



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Yannick Escudié

Le vendredi 5 décembre 2014

Titre :

Synthèse et réactivité d'espèces divalentes neutres du carbone :
bis-ylures P,S cycliques et carbènes capto-datifs cycliques

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

Unité de recherche :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Directeur(s) de Thèse :

Dr A. Baceiredo, Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

Dr. E. Maerten, Maître de Conférences de l'Université de Toulouse

Rapporteurs :

Dr. J.-M. Sotiropoulos, Directeur de Recherche CNRS, Pau

Dr. Y. Coquerel, Chargé de Recherche CNRS, Marseille

Autre(s) membre(s) du jury :

Prof. R. Poteau, Professeur de l'Université de Toulouse

Prof. V. Branchadell, Professeur de l'Université Autonome de Barcelone

« Tout ce qui est or ne brille pas, Tous ceux qui errent ne sont pas perdus. »

J. R. R. Tolkien

Remerciements

Je souhaite, tout d'abord, remercier chaleureusement les membres du jury, Dr. Yoann Coquerel, Dr. Jean-Marc Sotiropoulos et Pr. Romuald Poteau d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir initié de très enrichissantes discussions lors de la soutenance de thèse.

Un grand merci au Prof. Viçenc Branchadell qui m'a accueilli pendant deux mois à l'université autonome de Barcelone pour un stage qui m'a permis d'acquérir les bases nécessaires pour effectuer les calculs DFT présentés dans ce manuscrit. Je remercie aussi Dr. Carles Acosta-Silva pour son enthousiasme et sa disponibilité lors des nombreux échanges que nous avons eus.

Je remercie très sincèrement Antoine, mon directeur de thèse, pour m'avoir accepté au sein de l'équipe ECOIH. Tu nous pousses toujours plus loin dans nos retranchements afin que l'on donne le meilleur de nous-mêmes et que l'on ressorte grandis de notre passage en thèse.

A Eddy, mon encadrant : j'ai énormément appris à ton contact, lors de nos nombreux échanges. Tu t'es toujours rendu disponible pour moi, ce qui m'a permis d'avancer et de ne pas perdre pied dans les moments difficiles. Donc un TRÈS grand merci pour ton soutien, tes questionnements constructifs, ta patience quand les résultats se faisaient attendre !

Je tiens à remercier Tsuyoshi pour toutes les remarques et les discussions qui m'ont permis de mieux comprendre cette chimie capricieuse des carbènes et les bis-ylures. あなたの先生の助けをありがとう！

Un grand merci aux équipes enseignantes de l'UPS pour m'avoir fait confiance pour les enseignements de TP effectués auprès des étudiants de L3 et M1 : Séphane Mazière, Michel Etienne, Eddy (Encore !) Maerten. Je remercie aussi les enseignants avec qui j'ai pu partager ces séances de TP et qui ont accepté de partager leurs enrichissantes expériences : Olivier Coutelier, Maryse Gouygou et Brigitte Guidetty.

Je remercie également Maryse, Sérah, Olivier V., Olivier TDB, Isabelle, Romaric et Christian qui veillent au bon fonctionnement du labo, pour leur aide tout au long de la thèse.

Toute ma gratitude à Nathalie Saffon-Merceron, Sonia Ladeira et Rémi Brousse pour toutes les jolies structures par DRX obtenues pendant ma thèse. Une attention toute particulière à Nathalie qui a supporté mes composés instables et farfelus trois années durant.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement David Madec et Nicolas Mézaille pour leur aide précieuse : David, la référence pour tout ce qui concerne l'atome de soufre. Nicolas, l'expert de la DFT! Je vous remercie beaucoup d'avoir pris le temps de répondre à mes TRÈS nombreuses questions !

Ghenwa Bouhadir et Blanca Martin-Vaca, mes deux supers « profs » à qui je dois beaucoup. J'ai eu un grand plaisir à venir suivre vos cours ! Vous avez une large part de responsabilité dans mon choix de faire cette thèse. Je voudrais aussi remercier tous les professeurs qui m'ont donné envie de persévérer et d'approfondir, et en particulier Michel Etienne qui m'a accueilli en Stage de M2R et qui m'a fait découvrir le monde excitant de la recherche fondamentale.

Remerciements

Merci à Abder pour ton écoute attentive et tes conseils avisés, mais aussi pour ta bonne humeur au quotidien et ton sens de l'humour ravageur qui égaient les couloirs du labo. Merci à Julien, mon maître Yoda (ou Vador tu choisis en fonction de l'humeur !), pour tout ce que nous partageons de passions communes (!).

Je voudrais remercier tous les membres étudiants de mon équipe, avec qui j'ai travaillé durant ces trois années : ça a été agréable de travailler avec vous ! Merci à Florie (merci pour ce sujet !), Asuzena (un plaisir de partager le labo avec toi), Mao (bon retour parmi les tiens après deux ans passés parmi nous), Yohan (ton aide en début de thèse m'a été précieuse), Ricardo (le maître des cristaux !), Norio (ありがとうごさい先輩、ありがとうごさいます !), Hélène (quel que soit ton nouveau collègue de bureau, tu as plus de place, n'est-ce pas ?!), Romain (vive Marseille !), Hoang (enfin, tu arrêtes de me suivre !), Isabel (à notre transpiration partagée sur les PCS), Natalia (j'attends toujours que tu me parles en français... !), Morelia (pour ta gentillesse), Raphaël et Jérémy (les deux nouveaux bad boys du labo) et à Laura (cadeau !)

Un spécial hommage à Juliette (l'Xette), avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux looonnngues années, merci pour ton aide, ta bonne humeur et ton franc parler (!). Thibaut, je n'oublierai jamais nos intenses débats musicaux (et oui, je n'aime que des vieux groupes qui sont morts !) qui ont marqué les chaotiques débuts de ma thèse. Amparo, ma voisine de paillasse d'une année, complètement folle la voisine, j'en aurais cassé des schlenks (banana !) !

A l'heure des au-revoirs, c'est avec émotion que je remercie Fériel et Gwennaëlle pour leur sympathie, leur gentillesse, et pour tous les bons moments partagés en pause-café. Richard et Frank, les deux geeks du labo, on refait une soirée JDR quand vous voulez ! Je remercie aussi Amos, Noël-Angel, Diandian. Bon courage à Abdallah pour le démarrage de sa thèse (forcément périlleuse, la suite de Max !).

Un grand merci à une équipe de choc, l'équipe SHEN avec qui j'ai passé de nombreuses pauses : Noël (bon ok, permanent maintenant, mais je t'ai connu post-doc alors ça marche !) Anne-Fred, Florian et Anthony, Samuel, Koyel, Mathieu, Qian, Alexia, et Sébastien.

Je remercie également Marta, Antonio et Momo pour leur bonne humeur et leur agréable voisinage de ces derniers mois ! (Courage Momo, c'est bientôt la fin !).

A vous aussi, les anciens, ceux dont j'ai beaucoup appris, Aline (enfin, je reste quand même ton parrain !), Fanny, Dimitri, Manu, Jérôme, Issam, Faouzi, merci de vos partages d'expériences !

Max, le désormais hollandais (!) : plus qu'une thèse, 5 ans à tes côtés, tu resteras pour moi un ovni, féru de boulot, on pense tous à Hulk, quelle interprétation ! (keep cool !), Mais quel chimiste ! J'ai beaucoup apprécié ton contact, nos discussions scientifiques et autres, et au-delà de ça, merci pour ton soutien et ton amitié !

Marc, l'immense guitariste (pourquoi pas chimiste ?! Mais si, aussi !), le pas futur boulanger (ah non pas ça hein !), j'ai particulièrement aimé passer ma (difficile) rédaction à tes côtés, et bien sûr le reste du temps aussi, hein ! Merci pour ton amitié mon vieux, je garde énormément de très bons souvenirs de nos frasques, de nos discussions parfois sérieuses (comme la synthèse totale de ...ahem !), mais tout ceci n'est qu'un début !

Remerciements

Je remercie avec émotion mes parents et mes frères de m'avoir permis d'aller jusque-là et d'avoir cru en moi, même dans les moments de doutes, lorsque je pensais ne pas y arriver.

Au Bullou réveille-matin, bien sûr, fidèle compagnon de chaque jour, qui a su être au clavier de longues heures pendant la rédaction. Faute de conseils chimiques, merci de tes ronrons réconfortants.

Enfin, merci à Mylène de ses multiples relectures, corrections... Bien sûr, merci d'avoir cru en moi dans ce difficile parcours de reprise d'études (tu es en partie responsable !), de m'avoir soutenu au quotidien, d'avoir écouté mes craintes et d'avoir su trouver les mots qu'il faut ! Bien au-delà encore, merci de ton amour et de tous ces moments partagés (avec ou sans correction de thèse) qui me rendent heureux chaque jour davantage !

Sommaire

Avant-propos	13
Introduction générale	19
Chapitre I : Introduction bibliographique	23
Introduction	25
1. Analyse structurale et théorique de complexes de C(0)	28
a. Les carbodiphosphanes	28
b. Le carbone suboxyde	31
c. Les carbodicarbènes	33
d. Les bent-allènes cycliques	35
e. Les phosphoranylidèncétènes et les diazocarbophosphanes	36
f. Les bis-ylures mixtes	38
2. Réactivité de complexes de C(0)	39
a. Chimie de coordination de complexes de C(0)	39
b. Réactions organiques de libération du carbone central de complexes de C(0)	45
3. Perspectives	49
Références bibliographiques	51

Chapitre II : Synthèse d'un bis-ylure P,S cyclique	57
Introduction	59
1. Fermeture de cycle par cycloaddition	59
a. Synthèse du dipôle-1,3 à partir du phosphino-diazométhane	59
b. Synthèse du dipôle-1,3 à partir d'un ylure P halogéné	63
2. Cyclisation par substitution nucléophile intramoléculaire	72
a. <i>Via</i> un <i>t</i> -butylsulfoxyde	72
b. <i>Via</i> une double substitution nucléophile sur un dihalogénométhane	75
3. Synthèse du bis-ylure P,S cyclique	85
Références bibliographiques	87
Partie expérimentale	91

Chapitre III : Etudes du bis-ylure P,S cyclique	123
Introduction	125
1. Stabilité, études structurales et théoriques du bis-ylure P,S cyclique	125
a. Étude de stabilité	125
b. Études structurales et théoriques	127
2. Réactivité du bis-ylure P,S cyclique	131
a. Réaction avec les dérivés carbonylés	131
b. Libération du carbone atomique par son insertion formelle dans une liaison X-H	138
c. Réactivité du bis-ylure avec CO ₂	144
3. Chimie de coordination du bis-ylure P,S cyclique	146
4. Conclusion et perspectives	153
Références bibliographiques	155
Partie expérimentale	157

Chapitre IV : Synthèse de carbènes capto-datifs cycliques, les azavinylidènephosporanes	171
1. Introduction bibliographique	173
a. Généralités sur les carbènes	173
b. Les Amino(alkyl)carbènes cycliques (CAACs)	178
c. Les N,N'-diamidocarbènes (DAC)	180
d. Les diphosphino carbènes cycliques (PHC)	181
e. Les carbènes amino(ylure) cycliques (N-YHC)	181
f. Le vinylidènephosporane (CVP)	182
2. Les azavinylidènephosporanes (CAVP), une nouvelle classe de carbènes capto-datifs cycliques	183
3. Modification de la structure du carbène	186
4. Complexe CAVP d'or (I)	189
Références bibliographiques	195
Partie Expérimentale	199
Conclusion générale	207
Annexes	211

Avant-propos

I.1 Conditions générales de manipulation

Sauf indication contraire, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant les techniques standards de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont purifiés grâce à un purificateur de solvant (MBraun SPS-800) et stockés sur tamis moléculaire 4 Å sous atmosphère d'argon. Les solides sont manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

1. Appareillage

a. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P et ^{29}Si : Bruker Avance 300, 400 et 500 MHz.

Les caractérisations des composés ont été réalisées en utilisant les spectres 1D ainsi que les analyses 2D de type COSY, HSQC (^{13}C - ^1H), HMBC (^{13}C - ^1H) et NOESY.

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en parties par million (ppm). Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les références sont :

Le Me_4Si pour le ^1H , ^{13}C et ^{29}Si

L'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution à 85% dans H_2O)

L'acide trifluoroacétique pour le ^{19}F

Le trifluoroborane éthéré pour le ^{11}B (solution à 15% dans CDCl_3)

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

sept : septuplet

m : multiplet

dsept : doublet de septuplets

septd : septuplet de doublets

dd : doublet de doublets

td : triplet de doublets

ddd : doublet de doublets de doublets

dt : doublet de triplets

qd : quadruplet de doublets

dq : doublet de quadruplets

ABqd : système AB quadruplet de doublets

Ar : aromatique

J_{AB} : constante de couplage entre A et B

br : signal large (broad)

b. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un spectromètre Hewlett Packard 5989A

c. Spectroscopie RPE

Les études de spectroscopie ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse, sur un appareil Bruker Elexsys E500 en bande X.

d. Analyse par diffractions des Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron sur les diffractomètres Bruker-AXS Quazar APEX II et Bruker-AXS SMART APEX II. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97^[1] et SHELXL-97^[2].

2. Etudes théoriques

Les études théoriques ont été effectuées par moi-même, ainsi que par le Professeur Vicenç Branchadell (Universitat Autònoma de Bcelona, Espagne) avec le logiciel GAUSSIAN 09.^[3]

Les structures ont été optimisées par DFT au niveau B3LYP,^[4-6] B3PW91^[4,7], M06-2X^[8]. Les atomes C, Si, P, S, H, O, F sont traités avec la base 6-31+G(d,p).^[9] Les métaux de transition, comme Mo sont calculés avec les bases de Stuttgart/Dresden avec un potentiel de cœur.^[10-12] La nature d'un extremum, minimum ou point selle, est vérifiée par, respectivement, l'absence

ou la présence d'une seule fréquence imaginaire. Tous les états de transition ont été reliés à leurs minima locaux voisins (réactif et produit) par un calcul IRC.^[13,14] Le calcul des déplacements chimiques RMN a été effectué en utilisant la méthode GIAO^[15-17] et un couple fonctionnelle hybride/bases adapté (MPW1K/6-311++g(2d,2p)).^[18]

3. Abréviations

acac : anion acétylacétonate

Ar : aryle

C(0) : carbone(0)

CAAC : Amino(alkyl)carbène cyclique

CAVP : azavinylidèneposphorane

CDC : carbodicarbène

CDP : carbodiphosphorane

COD :cyclooctadiène

CVP : vinylidèneposphorane

DAC : N,N'-diamidocarbène

DCM : dichlorométhane

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dipp : 2,6-diisopropylphényle

Dppm : 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane

HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

HPCDP : hexaphénylcarbodiphosphorane

IR : Infrarouge

KHMDS : potassium hexaméthylidisilazane

LDA : diisopropylamidure de lithium

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MCP : métallacyclopropane

Mes : mésityle

NBO : Natural BOnDing analysis

NHC: carbène N-hétérocyclique

NPA : Natural Population Analysis

N-YHC : carbène amino(ylure) cyclique

PCCO : phosphoranylidènegécène

PCNN : diazocarbophosphorane

PHC : diphosphino carbène cyclique

R : groupement général

R.T. : Room Temperature

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Électronique

RX : Rayons-X

SN : substitution nucléophile

T.A. : Température Ambiante

TEMPO : oxyde de 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine

THF : tétrahydrofurane

tht : tétrahydrothiophène

Tipp : 2,4,6-triisopropylphényle

TMS : triméthylsilyle

UV : Ultra-Violet

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 467–473.
- [2] G. M. Sheldrick, **1997**.
- [3] D. J. Frisch, M. J. Trucks, G. W. Schlegel, H. B. Scuseria, G. E. Robb, M. A. Cheeseman, J. R. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. A. Nakatsuji, H. Caricato, M. Li, X. Hratchian, H. P. Izmaylov, A. F. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, , *Gaussian 09, Revis. A.02* **2009**.
- [4] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [5] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [6] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [7] Y. W. Kieron Burke, John P. Perdew, in *Electron. Density Funct. Theory Recent Prog. New Dir.* (Eds.: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das), Springer US, Boston, MA, **1998**, pp. 81–111.
- [8] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215–241.
- [9] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [10] M. Dolg, in *Mod. Methods Algorithms Quantum Chem.* (Ed.: J. Grotendorst), John Von Neumann Institute For Computing, Jülich, **2000**, pp. 479–508.
- [11] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [12] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [13] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.
- [14] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [15] F. London, *J. Phys. le Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [16] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [17] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [18] B. Maryasin, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5150–8.

Introduction générale

A ses balbutiements, la chimie se limitait à l'étude des composés inorganiques, issus des minéraux, en raison de la complexité apparente de la chimie du vivant. Les scientifiques d'alors stipulaient que les molécules issues d'organismes vivants étaient animées d'une « force vitale » qui les distinguait des composés minéraux. La synthèse totale de l'urée, molécule organique présente dans l'urine, est venue bouleverser cette croyance. En 1828, Friedrich Wöhler, mit ainsi fin à la théorie du vitalisme et marqua les débuts de la chimie organique moderne. Ce sous-domaine de la chimie consiste en la synthèse et l'étude de molécules organiques, principalement constituées d'atomes de carbone, composants inhérents à tous les organismes vivants connus à ce jour.

Les recherches fondamentales en chimie ont, à l'aube du siècle dernier, mis à jour de nombreuses réactions contribuant au développement de la chimie organique. Citons, par exemple, Paul Sabatier qui reçut le prix Nobel en 1912 « pour sa méthode d'hydrogénation des composés organiques en présence de métaux finement divisés ce qui permit de faire progresser considérablement la chimie organique dans les dernières années. »

Le chimiste organicien actuel dispose d'un panel extrêmement varié de réactions lui permettant de synthétiser des molécules organiques, parfois complexes, par additions, substitutions et éliminations d'atomes ou de groupes d'atomes. Il est d'ailleurs parfois avantageux de n'ajouter sélectivement qu'un seul atome à la place d'un groupement tout entier. Ce type de réaction est très aisé pour les atomes de basse valence comme l'hydrogène ou l'oxygène, mais beaucoup plus difficile pour des composés de valence supérieure comme le carbone. En effet, très peu de méthodes sont connues pour réaliser une telle réaction.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés au développement de composés hautement réactifs capables de transférer sélectivement un atome de carbone, les bis-ylures P,S cycliques.

Chapitre I : Introduction bibliographique

Introduction

Le carbone est probablement l'élément le plus important dans la chimie du vivant puisqu'il est le principal composant des molécules organiques dont toute forme de vie connue à ce jour est constituée. Ces molécules organiques, majoritairement composées de carbone, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène, sont transformées au moyen de réactions de chimie organique. S'il existe de nombreuses méthodes permettant d'insérer des éléments de basse valence, comme l'hydrogène avec les réactions d'hydrogénation^[1] et l'oxygène avec les réactions d'oxydation,^[2] très peu d'outils sont disponibles pour introduire sélectivement un atome de carbone. En effet, cette réaction nécessite la rupture puis la reformation de 4 liaisons, processus extrêmement coûteux en énergie (*Schéma 1*).

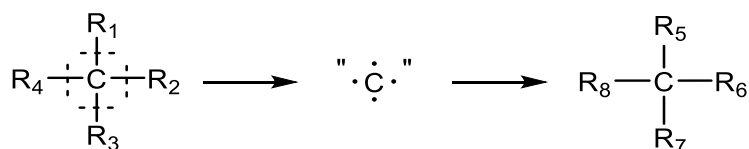


Schéma 1 : Réaction théorique permettant de transférer du carbone atomique

Il existe quelques méthodes physiques capables de générer du carbone atomique. Par exemple, l'application d'un arc électrique sur des électrodes de graphite permet d'obtenir, sous vide, du carbone atomique à l'état gazeux.^[3] Deux états du carbone atomique sont suffisamment stables pour réagir avec un substrat : l'état triplet (état fondamental) et l'état singulet (état excité) (*Schéma 2*).

