84.6 (s; *p*-cymène C-H), 99.0 (s; *p*-cymène C-Me), 108.5 (s; *p*-cymène C-ⁱPr), 128.3 (d, ³J_{PC}=12.3 Hz ; phényle-*C*_{mé}ta), 129.0 (d, ²J_{PC}=12.2 Hz ; phényle-*C*_{ortho}), 129.5 (d, ³J_{PC}=13.2 Hz ; phényle-*C*_{mé}ta), 130.2 (d, ²J_{PC}=11.1 Hz ; phényle-*C*_{ortho}), 131.7 (d, ⁴J_{PC}=3.1 Hz ; phényle-*C*_{para}), 132.5 (dd, ¹J_{PC}=85.9 Hz, ³J_{PC}=7.7 Hz ; phényle-*C*_{ipso}), 133.0 (d, ⁴J_{PC}=2.9 Hz ; phényle-*C*_{para}), 134.4 ppm (pseudo-d, ¹J_{PC}=55.3 Hz ; phényle-*C*_{ipso}), signal PCP non observé; RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 25°C, 85% H₃PO₄ comme référence externe): δ=68.3 ppm (s).



Complexe 8

Synthèse : Un équivalent de phénylsilane (0.044 mmol, 4.9 mg) est ajouté à une solution du complexe **4** (0.044 mmol, 30.6 mg) dans le toluène (5 mL). Après 12h à la température ambiante, le solvant est évaporé. **8** est ainsi obtenu pu avec un rendement de 100% (0.044 mmol, 35.4 mg).

Caractérisation : RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C, C₆D₅H δ=7.16 ppm comme référence interne): δ=0.84 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, 3H ; CH(CH₃)₂), 0.96 (d, ³J_{HH}=6.8 Hz, 3H ; CH(CH₃)₂), 1.33 (s, 3H ; CH₃), 2.44 (pseudo-sept, ³J_{HH}=6.8 Hz, 1H ; CH(CH₃)₂), 3.64 (dd, ²J_{PH}=11.6 Hz, ²J_{PH}=18.8 Hz, 1H ; PCHP), 4.66 (pseudo-t, ²J_{HH}=7.1 Hz, 2H ; SiH₂), 5.33 (d, ³J_{HH}=5.3 Hz, 1H ; *p*-cymène C-H), 5.38 (d, ³J_{HH}=5.6 Hz, 1H ; *p*-cymène C-H), 5.70 (d, ³J_{HH}=5.3 Hz, 1H ; *p*-cymène C-H), 6.15 (d, ³J_{HH}=5.6 Hz, 1H ; *p*-cymène C-H), 6.64-8.60 ppm (m, 25H ; H des phényles); RMN ¹³C{¹H} (75.465 MHz, C₆D₆, 25°C, C₆D₆ δ=128.1 ppm comme référence interne): δ=17.5 (s; CH₃), 21.4 (s; CH(CH₃)), 23.6 (s; CH(CH₃)), 30.6 (s; CH(CH₃)₂), 75.6 (s; *p*-cymène C-H), 81.4 (s; *p*-cymène C-H), 89.1 (s; *p*-cymène C-H), 92.4 (s; *p*-cymène C-H), 96.2 (s; *p*-cymène C-Me), 114.9 (s; *p*-cymène C-ⁱPr), 130.6 (dd, ¹J_{PC}=21.1 Hz, ¹J_{PC}=2.7 Hz ; PCP), 125.6-145.3 ppm (m; C des phényles), 137.9 (m ; PCP); RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 25°C, 85% H₃PO₄ comme référence externe): δ=47.3 (d, ²J_{PP}=6.7 Hz), 70.2 ppm (d, ²J_{PP}=6.7 Hz).

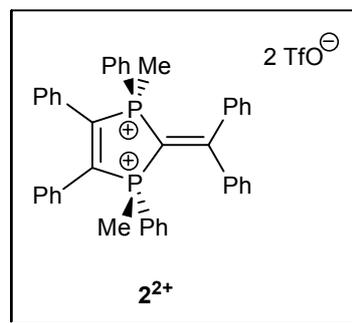


g. Modes opératoires du chapitre 8

Composé 2^{2+} , $(\text{TfO}^-)_2$

Synthèse : Un excès de méthyl-trifluorométhanesulfonate (1.0 mL, 8.8 mmol) est ajouté à une solution de **1** (1.6 g, 2.8 mmol) dans CH_2Cl_2 (10 mL) à la température ambiante. La solution résultante est placée sous agitation pendant 7 jours à la température ambiante puis les solvants sont évaporés. Le solide obtenu est lavé avec du diéthyléther (3 x 5 mL). 2^{2+} , $(\text{TfO}^-)_2$ est finalement isolé pur avec un rendement de 100% (2.52 g, 2.8 mmol).

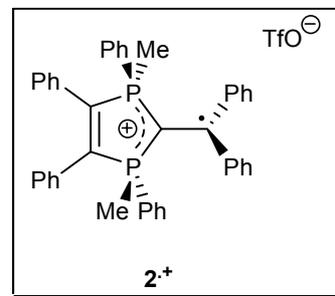
Caractérisation : RMN ^1H (300 MHz, d_6 -DMSO, 25°C): $\delta=2.84$ (AXX', $\Sigma J(\text{H},\text{P})=13.6$ Hz, 6H; CH_3), 7.09-7.96 ppm (m, 30H; phényle H); RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, d_6 -DMSO, 25°C, 85% H_3PO_4 comme référence externe): $\delta=34.7$ ppm (s); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.465 MHz, d_6 -DMSO, 25°C, d_6 -DMSO $\delta=39.43$ ppm as internal reference): $\delta=8.5$ (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=52.6$ Hz; CH_3), 105.7 (t, $^1J(\text{C},\text{P})=73.8$ Hz; PCP), 116.6 (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=89.2$ Hz; PC=CP), 125.8-136.4 (m; C des phényles), 128.4 (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=22.4$ Hz; phényle- C_{ipso}), 137.9 (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=18.7$ Hz; C_{ipso}), 146.5 (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=86.9$ Hz; phényle- C_{ipso}), 189.6 ppm (AXX', $\Sigma J(\text{C},\text{P})=7.4$ Hz; CPh_2); Analyses élémentaires, calculées pour $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 58.67; H, 4.03; trouvées : C, 58.75; H 4.14.



Composé 2^{+} , TfO^-

Synthèse : Du DME (25 mL) est condensé sur un mélange équimolaire de 2^{2+} , $(\text{TfO}^-)_2$ (0.24 g, 0.27 mmol) et Cp_2Co (51 mg, 0.27 mmol) à -78°C. La solution est ensuite réchauffée à la température ambiante et agitée pendant 2 heures. Du pentane est ensuite condensé à -78°C, ce qui conduit à la cristallisation de 2^{+} , TfO^- en 12 heures. Les cristaux sont isolés, lavés avec du diéthyléther (3 x 5 mL) et séchés. Rendement : 93% (0.19 g, 0.25 mmol).

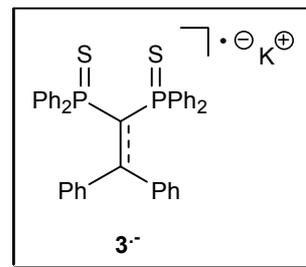
Caractérisation : Par diffraction des rayons X.



Composé 3^{-} , $\text{K}(\text{DME})^{+}$

Synthèse : Du DME (25 mL) est condensé sur un mélange équimolaire de **3** (0.25 g, 0.41 mmol) et KC_8 (55 mg, 0.41 mmol) à -78°C. La solution est ensuite réchauffée à la température ambiante et agitée pendant 2 heures. Le graphite est éliminé par centrifugation et le solvant est évaporé. Rendement : 100% (0.30 g, 0.41 mmol).

Caractérisation : Par diffraction des rayons X.



h. Modes opératoires du chapitre 9

Procédure générale pour l'allylation des aldéhydes

Procédure représentative pour l'allylation du *p*-bromobenzaldéhyde avec l'allyltributylétain en présence du complexe **1**. Un Schlenk sec est chargé avec du *p*-bromobenzaldéhyde (92.5 mg, 0.5 mmol), le complexe **1** (4.4 mg, 0.0050 mmol, 1.0 mol%) et du THF (0.5 mL), sous argon. L'allyltributylétain est alors ajouté au moyen d'une seringue (186 μ L, 0.6 mmol). La solution résultante est placée sous agitation dans un bain thermostaté pendant 24 heures. À la fin de la réaction, les solvants sont évaporés et un mélange eau/diéthyléther est ajouté. La phase organique est recueillie, lavée avec une saumure, séchée sur Na₂SO₄ et concentrée. Les produits sont purifiés par chromatographie flash (hexanes/diéthyléther). L'alcool homoallylique est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Les données RMN sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature.^[12, 13]

3. Structures obtenues par diffraction des rayons X

La plupart des données cristallographiques sont disponibles sans charge auprès de la base de Cambridge (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

a. Chapitre 2

Les structures de **7a** (CCDC-235099), **9b** (CCDC-227151), **11a** (CCDC-235100) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

b. Chapitre 3

Les structures de **2A** (CCDC-603109), **2B** (CCDC-603110), **7** (CCDC-603111) et **9** (CCDC-603112) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

c. Chapitre 4

Les structures de **2** (CCDC-616091), **4** (CCDC-616092), **5** (CCDC-616093), **8** (CCDC-275472) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

d. Chapitre 5

Les structures de **2** (CCDC-275470), **3** (CCDC-277615), **4a** (CCDC-275471), **5a** (CCDC-277616), **5b** (CCDC-277617), **6** (CCDC-275472), **8** (CCDC-275473), **9** (CCDC-277618) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

Données cristallographiques pour 4b

Table 1. Crystal data for **4b**

Compound	4b
Molecular formula	C ₃₀ H ₄₀ P ₄ S ₄ Sm ₂ C ₁₆ H ₃₂ LiO ₄

Molecular weight	1338.65
Crystal habit	
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.12
Crystal system	
Space group	C2/c
a(Å)	26.7970(10)
b(Å)	14.5650(10)
c(Å)	16.9830(10)
α (°)	90.00
β (°)	98.5700(10)
γ (°)	90.00
V(Å ³)	6554.4(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.357
F(000)	2756
μ (cm ⁻¹)	1.166
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8003 min, 0.8728 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	230.0(2)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	22.98
HKL ranges	-29 29 ; -15 16 ; -18 18
Reflections measured	6516
Unique data	4165
Rint	0.0321
Reflections used	3983
Criterion	I > 2 σ I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	348
Reflections / parameter	11
wR2	0.1666
R1	0.0593
Weights a, b	0.0651 ; 83.188
GoF	1.133
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.799(0.092) / -1.003(0.092)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **4b**

atom	x	y	z	U(eq)
Sm(1)	5000	1961(1)	2500	40(1)
S(1)	5553(1)	608(2)	1798(1)	50(1)
S(2)	5221(1)	3148(2)	3829(1)	54(1)
P(1)	6128(1)	1397(2)	2326(1)	43(1)
P(2)	5933(1)	2852(2)	3638(1)	44(1)
O(1)	5475(3)	6250(5)	2039(5)	79(2)
O(2)	4702(3)	7768(5)	1618(4)	82(2)
C(1)	5909(3)	2227(6)	2836(5)	54(2)
C(2)	6611(4)	662(8)	2871(5)	65(3)
C(3)	7030(2)	1145(3)	3305(3)	143(8)
C(4)	7420(2)	637(3)	3728(3)	190(10)
C(5)	7398(2)	-317(3)	3722(3)	170(10)
C(6)	6986(2)	-762(3)	3291(3)	180(10)
C(7)	6596(2)	-255(3)	2868(3)	118(6)
C(8)	6431(2)	1824(3)	1514(3)	45(2)
C(9)	6748(2)	1291(3)	1128(3)	63(3)
C(10)	6945(4)	1651(8)	481(6)	78(3)