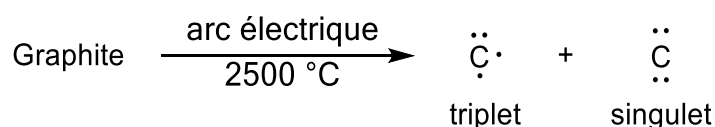


Schéma 2 : Génération de carbone atomique par la méthode de l'arc électrique

Ces espèces, extrêmement hautes en énergie, réagissent avec des alcanes pour donner leurs homologues supérieurs. En revanche, en raison des conditions de réaction et de la réactivité des espèces produites, la réaction est non sélective et les produits sont obtenus avec de faibles rendements (*Schéma 3*).

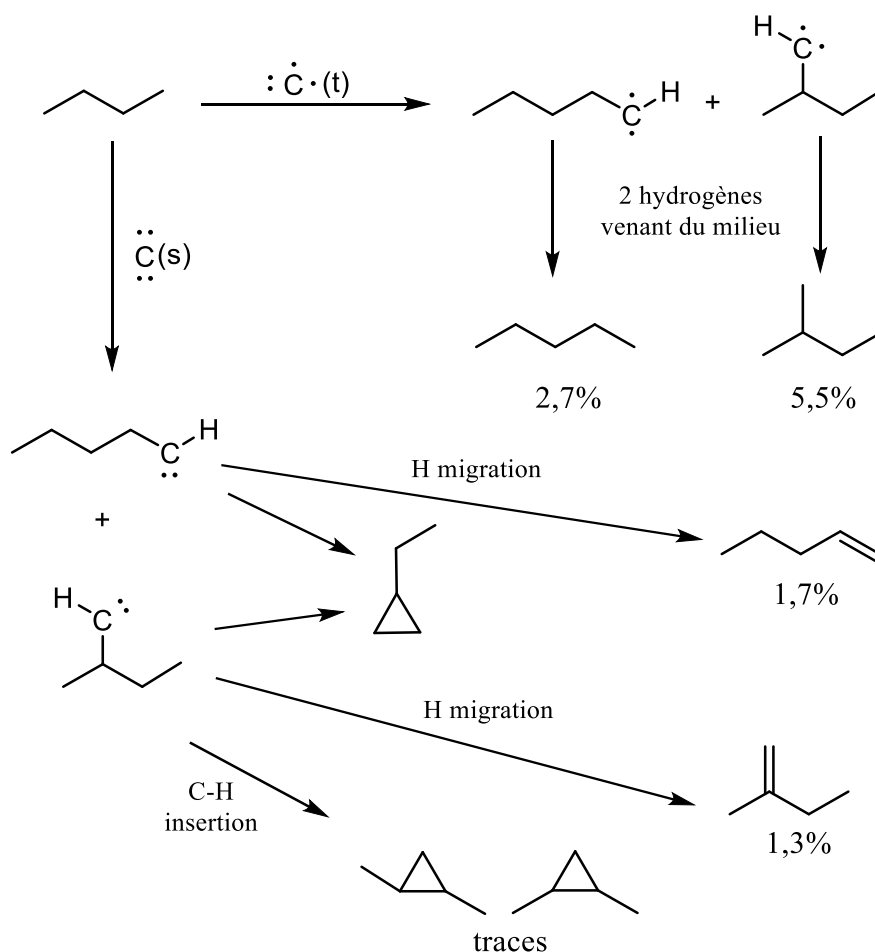


Schéma 3 : Réactions du carbone atomique avec du butane

Par analogie avec les complexes des métaux de transition, nous pouvons envisager une stratégie de stabilisation du carbone atomique qui consiste en la coordination de ligands sur le carbone. Cela devrait permettre de manipuler cette espèce dans des conditions plus douces, et ainsi de mieux contrôler sa réactivité (*Schéma 4*).

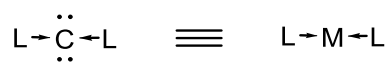


Schéma 4 : Analogie entre complexe de carbone et complexe de métal de transition

Le concept de coordination du carbone est apparu en 1964. Cette écriture est utilisée pour décrire un complexe de carbone(IV) **1** complexé par quatre arsines.^[4] Une analogie est faite avec un complexe de zinc(II) **2** précédemment décrit dans la littérature (*Schéma 5*). Les auteurs représentent ici les liaisons carbone-arsenic par des liaisons datives, sans pour autant affirmer que cette écriture traduit mieux la situation électronique de la liaison carbone-arsenic.

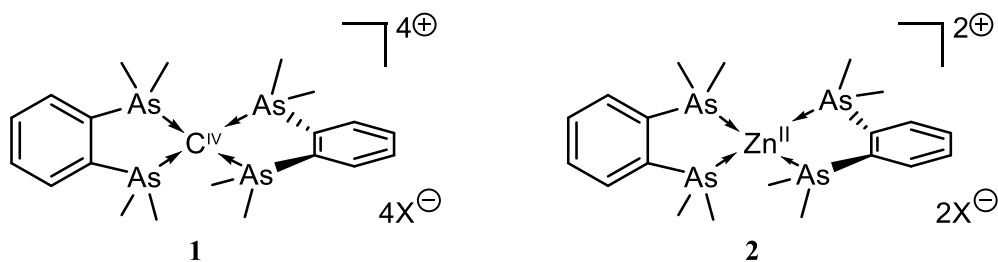


Schéma 5 : Complexe tétraarsine de carbone(IV) **1** et son analogue de zinc(II) **2**

La notion de complexe de carbone(0) prend un réel sens avec les carbodiphosphoranes^[5] (CDP), préparés par Ramirez *et al.* en 1961 (Schéma 6),^[6] dans lesquels le carbone central divalent est coordonné par deux phosphines. Leur potentiel en tant que source de carbone atomique a été démontré par une double réaction de Wittig avec des dérivés carbonyles qui permettent de transférer formellement le carbone central du CDP au sein d'un allène.^[7-11]

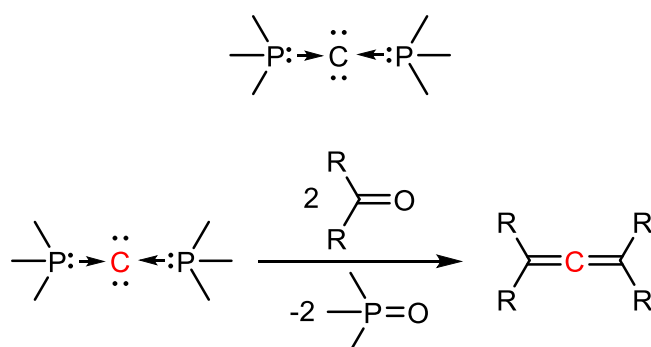


Schéma 6 : Le CDP et sa réactivité vis-à-vis des carbonyles

Les complexes de C(0) peuvent donc être décrits comme un carbone atomique stabilisé par deux ligands L.

Dans la suite du chapitre, nous allons voir une sélection de complexes de C(0) présentant différentes combinaisons de ligands L (CO, carbènes, sulfures...) ainsi que leur impact sur la réactivité.^[12-14]

1. Analyse structurale et théorique de complexes de C(0)

a. Les carbodiphosphoranes

La structure coudée des carbodiphosphoranes a fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature.^[15,16] Cette géométrie particulière autour du carbone central a conduit à considérer plusieurs formes limites, afin de décrire au mieux la situation électronique de la molécule. Si les CDP peuvent s'écrire comme des complexes de C(0) (**3a**), ils sont plus communément représentés sous la forme de bis-ylures (**3b**) ou de cumulènes (**3c**) (*Schéma 7*). Afin de mieux comprendre ces espèces, de nouvelles études structurales et théoriques ont été réalisées.^[17]

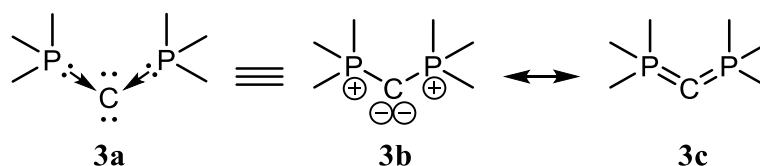
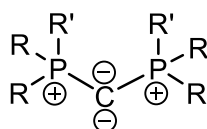


Schéma 7 : Formes limites des CDP

Les études cristallographiques par diffraction RX mettent en évidence plusieurs géométries possibles autour du carbone central. En effet, en fonction des substituants, les CDP peuvent aller d'une géométrie linéaire ($R, R' = NMe_2$, $\widehat{PCP} = 180^\circ$) à une géométrie très coudée proche de ce que l'on observe pour un carbone sp^2 ($R = Ph, R' = Me$, $\widehat{PCP} = 121,8^\circ$) (*Tableau 1*). De plus, les liaisons P-C sont relativement courtes (entre 1,584 et 1,648 Å) et sont assimilables à des liaisons P-C doubles (longueur théorique P-C double : 1,667 Å ; simple : 1,872 Å).^[18] Au vu des variations de la géométrie des CDP, il est difficile de rationaliser l'impact des effets stériques et électroniques des substituants sur la structure. Pour illustrer ceci, citons, par exemple, l'hexaphényl-carbodiphosphorane (HPCDP) qui ne présente pas moins de trois structures différentes à l'état solide, avec une variation d'angle \widehat{PCP} , entre deux géométries extrêmes, de 13° .^[15]



R	R'	angles (°)	distances P-C (Å)	
N(Me) ₂	N(Me) ₂ ^[19]	180	1,584	1,584
Me	Me ^[20]	147,6	1,594	1,594
N(Et) ₂	SCH(CF ₃) ₂ ^[21]	139,5	1,625	1,626
N(Me) ₂	F ^[22]	134,8	1,598	1,602
Ph	Ph ^a ^[15]	143,8	1,629	1,623
		130,1	1,633	1,633
Ph	Ph ^b ^[23]	131,7	1,632	1,638
Ph	Me ^[24]	121,8	1,648	1,648

a : maille monoclinique (deux molécules différentes dans la maille) ; b : maille orthorhombique

Tableau 1 : Données structurales des CDP

Cette grande flexibilité autour du carbone central est également confirmée par les calculs DFT effectués par Frenking *et al.* En effet, la différence d'énergie entre la géométrie coudée (angle de 136,9°: géométrie calculée à l'état fondamental pour l'HPCDP au niveau BP86/TZ2P) et la géométrie linéaire est très faible, de l'ordre de 1 à 3 kcal.mol⁻¹ (Schéma 8).^[12]

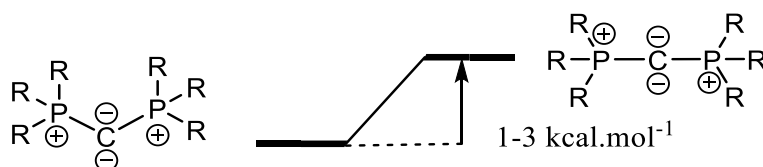


Schéma 8 : Différence énergétique entre la forme linéaire et coudée du CDP (R = H, Me, Ph)

Du point de vue électronique, l'analyse des orbitales frontières par DFT indique que la HOMO-1 est centrée sur le carbone et présente une symétrie σ qui pointe dans la direction de l'angle \widehat{PCP} . La HOMO, quant à elle, présente une symétrie π perpendiculaire au plan PCP et se trouve partiellement délocalisée dans les orbitales σ^* du phosphore (Figure 1). Cette délocalisation explique en partie les liaisons P-C particulièrement courtes observées dans le cas des CDP.

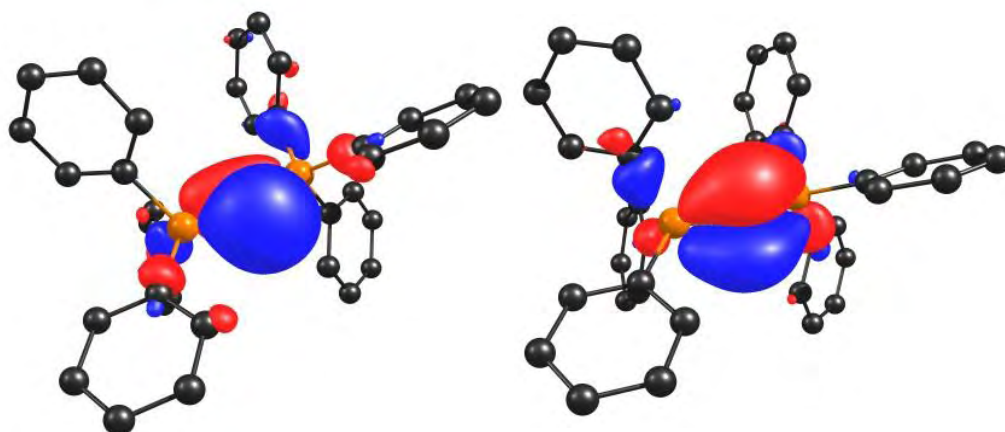


Figure 1 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) de $Ph_3P=C=PPh_3$ (BPW91/6-31+G(d,p))

Par ailleurs, le calcul de charges NPA indique une valeur très négative de -1,5 pour le carbone central en raison de la présence des deux doublets électroniques. Les phosphores affichent, quant à eux, de fortes charges positives de l'ordre de +1,6. Ces valeurs indiquent une forte polarisation des liaisons PC, qui est confirmée par le calcul du moment dipolaire qui indique une valeur de 4.69 ± 0.05 D. Un effet purement électrostatique entre le phosphore positif et le carbone négatif peut, en partie, expliquer des liaisons PC particulièrement courtes.

En résumé, l'analyse structurale et théorique des carbodiphosphoranes suggère que le carbone central présente une forte densité électronique assimilable à deux paires d'électrons. L'une des deux paires électroniques est fortement stabilisée par hyper-conjugaison négative avec les σ^* des atomes de phosphore. Ce phénomène permet d'expliquer le caractère double des liaisons PC. Les CDP affichent aussi une grande flexibilité autour de l'atome de carbone avec une barrière énergétique faible. Il apparaît alors difficile de conclure sur la prédominance d'une des formes **3b** ou **3c**. Une écriture intermédiaire **3d**, traduisant à la fois le caractère cumulénique des CDP et la forte densité électronique du carbone, peut aussi être envisagée (Schéma 9).

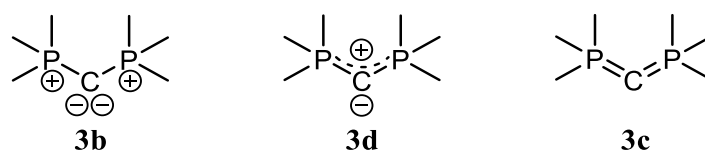


Schéma 9 : Formes limites des carbodiphosphoranes

Dans la famille des carbodiphosphoranes, il existe aussi des structures cycliques dont les premiers exemples, synthétisés par Schmidbaur *et al.* (**4** et **5**), sont thermiquement fragiles, voire instables.^[25,26] Plus récemment, Baceiredo *et al.* ont synthétisé deux exemples de carbodiphosphoranes stables **6** (Schéma 10).^[27,28] Les CDP cycliques ont la particularité d'avoir un angle \widehat{PCP} beaucoup plus fermé (**6** : 105°) que les modèles acycliques en raison de la contrainte apportée par le cycle. Les liaisons PC sont courtes ($1,65 \text{ \AA}$) et relèvent du même ordre de grandeur que celles observées pour les modèles acycliques. Par ailleurs, la contrainte apportée par le cycle augmente considérablement la réactivité des CDP cycliques, en comparaison de leurs analogues linéaires. Les températures de décomposition du modèle **5** suggèrent que la réactivité du CDP est proportionnelle à la contrainte apportée par la tension de cycle.

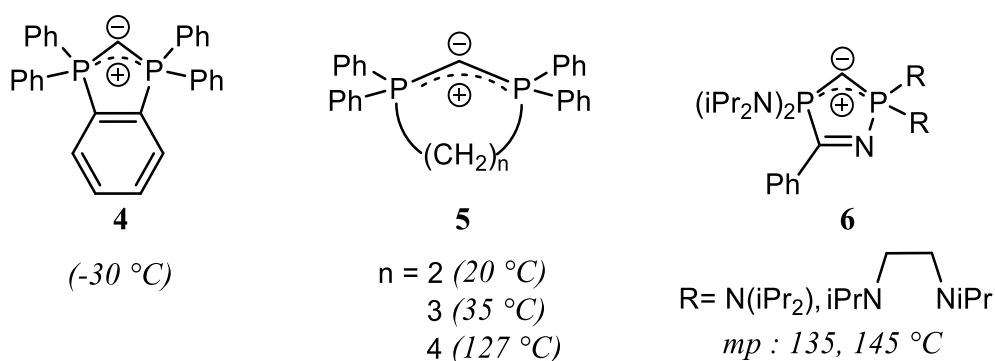


Schéma 10 : Carbodiphosphoranes cycliques et leur température de décomposition

b. Le carbone suboxyde

Le carbone suboxyde a été découvert au début du XX^{e} siècle par Diels et Wolf.^[29] A température ambiante, ce composé est un gaz métastable qui polymérise pour former un solide amorphe caractérisé comme étant du poly(carbonesuboxyde) (Schéma 11).^[30]

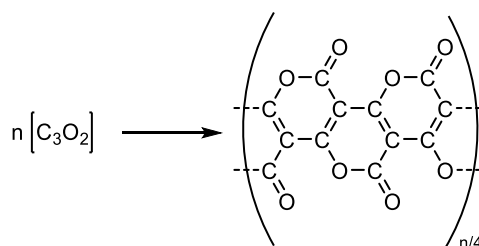


Schéma 11 : Formation du poly(carbonesuboxyde)

Ce carbone suboxyde peut être décrit par plusieurs formes mésomères à l'instar des carbodiphosphoranes. Il peut être représenté par un carbone central coordonné par deux ligands CO (**7a**) mais aussi décrit sous la forme limite **7b**, faisant apparaître deux fonctions ylures, ou encore sous une forme cumulénique **7c** (Schéma 12).

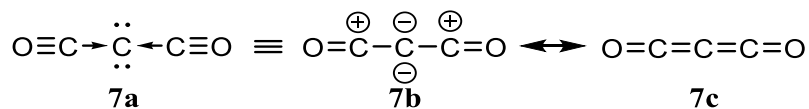


Schéma 12 : Formes mésomères de C₃O₂

L'étude structurale^[31] par diffraction des rayons X révèle que le C₃O₂ a une structure moyenne linéaire. Cependant, les auteurs mettent en évidence que la forme des ellipsoïdes des oxygènes et du carbone central C1 indique une vibration résiduelle de torsion autour de ce même carbone. Il est alors possible de superposer deux formes coudées présentant un angle de 170°, ici représentées par des cercles dans les ellipsoïdes (Figure 2). Les liaisons CO sont très courtes, (1,148 Å) de l'ordre d'une triple liaison, et les liaisons CC sont situées entre la double et la triple liaison (1,256 Å).

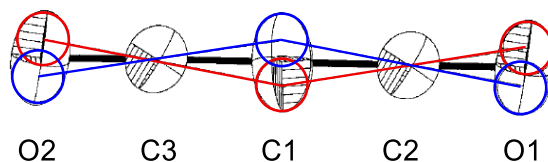


Figure 2 : Structure par diffraction des rayons X de C₃O₂^[31]

L'étude du carbone suboxyde par DFT corrobore les résultats expérimentaux. La molécule est linéaire dans son état fondamental, mais il y a seulement 1,9 kcal.mol⁻¹ de différence avec une géométrie coudée.^[12,32,33] L'analyse par un calcul NBO des orbitales frontières laisse voir un système très délocalisé sur les 5 atomes. La HOMO et la HOMO-1 apparaissent symétriques et sont perpendiculaires entre elles. La densité électronique des deux orbitales est majoritairement localisée sur le carbone central. Cette tendance est confirmée par le calcul de charges NPA qui indique une charge négative sur le carbone central (-0,55) et plutôt positive pour les carbones des CO (+0.65) (Figure 3).

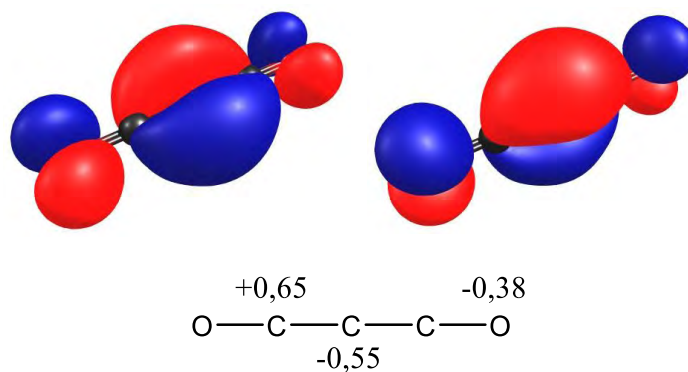


Figure 3 : Orbitales moléculaires HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) de C_3O_2 et les charges NPA (bas)

Le carbone suboxyde, bien qu'il exhibe une grande délocalisation propre aux cumulènes, conserve tout de même une densité électronique importante sur le carbone central pouvant justifier les écritures **7a** et **7b** (Schéma 12). Cependant, le caractère de C(0) coordonné par des CO reste très masqué par le caractère cumulénique **7c**.

c. Les carbodicarbènes

Les carbodicarbènes (CDC) ont tout d'abord fait l'objet d'études théoriques menées par Frenking *et al.* afin d'évaluer l'impact du remplacement des phosphines des carbodiphosphoranes par des diaminocarbènes linéaires et cycliques (NHC)(Schéma 13).^[34] Dans le cas des ligands NHC, en raison de leur forte σ -donation, le carbone central des CDC est encore plus riche que celui des CDP. En conséquence, les CDC présentent une structure très coudée, à l'instar des carbodiphosphoranes (Tableau 2). Les liaisons entre le carbone central et le ligand sont courtes, typiques des liaisons C=C doubles.

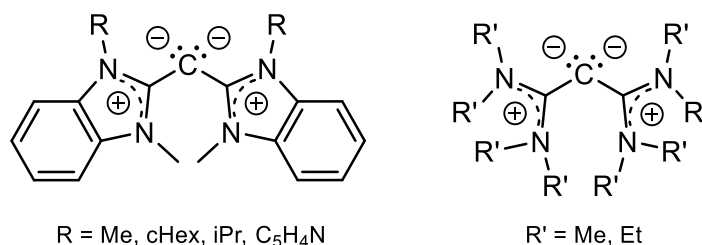
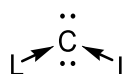


Schéma 13 : Carbodicarbène NHC et diaminocarbènes linéaires

Les CDC utilisant des ligands diaminocarbènes linéaires ont été préparés dans les années 70.^[35] Suite à l'étude menée par Frenking *et al.*^[36] qui les a définis comme des complexes de C(0), Fürstner *et al.* ont démontré, au travers du développement de la chimie de coordination de ces espèces, que le carbone central est potentiellement donneur de 4 e⁻.^[37] À l'image des carbodiphosphoranes, les calculs montrent également que très peu d'énergie est nécessaire pour réduire l'angle autour du carbone central.^[12]



L	Distance C-L (Å)	angle (°)
NHC _(H)	1,359	125,8
NHC _(Me)	1,358 (1,343)	131,8 (134,8)
CH ₂	1,307	180,0
C(NMe ₂) ₂	1,330	180,0
C(NEt ₂) ₂	1,333	169,5

Tableau 2 : Valeurs théoriques (expérimentales) des longueurs de liaisons et des angles (MP2/TZVPP ; BP86/SVP)

Le premier exemple de carbodiphosphorane substitué par des NHC a été synthétisé par Bertrand *et al.*^[38] en 2008. La structure RX de ce CDC présente un angle fermé de 134,8° autour du carbone central ainsi que des longueurs de liaison C-NHC de 1,343 Å, confirmant les études théoriques de Frenking (*Figure 4*). Par ailleurs, les deux NHC sont en léger décalage (40°) par rapport au plan C2C1C2ⁱ. Cette conformation défavorise la conjugaison π et conduit à une localisation plus importante de la densité électronique sur le carbone central. Plus récemment, Ong *et al.* ont développé plusieurs autres modèles présentant des caractéristiques similaires.^[39,40]

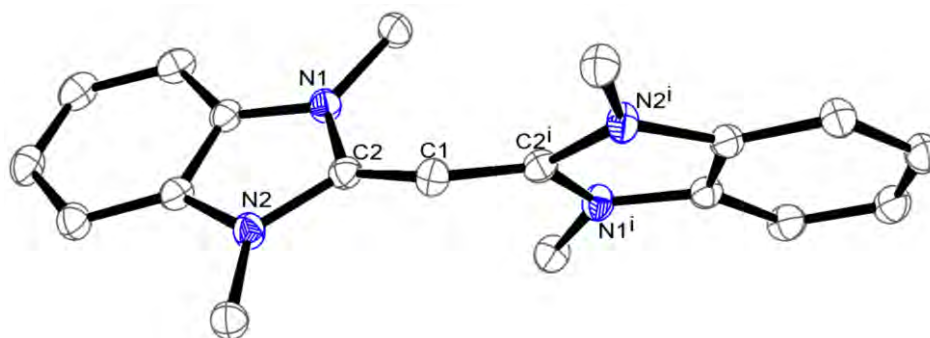


Figure 4 : Structure RX du CDC NHC_(Me) de Bertrand *et al.*

Les calculs DFT corrobore ces données expérimentales et prédit une forte densité électronique sur le carbone central avec une HOMO-1 de symétrie σ et une HOMO de symétrie π (Figure 5). La HOMO est fortement délocalisée sur les hétérocycles expliquant le caractère double des liaisons C-NHC.

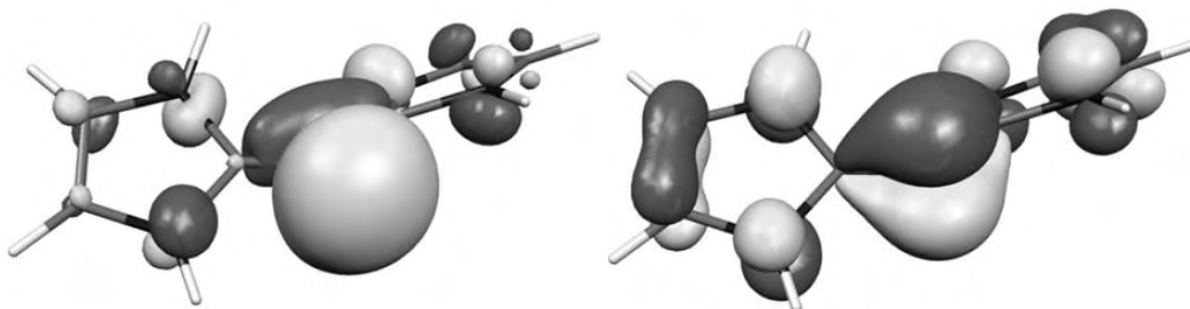


Figure 5 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du carbodicarbènes avec $L = \text{NHC(H)}$

Il existe d'autres composés pouvant répondre aux critères de description des CDC. Par exemple, les tétraalkyloxyallènes, peuvent être considérés comme un carbone coordonné par deux diméthoxycarbènes (Schéma 14). Ces composés sont connus depuis les années 70, mais restent très peu étudiés. Par conséquent, le manque de données structurales et théoriques rend difficile l'analyse de la situation électronique du carbone.^[41] Cependant, la forte nucléophilie du carbone central suggère une densité électronique importante du carbone central.^[42,43]

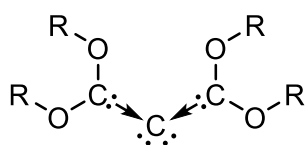


Schéma 14 : Tetraalkyloxyallène

d. Les bent-allènes cycliques

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, certains allènes (les CDC) peuvent avoir une géométrie coudée en raison de l'utilisation de substituants très électro-donneurs. Des résultats similaires ont été obtenus par Bertrand *et al.* en imposant une contrainte géométrique à l'allène qui consiste à l'intégrer dans un cycle.^[44] Dans cette structure hétérocyclique à 5 chaînons, l'allène présente un angle fermé de $97,5^\circ$ et des liaisons C-C de $1,38 \text{ \AA}$, plus longues

que celles observées dans le cas des carbodiarbènes. Un autre allène similaire, intégré dans un cycle à 4 chaînons, a été préparé dans lequel le carbone allénique présente, d'après les calculs théoriques, un angle très fermé de 85°. Cependant, ce bent-allène est thermiquement instable ($T_{\text{décomposition}} = -5\text{ °C}$), rendant ainsi difficile l'étude cristallographique par RX (Schéma 15).^[45]

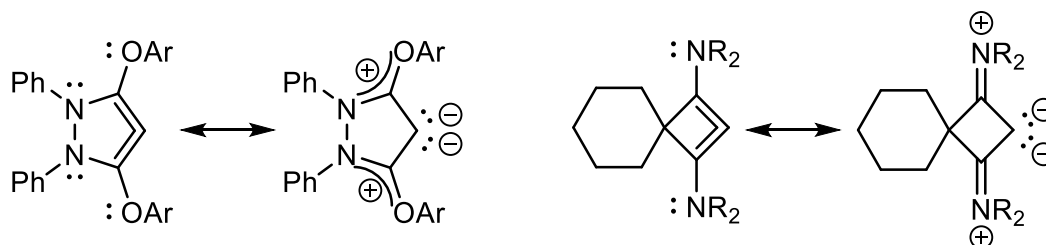


Schéma 15 : Bent-allènes de Bertrand *et al.*

Une étude théorique sur les bent-allènes, effectuée par Tuononen *et al.*, suggère que la situation électronique autour du carbone central est très similaire à celle observée pour les carbodiarbènes.^[46] Le calcul NBO indique une orbitale de symétrie σ correspondant à la HOMO-1 ainsi qu'une orbitale HOMO de symétrie π plus délocalisée. Il est envisageable d'attribuer ces deux orbitales à deux paires d'électrons libres majoritairement centrées sur le carbone.

e. Les phosphoranylidèncétènes (PCCO) et les diazocarbophosphoranes (PCNN)

Bien qu'ils furent découverts dans les années 60,^[7] les phosphoranylidèncétènes n'ont été que récemment décrits comme un complexe de C(0) coordonné par une phosphine et une molécule de CO (**8a**) (Schéma 16).^[12,14]

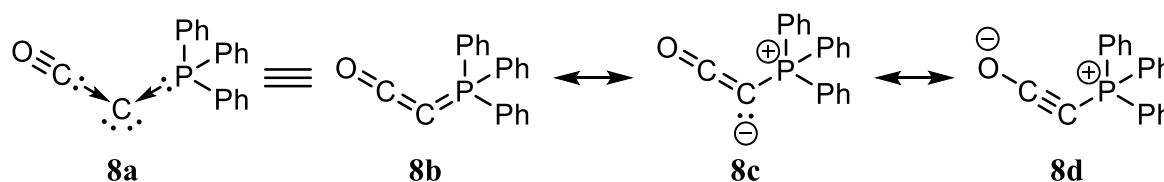


Schéma 16 : Les différentes formes mésomères des phosphoranylidèncétènes

Le phosphoranylidèncétène, dont le phosphore est substitué par des groupements phényles, est de loin le plus étudié, sans doute en raison de sa facilité d'accès. L'étude de la molécule révèle une structure coudée avec un angle de 145,5° mettant en évidence le caractère ylure du carbone

central. Cependant, la longueur de liaison C-C (1,210 Å) est courte et affiche un caractère triple suggérant que la densité électronique du carbone central est très délocalisée vers le CO.^[47] Cette hypothèse est confirmée par le calcul NBO qui indique que la HOMO et la HOMO-1 sont toutes deux majoritairement localisées entre les deux atomes de carbone. Ces résultats convergents suggèrent que les formes **8c** et **8d** sont les plus appropriées pour décrire la molécule.

Les diazocarbophosphoranes (PCNN) résultent de la stabilisation du carbone central par une phosphine d'une part et une molécule de diazote d'autre part. Les seuls exemples ont été synthétisés vers la fin des années 80 par Bertrand *et al.* (Schéma 17).^[48-50] Une étude théorique met en exergue une forte densité électronique sur le carbone central et une structure coudée très comparable aux PCCO.^[36] Cependant, il existe peu de modèles stables de ces composés et aucune structure RX n'a été reportée.

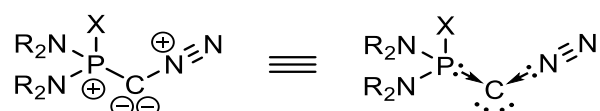


Schéma 17 : PCNN stable avec ($R = iPr, cHex$ et $X = Cl, Br$)

Le diéthoxycarbophosphorane **9** peut, lui aussi, être envisagé comme un atome de carbone(0) stabilisé par une phosphine et un dialkoxycarbène. De la même manière, le carbone central du diéthoxycarbophosphorane **9** présente une réactivité très nucléophile, suggérant une forte densité électronique sur le carbone central (Schéma 18).^[51-54] Mais, là encore, aucune étude structurale ou théorique ne permet de les relier clairement à des complexes de C(0).

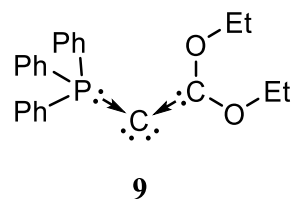


Schéma 18 : diéthylcarbodiphosphorane **9**

f. Les bis-ylures mixtes

A ce jour, seuls deux exemples de composés stables pouvant être considérés comme des bis-ylures mixtes ont été synthétisés au sein de notre laboratoire : un bis-ylure P,S **10** et un bis-ylure P,Si **11** (Schéma 19).^[55,56] Dans les deux cas, la structure autour du carbone central est coude avec un angle ($109,8^\circ$ pour **10** et $128,7^\circ$ pour **11**) plus fermé que dans le cas des CDP ($131,7^\circ$ pour HPCDP), témoignant d'un caractère ylure marqué. Les longueurs de liaisons entre le carbone central et les ligands sont caractéristiques de liaisons doubles.

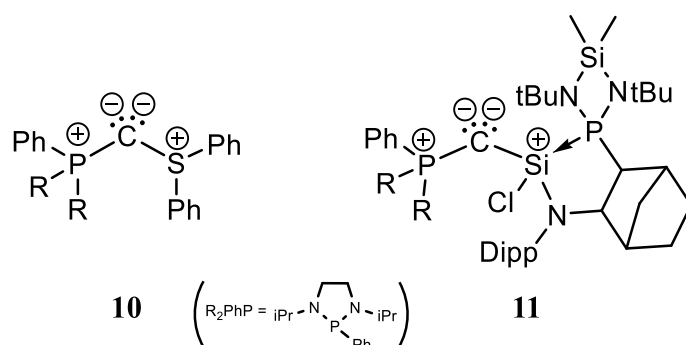


Schéma 19 : Bis-ylures P,S (gauche) et P,Si (droite)

Les résultats du calcul NBO indiquent que ces deux modèles sont des analogues isoélectroniques des CDP avec, d'une part une HOMO-1 de symétrie σ centrée sur le carbone dans le plan PCX (X = S, Si) et d'autre part, une HOMO de symétrie π perpendiculaire au plan, montrant une délocalisation vers les hétéroéléments (Figure 6).

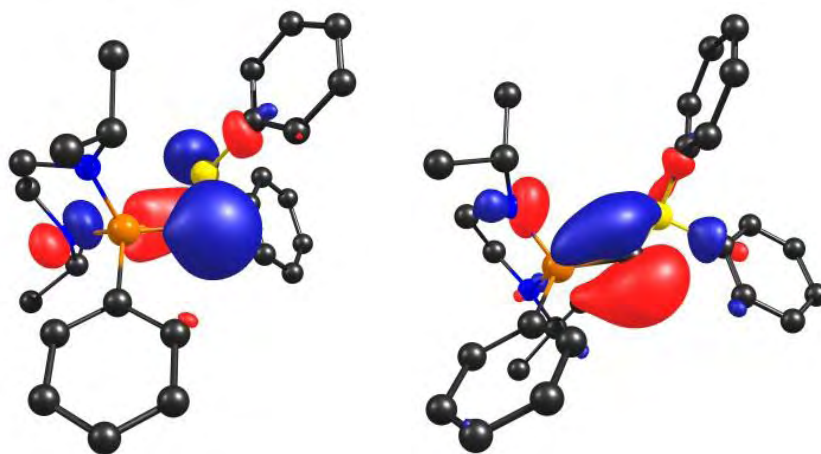


Figure 6 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du bis-ylure **10**

2. Réactivité de complexes de C(0)

a. Chimie de coordination de complexes de C(0)

Comme nous l'avons vu, les espèces que l'on peut désigner comme des analogues de carbone(0) ont toutes la particularité d'avoir une structure coudée (ou linéaire avec une grande flexibilité) ainsi qu'une forte densité électronique sur le carbone central. La géométrie de la HOMO-1 est très similaire à la géométrie de la HOMO des carbènes singulets, ce qui devrait conduire à un mode de coordination η^1 du carbone central (*Schéma 20*). Cependant, des différences majeures existent entre ces deux familles de composés. Tout d'abord, les complexes de C(0) possèdent une paire d'électron dans l'orbitale π , contrairement aux carbènes singulets pour lesquels cette orbitale est vide. Les complexes de C(0) sont donc des ligands potentiellement donneurs de 4 électrons. Par ailleurs, si les complexes de C(0) acycliques sont très flexibles autour du carbone central, les carbènes acycliques ont, quant à eux, une géométrie très linéaire et une structure assez rigide nécessitant un coût énergétique important pour réduire l'angle autour du carbène.^[57,58] Il en résulte que la chimie de coordination est réservée presque exclusivement aux carbènes cycliques comme les NHC. Les complexes de C(0) acycliques, eux, sont capables de former de nombreux complexes avec les métaux de transition.



Schéma 20 : Différence entre le mode de coordination des complexes de C(0) et les NHC avec les métaux de transition

Les CDP ont été parmi les premiers à être étudiés en tant que ligands.^[5,59] Il existe de nombreux complexes majoritairement réalisés par coordination η^1 de l'HPCDP. Parmi eux, de nombreux complexes des métaux du groupe 11 sont généralement préparés par addition d'un complexe précurseur chloré sur un équivalent d'HPCDP.^[60-62] D'autres complexes de la même famille peuvent alors être obtenus par métathèse du ligand X (*Schéma 21*). Par exemple, les complexes CDP de Cu et d'Ag **12** subissent une substitution du chlore par des dérivés de cyclopentadiényle pour donner les complexes **13** correspondants.^[63]

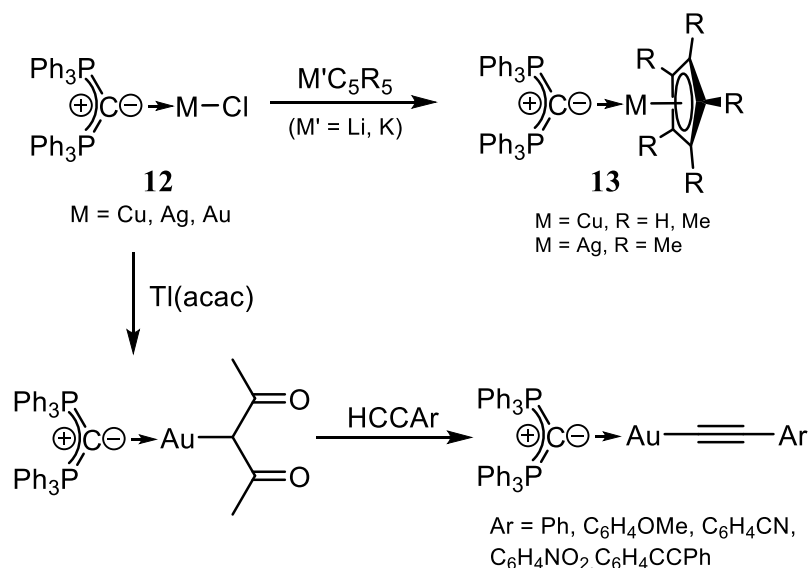


Schéma 21 : Complexes du groupe II avec l'HPCDP

Un complexe analogue est obtenu avec le carbodicyclopentadiène (L = diméthyl-diaminocarbène)^[37] **14** et les bis-ylures mixtes P,S^[64] **15** qui affichent un mode de coordination η^1 avec le métal (Schéma 22). Le complexe **14** avec le CDC illustre bien la flexibilité de la molécule : même si la molécule libre est linéaire, elle adopte aisément, à température ambiante, une géométrie coudée ($\widehat{CCC} = 118^\circ$), et permet une coordination η^1 .