C(11)	6835(4)	2530(10)	236(6)	76(3)
C(12)	6536(4)	3058(7)	617(7)	73(3)
C(13)	6338(4)	2714(6)	1255(5)	58(2)
C(14)	6255(3)	2317(6)	4534(5)	49(2)
C(15)	6705(4)	2611(7)	4933(6)	67(3)
C(16)	6953(4)	2120(10)	5578(7)	95(4)
C(17)	6738(5)	1370(10)	5840(10)	111(5)
C(18)	6274(5)	1080(10)	5470(10)	106(5)
C(19)	6038(4)	1542(7)	4818(7)	78(3)
C(20)	6278(3)	3922(6)	3583(4)	51(2)
C(21)	6693(4)	3944(7)	3196(6)	64(3)
C(22)	6969(5)	4750(10)	3133(7)	91(4)
C(23)	6809(6)	5540(10)	3460(8)	107(5)
C(24)	6387(6)	5543(8)	3820(7)	96(4)
C(25)	6126(4)	4738(6)	3890(6)	69(3)
C(26)	5338(6)	5390(10)	1700(10)	130(6)
C(27)	5615(7)	5230(10)	1050(10)	144(7)
C(28)	6051(6)	5800(10)	1210(10)	124(6)
C(29)	5936(5)	6540(10)	1759(8)	96(4)
C(30)	4830(10)	7820(20)	840(10)	200(10)
C(31)	4625(7)	8660(20)	497(8)	152(8)
C(32)	4354(7)	9090(10)	1020(10)	121(5)
C(33)	4380(10)	8430(20)	1670(10)	270(20)
Li(1)	5000	6990(20)	2500	66(6)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **4b**

Sm(1)-C(1)	2.448(8)	Sm(1)-C(1)#2	2.448(8)
Sm(1)-S(1)#2	2.833(2)	Sm(1)-S(1)	2.833(2)
Sm(1)-S(2)	2.835(2)	Sm(1)-S(2)#2	2.835(2)
Sm(1)-P(1)#2	3.188(2)	Sm(1)-P(1)	3.188(2)
Sm(1)-P(2)	3.199(2)	Sm(1)-P(2)#2	3.199(2)
S(1)-P(1)	2.023(3)	S(2)-P(2)	2.029(3)
P(1)-C(1)	1.645(8)	P(1)-C(8)	1.811(5)
P(1)-C(2)	1.822(9)	P(2)-C(1)	1.632(8)
P(2)-C(14)	1.810(9)	P(2)-C(20)	1.821(8)
O(1)-C(26)	1.41(1)	O(1)-C(29)	1.45(1)
O(1)-Li(1)	1.92(2)	O(2)-C(33)	1.30(2)
O(2)-C(30)	1.41(2)	O(2)-Li(1)	1.95(2)
C(2)-C(7)	1.34(1)	C(2)-C(3)	1.43(1)
C(3)-C(4)	1.3900	C(4)-C(5)	1.3900
C(5)-C(6)	1.3900	C(6)-C(7)	1.3900
C(8)-C(13)	1.38(1)	C(8)-C(9)	1.3857
C(9)-C(10)	1.39(1)	C(10)-C(11)	1.37(2)
C(11)-C(12)	1.34(2)	C(12)-C(13)	1.37(1)
C(14)-C(15)	1.36(1)	C(14)-C(19)	1.39(1)
C(15)-C(16)	1.39(1)	C(16)-C(17)	1.34(2)
C(17)-C(18)	1.37(2)	C(18)-C(19)	1.37(2)
C(20)-C(21)	1.37(1)	C(20)-C(25)	1.38(1)
C(21)-C(22)	1.39(1)	C(22)-C(23)	1.38(2)
C(23)-C(24)	1.36(2)	C(24)-C(25)	1.38(2)
C(26)-C(27)	1.44(2)	C(27)-C(28)	1.43(2)
C(28)-C(29)	1.50(2)	C(30)-C(31)	1.44(2)
C(31)-C(32)	1.38(2)	C(32)-C(33)	1.46(2)
Li(1)-O(1)#2	1.92(2)	Li(1)-O(2)#2	1.95(2)
C(1)-Sm(1)-C(1)#2	161.7(4)	C(1)-Sm(1)-S(1)#2	125.2(2)
C(1)#2-Sm(1)-S(1)#2	69.1(2)	C(1)-Sm(1)-S(1)	69.1(2)
C(1)#2-Sm(1)-S(1)	125.2(2)	S(1)#2-Sm(1)-S(1)	91.8(1)
C(1)-Sm(1)-S(2)	68.6(2)	C(1)#2-Sm(1)-S(2)	99.9(2)
S(1)#2-Sm(1)-S(2)	98.59(7)	S(1)-Sm(1)-S(2)	134.35(6)
C(1)-Sm(1)-S(2)#2	99.9(2)	C(1)#2-Sm(1)-S(2)#2	68.6(2)
S(1)#2-Sm(1)-S(2)#2	134.35(6)	S(1)-Sm(1)-S(2)#2	98.59(7)
S(2)-Sm(1)-S(2)#2	104.8(1)	C(1)-Sm(1)-P(1)#2	160.6(2)
C(1)#2-Sm(1)-P(1)#2	30.5(2)	S(1)#2-Sm(1)-P(1)#2	38.69(6)
S(1)-Sm(1)-P(1)#2	114.98(6)	S(2)-Sm(1)-P(1)#2	99.89(6)
S(2)#2-Sm(1)-P(1)#2	98.18(6)	C(1)-Sm(1)-P(1)	30.5(2)
C(1)#2-Sm(1)-P(1)	160.6(2)	S(1)#2-Sm(1)-P(1)	114.98(6)
S(1)-Sm(1)-P(1)	38.69(6)	S(2)-Sm(1)-P(1)	98.18(6)

S(2)#2-Sm(1)-P(1)	99.89(6)	P(1)#2-Sm(1)-P(1)	150.16(8)
C(1)-Sm(1)-P(2)	30.0(2)	C(1)#2-Sm(1)-P(2)	137.5(2)
S(1)#2-Sm(1)-P(2)	116.02(6)	S(1)-Sm(1)-P(2)	97.23(6)
S(2)-Sm(1)-P(2)	38.72(6)	S(2)#2-Sm(1)-P(2)	106.58(6)
P(1)#2-Sm(1)-P(2)	135.65(5)	P(1)-Sm(1)-P(2)	59.59(5)
C(1)-Sm(1)-P(2)#2	137.5(2)	C(1)#2-Sm(1)-P(2)#2	30.0(2)
S(1)#2-Sm(1)-P(2)#2	97.23(6)	S(1)-Sm(1)-P(2)#2	116.02(6)
S(2)-Sm(1)-P(2)#2	106.58(6)	S(2)#2-Sm(1)-P(2)#2	38.72(6)
P(1)#2-Sm(1)-P(2)#2	59.59(5)	P(1)-Sm(1)-P(2)#2	135.65(5)
P(2)-Sm(1)-P(2)#2	132.12(8)	P(1)-S(1)-Sm(1)	80.2(1)
P(2)-S(2)-Sm(1)	80.4(1)	C(1)-P(1)-C(8)	112.6(4)
C(1)-P(1)-C(2)	116.6(4)	C(8)-P(1)-C(2)	102.9(3)
C(1)-P(1)-S(1)	110.1(3)	C(8)-P(1)-S(1)	104.8(2)
C(2)-P(1)-S(1)	109.1(4)	C(1)-P(1)-Sm(1)	49.0(3)
C(8)-P(1)-Sm(1)	121.3(2)	C(2)-P(1)-Sm(1)	135.7(3)
S(1)-P(1)-Sm(1)	61.12(8)	C(1)-P(2)-C(14)	114.6(5)
C(1)-P(2)-C(20)	113.0(4)	C(14)-P(2)-C(20)	103.3(4)
C(1)-P(2)-S(2)	109.3(3)	C(14)-P(2)-S(2)	107.4(3)
C(20)-P(2)-S(2)	108.8(3)	C(1)-P(2)-Sm(1)	48.6(3)
C(14)-P(2)-Sm(1)	124.4(3)	C(20)-P(2)-Sm(1)	132.3(3)
S(2)-P(2)-Sm(1)	60.91(8)	C(26)-O(1)-C(29)	108(1)
C(26)-O(1)-Li(1)	121(1)	C(29)-O(1)-Li(1)	128(1)
C(33)-O(2)-C(30)	106(1)	C(33)-O(2)-Li(1)	125(1)
C(30)-O(2)-Li(1)	128(1)	P(2)-C(1)-P(1)	151.2(6)
P(2)-C(1)-Sm(1)	101.4(4)	P(1)-C(1)-Sm(1)	100.5(4)
C(7)-C(2)-C(3)	120.9(7)	C(7)-C(2)-P(1)	124.6(7)
C(3)-C(2)-P(1)	114.5(7)	C(4)-C(3)-C(2)	118.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0	C(4)-C(5)-C(6)	120.0
C(7)-C(6)-C(5)	120.0	C(2)-C(7)-C(6)	120.7(4)
C(13)-C(8)-C(9)	118.0(4)	C(13)-C(8)-P(1)	119.0(5)
C(9)-C(8)-P(1)	122.9(2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120(1)	C(12)-C(11)-C(10)	121(1)
C(11)-C(12)-C(13)	120(1)	C(12)-C(13)-C(8)	122(1)
C(15)-C(14)-C(19)	118(1)	C(15)-C(14)-P(2)	123.9(7)
C(19)-C(14)-P(2)	118.1(7)	C(14)-C(15)-C(16)	121(1)
C(17)-C(16)-C(15)	120(1)	C(16)-C(17)-C(18)	121(1)
C(19)-C(18)-C(17)	120(1)	C(18)-C(19)-C(14)	121(1)
C(21)-C(20)-C(25)	118(1)	C(21)-C(20)-P(2)	119.9(7)
C(25)-C(20)-P(2)	122.4(7)	C(20)-C(21)-C(22)	122(1)
C(23)-C(22)-C(21)	118(1)	C(24)-C(23)-C(22)	121(1)
C(23)-C(24)-C(25)	120(1)	C(24)-C(25)-C(20)	121(1)
O(1)-C(26)-C(27)	109(1)	C(28)-C(27)-C(26)	105(1)
C(27)-C(28)-C(29)	108(1)	O(1)-C(29)-C(28)	105(1)
O(2)-C(30)-C(31)	108(1)	C(32)-C(31)-C(30)	109(1)
C(31)-C(32)-C(33)	102(1)	O(2)-C(33)-C(32)	113(2)
O(1)#2-Li(1)-O(1)	112(1)	O(1)#2-Li(1)-O(2)#2	103.5(3)
O(1)-Li(1)-O(2)#2	114.8(3)	O(1)#2-Li(1)-O(2)	114.8(3)
O(1)-Li(1)-O(2)	103.5(3)	O(2)#2-Li(1)-O(2)	109(1)

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x, y, -z+1/2 3: x+1/2, y+1/2, z
 4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 5: -x, -y, -z 6: x, -y, z-1/2
 7: -x+1/2, -y+1/2, -z 8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **4b**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sm(1)	30(1)	50(1)	40(1)	0	5(1)	0
S(1)	52(1)	51(1)	49(1)	-12(1)	13(1)	-4(1)
S(2)	48(1)	61(1)	55(1)	-10(1)	19(1)	5(1)
P(1)	35(1)	58(1)	36(1)	-6(1)	8(1)	5(1)
P(2)	40(1)	52(1)	40(1)	-9(1)	12(1)	-5(1)
O(1)	82(5)	69(4)	95(5)	-12(4)	39(4)	-6(4)
O(2)	100(6)	81(5)	70(5)	17(4)	24(4)	23(4)
C(1)	31(5)	78(6)	52(5)	-28(5)	5(4)	0(4)
C(2)	49(6)	109(8)	40(5)	5(5)	18(4)	30(5)

C(3)	74(9)	230(20)	110(10)	-80(10)	-39(8)	80(10)
C(4)	120(20)	320(30)	120(10)	-30(20)	-20(10)	140(20)
C(5)	80(10)	330(30)	100(10)	120(20)	31(9)	60(20)
C(6)	130(20)	130(10)	280(30)	140(20)	90(20)	60(10)
C(7)	66(8)	90(10)	190(20)	70(10)	9(9)	21(7)
C(8)	36(4)	59(5)	41(4)	-9(4)	10(4)	-2(4)
C(9)	53(6)	72(6)	70(6)	8(5)	28(5)	13(5)
C(10)	66(7)	107(9)	69(7)	9(6)	41(6)	19(6)
C(11)	55(6)	107(9)	70(7)	34(6)	20(5)	-1(6)
C(12)	68(7)	73(7)	79(7)	17(6)	14(6)	0(5)
C(13)	56(6)	62(6)	55(5)	-7(5)	5(5)	3(4)
C(14)	42(5)	60(5)	47(5)	1(4)	10(4)	-7(4)
C(15)	60(6)	74(6)	62(6)	18(5)	-4(5)	-16(5)
C(16)	60(7)	130(10)	82(8)	35(8)	-24(6)	-31(7)
C(17)	90(10)	120(10)	110(10)	67(9)	-18(8)	-20(8)
C(18)	86(9)	98(9)	120(10)	61(8)	-21(8)	-30(7)
C(19)	65(7)	69(7)	100(8)	21(6)	7(6)	-7(5)
C(20)	63(6)	62(5)	28(4)	-2(4)	3(4)	-21(4)
C(21)	57(6)	77(6)	54(5)	13(5)	-7(5)	-20(5)
C(22)	78(8)	120(10)	73(8)	20(7)	-1(6)	-45(8)
C(23)	140(10)	90(10)	83(9)	20(8)	-12(9)	-60(10)
C(24)	150(10)	61(7)	73(8)	-17(6)	8(8)	-31(8)
C(25)	93(8)	59(6)	54(6)	-13(5)	9(5)	-19(5)
C(26)	130(10)	84(9)	190(20)	-50(10)	90(10)	-29(9)
C(27)	160(20)	120(10)	180(20)	-40(10)	120(20)	-30(10)
C(28)	110(10)	180(20)	90(10)	-40(10)	63(9)	-10(10)
C(29)	84(9)	110(10)	93(9)	10(8)	9(7)	-22(7)
C(30)	260(30)	300(30)	70(10)	60(10)	60(10)	160(20)
C(31)	160(20)	240(20)	61(8)	60(10)	30(10)	60(20)
C(32)	140(10)	120(10)	100(10)	16(9)	-10(10)	10(10)
C(33)	480(50)	220(20)	110(10)	80(20)	110(20)	260(30)
Li(1)	80(20)	80(20)	40(10)	0	10(10)	0

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{Å} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **4b**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	7040	1790	3304	171
H(4)	7698	938	4019	228
H(5)	7662	-660	4008	203
H(6)	6972	-1407	3287	213
H(7)	6319	-560	2577	142
H(9)	6830	690	1303	76
H(10)	7155	1287	210	93
H(11)	6970	2770	-202.0000	91
H(12)	6463	3664	446	88
H(13)	6134	3093	1523	69
H(15)	6850	3153	4769	80
H(16)	7271	2317	5831	114
H(17)	6905	1046	6278	133
H(18)	6121	559	5660	127
H(19)	5723	1333	4560	94
H(21)	6794	3400	2967	77
H(22)	7256	4744	2875	109
H(23)	6991	6086	3435	128
H(24)	6274	6093	4021	116
H(25)	5840	4744	4151	82
H(26A)	4975	5373	1505	156
H(26B)	5416	4904	2100	156
H(27A)	5711	4579	1025	173
H(27B)	5412	5396	539	173
H(28A)	6132	6061	710	149
H(28B)	6341	5434	1454	149
H(29A)	6211	6607	2206	115
H(29B)	5887	7130	1478	115

H(30A)	4682	7296	525	245
H(30B)	5194	7806	862	245
H(31A)	4900	9063	385	183
H(31B)	4405	8539	-6.0000	183
H(32A)	4004	9200	775	146
H(32B)	4509	9678	1205	146
H(33A)	4477	8748	2176	319
H(33B)	4046	8159	1672	319

e. Chapitre 6

Les structures de **2** (CCDC-643274), **3** (CCDC-643275), **4** (CCDC-245083), **5** (CCDC-245084) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

f. Chapitre 7

Les structures de **2** (CCDC-268363) et **3** (CCDC-268364) ont été déposées auprès de la base de Cambridge.

Données cristallographiques pour 4

Table 1. Crystal data for **4**

Compound	4
Molecular formula	C ₃₅ H ₃₄ P ₂ RuS ₂
Molecular weight	681.75
Crystal habit	magenta block
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	11.2310(10)
b(Å)	18.1420(10)
c(Å)	15.5570(10)
α(°)	90.00
β(°)	101.7780(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3103.0(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.459
F(000)	1400
μ(cm ⁻¹)	0.767
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8494 min, 0.8743 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71073
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-15 15 ; -25 25 ; -21 21
Reflections measured	16062
Unique data	9036
Rint	0.0265
Reflections used	6752
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	364
Reflections / parameter	18

wR2	0.0870
R1	0.0362
Weights a, b	0.0363 ; 0.0000
GoF	1.070
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.970(0.088) / -0.771(0.088)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **4**

atom	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	8098(1)	975(1)	8398(1)	20(1)
S(1)	6530(1)	343(1)	8971(1)	26(1)
S(2)	9988(1)	2718(1)	9931(1)	28(1)
P(1)	6632(1)	1303(1)	9644(1)	21(1)
P(2)	8267(1)	2651(1)	9334(1)	20(1)
C(1)	7681(2)	1753(1)	9178(1)	21(1)
C(2)	5153(2)	1741(1)	9487(1)	23(1)
C(3)	4727(2)	2091(1)	10161(1)	31(1)
C(4)	3626(2)	2462(1)	9982(2)	36(1)
C(5)	2949(2)	2499(1)	9138(2)	38(1)
C(6)	3370(2)	2165(1)	8464(2)	38(1)
C(7)	4460(2)	1774(1)	8635(1)	33(1)
C(8)	7085(2)	1103(1)	10809(1)	23(1)
C(9)	6396(2)	614(1)	11193(1)	30(1)
C(10)	6759(2)	427(1)	12067(2)	37(1)
C(11)	7799(2)	734(2)	12568(2)	41(1)
C(12)	8493(2)	1213(1)	12190(2)	38(1)
C(13)	8142(2)	1400(1)	11308(1)	30(1)
C(14)	7329(2)	3227(1)	9903(1)	23(1)
C(15)	7713(2)	3361(1)	10799(1)	36(1)
C(16)	7007(3)	3783(1)	11248(2)	43(1)
C(17)	5924(2)	4091(1)	10811(2)	37(1)
C(18)	5557(2)	3976(1)	9927(2)	36(1)
C(19)	6249(2)	3546(1)	9473(2)	30(1)
C(20)	8036(2)	3036(1)	8232(1)	21(1)
C(21)	8953(2)	3429(1)	7965(1)	24(1)
C(22)	8777(2)	3697(1)	7110(1)	31(1)
C(23)	7691(2)	3580(1)	6527(1)	31(1)
C(24)	6769(2)	3193(1)	6790(1)	29(1)
C(25)	6942(2)	2910(1)	7633(1)	23(1)
C(26)	10006(2)	737(1)	8443(1)	26(1)
C(27)	9699(2)	1408(1)	7987(1)	25(1)
C(28)	8698(2)	1441(1)	7282(1)	24(1)
C(29)	7987(2)	802(1)	6974(1)	23(1)
C(30)	8362(2)	124(1)	7390(1)	24(1)
C(31)	9333(2)	94(1)	8119(1)	26(1)
C(32)	11015(2)	704(1)	9238(2)	35(1)
C(33)	6899(2)	866(1)	6223(1)	27(1)
C(34)	5781(2)	454(2)	6363(2)	48(1)
C(35)	7245(2)	619(2)	5366(1)	41(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **4**

Ru(1)-C(1)	1.979(2)	Ru(1)-C(28)	2.158(2)
Ru(1)-C(26)	2.173(2)	Ru(1)-C(27)	2.174(2)
Ru(1)-C(31)	2.215(2)	Ru(1)-C(29)	2.216(2)
Ru(1)-C(30)	2.262(2)	Ru(1)-S(1)	2.4188(6)
Ru(1)-P(1)	2.8507(6)	S(1)-P(1)	2.0222(7)
S(2)-P(2)	1.9695(8)	P(1)-C(1)	1.713(2)
P(1)-C(2)	1.813(2)	P(1)-C(8)	1.817(2)
P(2)-C(1)	1.755(2)	P(2)-C(20)	1.820(2)
P(2)-C(14)	1.835(2)	C(2)-C(3)	1.391(3)
C(2)-C(7)	1.395(3)	C(3)-C(4)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.378(3)	C(5)-C(6)	1.376(3)
C(6)-C(7)	1.393(3)	C(8)-C(13)	1.388(3)