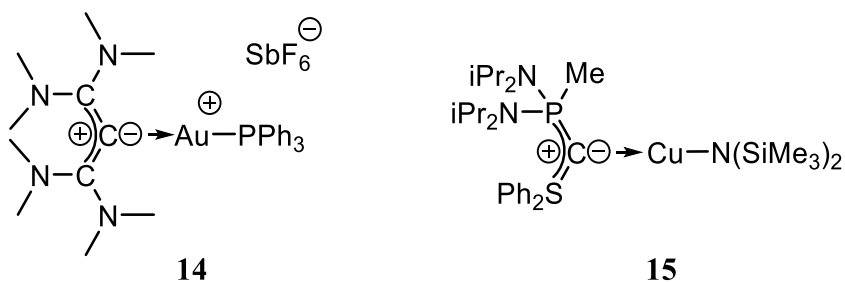


Schéma 22 : Complexes CDC et bis-ylure avec les métaux nobles

Les études de coordination du phosphoranylidène-cétène (PCCO) avec le palladium et le platine ont permis de préparer toute une série de complexes avec le carbone coordonné η^1 (Schéma 23). Comme dans le cas du carbodicyclopentadiène ci-dessus, l'obtention de structures RX a mis en évidence un angle très réduit de 116° autour du carbone après coordination. Ce résultat témoigne du caractère ylure très marqué de ces espèces.^[65]

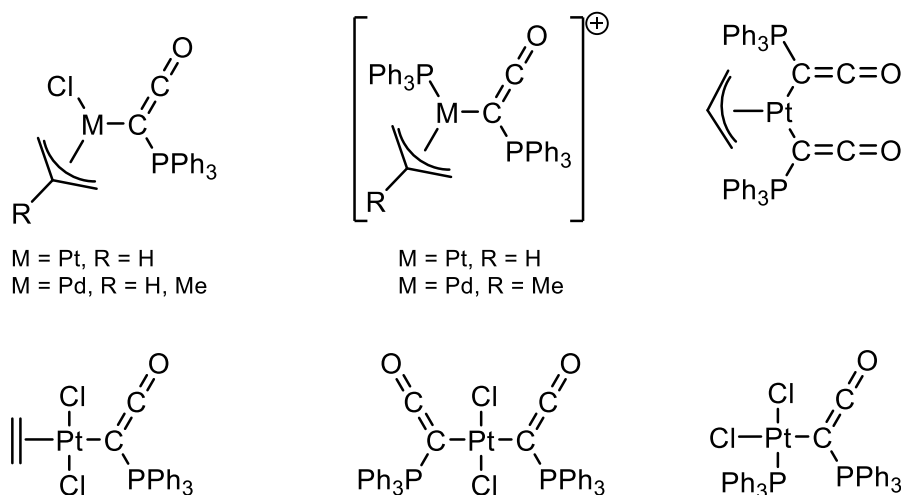


Schéma 23 : Complexes de Pd et Pt des PCCO

La formation de complexes pinces en utilisant l'hexaphénylcarbodiphosphorane avec les métaux des groupes 9 et 10, exemple de mode de coordination atypique, a été décrite dans la littérature (*Schéma 24*).^[66] Ces complexes sont obtenus par coordination de l'HPCDP sur le centre métallique, suivie d'ortho-méallations intramoléculaires de deux des groupements phényles portés par les atomes de phosphore. Les complexes **16** et **17** sont stables et l'étude de leur structure a permis de mettre en évidence qu'au sein du complexe de rhodium **17**, le CDP présente un angle $\widehat{\text{PCP}}$ très ouvert de 138° en raison de la contrainte imposée par l'ortho-méallation des deux phényles.

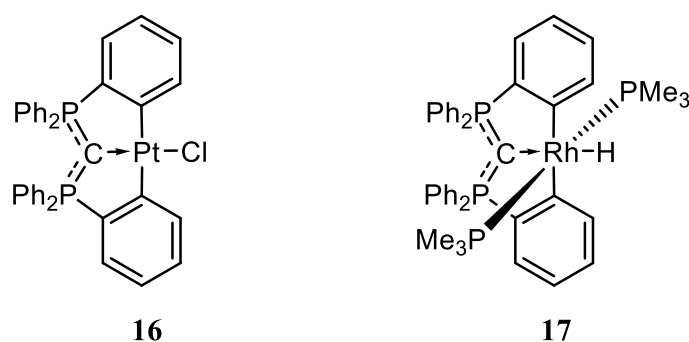


Schéma 24 : Complexes pinces de Pt et de Rh dérivés de L'HPCDP

Au vu du potentiel des complexes de $\text{C}(0)$, il est intéressant d'évaluer leur pouvoir de σ -donation. Dans ce but, un certain nombre de complexes de $[\text{Rh}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ ont été décrits. En effet, ces complexes sont connus pour permettre d'évaluer la σ -donation du ligand L *via* les bandes d'élongation en IR des carbonyles présents sur le métal (*Tableau 3*).^[67-70] Il apparaît

que les complexes de C(0) sont fortement σ -donneurs, beaucoup plus que les carbènes NHC. À ce jour, les CDP cycliques sont parmi les ligands les plus σ -donneurs connus.^[27,71]

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{L}-\text{Rh}-\text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$$

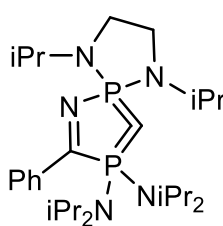
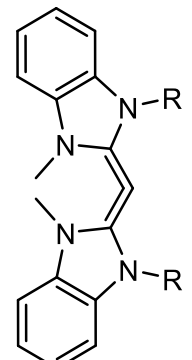
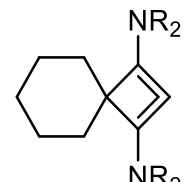
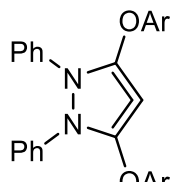
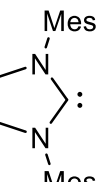
L					
		R = Me, cHex, iPr			
v CO (cm ⁻¹)	2001	2014	2016	2018	2039

Tableau 3 : Valeurs des bandes ν_{CO} dans les complexes $[Rh(L)(CO)_2Cl]$ ^[27,38,39,44,45,71]

Cette capacité a attiré l'attention et a encouragé leur développement en tant que ligands pour la catalyse organométallique. Très récemment, un complexe pince de palladium **18**, réalisé avec un carbodicarbène, a d'ailleurs été étudié en catalyse par l'équipe de Ong *et al.* (Schéma 25).^[40] Le complexe s'est révélé très actif dans des réactions de couplage de Mizoroki-Heck et de Suzuki-Miyaura en milieu aqueux.

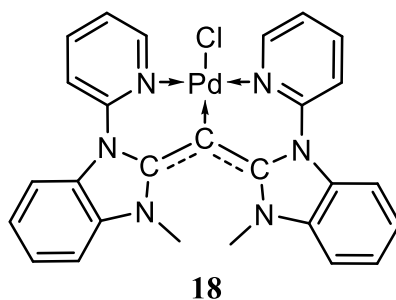


Schéma 25 : Complexe de Pd-CDC pince de Ong *et al.*

Par ailleurs, des complexes de coordination très originaux font intervenir la seconde paire libre du carbone central des complexes de C(0). Deux exemples de complexes di-nucléaires d'or

HPCDP ont été décrits dans la littérature (*Schéma 26*).^[62,72] L'étude de la structure de **20** par RX indique que les deux atomes d'or sont tous deux liés au carbone central du CDP. Ce carbone adopte alors une hybridation de type sp^3 avec un plan PCP perpendiculaire au plan AuCAu. Ce mode de coordination est certainement favorisé par une interaction aurophile stabilisante, mise en évidence par une distance très courte de 3,1432 Å entre les deux atomes d'or.

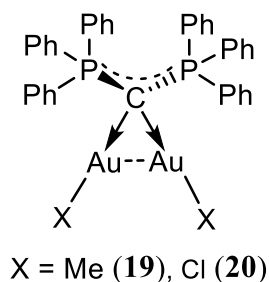


Schéma 26 : Complexe di-nucléaire d'or HPCDP

Par ailleurs, un premier exemple de complexe hétéro-bimétallique palladium/or **21**, faisant intervenir l'orbitale π du carbone des carbodiphosphoranes, a récemment été rapporté dans la littérature.^[73,74] Le complexe est synthétisé de manière originale à partir de CS_2 , de 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) et de Pd(II) pour former le complexe pince. L'ajout d'un précurseur d' Au(I) conduit à la coordination pontante de l'or sur le carbone et le palladium (*Schéma 27*).

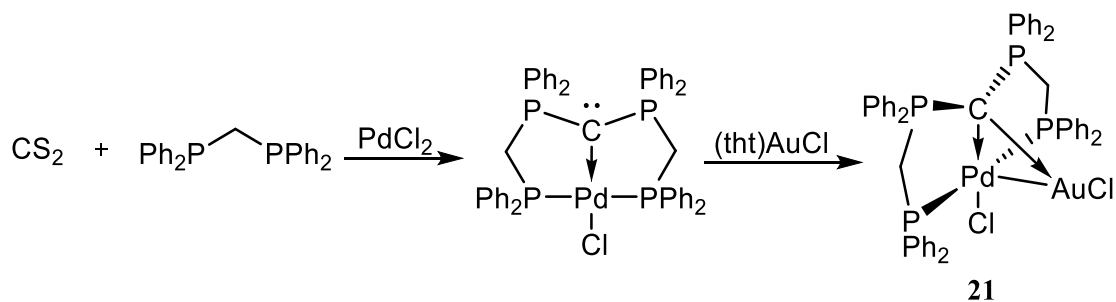


Schéma 27 : Complexe CDP bimétallique Pd/Au 21

Il est aussi pertinent de citer le complexe de rhénium **22** préparé par Sundermeyer *et al.*^[75] Ce complexe présente une liaison Re-C très courte affichant un caractère double. Cette particularité indique la participation de l'orbitale π du CDP dans la coordination au métal. De plus, les

liaisons P-C sont plus longues (1,77 Å) que celles du ligand libre (1,63 Å) car la seconde paire électronique du carbone est, de ce fait, moins délocalisée vers les atomes de phosphore.

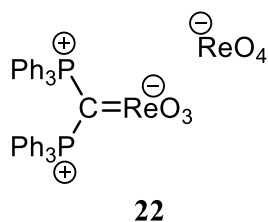


Schéma 28 : Complexe cationique d'oxyde de rhénium avec l'HPCDP

La formation de complexes avec les métaux du groupe 6 de l'HPCDP a conduit à des réactions originales de libération partielle du carbone C(0). En présence du complexe $[W(CO)_6]$, l'HPCDP réagit lentement *via* une réaction de Wittig avec l'un des carbonyles et libère un équivalent d'oxyde de phosphine pour former le complexe **23**. Cependant, le complexe **23** n'est pas obtenu de façon sélective car un autre complexe **24** est formé, résultant de la coordination du produit d'insertion de CO_2 (*Schéma 29*).^[14] La formation de ce deuxième composé est expliquée par la présence d'oxyde de phosphine dans le milieu. Elle est réduite par le métal carbonyle ce qui forme du CO_2 et du $[W(CO)_5]$, alors coordonné par l'adduit CDP- CO_2 nouvellement formé.

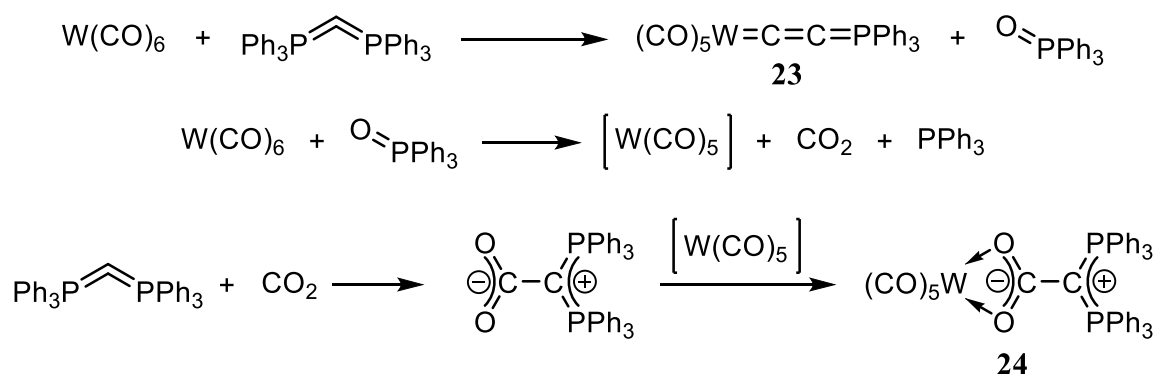


Schéma 29 : Réaction de l'HPCDP avec $W(CO)_6$

Un exemple de libération totale du carbone est observé dans le cas du phosphoranylidècétène. En effet, les premiers complexes η^1 avec les PCCO ont été préparés à partir des complexes carbonyles du groupe 6. Notons que, le complexe **25** se décompose par élimination d'un fragment carbénique $[:CCO]$ très réactif. La formation de ce carbène a été mise en évidence par

une réaction de cyclo-addition [2+2] avec du cyclohexène pour former un hétéroallène instable. Ce dernier se décompose par libération d'une molécule de CO et d'un autre carbène qui réagit alors avec un second équivalent de cyclohexène pour donner le spirobinorcarane **26**. Au sein du spirobinorcarane **26**, le carbone central est issu du PCCO (Schéma 30).^[76,77] Les deux « sous-produits » de la réaction sont du CO et du PPh₃ qui, lui, reste coordonné au métal.

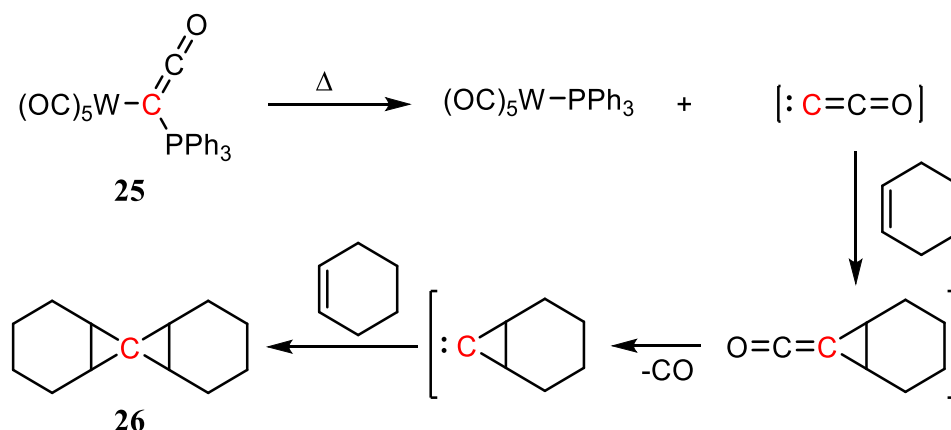


Schéma 30 : Réactivité du complexe de tungstène PCCO

Cette réactivité révèle le potentiel de ces complexes de C(0) en tant que source de carbone atomique. De plus, une réactivité similaire, sans l'assistance d'un métal, est observée dans le cas de certains complexes de C(0).

b. Réactions organiques de libération du carbone central de complexes de C(0)

Comme nous l'avons vu précédemment, les carbodiphosphanes ont montré leur potentiel en tant que source formelle de carbone atomique en réagissant *via* une double réaction de Wittig avec les composés carbonylés.^[7-11] Les produits obtenus sont des allènes au sein desquels le carbone central est issu des CDP (Schéma 31).

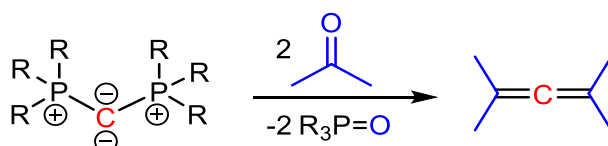


Schéma 31 : Double réaction de Wittig des CDP

Cependant, la symétrie autour du carbone du CDP conduit exclusivement à des allènes symétriques limitant considérablement leurs applications en tant que source de carbone atomique.

Il est aussi possible de ne libérer qu'un seul des deux ligands. Ce type de réaction est observé avec le CO₂ et le CS₂. Les CDP forment des adduits avec le dioxyde de carbone **27** ou le disulfure de carbone **28**. Ces adduits, lorsqu'ils sont chauffés, effectuent une réaction de Wittig intramoléculaire pour donner les phosphacumulènes **29** et **30** (Schéma 32).^[78]

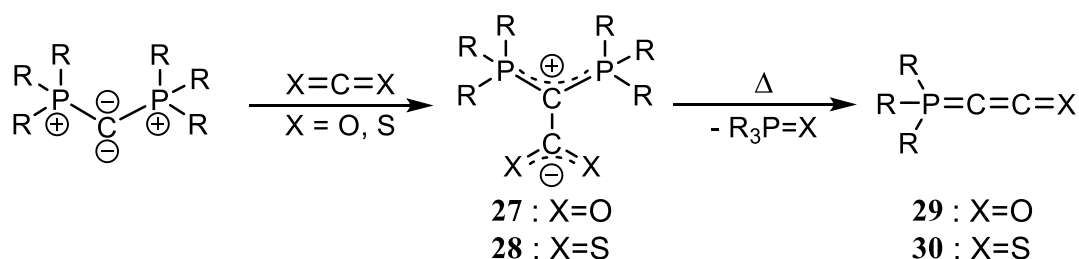


Schéma 32 : Synthèse des phosphacumulènes

Les carbodiphosphoranes ne sont pas les seuls à présenter ce type de réactivité. Dans les années 60, Bayes *et al.* mettent en lumière le potentiel du carbone suboxyde comme source de carbone atomique.^[79-82] La photolyse du C₃O₂ en présence d'éthylène conduit à la formation d'un allène **32** et de méthyl acétylène **33**. Le mécanisme que les auteurs proposent pour cette réaction passe par la formation d'un intermédiaire carbénique. Le clivage de la première liaison carbone-ligand, permettant de générer le carbène, est effectué par activation photochimique. Le carbène réagit alors sur la double liaison puis régénère un carbène (**31**) par libération d'une seconde molécule de CO. Le cyclopropylcarbène **31** intermédiaire se réarrange spontanément en **32** et **33** (Schéma 33).

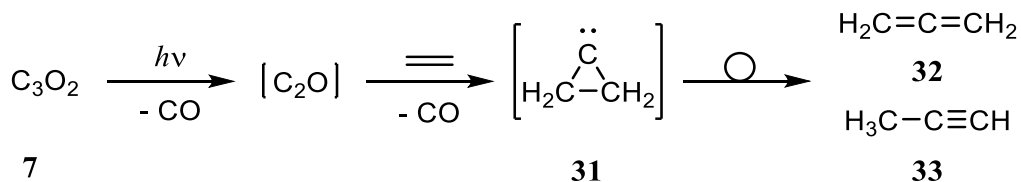


Schéma 33 : Réaction de photolyse de C₂O₃ en présence d'éthylène

L'utilisation d'autres substrats tels que le méthane, l'hydrogène ou le diazote donnent aussi lieu à une insertion formelle de carbone atomique.^[83] On peut noter que le C₃O₂ est utilisé comme source de carbone pour la croissance de nanotubes sur des nanoparticules de fer dans des conditions relativement douces.^[84] Cependant, le mécanisme de libération du carbone central de C₃O₂ génère des espèces hautes en énergie, difficiles à contrôler. Par ailleurs, le carbone suboxyde est un gaz métastable difficile à produire et à manipuler, ce qui limite grandement ses applications.