C(8)-C(9)	1.389(3)	C(9)-C(10)	1.380(3)
C(10)-C(11)	1.381(3)	C(11)-C(12)	1.378(4)
C(12)-C(13)	1.390(3)	C(14)-C(19)	1.388(3)
C(14)-C(15)	1.393(3)	C(15)-C(16)	1.389(3)
C(16)-C(17)	1.384(3)	C(17)-C(18)	1.369(3)
C(18)-C(19)	1.391(3)	C(20)-C(21)	1.385(3)
C(20)-C(25)	1.401(3)	C(21)-C(22)	1.393(3)
C(22)-C(23)	1.380(3)	C(23)-C(24)	1.381(3)
C(24)-C(25)	1.385(3)	C(26)-C(27)	1.415(3)
C(26)-C(31)	1.425(3)	C(26)-C(32)	1.498(3)
C(27)-C(28)	1.402(3)	C(28)-C(29)	1.434(3)
C(29)-C(30)	1.413(3)	C(29)-C(33)	1.513(3)
C(30)-C(31)	1.405(3)	C(33)-C(34)	1.515(3)
C(33)-C(35)	1.529(3)		
C(1)-Ru(1)-C(28)	111.42(8)	C(1)-Ru(1)-C(26)	118.49(8)
C(28)-Ru(1)-C(26)	68.65(8)	C(1)-Ru(1)-C(27)	103.63(8)
C(28)-Ru(1)-C(27)	37.76(8)	C(26)-Ru(1)-C(27)	38.00(8)
C(1)-Ru(1)-C(31)	150.49(8)	C(28)-Ru(1)-C(31)	79.31(8)
C(26)-Ru(1)-C(31)	37.87(8)	C(27)-Ru(1)-C(31)	67.34(8)
C(1)-Ru(1)-C(29)	137.89(8)	C(28)-Ru(1)-C(29)	38.24(8)
C(26)-Ru(1)-C(29)	81.84(8)	C(27)-Ru(1)-C(29)	68.81(8)
C(31)-Ru(1)-C(29)	67.17(8)	C(1)-Ru(1)-C(30)	172.95(8)
C(28)-Ru(1)-C(30)	66.63(7)	C(26)-Ru(1)-C(30)	67.61(8)
C(27)-Ru(1)-C(30)	79.03(8)	C(31)-Ru(1)-C(30)	36.56(7)
C(29)-Ru(1)-C(30)	36.78(7)	C(1)-Ru(1)-S(1)	80.27(6)
C(28)-Ru(1)-S(1)	148.45(6)	C(26)-Ru(1)-S(1)	132.97(6)
C(27)-Ru(1)-S(1)	170.95(6)	C(31)-Ru(1)-S(1)	105.22(6)
C(29)-Ru(1)-S(1)	113.87(6)	C(30)-Ru(1)-S(1)	98.07(6)
C(1)-Ru(1)-P(1)	36.15(6)	C(28)-Ru(1)-P(1)	141.58(6)
C(26)-Ru(1)-P(1)	136.26(6)	C(27)-Ru(1)-P(1)	138.74(5)
C(31)-Ru(1)-P(1)	139.04(6)	C(29)-Ru(1)-P(1)	141.88(6)
C(30)-Ru(1)-P(1)	142.10(6)	S(1)-Ru(1)-P(1)	44.19(2)
P(1)-S(1)-Ru(1)	79.31(2)	C(1)-P(1)-C(2)	115.2(1)
C(1)-P(1)-C(8)	116.2(1)	C(2)-P(1)-C(8)	106.5(1)
C(1)-P(1)-S(1)	99.35(7)	C(2)-P(1)-S(1)	110.79(7)
C(8)-P(1)-S(1)	108.60(7)	C(1)-P(1)-Ru(1)	42.97(7)
C(2)-P(1)-Ru(1)	129.87(7)	C(8)-P(1)-Ru(1)	123.63(7)
S(1)-P(1)-Ru(1)	56.49(2)	C(1)-P(2)-C(20)	104.4(1)
C(1)-P(2)-C(14)	111.1(1)	C(20)-P(2)-C(14)	104.5(1)
C(1)-P(2)-S(2)	115.24(7)	C(20)-P(2)-S(2)	110.99(7)
C(14)-P(2)-S(2)	109.98(7)	P(1)-C(1)-P(2)	130.9(1)
P(1)-C(1)-Ru(1)	100.9(1)	P(2)-C(1)-Ru(1)	128.2(1)
C(3)-C(2)-C(7)	119.1(2)	C(3)-C(2)-P(1)	123.1(2)
C(7)-C(2)-P(1)	117.7(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)	C(6)-C(7)-C(2)	120.1(2)
C(13)-C(8)-C(9)	119.7(2)	C(13)-C(8)-P(1)	120.9(2)
C(9)-C(8)-P(1)	119.3(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(2)	C(8)-C(13)-C(12)	119.7(2)
C(19)-C(14)-C(15)	118.0(2)	C(19)-C(14)-P(2)	122.5(2)
C(15)-C(14)-P(2)	119.5(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.7(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.1(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(2)	C(14)-C(19)-C(18)	120.9(2)
C(21)-C(20)-C(25)	119.4(2)	C(21)-C(20)-P(2)	120.5(2)
C(25)-C(20)-P(2)	120.1(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.8(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.1(2)	C(24)-C(25)-C(20)	120.2(2)
C(27)-C(26)-C(31)	118.0(2)	C(27)-C(26)-C(32)	121.0(2)
C(31)-C(26)-C(32)	121.1(2)	C(27)-C(26)-Ru(1)	71.0(1)
C(31)-C(26)-Ru(1)	72.7(1)	C(32)-C(26)-Ru(1)	127.6(2)
C(28)-C(27)-C(26)	120.2(2)	C(28)-C(27)-Ru(1)	70.5(1)
C(26)-C(27)-Ru(1)	71.0(1)	C(27)-C(28)-C(29)	122.0(2)
C(27)-C(28)-Ru(1)	71.7(1)	C(29)-C(28)-Ru(1)	73.1(1)
C(30)-C(29)-C(28)	117.1(2)	C(30)-C(29)-C(33)	122.7(2)
C(28)-C(29)-C(33)	120.2(2)	C(30)-C(29)-Ru(1)	73.4(1)
C(28)-C(29)-Ru(1)	68.7(1)	C(33)-C(29)-Ru(1)	129.3(2)
C(31)-C(30)-C(29)	120.9(2)	C(31)-C(30)-Ru(1)	69.9(1)

C(29)-C(30)-Ru(1)	69.9(1)	C(30)-C(31)-C(26)	121.5(2)
C(30)-C(31)-Ru(1)	73.5(1)	C(26)-C(31)-Ru(1)	69.4(1)
C(29)-C(33)-C(34)	114.4(2)	C(29)-C(33)-C(35)	110.0(2)
C(34)-C(33)-C(35)	110.3(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **4**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	19(1)	19(1)	22(1)	0(1)	5(1)	1(1)
S(1)	28(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	12(1)	-5(1)
S(2)	21(1)	32(1)	28(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
P(1)	20(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
P(2)	19(1)	20(1)	20(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	22(1)	20(1)	21(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	20(1)	21(1)	28(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(3)	33(1)	34(1)	28(1)	4(1)	10(1)	7(1)
C(4)	36(1)	38(1)	39(1)	5(1)	18(1)	10(1)
C(5)	27(1)	35(1)	54(2)	9(1)	12(1)	8(1)
C(6)	29(1)	45(2)	37(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(7)	27(1)	42(1)	30(1)	-7(1)	2(1)	1(1)
C(8)	23(1)	24(1)	25(1)	1(1)	6(1)	4(1)
C(9)	25(1)	34(1)	32(1)	7(1)	8(1)	-1(1)
C(10)	34(1)	42(1)	36(1)	16(1)	12(1)	4(1)
C(11)	41(2)	52(2)	28(1)	10(1)	3(1)	10(1)
C(12)	36(2)	43(1)	31(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(13)	27(1)	31(1)	31(1)	4(1)	4(1)	-3(1)
C(14)	27(1)	18(1)	26(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
C(15)	44(2)	33(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	8(1)
C(16)	63(2)	39(1)	27(1)	-8(1)	10(1)	9(1)
C(17)	48(2)	28(1)	41(1)	-2(1)	23(1)	4(1)
C(18)	30(1)	33(1)	45(1)	-1(1)	11(1)	5(1)
C(19)	27(1)	32(1)	31(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(20)	22(1)	17(1)	24(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(21)	24(1)	22(1)	26(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	35(1)	26(1)	33(1)	7(1)	14(1)	0(1)
C(23)	44(2)	26(1)	21(1)	4(1)	7(1)	8(1)
C(24)	33(1)	25(1)	24(1)	-3(1)	-3(1)	7(1)
C(25)	25(1)	21(1)	23(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(26)	19(1)	31(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
C(27)	20(1)	27(1)	30(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C(28)	26(1)	23(1)	25(1)	3(1)	12(1)	3(1)
C(29)	23(1)	26(1)	22(1)	0(1)	9(1)	3(1)
C(30)	27(1)	20(1)	26(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
C(31)	26(1)	25(1)	29(1)	1(1)	7(1)	8(1)
C(32)	26(1)	40(1)	38(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
C(33)	28(1)	26(1)	25(1)	4(1)	3(1)	5(1)
C(34)	30(1)	66(2)	44(1)	16(1)	-1(1)	-3(1)
C(35)	43(2)	49(2)	27(1)	-7(1)	1(1)	4(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{Å} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **4**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	5191	2075	10745	37
H(4)	3334	2693	10447	43
H(5)	2195	2755	9023	46
H(6)	2915	2201	7880	46
H(7)	4733	1530	8171	40
H(9)	5672	409	10854	37
H(10)	6293	86	12325	44
H(11)	8035	614	13173	49
H(12)	9215	1417	12533	45
H(13)	8623	1729	11048	36

H(15)	8463	3163	11105	43
H(16)	7271	3862	11861	51
H(17)	5442	4378	11121	45
H(18)	4822	4193	9621	43
H(19)	5977	3470	8860	36
H(21)	9701	3516	8365	29
H(22)	9410	3963	6926	37
H(23)	7578	3766	5945	37
H(24)	6016	3120	6391	34
H(25)	6316	2630	7806	28
H(27)	10172	1837	8159	30
H(28)	8484	1900	7001	28
H(30)	7952	-317	7174	29
H(31)	9546	-365	8403	31
H(32A)	11792	639	9054	53
H(32B)	10880	287	9607	53
H(32C)	11033	1163	9572	53
H(33)	6679	1400	6157	32
H(34A)	5930	-78	6352	72
H(34B)	5086	582	5895	72
H(34C)	5602	591	6933	72
H(35A)	7975	883	5288	61
H(35B)	6574	728	4872	61
H(35C)	7404	88	5389	61

Données cristallographiques pour [7,BF₄]

Table 1. Crystal data for [7,BF₄]

Compound	[7,BF ₄]
Molecular formula	C ₃₅ H ₃₄ ClP ₂ RuS ₂ C ₄ H ₈ O,BF ₄
Molecular weight	876.12
Crystal habit	vermilion block
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.18x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a(Å)	10.8260(10)
b(Å)	20.0030(10)
c(Å)	17.7940(10)
α(°)	90.00
β(°)	90.3450(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3853.3(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.510
F(000)	1792
μ(cm ⁻¹)	0.719
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8579 min, 0.8937 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-15 15 ; -28 26 ; -25 25
Reflections measured	19806
Unique data	11157
Rint	0.0222
Reflections used	9513
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	491