Si le PCCO peut libérer le carbone central à l'aide d'un métal, la réaction sans métal n'a, en revanche, pas été décrite à notre connaissance. Cependant, des résultats prometteurs à ce sujet ont été obtenus par Birum *et al.*^[7] La réaction du PCCO en présence d'un alcool donne lieu à la formation d'un ester conjugué à un ylure de phosphore **34** (Schéma 34). Néanmoins, la réactivité de Wittig, qui aurait permis la libération de la partie phosphorée, n'a pas été rapportée.

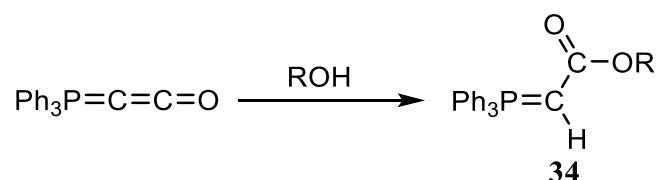


Schéma 34 : Réaction de PCCO avec les alcools

Le bis-ylure P,S **10** présente les résultats les plus prometteurs dans ce domaine. En effet, il a été mis en évidence une réactivité séquentielle de libération du carbone central.^[55] Cette réactivité exceptionnelle s'explique par la stabilité surprenante des oxaphosphétanes **35** formés lors de la réaction de la partie ylure de phosphore avec les dérivés carbonyles (Schéma 35). Cette stabilité est en grande partie le résultat de la présence sur le carbone d'une charge négative délocalisée vers le phosphore, qui conduit à un allongement de la liaison P-O. Ce phénomène défavorise la formation de l'oxyde de phosphine, résultat de la réaction de Wittig.

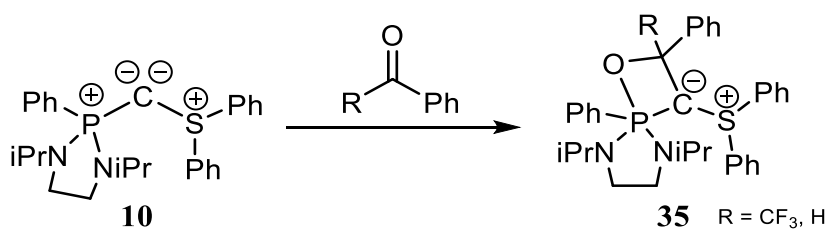


Schéma 35 : Formation des oxaphosphétanes **35**

Il est ensuite possible de faire réagir l'oxaphosphétane à l'aide d'une quantité catalytique d'acide de Lewis. Par exemple, l'utilisation d'un sel de Cu(I) va permettre de complexer la charge négative et ainsi provoquer la réaction de Wittig. L'oléfine obtenue dimérise alors par libération de SPh_2 et de Cu(I) pour former un cumulène dont les deux carbones centraux sont issus du bis-ylure **10** de départ (*Schéma 36*).

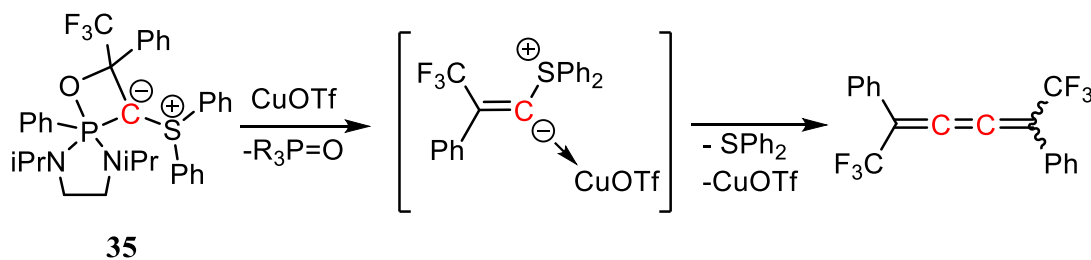
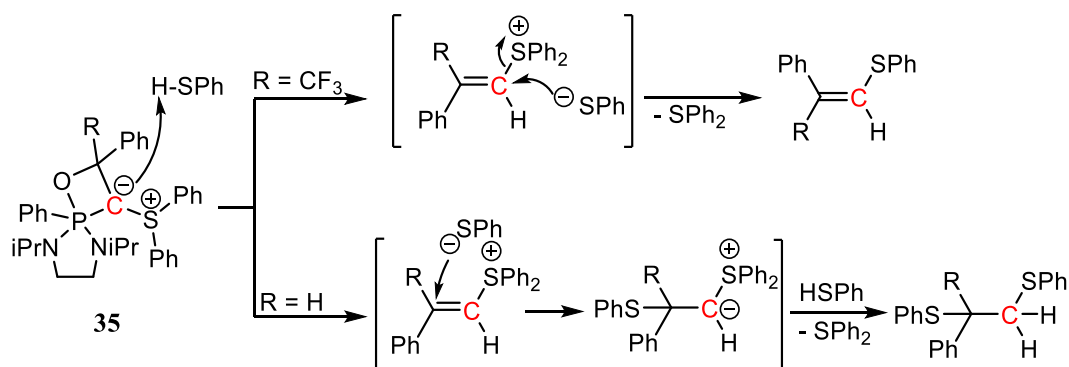


Schéma 36 : Réaction de Wittig catalysée par un acide de Lewis

Cette réaction peut être également déclenchée selon le même mécanisme par un acide de Brønsted comme les thiols. La base conjuguée effectue alors une attaque nucléophile dont la sélectivité dépend de la nature des groupements portés par l'oléfine. Les produits obtenus sont le résultat de l'insertion formelle du carbone ylure dans la liaison H-S (*Schéma 37*).



*Schéma 37 : Réactivité de l'oxaphosphétane **35** avec libération du carbone issu du bis-ylure*

3. Perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons considéré toute une famille de composés sous l'angle novateur des complexes de carbone(0). Nombre de ces composés peuvent être utilisés comme ligands en chimie de coordination et la présence formelle de deux paires électroniques sur le carbone peut conduire à la formation de complexes originaux.

De plus, certains de ces composés ont une réactivité remarquable en tant que source formelle de carbone atomique. Le bis-ylure P,S, en particulier, de par sa capacité à libérer le carbone en réactions séquentielles, permet de contrôler la substitution du carbone issu du bis-ylure.

Dans la littérature, aucune structure de bis-ylure P,S cyclique n'a été rapportée. Pourtant, la synthèse d'un tel composé pourrait avoir plusieurs avantages. Premièrement, son intégration dans un cycle pourrait favoriser les réactions de libération du carbone en raison de la tension apportée par la structure cyclique. Deuxièmement, une structure cyclique devrait favoriser leur utilisation en tant que ligand et une étude en catalyse organométallique pourrait s'avérer intéressante. Par ailleurs, dans une structure cyclique, le soufre est potentiellement chiral (*Schéma 38*).

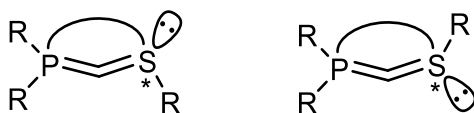


Schéma 38 : Structure cyclique avec le soufre chiral

La synthèse de tels composés présente tout de même un certain nombre de difficultés car aucune structure cyclique comportant un enchaînement $R_2P-C-SR$ n'est, à notre connaissance, décrite.

Ce travail de thèse a donc eu pour objectif, dans un premier temps, de mettre au point une voie de synthèse de ce type de bis-ylure P,S cyclique. Enfin, nous nous proposerons d'évaluer leur réactivité en tant que source de carbone atomique, mais aussi en tant que ligand pour la catalyse organométallique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. March, M. B. Smith, in *MARCH'S Adv. Org. Chem. 6th Ed.* (Ed.: Wiley & Sons), Hoboken, **2007**, pp. 1053–1075.
- [2] J. March, M. B. Smith, in *MARCH'S Adv. Org. Chem. 6th Ed.* (Ed.: Wiley & Sons), Hoboken, **2007**, pp. 1169–1180.
- [3] P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 97–105.
- [4] R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Nature* **1964**, *201*, 1322–1323.
- [5] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391–402.
- [6] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540.
- [7] C. N. Matthews, G. H. Birum, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5707–5710.
- [8] G. H. Birum, C. N. Matthews, *Chem. Commun.* **1967**, 137.
- [9] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3842–3847.
- [10] C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 373–379.
- [11] K. W. Ratts, R. D. Partos, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6112–6115.
- [12] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–72.
- [13] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–89.
- [14] W. Petz, G. Frenking, in *Top. Organomet. Chem.* (Eds.: R. Chauvin, Y. Canac), Springer, Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 49–92.
- [15] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1972**, 617.
- [16] H. Schmidbaur, G. Hasslberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 408–409.
- [17] R. Tonner, F. Oxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–42.
- [18] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.*, Ithaca, Cornell University Press: New York, **1960**.
- [19] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275–2284.
- [20] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3508–3516.
- [21] I. V. Shevchenko, R. N. Mikolenko, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2377–2383.
- [22] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1988**, *567*, 23–38.
- [23] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [24] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [25] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558.
- [26] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579.
- [27] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–601.
- [28] S. Marrot, Thèse, Université Paul Sabatier, **2007**.
- [29] O. Diels, B. Wolf, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 689–697.
- [30] J. Schmedt auf der Günne, J. Beck, W. Hoffbauer, P. Krieger-Beck, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4429–40.
- [31] A. Ellern, T. Drews, K. Seppelt, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2001**, *627*, 73–76.
- [32] W. H. Weber, G. W. Ford, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *63*, 445–458.

- [33] R. L. Lozes, J. R. Sabin, J. Oddershede, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *86*, 357–364.
- [34] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8.
- [35] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, *12*, 566–567.
- [36] S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10160–70.
- [37] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3210–4.
- [38] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3206–9.
- [39] W.-C. Chen, Y.-C. Hsu, C.-Y. Lee, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Organometallics* **2013**, *32*, 2435–2442.
- [40] Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, B.-C. Lin, W.-C. Chen, Y.-T. Chan, W.-M. Ching, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, Early view (DOI : 10.1002/anie.201406481).
- [41] R. W. Hoffmann, U. Bressel, *Angew. Chem. Int. Ed. English* **1967**, *6*, 808–809.
- [42] R. W. Hoffmann, W. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed. English* **1970**, *9*, 733–733.
- [43] R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **2006**, *95*, 328–329.
- [44] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 5411–4.
- [45] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadiou, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4792–5.
- [46] M. M. Hänninen, A. Peuronen, H. M. Tuononen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7287–91.
- [47] J. J. Daly, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, 1703.
- [48] J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4711–4712.
- [49] J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 367–375.
- [50] N. Dubau-Assibat, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 1139–1143.
- [51] H.-J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2601–2609.
- [52] R. W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, H. Schüler, E. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 57–64.
- [53] R. W. Saalfrank, P. Schierling, P. Schätzlein, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1463–1467.
- [54] R. W. Saalfrank, P. Schierling, W. Hafner, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3482–3486.
- [55] N. Dellus, T. Kato, X. Bagán, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6798–801.
- [56] T. Troadec, Thèse, Université Paul Sabatier, **2012**.
- [57] W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10115–10120.
- [58] W. W. Schoeller, A. J. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 435–443.
- [59] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847–2854.
- [60] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 729–730.
- [61] G. Müller, C. Krüger, C. Zybilla, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 1141–1144.
- [62] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [63] C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489–2494.
- [64] S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9078–80.

- [65] L. Pandolfo, G. Paiaro, L. K. Dragani, C. Maccato, R. Bertani, G. Facchin, L. Zanotto, P. Ganis, G. Valle, *Organometallics* **1996**, *15*, 3250–3252.
- [66] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314–5.
- [67] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [68] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [69] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901–3905.
- [70] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763–770.
- [71] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–49.
- [72] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 502–503.
- [73] S. Stallinger, C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Chem. Commun.* **2007**, 510–2.
- [74] C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Synthesis and Structure of the First Heterodinuclear PCP–Pincer–CDP Complex with a Pd–Au d8–d10 Pseudo-Closed-Shell Interaction*, American Chemical Society, **2009**.
- [75] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, *13*, 2560–2562.
- [76] H. Berke, E. Lindner, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1973**, *12*, 667–668.
- [77] E. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 229–234.
- [78] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3554–3559.
- [79] K. D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3712–3713.
- [80] K. D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4077–4080.
- [81] K. D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1730–1733.
- [82] D. G. Williamson, K. D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1957–1965.
- [83] D. Husain, L. J. Kirsch, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2025.
- [84] M. Shao, D. Wang, G. Yu, B. Hu, W. Yu, Y. Qian, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 183–185.

Chapitre II : Synthèse d'un bis-ylure P,S cyclique

Introduction

Dans la littérature, la majorité des complexes de C(0) sont obtenus par déprotonation d'un précurseur cationique. Cette méthode est notamment utilisée pour préparer les bis-ylures P,S acycliques.^[1] Par extension, la préparation d'un sel de sulfonium cyclique pourrait nous permettre d'obtenir le bis-ylure cyclique désiré (*Schéma 1*).

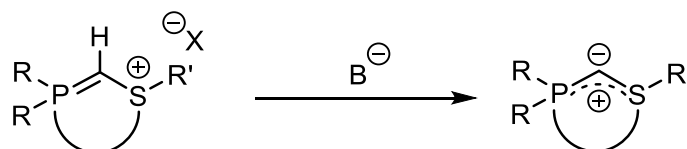


Schéma 1 : Sel de sulfonium, précurseur cationique du bis-ylure P,S cyclique

Afin d'obtenir ce précurseur, nous avons imaginé une stratégie de synthèse s'inspirant de la préparation des carbodiphosphoranes cycliques mise au point par S. Marrot.^[2] L'étape clé de la synthèse consiste en une cycloaddition [4+2] entre un dipôle-1,3, contenant un enchaînement P-C-S, et un dipolarophile, un nitrile (*Schéma 2*).

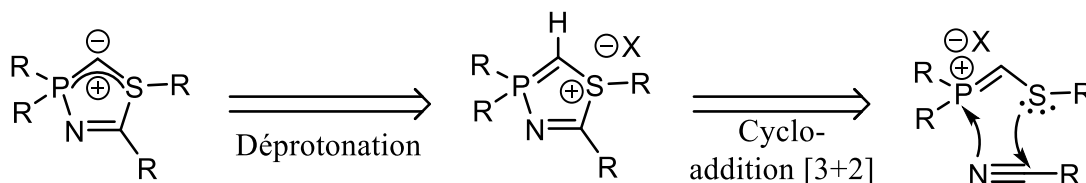


Schéma 2 : Stratégie de synthèse d'un bis-ylure P,S cyclique

1. Fermeture de cycle par cycloaddition

a. Synthèse du dipôle-1,3 à partir du phosphino-diazométhane

Dans la synthèse des précurseurs de CDP cycliques, le dipôle-1,3 est préparé par réaction entre un phosphino-diazométhane et un sel de phosphénium (*Schéma 3*). Le dipôle-1,3, hautement réactif, est piégé *in situ* par un excès de nitrile. Cette méthode de synthèse simple et rapide permet de préparer de nombreux modèles de précurseurs de CDP en faisant varier les substituants portés par le phosphénium et/ou le nitrile.^[3]

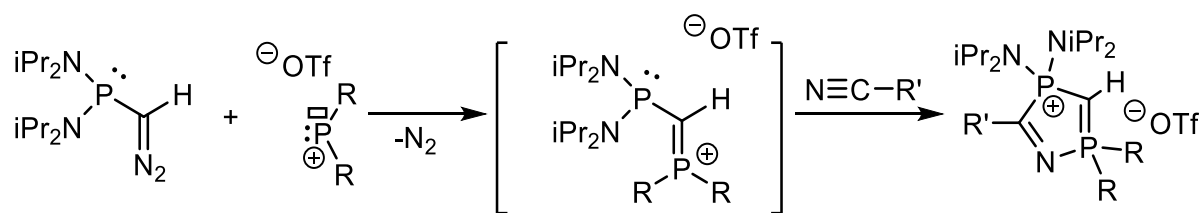


Schéma 3 : Préparation de sels de phosphonium, précurseurs de CDP

Par analogie, un dipôle-1,3 comportant un atome de soufre devrait conduire au même type de réactivité (Schéma 4). A ce jour, aucun dipôle de ce type n'existe dans la littérature.

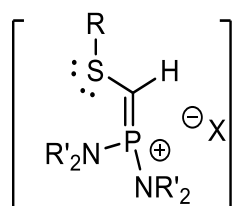


Schéma 4 : Dipôle-1,3, un sulfinophosphino-carbocation

Nous avons donc envisagé de générer le dipôle-1,3 par réaction entre un chlorure de sulfényle ($RSCl$) et un phosphino diazométhane, puis de le piéger par un nitrile pour accéder au précurseur du bis-ylure P,S cyclique (Schéma 5). Cette approche devrait permettre d'obtenir plusieurs modèles en faisant varier les groupements portés par le soufre et par le nitrile, comme dans le cas de la synthèse des CDP cycliques.

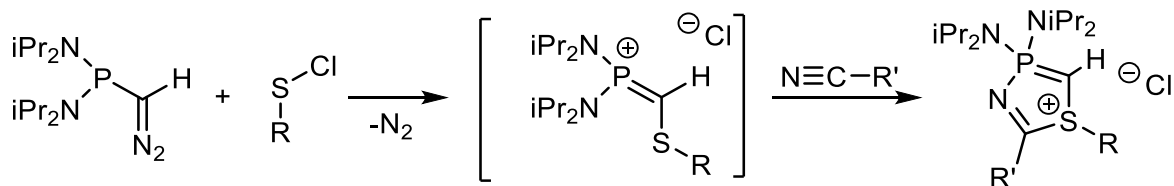


Schéma 5 : Approche synthétique des précurseurs de bis-ylure P,S cyclique

La réaction, réalisée en présence d'un excès de benzonitrile dans le diéthyléther à basse température, conduit, comme attendu, à un fort dégagement gazeux de N_2 . L'analyse du milieu réactionnel par RMN ^{31}P indique cependant la formation de nombreux produits phosphorés. Parmi eux, deux composés ont pu être identifiés : la phosphine **1** et le sel de phosphonium **2** (Schéma 6).

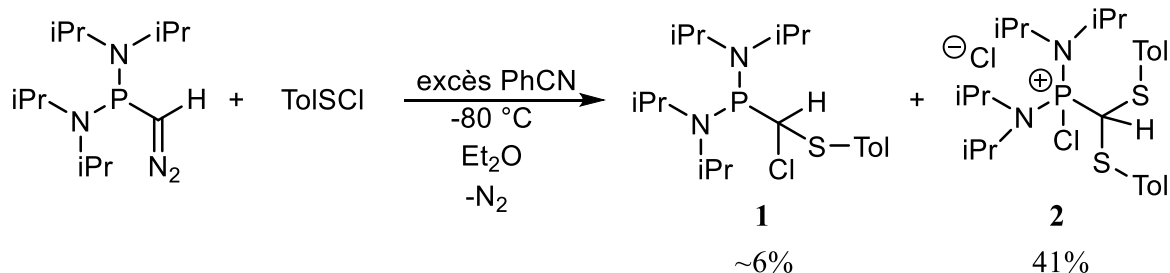


Schéma 6 : Tentative de cyclisation à partir d'un chlorure de sulfényle

Le composé **1** a été isolé du milieu réactionnel après évaporation du solvant et extraction du résidu avec du pentane. L'analyse RMN ^{31}P indique la présence d'une résonance unique à 63 ppm. Le proton en α du phosphore, quant à lui, résonne sous la forme d'un doublet déblindé à 5,0 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 5$ Hz) en raison de la présence du chlore, du phosphore et de la fonction sulfure.^[4] L'analyse RMN du résidu a permis d'identifier le composé **2** caractérisé par un multiplet à 81 ppm, typique d'un phosphore tétravalent en ^{31}P couplé proton. Le proton porté par le carbone en α du phosphore apparaît sous la forme d'un signal doublet à 3,19 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 10$ Hz).^[5]

La formation du produit **1** peut être expliquée par une première addition nucléophile du carbone portant la fonction diazo sur le soufre électropositif, suivie d'une addition du chlore permettant la libération de diazote (Schéma 7). La présence dans la réaction de l'ion chlorure nucléophile, nous empêche d'isoler le dipôle-1,3.