Reflections / parameter	19
wR2	0.0994
R1	0.0355
Weights a, b	0.0543 ; 2.5203
GoF	1.020
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.520(0.082) / -1.051(0.082)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for [7,BF₄]

atom	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2871(1)	1510(1)	8606(1)	18(1)
Cl(1)	1222(1)	1256(1)	6920(1)	26(1)
S(1)	3481(1)	344(1)	8752(1)	23(1)
S(2)	1175(1)	1204(1)	9462(1)	22(1)
P(1)	2185(1)	204(1)	7960(1)	19(1)
P(2)	244(1)	1242(1)	8492(1)	19(1)
C(1)	1495(2)	1030(1)	7878(1)	19(1)
C(2)	1141(2)	-464(1)	8184(1)	20(1)
C(3)	1384(2)	-869(1)	8802(1)	23(1)
C(4)	640(2)	-1416(1)	8947(1)	30(1)
C(5)	-360(2)	-1556(1)	8480(1)	32(1)
C(6)	-618(2)	-1146(1)	7873(1)	30(1)
C(7)	124(2)	-601(1)	7719(1)	25(1)
C(8)	2895(2)	-5(1)	7071(1)	22(1)
C(9)	2420(2)	-492(1)	6596(1)	29(1)
C(10)	3020(2)	-648(1)	5932(1)	33(1)
C(11)	4101(2)	-323(1)	5747(1)	33(1)
C(12)	4582(2)	168(1)	6213(1)	36(1)
C(13)	3979(2)	329(1)	6876(1)	31(1)
C(14)	-1102(2)	708(1)	8462(1)	22(1)
C(15)	-1409(2)	332(1)	9092(1)	26(1)
C(16)	-2455(2)	-70(1)	9077(1)	32(1)
C(17)	-3180(2)	-104(1)	8432(1)	34(1)
C(18)	-2863(2)	262(1)	7803(1)	33(1)
C(19)	-1835(2)	672(1)	7811(1)	29(1)
C(20)	-334(2)	2079(1)	8301(1)	23(1)
C(21)	-892(2)	2263(1)	7624(1)	28(1)
C(22)	-1351(2)	2906(1)	7536(1)	35(1)
C(23)	-1279(2)	3362(1)	8124(2)	38(1)
C(24)	-754(2)	3172(1)	8805(1)	34(1)
C(25)	-283(2)	2535(1)	8897(1)	25(1)
C(26)	2984(2)	2522(1)	8066(1)	26(1)
C(27)	2844(2)	2587(1)	8850(1)	24(1)
C(28)	3667(2)	2271(1)	9366(1)	24(1)
C(29)	4643(2)	1871(1)	9105(1)	24(1)
C(30)	4759(2)	1789(1)	8311(1)	26(1)
C(31)	3955(2)	2103(1)	7801(1)	28(1)
C(32)	2168(2)	2887(1)	7522(1)	34(1)
C(33)	5535(2)	1510(1)	9619(1)	30(1)
C(34)	5088(3)	1452(2)	10433(2)	50(1)
C(35)	6796(2)	1851(1)	9586(2)	39(1)
C(38)	-635(4)	-1273(2)	5040(2)	65(1)
C(39)	-694(3)	-1355(2)	5884(2)	48(1)
C(36)	-1946(8)	-479(5)	5592(6)	40(2)
C(37)	-1840(10)	-913(6)	4913(3)	65(3)
O(1)	-1110(10)	-717(8)	6170(7)	79(4)
C(36A)	-1520(20)	-318(7)	5623(8)	109(7)
C(37A)	-1060(20)	-597(5)	4882(4)	80(4)
O(1A)	-1270(10)	-776(6)	6161(4)	32(2)
B(1)	-3209(3)	1709(1)	5991(1)	33(1)
F(1)	-2414(2)	2246(1)	6000(1)	67(1)
F(2)	-3882(2)	1714(1)	6642(1)	62(1)
F(3)	-2582(3)	1120(1)	5956(1)	89(1)
F(4)	-3937(2)	1753(1)	5363(1)	77(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [7,BF₄]

Ru(1)-C(30)	2.185(2)	Ru(1)-C(1)	2.190(2)
Ru(1)-C(27)	2.199(2)	Ru(1)-C(31)	2.203(2)
Ru(1)-C(28)	2.208(2)	Ru(1)-C(29)	2.230(2)
Ru(1)-C(26)	2.244(2)	Ru(1)-S(1)	2.4366(5)
Ru(1)-S(2)	2.4705(5)	Ru(1)-P(2)	2.9004(5)
Cl(1)-C(1)	1.787(2)	S(1)-P(1)	2.0032(6)
S(2)-P(2)	1.9949(6)	P(1)-C(2)	1.797(2)
P(1)-C(8)	1.810(2)	P(1)-C(1)	1.818(2)
P(2)-C(1)	1.798(2)	P(2)-C(14)	1.807(2)
P(2)-C(20)	1.819(2)	C(2)-C(3)	1.390(3)
C(2)-C(7)	1.400(3)	C(3)-C(4)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(5)-C(6)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.382(3)	C(8)-C(9)	1.387(3)
C(8)-C(13)	1.396(3)	C(9)-C(10)	1.387(3)
C(10)-C(11)	1.381(3)	C(11)-C(12)	1.386(3)
C(12)-C(13)	1.389(3)	C(14)-C(15)	1.392(3)
C(14)-C(19)	1.402(3)	C(15)-C(16)	1.388(3)
C(16)-C(17)	1.388(3)	C(17)-C(18)	1.383(3)
C(18)-C(19)	1.382(3)	C(20)-C(21)	1.395(3)
C(20)-C(25)	1.399(3)	C(21)-C(22)	1.387(3)
C(22)-C(23)	1.389(4)	C(23)-C(24)	1.388(4)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(26)-C(27)	1.409(3)
C(26)-C(31)	1.426(3)	C(26)-C(32)	1.498(3)
C(27)-C(28)	1.424(3)	C(28)-C(29)	1.406(3)
C(29)-C(30)	1.430(3)	C(29)-C(33)	1.509(3)
C(30)-C(31)	1.402(3)	C(33)-C(35)	1.527(3)
C(33)-C(34)	1.535(4)	C(38)-C(37A)	1.455(8)
C(38)-C(37)	1.504(8)	C(38)-C(39)	1.513(4)
C(39)-O(1A)	1.40(1)	C(39)-O(1)	1.45(2)
C(36)-O(1)	1.45(2)	C(36)-C(37)	1.49(1)
C(36A)-O(1A)	1.35(2)	C(36A)-C(37A)	1.52(2)
B(1)-F(3)	1.362(3)	B(1)-F(4)	1.366(3)
B(1)-F(2)	1.374(3)	B(1)-F(1)	1.376(3)
C(30)-Ru(1)-C(1)	127.12(7)	C(30)-Ru(1)-C(27)	79.10(7)
C(1)-Ru(1)-C(27)	122.48(7)	C(30)-Ru(1)-C(31)	37.26(8)
C(1)-Ru(1)-C(31)	102.42(7)	C(27)-Ru(1)-C(31)	66.92(8)
C(30)-Ru(1)-C(28)	66.97(8)	C(1)-Ru(1)-C(28)	157.88(7)
C(27)-Ru(1)-C(28)	37.71(7)	C(31)-Ru(1)-C(28)	79.56(8)
C(30)-Ru(1)-C(29)	37.77(8)	C(1)-Ru(1)-C(29)	163.41(7)
C(27)-Ru(1)-C(29)	67.43(7)	C(31)-Ru(1)-C(29)	67.93(8)
C(28)-Ru(1)-C(29)	36.93(7)	C(30)-Ru(1)-C(26)	67.28(8)
C(1)-Ru(1)-C(26)	100.46(7)	C(27)-Ru(1)-C(26)	36.96(8)
C(31)-Ru(1)-C(26)	37.40(8)	C(28)-Ru(1)-C(26)	67.53(8)
C(29)-Ru(1)-C(26)	80.17(8)	C(30)-Ru(1)-S(1)	90.95(6)
C(1)-Ru(1)-S(1)	80.00(5)	C(27)-Ru(1)-S(1)	157.02(6)
C(31)-Ru(1)-S(1)	116.10(6)	C(28)-Ru(1)-S(1)	119.31(6)
C(29)-Ru(1)-S(1)	92.02(5)	C(26)-Ru(1)-S(1)	153.32(6)
C(30)-Ru(1)-S(2)	155.63(6)	C(1)-Ru(1)-S(2)	75.58(5)
C(27)-Ru(1)-S(2)	96.34(5)	C(31)-Ru(1)-S(2)	159.25(6)
C(28)-Ru(1)-S(2)	94.71(5)	C(29)-Ru(1)-S(2)	118.36(5)
C(26)-Ru(1)-S(2)	122.02(5)	S(1)-Ru(1)-S(2)	84.17(2)
C(30)-Ru(1)-P(2)	161.57(6)	C(1)-Ru(1)-P(2)	38.25(5)
C(27)-Ru(1)-P(2)	100.42(5)	C(31)-Ru(1)-P(2)	125.49(6)
C(28)-Ru(1)-P(2)	123.32(5)	C(29)-Ru(1)-P(2)	158.22(5)
C(26)-Ru(1)-P(2)	101.14(5)	S(1)-Ru(1)-P(2)	95.47(2)
S(2)-Ru(1)-P(2)	42.68(1)	P(1)-S(1)-Ru(1)	82.57(2)
P(2)-S(2)-Ru(1)	80.24(2)	C(2)-P(1)-C(8)	107.0(1)
C(2)-P(1)-C(1)	115.8(1)	C(8)-P(1)-C(1)	108.4(1)
C(2)-P(1)-S(1)	112.74(6)	C(8)-P(1)-S(1)	110.35(7)
C(1)-P(1)-S(1)	102.39(6)	C(1)-P(2)-C(14)	116.9(1)
C(1)-P(2)-C(20)	111.3(1)	C(14)-P(2)-C(20)	105.2(1)
C(1)-P(2)-S(2)	97.96(6)	C(14)-P(2)-S(2)	113.99(7)
C(20)-P(2)-S(2)	111.61(7)	C(1)-P(2)-Ru(1)	48.95(6)
C(14)-P(2)-Ru(1)	154.37(7)	C(20)-P(2)-Ru(1)	100.28(6)
S(2)-P(2)-Ru(1)	57.08(2)	Cl(1)-C(1)-P(2)	113.6(1)

Cl(1)-C(1)-P(1)	111.9(1)	P(2)-C(1)-P(1)	118.4(1)
Cl(1)-C(1)-Ru(1)	124.2(1)	P(2)-C(1)-Ru(1)	92.81(8)
P(1)-C(1)-Ru(1)	94.23(8)	C(3)-C(2)-C(7)	119.9(2)
C(3)-C(2)-P(1)	119.5(1)	C(7)-C(2)-P(1)	120.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.4(2)
C(6)-C(7)-C(2)	119.6(2)	C(9)-C(8)-C(13)	119.6(2)
C(9)-C(8)-P(1)	122.4(2)	C(13)-C(8)-P(1)	118.0(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(2)
C(12)-C(13)-C(8)	120.0(2)	C(15)-C(14)-C(19)	120.1(2)
C(15)-C(14)-P(2)	119.5(2)	C(19)-C(14)-P(2)	120.4(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.1(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.1(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.6(2)
C(18)-C(19)-C(14)	119.4(2)	C(21)-C(20)-C(25)	119.8(2)
C(21)-C(20)-P(2)	123.4(2)	C(25)-C(20)-P(2)	116.5(2)
C(22)-C(21)-C(20)	119.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(2)
C(24)-C(23)-C(22)	119.9(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.2(2)
C(24)-C(25)-C(20)	120.0(2)	C(27)-C(26)-C(31)	117.8(2)
C(27)-C(26)-C(32)	121.9(2)	C(31)-C(26)-C(32)	120.4(2)
C(27)-C(26)-Ru(1)	69.8(1)	C(31)-C(26)-Ru(1)	69.8(1)
C(32)-C(26)-Ru(1)	133.1(2)	C(26)-C(27)-C(28)	121.7(2)
C(26)-C(27)-Ru(1)	73.3(1)	C(28)-C(27)-Ru(1)	71.5(1)
C(29)-C(28)-C(27)	120.6(2)	C(29)-C(28)-Ru(1)	72.4(1)
C(27)-C(28)-Ru(1)	70.8(1)	C(28)-C(29)-C(30)	117.5(2)
C(28)-C(29)-C(33)	123.5(2)	C(30)-C(29)-C(33)	119.0(2)
C(28)-C(29)-Ru(1)	70.7(1)	C(30)-C(29)-Ru(1)	69.4(1)
C(33)-C(29)-Ru(1)	129.2(1)	C(31)-C(30)-C(29)	122.0(2)
C(31)-C(30)-Ru(1)	72.1(1)	C(29)-C(30)-Ru(1)	72.8(1)
C(30)-C(31)-C(26)	120.4(2)	C(30)-C(31)-Ru(1)	70.7(1)
C(26)-C(31)-Ru(1)	72.8(1)	C(29)-C(33)-C(35)	109.4(2)
C(29)-C(33)-C(34)	113.8(2)	C(35)-C(33)-C(34)	110.9(2)
C(37A)-C(38)-C(37)	41.8(5)	C(37A)-C(38)-C(39)	106.1(4)
C(37)-C(38)-C(39)	99.2(4)	O(1A)-C(39)-O(1)	8(1)
O(1A)-C(39)-C(38)	106.3(4)	O(1)-C(39)-C(38)	105.6(5)
O(1)-C(36)-C(37)	109.4(8)	C(36)-C(37)-C(38)	103.2(6)
C(39)-O(1)-C(36)	104(1)	O(1A)-C(36A)-C(37A)	107(1)
C(38)-C(37A)-C(36A)	106.2(7)	C(36A)-O(1A)-C(39)	113.5(8)
F(3)-B(1)-F(4)	107.7(2)	F(3)-B(1)-F(2)	108.1(2)
F(4)-B(1)-F(2)	112.6(2)	F(3)-B(1)-F(1)	111.4(3)
F(4)-B(1)-F(1)	108.5(2)	F(2)-B(1)-F(1)	108.6(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $[7, \text{BF}_3]$

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru(1)	16(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Cl(1)	33(1)	29(1)	17(1)	1(1)	0(1)	6(1)
S(1)	21(1)	21(1)	25(1)	-2(1)	-5(1)	1(1)
S(2)	19(1)	29(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
P(1)	18(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P(2)	17(1)	22(1)	18(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(1)	20(1)	22(1)	17(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(2)	19(1)	21(1)	22(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(3)	22(1)	25(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	30(1)	29(1)	29(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(5)	29(1)	30(1)	37(1)	0(1)	5(1)	-8(1)
C(6)	23(1)	33(1)	34(1)	-5(1)	-2(1)	-6(1)
C(7)	24(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(8)	23(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(9)	38(1)	24(1)	26(1)	-3(1)	7(1)	-7(1)
C(10)	52(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
C(11)	43(1)	32(1)	26(1)	0(1)	11(1)	7(1)
C(12)	30(1)	47(1)	31(1)	-3(1)	9(1)	-3(1)
C(13)	27(1)	38(1)	30(1)	-7(1)	6(1)	-4(1)
C(14)	18(1)	24(1)	24(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(15)	23(1)	28(1)	26(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(16)	26(1)	32(1)	37(1)	5(1)	6(1)	-4(1)
C(17)	20(1)	32(1)	49(1)	1(1)	0(1)	-4(1)

C(18)	23(1)	35(1)	41(1)	2(1)	-10(1)	-2(1)
C(19)	24(1)	32(1)	31(1)	3(1)	-5(1)	-4(1)
C(20)	18(1)	23(1)	28(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(21)	25(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	-4(1)	4(1)
C(22)	31(1)	30(1)	43(1)	4(1)	-10(1)	8(1)
C(23)	33(1)	27(1)	53(1)	-1(1)	-7(1)	9(1)
C(24)	28(1)	28(1)	46(1)	-9(1)	-4(1)	5(1)
C(25)	19(1)	25(1)	31(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(26)	24(1)	21(1)	34(1)	4(1)	1(1)	-5(1)
C(27)	21(1)	18(1)	34(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(28)	24(1)	20(1)	28(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(29)	18(1)	22(1)	33(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(30)	18(1)	24(1)	37(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(31)	27(1)	28(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-7(1)
C(32)	34(1)	29(1)	40(1)	12(1)	-5(1)	-3(1)
C(33)	23(1)	25(1)	43(1)	3(1)	-8(1)	-2(1)
C(34)	36(1)	64(2)	49(2)	23(1)	-7(1)	-3(1)
C(35)	23(1)	41(1)	53(1)	3(1)	-8(1)	-3(1)
C(38)	101(3)	46(2)	49(2)	4(1)	19(2)	21(2)
C(39)	60(2)	39(2)	46(2)	-7(1)	-10(1)	12(1)
C(36)	51(4)	33(4)	36(3)	-1(3)	-3(2)	17(3)
C(37)	87(6)	80(7)	27(3)	1(3)	-2(3)	45(5)
O(1)	109(9)	52(6)	74(6)	-26(4)	-42(5)	31(5)
C(36A)	250(20)	38(7)	37(5)	8(4)	20(10)	49(9)
C(37A)	140(10)	54(5)	40(3)	16(3)	35(5)	25(6)
O(1A)	46(3)	32(3)	18(2)	-2(2)	-3(2)	9(2)
B(1)	45(1)	29(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
F(1)	80(1)	68(1)	52(1)	-4(1)	11(1)	-34(1)
F(2)	73(1)	67(1)	45(1)	-4(1)	28(1)	-2(1)
F(3)	122(2)	59(1)	85(2)	0(1)	24(1)	51(1)
F(4)	83(2)	99(2)	49(1)	3(1)	-29(1)	1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{7,BF}_4]$

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	2062	-770	9125	28
H(4)	812	-1696	9366	35
H(5)	-866	-1932.9999	8578	38
H(6)	-1310	-1240	7560	36
H(7)	-55	-322	7301	30
H(9)	1681	-719.9999	6725	35
H(10)	2685	-979.0001	5605	40
H(11)	4518	-438	5296	40
H(12)	5321	394	6080	43
H(13)	4305	666	7197	38
H(15)	-905	350	9530	31
H(16)	-2675.0002	-321	9509	38
H(17)	-3895	-380	8423	40
H(18)	-3357	232	7361	40
H(19)	-1627	927	7379	35
H(21)	-958	1949	7224	34
H(22)	-1717	3036	7072	42
H(23)	-1588	3802	8060	45
H(24)	-719	3482	9210	41
H(25)	75	2407	9364	30
H(27)	2183	2849	9039	29
H(28)	3556	2331	9890	29
H(30)	5400	1512	8122	31
H(31)	4057	2037	7277	34
H(32A)	1427	3045	7781	52
H(32B)	1928	2586	7113	52
H(32C)	2615	3271	7316	52
H(33)	5636	1046	9419	37
H(34A)	5068	1896	10663	74

H(34B)	5654	1163	10718	74
H(34C)	4257	1257	10438	74
H(35A)	7045	1902	9061	59
H(35B)	7407	1577	9854	59
H(35C)	6746	2292	9824	59
H(38A)	81	-999	4885	78
H(38B)	-614	-1709	4777	78
H(38C)	221	-1335	4861	78
H(38D)	-1175	-1605	4787	78
H(39A)	-1282	-1713	6020	58
H(39B)	130	-1469	6091	58
H(39C)	-1179	-1757	6016	58
H(39D)	148	-1402	6099	58
H(36A)	-1742	-12.0000	5460	48
H(36B)	-2805	-491	5780	48
H(37A)	-1814	-642	4448	78
H(37B)	-2536	-1232	4879	78
H(36C)	-1103	110	5740	131
H(36D)	-2423	-236.0000	5595	131
H(37C)	-1733	-603	4503	96
H(37D)	-374	-320	4687	96

g. Chapitre 8

La structure de $2^{2+}, \text{TfO}^-$ (CCDC-612414) a été déposée auprès de la base de Cambridge.

Données cristallographiques pour $3^{3-}, \text{K}(\text{DME})^+$

Table 1. Crystal data for $3^{3-}, \text{K}(\text{DME})^+$

Compound	$3^{3-}, \text{K}(\text{DME})^+$
Molecular formula	$\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{K}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$
Molecular weight	1483.80
Crystal habit	purple plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.14
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	11.6860(10)
b(Å)	12.0260(10)
c(Å)	15.2520(10)
α (°)	86.2020(10)
β (°)	78.7400(10)
γ (°)	62.4110(10)
V(Å ³)	1862.4(3)
Z	1
d(g·cm ⁻³)	1.323
F(000)	778
μ (cm ⁻¹)	0.377
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9217 min, 0.9492 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.50
HKL ranges	-15 15 ; -15 15 ; -19 13
Reflections measured	20754
Unique data	8448
Rint	0.0320
Reflections used	6206

Criterion	$I > 2\sigma I$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	442
Reflections / parameter	14
wR2	0.1273
R1	0.0438
Weights a, b	0.0706 ; 0.2679
GoF	1.041
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	.438(.055) / -.379(.055)

Table 2. Atomic Coordinates ($\text{A} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{A}^2 \times 10^3$) for $3^-, K(\text{DME})^+$

atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	0(10000)	6718(1)	9107(1)	40(1)
S(1)	6744(1)	4898(1)	9383(1)	35(1)
S(2)	4844(1)	4587(1)	7663(1)	35(1)
P(1)	8055(1)	4617(1)	8267(1)	29(1)
P(2)	6701(1)	3295(1)	7616(1)	29(1)
O(1)	3344(2)	8259(1)	7675(1)	46(1)
O(2)	1329(2)	7740(1)	8708(1)	45(1)
C(1)	8001(2)	3697(2)	7445(1)	30(1)
C(2)	8877(2)	3465(2)	6567(1)	32(1)
C(3)	7830(2)	6161(2)	7858(1)	32(1)
C(4)	8024(2)	6436(2)	6963(2)	40(1)
C(5)	7796(2)	7640(2)	6701(2)	46(1)
C(6)	7385(2)	8577(2)	7338(2)	48(1)
C(7)	7240(3)	8300(2)	8229(2)	55(1)
C(8)	7467(3)	7097(2)	8490(2)	50(1)
C(9)	9687(2)	3952(2)	8560(1)	32(1)
C(10)	10664(2)	4228(2)	8097(2)	39(1)
C(11)	11913(2)	3647(2)	8330(2)	47(1)
C(12)	12151(2)	2826(2)	9022(2)	52(1)
C(13)	11178(2)	2570(2)	9494(2)	48(1)
C(14)	9945(2)	3124(2)	9259(2)	39(1)
C(15)	6772(2)	2301(2)	8598(1)	31(1)
C(16)	7949(2)	1537(2)	8888(2)	35(1)
C(17)	7993(2)	731(2)	9586(2)	40(1)
C(18)	6866(2)	666(2)	10007(2)	39(1)
C(19)	5699(2)	1421(2)	9726(2)	43(1)
C(20)	5650(2)	2230(2)	9031(2)	39(1)
C(21)	7159(2)	2135(2)	6723(1)	31(1)
C(22)	6264(2)	2254(2)	6201(2)	39(1)
C(23)	6621(2)	1371(2)	5525(2)	45(1)
C(24)	7867(2)	366(2)	5366(2)	43(1)
C(25)	8756(2)	235(2)	5890(2)	39(1)
C(26)	8407(2)	1108(2)	6567(2)	34(1)
C(27)	10311(2)	2840(2)	6497(1)	31(1)
C(28)	11134(2)	3177(2)	5867(2)	38(1)
C(29)	12490(2)	2565(2)	5814(2)	48(1)
C(30)	13059(2)	1612(2)	6387(2)	50(1)
C(31)	12269(2)	1269(2)	7020(2)	42(1)
C(32)	10915(2)	1876(2)	7076(2)	35(1)
C(33)	8340(2)	3811(2)	5752(1)	32(1)
C(34)	7050(2)	4754(2)	5754(2)	36(1)
C(35)	6517(2)	5064(2)	4985(2)	42(1)
C(36)	7260(2)	4464(2)	4179(2)	48(1)
C(37)	8528(2)	3531(2)	4154(2)	47(1)
C(38)	9067(2)	3203(2)	4918(2)	39(1)
C(39)	4503(3)	7959(3)	7017(2)	70(1)
C(40)	2289(2)	8325(2)	7305(2)	49(1)
C(41)	1131(2)	8660(2)	8043(2)	49(1)
C(42)	1177(2)	6708(2)	8450(2)	52(1)