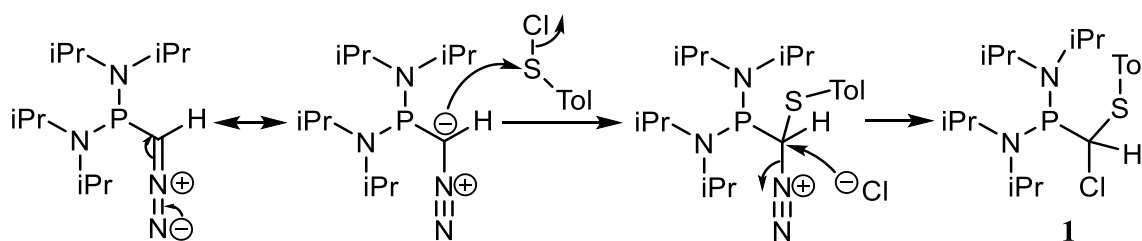


Schéma 7 : Réaction du phosphino-diazométhane avec TolSCl conduisant à la formation de **1**

Le suivi de la réaction semble indiquer une lente évolution du composé **1** vers le composé **2**. Cette réactivité peut être expliquée par une réaction de chlorotropie, caractéristique des α -chlorophosphines, qui entraîne la formation de l'ylure P-halogéné **1'**.^[6] Ce dernier réagit avec un équivalent de TolSCl et conduit à la formation du composé **2** (Schéma 8).

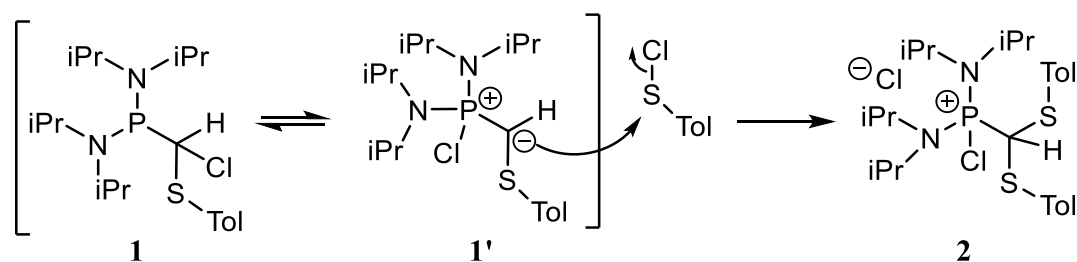


Schéma 8 : Equilibre chlorotropique conduisant à la formation du composé 2

Afin d'éviter cette réaction de double addition du chlorure soufré, nous avons envisagé la modification de l'électrophile. D'une part, il s'agit de remplacer le chlore par un groupement triflate non nucléophile. En effet, l'addition du chlore sur le carbone central nous empêche d'isoler le dipole-1,3. D'autre part, augmenter l'effet stérique permettrait d'empêcher la deuxième addition du motif soufré. Ainsi, nous avons envisagé l'utilisation d'un groupement mésityle (Mes) ou triisopropylphényle (Tipp). Pour préparer ces triflates de sulfénium encombrés, il est nécessaire de synthétiser leurs analogues chlorés. Cependant, ces derniers ne sont pas stables et évoluent pour donner les disulfures correspondants (*Schéma 9*). Bien que les disulfures puissent être utilisés comme électrophiles, la libération d'un thiolate nucléophile dans le milieu, au même titre que l'ion chlorure, empêcherait l'obtention du dipôle-1,3. C'est pourquoi, nous avons révisé notre approche synthétique.

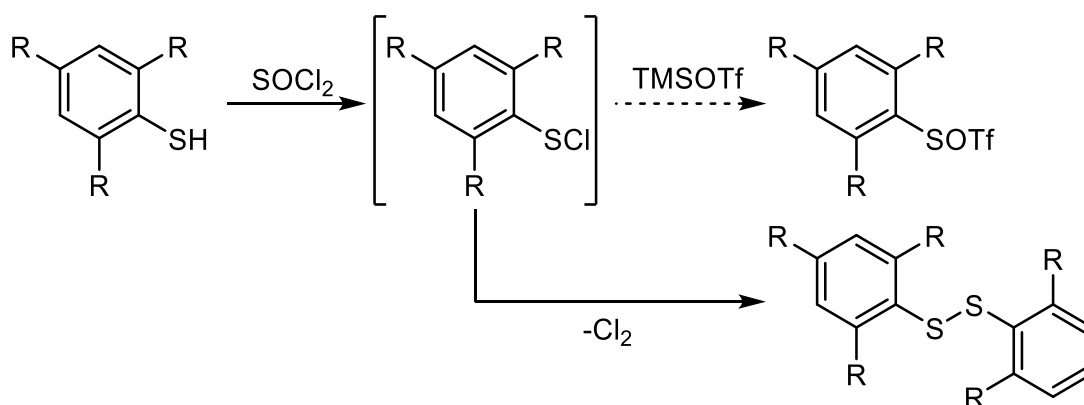


Schéma 9 : Tentative de préparation du triflate de sulfénium, R : Me, iPr

b. Synthèse du dipôle-1,3 à partir d'un ylure P-halogéné

Nous avons projeté de préparer le dipôle-1,3 à partir d'un ylure de phosphore *P*-halogéné en arrachant l'halogène à l'aide d'un acide de Lewis comme le GaCl₃.^[7-9] Ces ylures *P*-halogénés peuvent être préparés par oxydation/déprotonation de la phosphine correspondante en présence de CCl₄. Un simple couplage entre un lithien de dérivé de la thioanisole et une chlorophosphine permet d'obtenir la phosphine- α -soufrée de départ (*Schéma 10*).

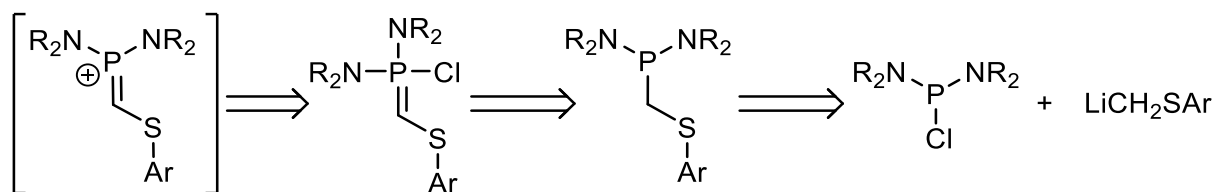


Schéma 10 : Rétro-synthèse d'un dipôle-1,3 via un ylure P-halogéné

L'espèce lithiée dérivée de la thioanisole est obtenue par déprotonation à l'aide de *n*-BuLi à température ambiante dans le THF. L'ajout d'un équivalent de chlorophosphine à basse température permet d'obtenir sélectivement la phosphine **3** (*Schéma 11*).

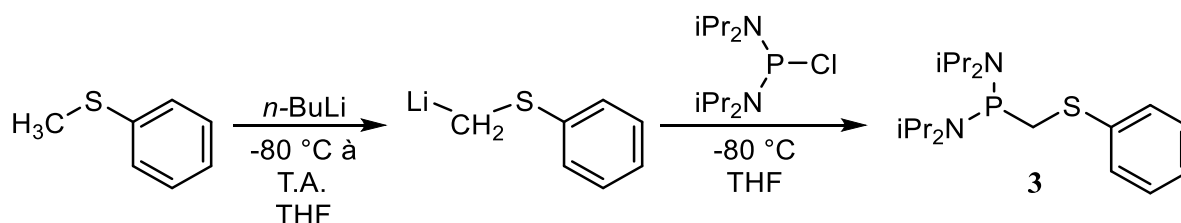


Schéma 11 : Synthèse de la phosphine 3

Le composé **3** est isolé avec un rendement de 90 % et peut être préparé à l'échelle de la dizaine de grammes. La RMN ³¹P indique une résonance unique à 42 ppm. Les protons et le carbone du CH₂ central sont observés en RMN ¹H et ¹³C sous la forme de doublets résonnant respectivement à 3,17 ppm (²J_{PH} = 7 Hz) pour les protons et à 31,7 ppm (¹J_{PC} = 18 Hz) pour le carbone. Les constantes de couplages observées en RMN ¹H et ¹³C pour le méthylène confirment la formation du fragment PCH₂S.

Par la suite, une réaction d'oxydation de la phosphine **3**, suivie d'une déprotonation, permet l'accès à l'ylure **4**. L'utilisation de CCl_4 comme agent oxydant permet d'effectuer les deux réactions successivement.^[7,10] Tout d'abord, le CCl_4 subit une addition nucléophile de la phosphine sur l'un des chlores ce qui forme un trichlorométhane-carbanion et un phosphonium. Le carbanion joue alors le rôle de base pour arracher un des protons du carbone en alpha du phosphore, et génère ainsi l'ylure désiré. Le seul sous-produit de la réaction est un équivalent de chloroforme éliminé par simple évaporation sous pression réduite (*Schéma 12*).

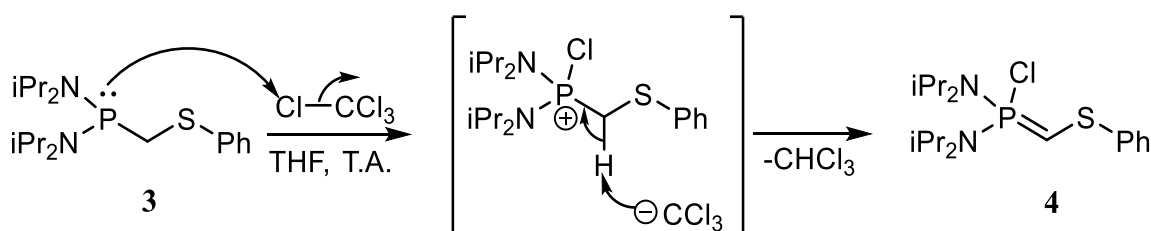


Schéma 12 : Formation de l'ylure P-chloré 4

La RMN ^{31}P indique que la réaction est sélective avec une résonance unique à 67 ppm correspondant à l'ylure **4**. Le proton porté par le carbone ylure résonne en RMN ^1H sous la forme d'un doublet centré à 2,49 ppm avec une grande constante de couplage $^2J_{\text{PH}} = 45$ Hz, caractéristique des fonctions ylures.^[6] En RMN ^{13}C J_{mod} , le carbone de l'ylure est lui aussi identifié sous la forme d'un doublet centré à 28,6 ppm avec une très grande constante de couplage ($^1J_{\text{PC}} = 180$ Hz). La RMN ^{31}P couplé proton laisse apparaître un doublet de quintuplets bien résolu, caractéristique d'un phosphore ayant un haut degré d'oxydation.

Nous avons additionné GaCl_3 sur l'ylure **4** à basse température pour générer le dipôle-1,3 et le piéger en utilisant un excès de benzonitrile. Le suivi de la réaction, réalisé par RMN ^{31}P , indique la formation d'un produit majoritaire résonant à 61 ppm. L'analyse par RMN du ^{13}C J_{mod} n'affiche aucun signal de carbone quaternaire caractéristique d'une fonction imine vers 160 - 170 ppm. La cyclo-addition désirée n'a donc pas eu lieu. Le produit majoritaire de la réaction est en réalité le sel d'iminium **5** issu d'un réarrangement intramoléculaire du dipôle-1,3 (*Schéma 13*).

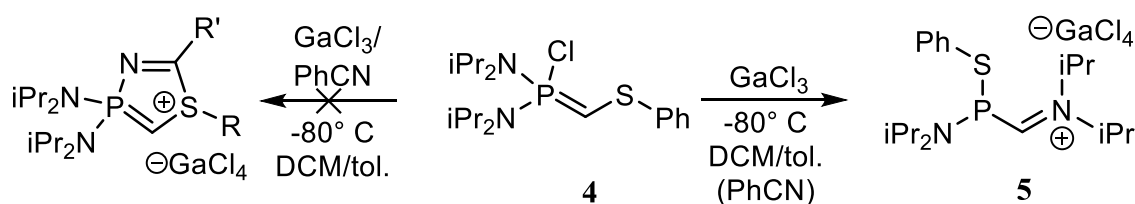


Schéma 13 : Tentative de cyclisation via le dipôle-1,3

La structure du sel d'iminium **5** a été mise en évidence par spectroscopie RMN ^1H . La résonance du proton porté par le carbone central correspond à un doublet très déblindé centré à 8,96 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 2$ Hz), déplacement chimique caractéristique des imines. Le carbone correspondant est observé en RMN ^{13}C J_{mod} à 184,5 ppm sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage $^1J_{\text{PC}} = 51$ Hz. Celle-ci indique une connectivité directe entre le carbone de la fonction iminium et le phosphore. Par ailleurs, le carbone *ipso* du phényle porté par le soufre résonne sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage ($^2J_{\text{PC}} = 17$ Hz), suggérant une proximité entre le phosphore et ce carbone. L'obtention de **5**, peut s'expliquer par la formation d'un carbène transitoire **6**, résultant d'une addition nucléophile intramoléculaire du soufre sur le phosphore « méthylène-phosphonium », très électrophile.^[11] Le carbène transitoire **6** subit alors une migration-1,2 du groupement amino pour donner le sel d'iminium **5** (Schéma 14).

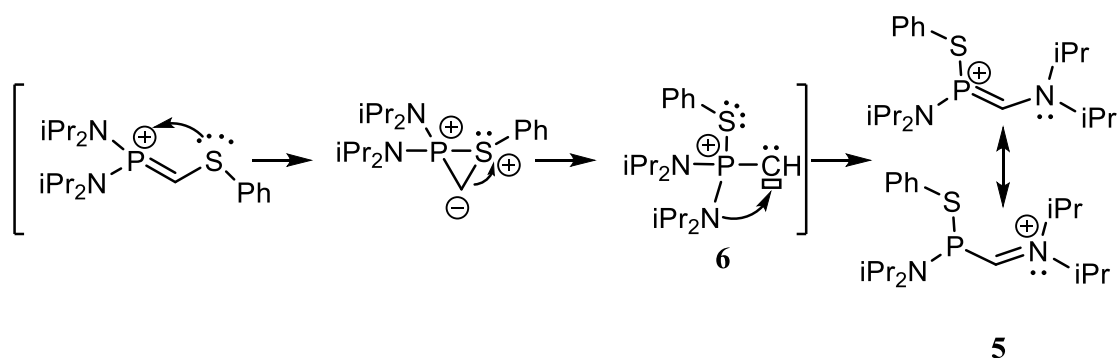


Schéma 14 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de **5**

Ce réarrangement est observé quelques soient les conditions opératoires, et ce, même en présence d'un large excès de nitrile. Afin d'éviter cette réactivité, nous avons envisagé d'utiliser des phosphines cycliques afin de défavoriser la migration du groupement amino. En suivant la même méthodologie que précédemment, les ylures **7** et **8** ont été préparés.

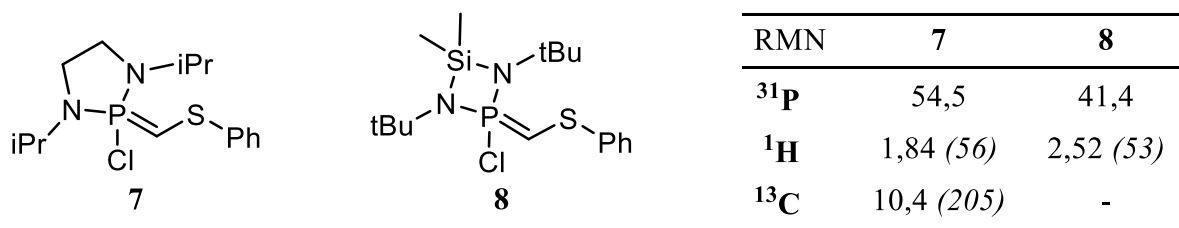


Schéma 15: Ylures P-halogénés **7** et **8** et données RMN avec δ en ppm (J_{PX} en Hz)

Dans le cas de l'ylure **7**, l'ajout de GaCl_3 conduit à une réactivité différente. En effet, le chlore n'est pas arraché, mais l'acide de Lewis se coordine au carbone pour former le complexe de gallium **9** (Schéma 16). L'analyse par RMN ^{31}P révèle la formation du complexe qui résonne vers 68 ppm. L'obtention de monocristaux a permis d'identifier le complexe **9** sans ambiguïté par analyse de diffraction des rayons X (Figure 1). Ce complexe est stable thermiquement et ne permet pas de générer le dipôle-1,3 même à 110 °C au reflux du toluène.

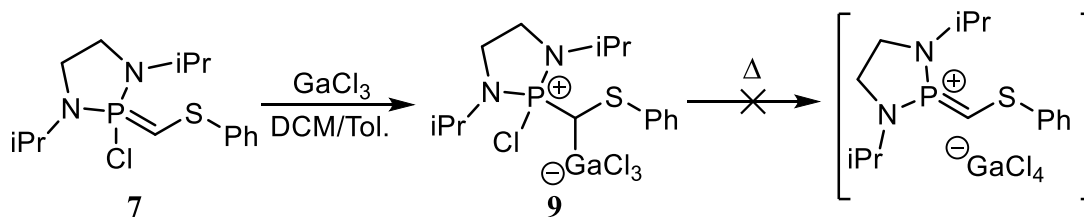


Schéma 16 : Synthèse du complexe de Gallium **9**

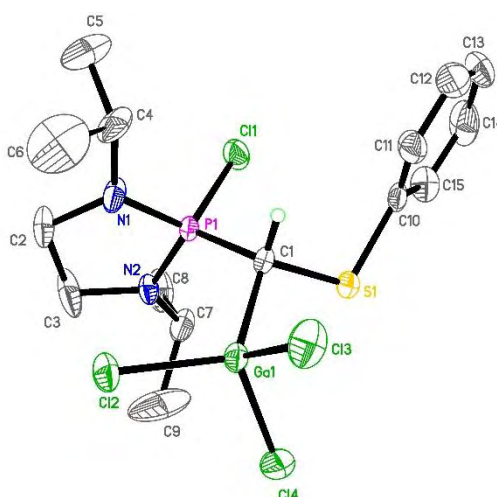


Figure 1 : Représentation ortep de **9**, hydrogènes omis à l'exception de celui porté par C1

De la même manière, l'ylure **8** conduit au complexe de gallium **10** lorsqu'il est mis en présence du GaCl₃. Nous avons observé par RMN ³¹P une résonance large à 66 ppm dans la même région que celle du complexe **9**. La RMN ¹H indique un doublet résonnant à 3,70 ppm, correspondant au CH coordiné au gallium, avec une constante de couplage (²J_{PH} = 13 Hz) beaucoup plus faible que celle observée pour le CH de l'ylure **8** (²J_{PH} = 53 Hz). Lorsque le complexe **10** est chauffé pendant 1 h au reflux du toluène, on obtient le sel d'iminium **11** et un produit de protonation de l'ylure **12** dans des proportions variables. L'iminium **11** est issu du même type de réarrangement que celui observé précédemment pour l'ylure **4**. Malgré les nombreux essais, nous n'avons pas réussi à éviter la formation du produit de protonation **12**, certainement en raison des conditions drastiques de réaction (*Schéma 17*).

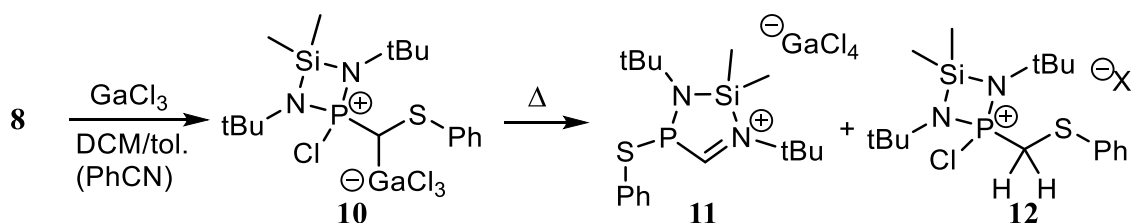


Schéma 17 : Réactivité de l'ylure 8 en présence de GaCl₃

L'obtention des ions iminium **11** et **5** implique la formation intermédiaire du dipôle-1,3 souhaité, mais, là encore, le produit de cyclisation désiré n'est pas observé, et ce, même en utilisant un très large excès de benzonitrile.

Les études théoriques DFT au niveau B3PW91/6-31+G(d,p) ne présentent aucune différence notable entre les trois ylures du point de vue des charges naturelles sur le chlore et le carbone central. La différence de réactivité entre les trois ylures semble uniquement due à l'encombrement apporté par les groupements diamino portés par le phosphore. Selon notre expérience, l'effet stérique est décroissant lorsque l'on va de l'ylure **4**, le plus encombré, vers l'ylure **7**, le moins encombré (*Figure 2*). Dans le cas des groupements diisopropylamino (**4**), l'effet stérique protège le carbone central de l'approche du gallium ce qui favorise la réaction de déchloration. Tandis que dans le cas du groupement le moins encombré (**7**), le carbone n'est pas assez protégé et la coordination du gallium sur le carbone est irréversible.

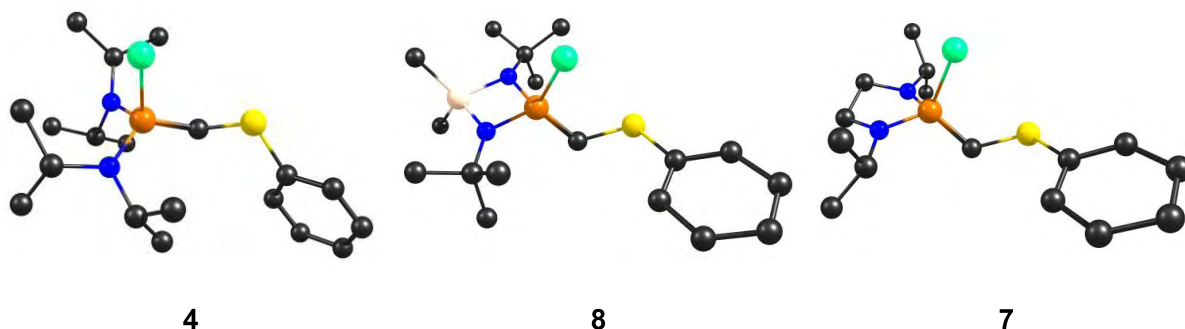


Figure 2 : Structures des ylures 4, 8 et 7 obtenues par calculs DTF (hydrogènes omis)

Afin d'éviter la première étape d'addition du soufre sur le phosphore, lors de la génération du dipôle nous avons tenté d'augmenter l'effet stérique sur le soufre. Pour cela, nous avons remplacé le groupe phényle par un groupement triisopropylphényle. Par ailleurs, nous avons conservé les groupements diamino les plus encombrés sur le phosphore.

Nous avons alors été contraints de modifier la méthode de synthèse de la phosphine de départ. En effet, si la déprotonation de la thioanisole à température ambiante conduit à la métallation sélective du méthyle, ce n'est pas le cas lorsque l'on remplace le phényle par le Tipp. Dans ces conditions, il est en effet possible de lithier des positions sur les groupements isopropyles (Schéma 18).

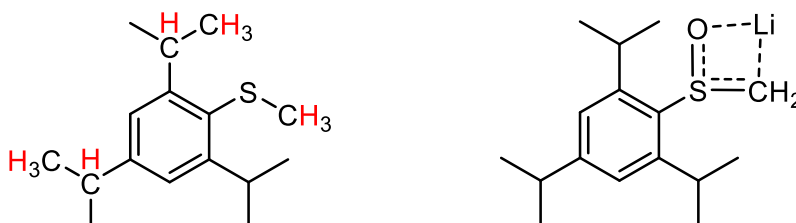


Schéma 18 : Triisopropylphénylméthyle sulfure avec les différentes positions déprotonables en rouge (gauche) ; L'espèce sulfoxyde α -lithiée stabilisée par l'interaction O-Li (droite)

Ces réactions secondaires ont notamment été observées lors de la tentative de couplage entre le triisopropylphénylméthyle sulfure et la chlorophosphine. Cette réaction conduit à un mélange de produits, observé par RMN ^{31}P . Par ailleurs, l'emploi de conditions plus douces pour améliorer la sélectivité s'avère très difficile car aucune déprotonation du sulfure n'est observée à basse température.

Afin de rendre possible la déprotonation sélective sur le CH₃ en α du soufre, nous avons utilisé un sulfoxyde.^[12] La présence de l'oxygène sur le soufre permet d'augmenter l'acidité des protons sur le carbone en alpha par une stabilisation, par conjugaison, du carbanion résultant de la déprotonation (*Schéma 18*). Le sulfoxyde sera ensuite réduit pour restaurer la fonction sulfure désirée (*Schéma 19*).

Nous avons alors préparé le sulfoxyde **13** en suivant les méthodes décrites dans la littérature.^[13] Le traitement du sulfoxyde **13** par deux équivalents de base à -80 °C, suivi de l'ajout de la chlorophosphine, permet d'obtenir l'espèce intermédiaire α-lithiée **14** (*Schéma 19*). Une acidification du milieu avec de l'acide méthane sulfonique anhydre permet d'isoler la phosphine sulfoxyde **15** avec un bon rendement. L'ajout du deuxième équivalent de base est crucial. Il permet d'éviter que l'espèce **15**, formée au cours de la réaction, ne soit déprotonée par l'espèce **13** α-lithiée, induisant une chute de rendement à 50 %. La phosphine sulfoxyde **15** a été entièrement caractérisée par RMN. Le phosphore résonne sous la forme d'un singulet à 36,1 ppm. La RMN ¹H indique un système AB dédoublé centré à 3,78 ppm, caractéristique des protons diastéréotopiques du méthylène en α du sulfoxyde (centre stéréogène).

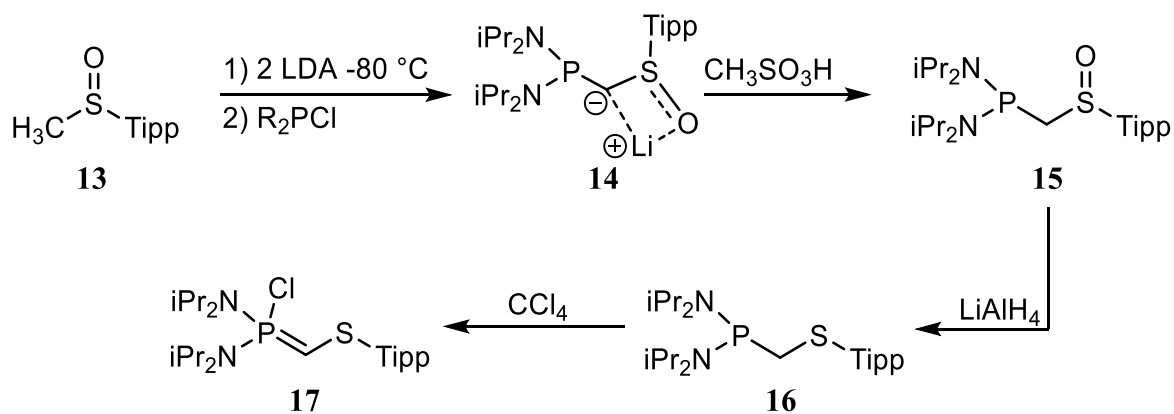


Schéma 19 : Synthèse de l'ylure 17 encombré sur le soufre

La phosphine sulfoxyde **15** est ensuite réduite avec LiAlH₄ dans des conditions douces pour obtenir la phosphine sulfure **16**. L'obtention de ce composé a pu être confirmée par RMN ¹H : on observe la disparition du système AB caractéristique du composé **15**. Les protons résonnent maintenant sous la forme d'un doublet centré à 3,15 ppm. L'ylure **17** est obtenu en suivant la méthode décrite précédemment et indique une résonance en RMN ³¹P à 68,2 ppm. La présence de la fonction ylure est confirmée en RMN ¹H et ¹³C où le proton et le carbone de l'ylure

résonnent sous la forme de doublets avec de grandes constantes de couplages (^1H : 2,64 ppm, $^2J_{\text{PH}} = 50 \text{ Hz}$; ^{13}C : 33,30 ppm, $^1J_{\text{PC}} = 180 \text{ Hz}$).

Malheureusement, l'ylure **17** réagit de la même manière que l'ylure **4**. En présence de GaCl_3 , l'ylure **17** conduit à un mélange de sel d'iminium **18** et de la forme protonée de l'ylure **17**. Là encore, aucune cyclisation n'est observée lorsque l'on réalise cette réaction en présence d'un excès de benzonitrile (*Schéma 20*).

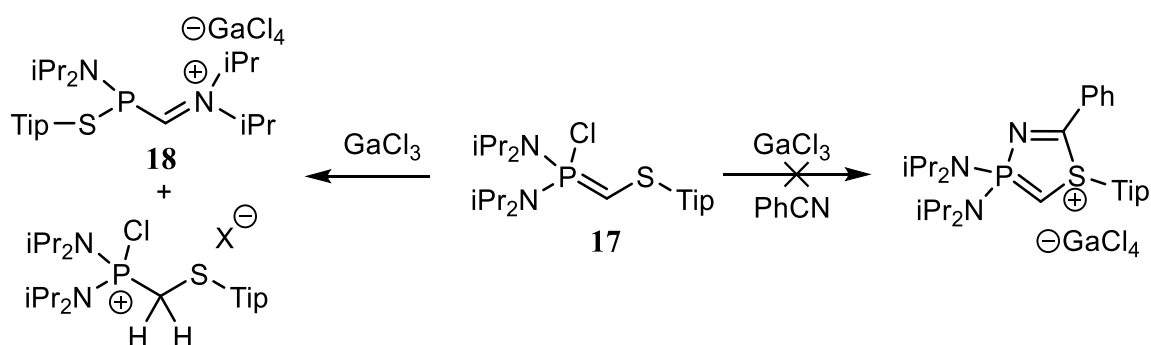


Schéma 20 : Réactivité de l'ylure **17** en présence de GaCl_3

Au vu des difficultés rencontrées, nous avons effectué des calculs théoriques par DFT afin de comprendre pourquoi la cyclisation n'a pas lieu. La barrière d'activation est faible, seulement $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En revanche, la formation du produit de cyclisation est légèrement défavorable de $1,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (*Schéma 21*).

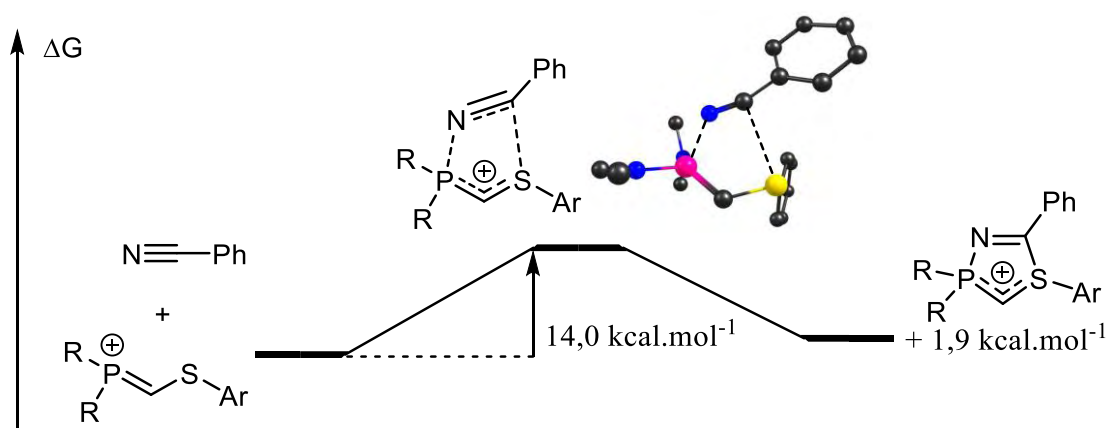


Schéma 21 : Calculs DFT au niveau $\text{M06-2X/6-31G+(d,p)}$ de la réaction de cyclisation (H et Me(iPr) omis)

Nous pouvons souligner que les sels d'iminium obtenus sont des précurseurs d'aminophosphino-carbènes. Plus particulièrement, la déprotonation de l'iminium cyclique **11** conduirait au premier exemple d'aminophosphino-carbène cyclique (*Schéma 22*).

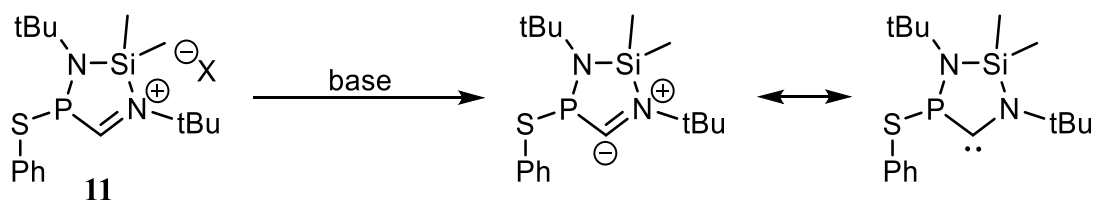


Schéma 22 : Synthèse possible d'aminophosphino-carbène cyclique

Même si ces modèles présentent un encombrement faible pouvant conduire à des carbènes instables, des tests de déprotonation ont été réalisés. Malheureusement, aucun de ces précurseurs n'a permis d'observer la formation de ces carbènes, probablement en raison d'un manque de pureté des précurseurs, difficiles à séparer des sels de phosphonium (*Schéma 23*).

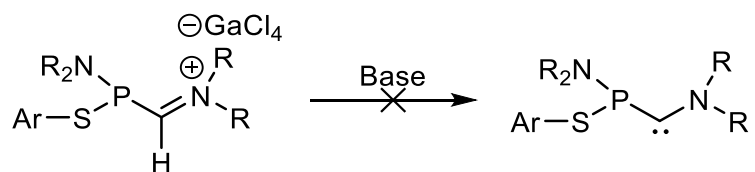


Schéma 23 : Formation des carbènes à partir des sels d'iminium

Cette approche de cyclisation, *via* la formation d'un dipôle-1,3, n'ayant pas eu de succès, un changement de stratégie s'est imposé.

2. Cyclisation par substitution nucléophile intramoléculaire

Afin d'obtenir une structure cyclique, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser une fermeture de cycle par une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire.

a. Via un *t*-butylsulfoxyde

Récemment, Metzner *et al* ont mis au point une méthode de cyclisation faisant intervenir une réaction intramoléculaire entre un *t*-butyl sulfoxyde et une sulfonamide.^[14] Une première étape d'élimination d'une molécule d'isobutène par activation thermique permet de générer une fonction acide sulfénique. Une addition nucléophile intramoléculaire de l'atome d'azote suivie d'une élimination d'une molécule d'eau permet d'obtenir une structure cyclique (Schéma 24).

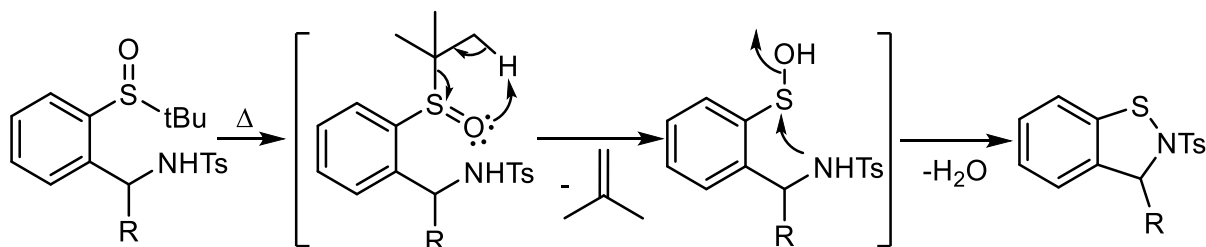


Schéma 24: Réaction de cyclisation décrite par Metzner *et al*.

Le remplacement de la tosylamide par une fonction ylure de phosphore nucléophile pourrait permettre d'obtenir une structure cyclique proche de celle attendue. Une alkylation du soufre pourrait alors être envisagée afin d'obtenir le précurseur du bis-ylure (Schéma 25).

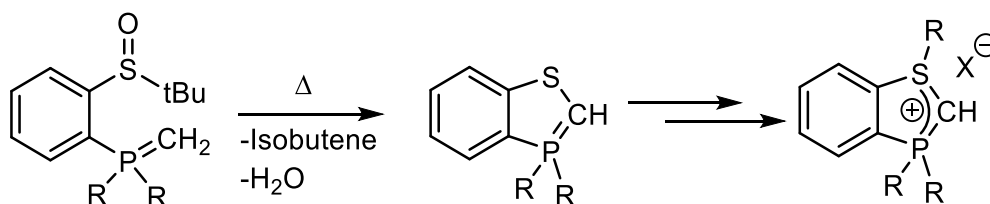


Schéma 25 : Cyclisation par réaction entre l'ylure de phosphore et le *t*-butylsulfoxyde

Dans un premier temps, le *t*-butylphényle sulfoxyde est préparé en suivant les méthodes décrites dans la littérature.^[13] Le sulfoxyde est ensuite traité avec *n*-BuLi à basse température ce qui permet d'effectuer sélectivement l'ortho-métallation du phényle, favorisée par la présence du

sulfoxyde. Ensuite, l'addition d'un équivalent de chlorophosphine conduit à l'*o*-phénylphosphine sulfoxyde **19** (Schéma 26).

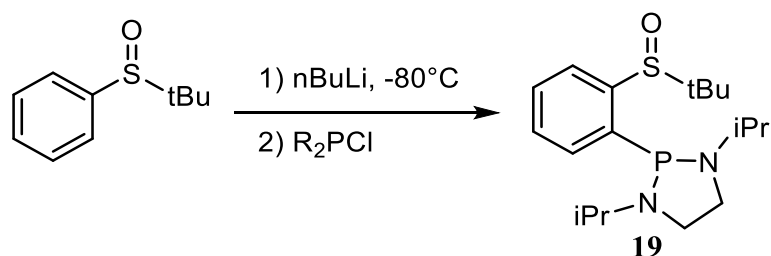


Schéma 26 : Synthèse de la phosphine sulfoxyde **19**

La RMN ^{31}P indique une résonance unique à 86,6 ppm. La configuration en *ortho* du composé **19** a pu être confirmée par RMN ^1H . Le signal correspondant aux CH_3 du groupement *t*-Bu apparaît sous la forme d'un doublet ($^6J_{\text{PH}} = 1 \text{ Hz}$), confirmant la proximité du phosphore. Le carbone quaternaire du *t*-Bu apparaît aussi sous la forme d'un doublet ($^4J_{\text{PC}} = 1 \text{ Hz}$) en RMN ^{13}C . De plus, les groupements isopropyles portés par les azotes apparaissent non équivalents en RMN en raison la gêne stérique du *t*-butylsulfoxyde qui empêche la libre rotation autour de la liaison P-C (Schéma 27).