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

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for 3⁺,K(DME)⁺

K(1)-O(1)	2.740(2)	K(1)-O(2)	2.802(2)
K(1)-S(1)#2	3.1012(8)	K(1)-S(2)	3.1244(7)
K(1)-S(1)	3.1526(7)	K(1)-C(18)#2	3.177(2)
K(1)-C(19)#2	3.227(2)	K(1)-C(17)#2	3.323(2)
K(1)-C(20)#2	3.434(2)	K(1)-C(42)	3.475(3)
K(1)-C(39)	3.525(3)	K(1)-C(16)#2	3.528(2)
S(1)-P(1)	1.9847(7)	S(1)-K(1)#2	3.1013(8)
S(2)-P(2)	1.9897(7)	P(1)-C(1)	1.754(2)
P(1)-C(9)	1.830(2)	P(1)-C(3)	1.834(2)
P(2)-C(1)	1.767(2)	P(2)-C(21)	1.834(2)
P(2)-C(15)	1.843(2)	O(1)-C(40)	1.422(3)
O(1)-C(39)	1.426(3)	O(2)-C(41)	1.418(3)
O(2)-C(42)	1.422(3)	C(1)-C(2)	1.473(3)
C(2)-C(33)	1.451(3)	C(2)-C(27)	1.469(3)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(3)-C(8)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.390(3)	C(5)-C(6)	1.380(3)
C(6)-C(7)	1.374(4)	C(7)-C(8)	1.390(3)
C(9)-C(10)	1.385(3)	C(9)-C(14)	1.388(3)
C(10)-C(11)	1.404(3)	C(11)-C(12)	1.373(4)
C(12)-C(13)	1.372(3)	C(13)-C(14)	1.389(3)
C(15)-C(20)	1.387(3)	C(15)-C(16)	1.394(3)
C(16)-C(17)	1.384(3)	C(16)-K(1)#2	3.528(2)
C(17)-C(18)	1.382(3)	C(17)-K(1)#2	3.323(2)
C(18)-C(19)	1.378(3)	C(18)-K(1)#2	3.177(2)
C(19)-C(20)	1.382(3)	C(19)-K(1)#2	3.227(2)
C(20)-K(1)#2	3.434(2)	C(21)-C(22)	1.385(3)
C(21)-C(26)	1.394(3)	C(22)-C(23)	1.390(3)
C(23)-C(24)	1.382(3)	C(24)-C(25)	1.379(3)
C(25)-C(26)	1.384(3)	C(27)-C(28)	1.401(3)
C(27)-C(32)	1.404(3)	C(28)-C(29)	1.391(3)
C(29)-C(30)	1.381(4)	C(30)-C(31)	1.380(3)
C(31)-C(32)	1.389(3)	C(33)-C(34)	1.404(3)
C(33)-C(38)	1.415(3)	C(34)-C(35)	1.384(3)
C(35)-C(36)	1.380(3)	C(36)-C(37)	1.378(3)
C(37)-C(38)	1.380(3)	C(40)-C(41)	1.491(3)
O(1)-K(1)-O(2)	62.22(5)	O(1)-K(1)-S(1)#2	154.69(4)
O(2)-K(1)-S(1)#2	92.88(4)	O(1)-K(1)-S(2)	83.75(4)
O(2)-K(1)-S(2)	89.98(4)	S(1)#2-K(1)-S(2)	92.33(2)
O(1)-K(1)-S(1)	122.29(4)	O(2)-K(1)-S(1)	164.67(4)
S(1)#2-K(1)-S(1)	80.57(2)	S(2)-K(1)-S(1)	76.55(2)
O(1)-K(1)-C(18)#2	78.73(6)	O(2)-K(1)-C(18)#2	89.62(5)
S(1)#2-K(1)-C(18)#2	107.28(5)	S(2)-K(1)-C(18)#2	160.38(5)
S(1)-K(1)-C(18)#2	105.53(4)	O(1)-K(1)-C(19)#2	94.92(6)
O(2)-K(1)-C(19)#2	113.92(5)	S(1)#2-K(1)-C(19)#2	99.81(5)
S(2)-K(1)-C(19)#2	152.31(4)	S(1)-K(1)-C(19)#2	81.00(4)
C(18)#2-K(1)-C(19)#2	24.82(6)	O(1)-K(1)-C(17)#2	87.40(5)
O(2)-K(1)-C(17)#2	73.39(5)	S(1)#2-K(1)-C(17)#2	89.65(4)
S(2)-K(1)-C(17)#2	163.33(4)	S(1)-K(1)-C(17)#2	120.07(4)
C(18)#2-K(1)-C(17)#2	24.42(5)	C(19)#2-K(1)-C(17)#2	42.56(5)
O(1)-K(1)-C(20)#2	118.36(5)	O(2)-K(1)-C(20)#2	119.97(5)
S(1)#2-K(1)-C(20)#2	76.71(4)	S(2)-K(1)-C(20)#2	148.16(4)
S(1)-K(1)-C(20)#2	72.22(4)	C(18)#2-K(1)-C(20)#2	42.32(6)
C(19)#2-K(1)-C(20)#2	23.68(5)	C(17)#2-K(1)-C(20)#2	48.10(5)
O(1)-K(1)-C(42)	73.61(6)	O(2)-K(1)-C(42)	23.16(5)
S(1)#2-K(1)-C(42)	81.49(5)	S(2)-K(1)-C(42)	70.49(4)
S(1)-K(1)-C(42)	141.53(4)	C(18)#2-K(1)-C(42)	112.22(6)
C(19)#2-K(1)-C(42)	135.69(6)	C(17)#2-K(1)-C(42)	93.48(6)
C(20)#2-K(1)-C(42)	135.00(6)	O(1)-K(1)-C(39)	22.10(5)
O(2)-K(1)-C(39)	82.08(6)	S(1)#2-K(1)-C(39)	164.28(6)
S(2)-K(1)-C(39)	72.87(5)	S(1)-K(1)-C(39)	100.52(5)
C(18)#2-K(1)-C(39)	87.65(7)	C(19)#2-K(1)-C(39)	95.83(7)
C(17)#2-K(1)-C(39)	103.02(6)	C(20)#2-K(1)-C(39)	118.70(7)
C(42)-K(1)-C(39)	88.39(7)	O(1)-K(1)-C(16)#2	109.99(5)
O(2)-K(1)-C(16)#2	81.09(5)	S(1)#2-K(1)-C(16)#2	67.27(4)
S(2)-K(1)-C(16)#2	157.06(4)	S(1)-K(1)-C(16)#2	108.61(4)

C(18)#2-K(1)-C(16)#2	41.54(5)	C(19)#2-K(1)-C(16)#2	47.83(5)
C(17)#2-K(1)-C(16)#2	23.07(5)	C(20)#2-K(1)-C(16)#2	40.02(5)
C(42)-K(1)-C(16)#2	95.19(6)	C(39)-K(1)-C(16)#2	126.01(6)
P(1)-S(1)-K(1)#2	137.26(3)	P(1)-S(1)-K(1)	112.10(3)
K(1)#2-S(1)-K(1)	99.43(2)	P(2)-S(2)-K(1)	113.99(3)
C(1)-P(1)-C(9)	111.7(1)	C(1)-P(1)-C(3)	112.1(1)
C(9)-P(1)-C(3)	102.0(1)	C(1)-P(1)-S(1)	114.31(7)
C(9)-P(1)-S(1)	108.40(7)	C(3)-P(1)-S(1)	107.48(7)
C(1)-P(2)-C(21)	104.7(1)	C(1)-P(2)-C(15)	110.8(1)
C(21)-P(2)-C(15)	99.8(1)	C(1)-P(2)-S(2)	121.73(7)
C(21)-P(2)-S(2)	109.24(7)	C(15)-P(2)-S(2)	108.33(6)
C(40)-O(1)-C(39)	112.4(2)	C(40)-O(1)-K(1)	113.4(1)
C(39)-O(1)-K(1)	111.6(2)	C(41)-O(2)-C(42)	112.9(2)
C(41)-O(2)-K(1)	112.2(1)	C(42)-O(2)-K(1)	106.1(1)
C(2)-C(1)-P(1)	120.1(1)	C(2)-C(1)-P(2)	120.3(2)
P(1)-C(1)-P(2)	118.7(1)	C(33)-C(2)-C(27)	118.8(2)
C(33)-C(2)-C(1)	120.6(2)	C(27)-C(2)-C(1)	120.6(2)
C(4)-C(3)-C(8)	118.4(2)	C(4)-C(3)-P(1)	124.1(2)
C(8)-C(3)-P(1)	117.5(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(2)	C(7)-C(6)-C(5)	119.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(2)	C(3)-C(8)-C(7)	120.6(2)
C(10)-C(9)-C(14)	119.7(2)	C(10)-C(9)-P(1)	122.2(2)
C(14)-C(9)-P(1)	118.1(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.5(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)	119.8(2)	C(9)-C(14)-C(13)	120.3(2)
C(20)-C(15)-C(16)	118.0(2)	C(20)-C(15)-P(2)	119.8(2)
C(16)-C(15)-P(2)	122.0(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(2)
C(17)-C(16)-K(1)#2	70.2(1)	C(15)-C(16)-K(1)#2	81.5(1)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(2)	C(18)-C(17)-K(1)#2	71.9(1)
C(16)-C(17)-K(1)#2	86.8(1)	C(19)-C(18)-C(17)	119.1(2)
C(19)-C(18)-K(1)#2	79.6(1)	C(17)-C(18)-K(1)#2	83.7(1)
C(18)-C(19)-C(20)	120.7(2)	C(18)-C(19)-K(1)#2	75.6(1)
C(20)-C(19)-K(1)#2	86.6(1)	C(19)-C(20)-C(15)	120.9(2)
C(19)-C(20)-K(1)#2	69.7(1)	C(15)-C(20)-K(1)#2	85.2(1)
C(22)-C(21)-C(26)	118.9(2)	C(22)-C(21)-P(2)	120.6(2)
C(26)-C(21)-P(2)	120.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.1(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.5(2)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(2)
C(28)-C(27)-C(32)	117.0(2)	C(28)-C(27)-C(2)	122.3(2)
C(32)-C(27)-C(2)	120.7(2)	C(29)-C(28)-C(27)	121.0(2)
C(30)-C(29)-C(28)	120.8(2)	C(31)-C(30)-C(29)	119.4(2)
C(30)-C(31)-C(32)	120.1(2)	C(31)-C(32)-C(27)	121.7(2)
C(34)-C(33)-C(38)	116.2(2)	C(34)-C(33)-C(2)	121.5(2)
C(38)-C(33)-C(2)	122.2(2)	C(35)-C(34)-C(33)	121.9(2)
C(36)-C(35)-C(34)	120.4(2)	C(37)-C(36)-C(35)	119.2(2)
C(36)-C(37)-C(38)	121.0(2)	C(37)-C(38)-C(33)	121.3(2)
O(1)-C(39)-K(1)	46.3(1)	O(1)-C(40)-C(41)	108.0(2)
O(2)-C(41)-C(40)	113.6(2)	O(2)-C(42)-K(1)	50.8(1)

 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x, -y, -z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 3⁺,K(DME)⁺

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	38(1)	35(1)	39(1)	0(1)	-8(1)	-10(1)
S(1)	30(1)	38(1)	33(1)	-2(1)	-1(1)	-14(1)
S(2)	25(1)	33(1)	41(1)	-1(1)	-7(1)	-9(1)
P(1)	26(1)	29(1)	31(1)	0(1)	-5(1)	-12(1)
P(2)	25(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	-5(1)	-10(1)
O(1)	40(1)	43(1)	48(1)	8(1)	-6(1)	-15(1)
O(2)	45(1)	45(1)	45(1)	2(1)	-9(1)	-21(1)
C(1)	27(1)	30(1)	32(1)	-1(1)	-6(1)	-12(1)
C(2)	29(1)	30(1)	33(1)	-1(1)	-4(1)	-12(1)
C(3)	29(1)	32(1)	36(1)	1(1)	-7(1)	-13(1)
C(4)	47(1)	37(1)	36(1)	-1(1)	-2(1)	-21(1)

C(5)	53(1)	44(1)	42(1)	3(1)	0(1)	-27(1)
C(6)	52(1)	36(1)	53(2)	5(1)	-2(1)	-23(1)
C(7)	79(2)	39(1)	48(2)	-8(1)	-3(1)	-30(1)
C(8)	76(2)	40(1)	35(1)	-1(1)	-9(1)	-27(1)
C(9)	29(1)	33(1)	35(1)	-2(1)	-7(1)	-13(1)
C(10)	35(1)	38(1)	46(1)	-1(1)	-7(1)	-17(1)
C(11)	32(1)	50(1)	63(2)	-2(1)	-7(1)	-23(1)
C(12)	34(1)	61(2)	62(2)	7(1)	-20(1)	-19(1)
C(13)	38(1)	52(1)	47(2)	10(1)	-16(1)	-14(1)
C(14)	34(1)	42(1)	41(1)	-1(1)	-8(1)	-15(1)
C(15)	29(1)	28(1)	34(1)	-3(1)	-5(1)	-12(1)
C(16)	29(1)	33(1)	40(1)	2(1)	-3(1)	-12(1)
C(17)	37(1)	36(1)	41(1)	2(1)	-9(1)	-12(1)
C(18)	45(1)	32(1)	37(1)	2(1)	-5(1)	-16(1)
C(19)	38(1)	44(1)	47(2)	3(1)	-2(1)	-22(1)
C(20)	32(1)	42(1)	43(1)	2(1)	-7(1)	-19(1)
C(21)	34(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	-3(1)	-17(1)
C(22)	38(1)	39(1)	40(1)	-1(1)	-9(1)	-17(1)
C(23)	51(1)	48(1)	39(1)	-2(1)	-13(1)	-23(1)
C(24)	61(1)	40(1)	32(1)	-5(1)	-1(1)	-28(1)
C(25)	40(1)	33(1)	40(1)	-4(1)	3(1)	-16(1)
C(26)	34(1)	30(1)	40(1)	1(1)	-5(1)	-15(1)
C(27)	29(1)	30(1)	34(1)	-5(1)	-3(1)	-13(1)
C(28)	37(1)	38(1)	39(1)	2(1)	-4(1)	-19(1)
C(29)	38(1)	54(1)	52(2)	0(1)	3(1)	-26(1)
C(30)	27(1)	50(1)	66(2)	2(1)	-5(1)	-15(1)
C(31)	32(1)	35(1)	55(2)	0(1)	-8(1)	-11(1)
C(32)	29(1)	32(1)	40(1)	0(1)	-2(1)	-13(1)
C(33)	33(1)	30(1)	33(1)	-1(1)	-4(1)	-15(1)
C(34)	33(1)	34(1)	38(1)	2(1)	-5(1)	-14(1)
C(35)	39(1)	39(1)	47(1)	9(1)	-13(1)	-18(1)
C(36)	57(1)	50(1)	43(2)	6(1)	-21(1)	-25(1)
C(37)	53(1)	50(1)	35(1)	-7(1)	-9(1)	-18(1)
C(38)	39(1)	36(1)	37(1)	-4(1)	-6(1)	-14(1)
C(39)	46(1)	52(2)	84(2)	10(2)	12(1)	-10(1)
C(40)	59(2)	45(1)	44(2)	5(1)	-14(1)	-23(1)
C(41)	40(1)	41(1)	57(2)	8(1)	-16(1)	-11(1)
C(42)	52(1)	54(2)	51(2)	-3(1)	-3(1)	-27(1)

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

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $3^{\cdot-}, K(\text{DME})^+$

atom	x	y	z	U(eq)
H(4)	8318	5794	6521	48
H(5)	7923	7817	6084	55
H(6)	7204	9406	7162	57
H(7)	6982	8935	8670	66
H(8)	7373	6914	9108	60
H(10)	10490	4806	7625	47
H(11)	12593	3820	8010	56
H(12)	12999	2432	9176	63
H(13)	11346	2015	9979	58
H(14)	9275	2935	9578	47
H(16)	8731	1570	8602	42
H(17)	8802	220	9778	48
H(18)	6896	108	10483	47
H(19)	4919	1384	10014	51
H(20)	4835	2744	8847	46
H(22)	5406	2940	6305	47
H(23)	6002	1459	5170	54
H(24)	8108	-230	4899	52
H(25)	9612	-457	5787	47
H(26)	9023	1005	6928	41
H(28)	10761	3833	5468	45
H(29)	13030	2806	5380	57

H(30)	13985	1197	6346	60
H(31)	12653	616	7418	50
H(32)	10384	1632	7518	41
H(34)	6529	5192	6299	44
H(35)	5635	5692	5012	50
H(36)	6901	4693	3649	58
H(37)	9038	3106	3602	57
H(38)	9944	2557	4882	46
H(39A)	4334	8635	6588	83
H(39B)	4752	7172	6703	83
H(39C)	5218	7863	7309	83
H(40A)	2537	7505	7025	59
H(40B)	2074	8969	6840	59
H(41A)	917	9465	8328	58
H(41B)	365	8786	7786	58
H(42A)	1718	6381	7860	62
H(42B)	252	6986	8426	62
H(42C)	1455	6046	8888	62

4. Notes et références

- [1] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, in *SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data*.
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [3] A. Gaussian 03 Revision C.02, 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, V. Bakken, 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., Wallingford CT,, **2004**.
- [4] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [5] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352-9362.
- [6] S. I. Gorelsky,, <http://www.sg-chem.net/> ed., York University: Toronto, Canada, **1997**.
- [7] S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187-196.
- [8] T. Fujiwara, K. Yanai, K. Shimane, M. Takamori, T. Takeda, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 155-161.
- [9] Y. Horikawa, M. Watanabe, T. Fujiwara, T. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1127-1128.
- [10] T. Takeda, H. Taguchi, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 65-68.
- [11] S. O. Grim, J. D. Mitchell, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1762-1770.
- [12] Q. W. Yao, M. Sheets, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5384-5387.
- [13] K. H. Shen, C. F. Yao, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3980-3983.

Résumé

Les complexes carbéniques, résultants de la coordination d'un ligand carboné divalent et di-coordiné à un centre métallique, constituent une gamme de composés organométalliques possédant de nombreuses applications en synthèse organique et en catalyse (métathèse des oléfines, annélation, cyclopropanation...). L'objectif principal du présent travail doctoral a été de préparer de nouvelles classes de complexes carbéniques, pour lesquels le centre carbénique est substitué par des groupements phosphorés. La stratégie de synthèse de ces espèces nouvelles a reposé sur la mise au point de précurseurs carbéniques stables dont la décomposition contrôlée a été conduite dans la sphère de coordination de métaux de transition et de lanthanides. Cette approche réactionnelle a été optimisée par la mise en place d'un couplage entre théorie et expérience, permettant d'explicitier la structure électronique des précurseurs et complexes carbéniques ainsi formés et de rationaliser leur réactivité. Ce manuscrit décrit la synthèse des premiers complexes mettant en jeu un carbène P-hétérocyclique (PHC) dont la nature de l'interaction métal-carbone est fortement influencée par le fragment métallique et le schéma de substitution des atomes de phosphore tri-coordinés (σ^3 -P). Cette seule classe de complexes permet de tracer tout un continuum entre complexes carbéniques de Fischer et complexes de Schrock. La formation de complexes carbéniques incorporant des substituants phosphorés de type sulfure de phosphine (σ^4 -P) a ensuite été étudiée en utilisant des *gem*-dianions et carbénoïdes Li/X stables. Les complexes sont nucléophiles et le caractère de liaison double métal-carbone résulte d'une double donation σ et π du carbone vers le fragment métallique.

Le projet doctoral a également porté sur l'évaluation du potentiel attracteur de groupements σ^4 -P (de type phosphonium et sulfure de phosphine) pour la polarisation de systèmes π , pour des applications en électronique moléculaire. Le pouvoir attracteur de ces fonctions a été illustré par l'isolation des radicaux stables, obtenus par réduction des composés conjugués.

Enfin la réaction d'allylation électrophiles des aldéhydes, catalysées par des complexes de palladium, a été étudiée par une approche mixte expérimentale et théorique. Ce travail a invalidé le mécanisme couramment admis pour cette réaction (reposant sur des intermédiaires η^1 -allyles de palladium) et montré que le catalyseur joue le rôle d'un acide de Lewis.

Abstract

Carbene complexes have widespread applications in organic synthesis and catalysis (olefin metathesis, annulation, cyclopropanation...). The main focus of this research project deals with the synthesis of carbene complexes featuring phosphorus substituents at the carbene center. The access to these new species relies on the elaboration of stable precursors which are decomposed in the coordination sphere of transition metals and lanthanides. This strategy has been applied using to a joint theoretical and experimental approach that allowed an accurate description of the electronic structure of both carbene precursors and their complexes as well as a rationalization of their reactivity. The first complexes bearing a P-heterocyclic carbene (PHC) ligand have been prepared. The metal-carbon interaction in these complexes is strongly influenced by both the metal fragment and the substitution scheme at the P-atoms so that a continuum between Fischer-type and Schrock-type complexes should be accessible within this class of carbene complexes. The formation of carbene complexes stabilized by thiophosphinoyl substituents (σ^4 -P) has then been achieved using stable geminal dianions and Li/X carbenoids as precursors. The complexes are nucleophilic and the metal-carbon double bond character results from a double σ/π donation from the carbene center to the metal fragment.

The capability of σ^4 -P functions (such as phosphoniums and thiophosphines) to act as electron accepting groups for the polarization of π -systems has been investigated. We have validated this hypothesis by isolating the stable radicals obtained by the one electron reduction of the conjugated species.

A joint experimental and theoretical study of the palladium-catalyzed electrophilic allylation of aldehydes has been carried out. In the light of the results we can conclude that this transformation does not involve η^1 -allyl palladium intermediates but proceeds *via* a Lewis acid-based pathway.