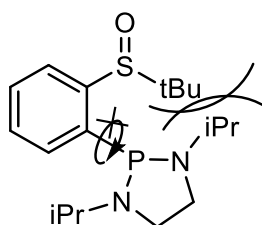


Schéma 27 : Illustration de la gêne stérique

Il est à noter que cette méthode ne fonctionne pas avec des chlorophosphines plus encombrées comme la bis(diisopropylamino)chlorophosphine.

La phosphine **19** est ensuite alkylée avec MeI pour former sélectivement le sel de phosphonium **20** (Schéma 28). La présence du méthyle est confirmée par la RMN ^1H qui affiche un signal doublet à 2,83 ppm avec une constante de couplage de $^2J_{\text{PH}} = 13 \text{ Hz}$.

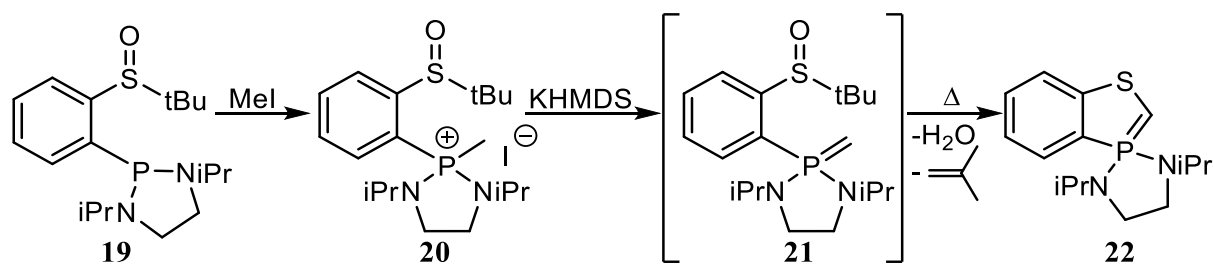


Schéma 28 : Tentative de synthèse de 22

Le sel de phosphonium **20** est ensuite déprotoné à l'aide de KHMDS pour donner l'ylure **21**, dont la formation est observée par RMN ^{31}P à 33,8 ppm. L'ylure **21** n'est pas très stable et se décompose rapidement, c'est pourquoi il n'est pas isolé mais directement engagé dans l'étape suivante. Il est chauffé à 80 °C pour permettre le départ de l'isobutène et effectuer la cyclisation. Le suivi de cette réaction par RMN ^{31}P indique qu'elle n'est pas sélective car de nombreuses résonances sont observées. Une majorité des produits se trouve dans la région autour de 20-30 ppm, région caractéristique des oxydes d'aminophosphine,^[15] probablement en raison de l'eau formée au cours de la réaction. Afin de piéger l'eau, la réaction de cyclisation est effectuée en présence de tamis moléculaire. Le suivi par RMN ^{31}P de la réaction met en évidence une amélioration de la sélectivité avec la formation d'un produit majoritaire (40 %) à 44,0 ppm. La présence d'un doublet à 2,53 ppm en RMN ^1H correspondant à un CH et la disparition du signal du *t*-Bu semble indiquer que nous avons bien formé le produit **22**. Toutefois, la sensibilité de l'ylure **22** ne nous a pas permis de l'isoler avec une pureté satisfaisante. Aussi, nous avons décidé de ne pas poursuivre cette voie de synthèse.

La méthode nous a cependant montré qu'il est possible d'obtenir des composés phosphine-o-phényl-sulfures. Ceci nous a permis d'imaginer une voie de synthèse passant par une fermeture de cycle par SN intramoléculaire sur le carbone central.

b. Via une double substitution nucléophile sur un dihalogénométhane

Nous avons alors examiné la possibilité de synthétiser le composé **24**, précurseur du bis-ylure, en faisant réagir le phosphino sulfure **23** et un dihalogénométhane jouant le rôle de diélectrophile. L'*ortho*-phosphinosulfure, quant à lui, peut être obtenu par simple réduction du composé **19** (Schéma 29).

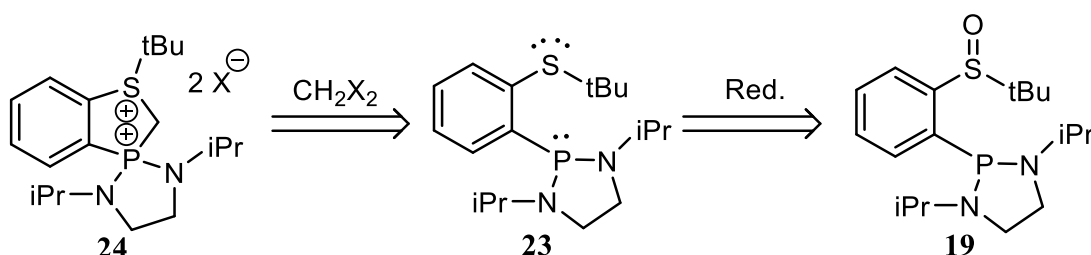


Schéma 29 : Rétrosynthèse du précurseur 24

L'utilisation d'un dihalogénométhane a déjà fait l'objet d'une étude au sein du laboratoire. S. Marrot s'était inspiré de la méthode de Schmidbaur *et al.* en utilisant des diélectrophiles de type CH₂X₂ pour synthétiser ces carbodiphosphoranes cycliques.^[3,16-18] Cependant cette méthode s'était avérée infructueuse. Le problème émanait du manque de sélectivité de la réaction conduisant à la formation de plusieurs produits en égales proportions (Schéma 30). Malgré l'obtention du produit cyclique désiré, la présence de sous-produits aux propriétés physico-chimiques similaires a rendu impossible toute purification. Le manque de sélectivité de cette réaction s'explique par une réduction des méthylènes par les phosphines présentes dans le milieu. La proposition de ce mécanisme s'inspire des travaux de Karsch *et al.*^[19]

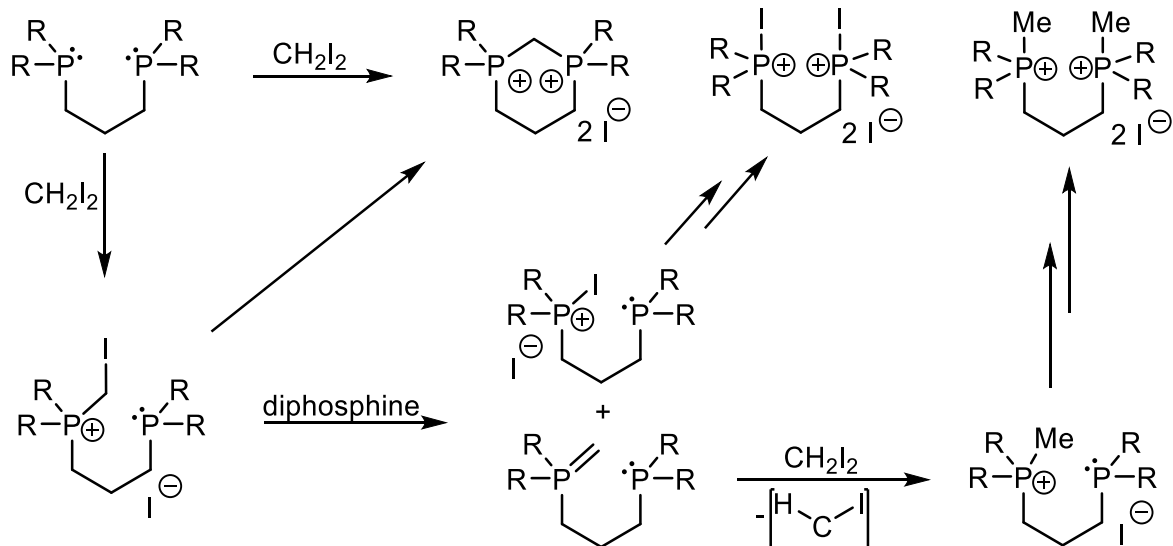


Schéma 30 : Tentative de synthèse des CDP cycliques (R = t-Bu)

Dans ce cas, seul le diiodométhane avait donné des résultats, les autres dihalogénométhane n'étant pas assez réactifs. Du fait de la nature très différente de notre phosphine, nous pouvons envisager d'utiliser les autres dihalogénométhane (X = Br ou Cl) et peut-être ainsi d'éviter les problèmes de réduction.

Nous avons, dans un premier temps, tenté de réduire le sulfoxyde **19** par une méthode décrite dans la littérature compatible avec des groupements amino.^[20-22] Dans notre cas, la réduction nécessite des conditions dures, 80 °C dans le toluène, en présence de LiAlH₄ et de TiCl₄ (via formation de TiCl₂). Le contrôle du milieu réactionnel par RMN ³¹P indique qu'il se forme au cours de la réaction la phosphine **23** résonant vers 88 ppm (51 %) et sa forme oxydée **25** résonant vers 23 ppm (49%).

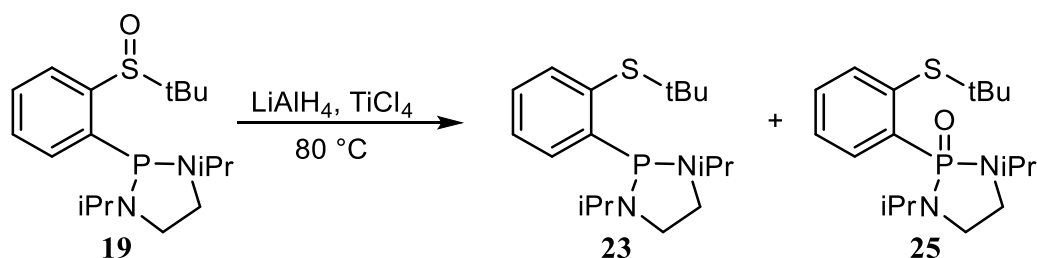


Schéma 31 : Tentative de synthèse de 23

Ce manque de sélectivité est probablement dû aux conditions dures de réaction et à la présence catalytique de chlore dans le milieu. En effet, le transfert d'oxygène, des sulfoxydes vers les phosphines, en présence d'halogènes est connu dans la littérature.^[23] Le manque de sélectivité de cette étape nous a poussés à rechercher une méthode plus directe pour obtenir les *ortho*-phosphino-sulfures.

Une autre voie de synthèse peut être envisagée à partir de 1,2-dibromobenzène suivant une méthode de substitution séquentielle, inspirée de la synthèse des *ortho*-phosphine-boranes.^[24,25] Une première étape de lithiation d'une des positions, effectuée à très basse température (-115 °C) pour éviter la formation de benzyne, suivie de l'addition d'un équivalent de chlorophosphine donne l'*o*-bromophénylphosphine **26** (Schéma 32). L'analyse en RMN ³¹P affiche un unique signal à 92 ppm. En outre, la présence du brome est indirectement confirmée par la RMN ¹H qui indique la présence de seulement quatre protons dans la région des aromatiques ainsi que par RMN ¹³C *J*_{mod} où deux signaux correspondant aux carbones *ipso* sont observés. La seconde lithiation du phényle, suivie de l'addition d'un disulfure (R = Me, Phényl, *t*-Bu, Tipp) jouant le rôle d'électrophile, conduit à la formation des *ortho*-phosphinosulfures **23** et **27**.

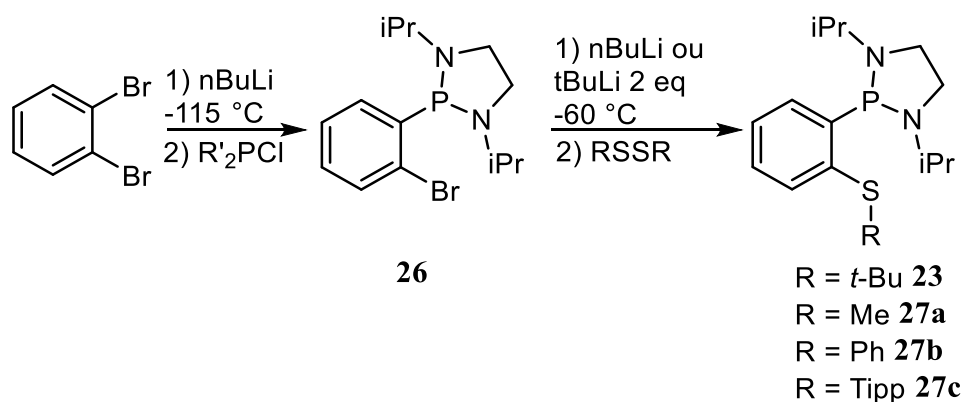


Schéma 32 : Synthèse des *ortho*-phosphinobenzènesulfures

Avec cette méthode de synthèse, la tentative de préparation de **23** (R = *t*-Bu) conduit à un mélange de trois produits. En effet, on observe trois résonances en RMN ³¹P autour de 88 ppm. Nous pensons qu'il s'agit des isomères *ortho*, *para* et *mé*ta en raison de la difficulté à réaliser sélectivement l'addition du groupement *t*-Bu en position *ortho* du fait de son fort effet stérique.

Dans le cas de **27a**, la réaction de métallation est effectuée avec un équivalent de *n*-BuLi à -60 °C puis le diméthyldisulfure est additionné conduisant à la formation sélective de **27a** confirmée par la RMN ³¹P qui affiche une seule résonance à 87,4 ppm. La RMN ¹H affiche une résonance à 1.94 ppm correspondant au méthyle porté par le soufre, observé aussi en RMN ¹³C *J*_{mod} sous la forme d'un doublet très blindé à 17,2 ppm (⁴*J*_{PC} = 7 Hz).

Dans le cas de **27b** et **27c**, si la métallation a été effectuée avec *n*-BuLi, l'analyse de la réaction après l'étape de couplage indique la formation d'un sous-produit en plus du produit désiré. Ce sous-produit est identifié en RMN ¹H comme étant du *n*-BuSAr (Ar = Ph, Tipp) dont la formation s'explique par la réaction entre le *n*-BuBr (sous-produit de la métallation) et l'arylthiolate de lithium (sous-produit de la réaction de couplage) (Schéma 33). Le *n*-BuSAr est alors très difficile à séparer des composés **27b,c** à cause de propriétés physico-chimiques proches. Ce sous-produit ne pose pas de problème dans le cas de la synthèse de **27a** car il est éliminé lors de l'évaporation des solvants (*n*-BuSMe : *E*_{b(1 atm)} = 122 °C). Cette réaction secondaire indésirable peut être évitée en utilisant deux équivalents de *t*-BuLi lors de la lithiation. Le deuxième équivalent de base permet de réaliser une élimination d'HBr sur le *t*-BuBr donnant de l'isobutène, que l'on peut facilement éliminer. Les deux sous-produits restant sont deux sels de lithium séparés du milieu par filtration dans le pentane.

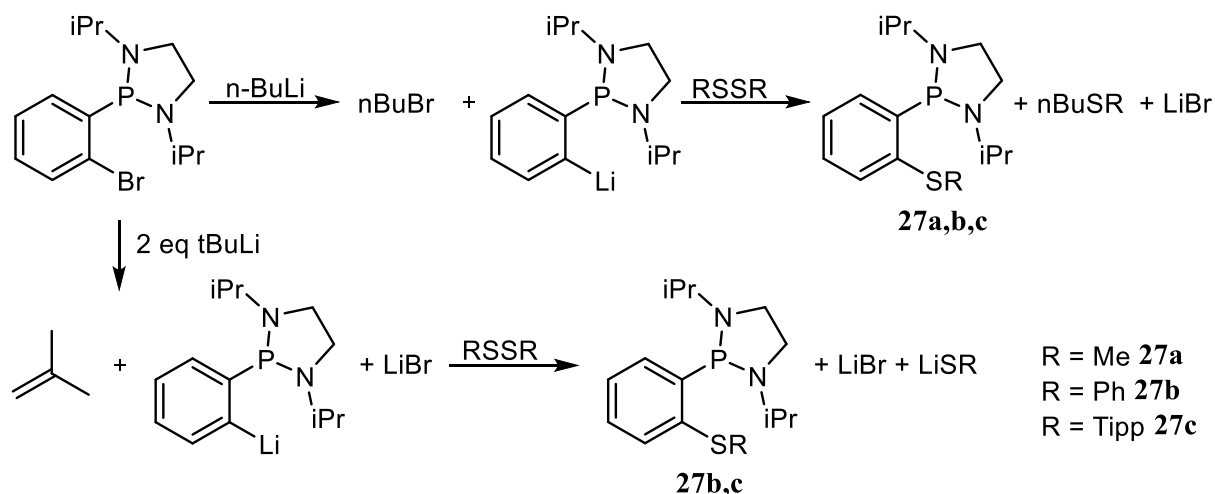
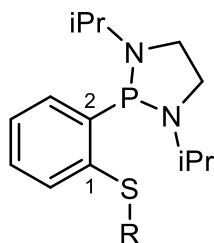


Schéma 33 : Comparaison des deux méthodes de métallation : *n*-BuLi (haut) et deux équivalents de *t*-BuLi (bas)

Les spectres RMN ^{31}P de **27b** et **27c** affichent une résonance unique respectivement à 89,9 ppm et 88,5 ppm. De plus, le carbone *ipso* lié au soufre du phényle apparaît en RMN ^{13}C J_{mod} sous la forme de doublets avec de grandes constantes de couplage, à 148,1 ppm ($^4J_{\text{PC}} = 29$ Hz) pour **27b** et à 143,7 ppm ($^4J_{\text{PC}} = 25$ Hz) pour **27c** (Tableau 1).



δ RMN ppm	^{31}P	^{13}C (J_{PC} Hz)	
		C ₁	C ₂
27a	87,4	139,3(26)	146,0(29)
27b	89,9	142,9(25)	148,2(29)
27c	88,5	143,7(25)	142,8(28)

Tableau 1 : Sélection de données RMN ^{31}P et ^{13}C des composés **27a,b,c**

Dans un premier temps, la réaction de cyclisation avec CH_2X_2 est testée avec le composé **27a**. La réaction entre **27a** et CH_2I_2 est effectuée à 20 °C pendant 24 h. Le contrôle du brut par RMN ^{31}P met en évidence plusieurs résonances dont une très majoritaire à 57,4 ppm (72 %). La métathèse des ions iodures par des ions triflates à l'aide de TMSOTf permet d'isoler le composé **28a** par cristallisation dans un mélange DCM/éther. Ce composé ne correspond pas au produit cyclique **29** espéré mais au produit méthylé formé par réduction du fragment iodométhylène comme cela avait été observé dans le cas des CDP (Schéma 30). L'analyse RMN ^{31}P indique une résonance à 57,0 ppm légèrement plus blindée en raison du changement de contre-ion. Le méthyle lié au phosphore est observé en RMN ^1H sous la forme d'un doublet à 2,45 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 13,1$ Hz) et en RMN ^{13}C J_{mod} à 14,0 ppm (doublet, $^1J_{\text{PC}} = 77$ Hz). De plus, l'analyse par RX des monocristaux permet de confirmer la structure (Figure 3). Afin d'éviter cette réaction secondaire, la réaction a été testée dans différents solvants (éther, CH_3CN , THF) sans plus de succès.

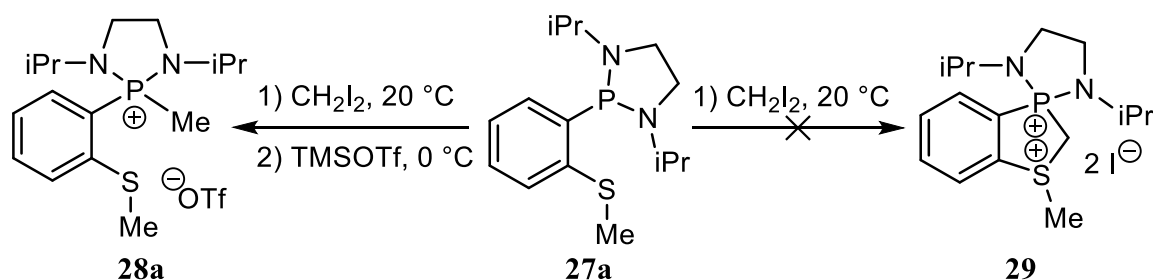


Schéma 34 : Tentative de synthèse du composé cyclique **29**

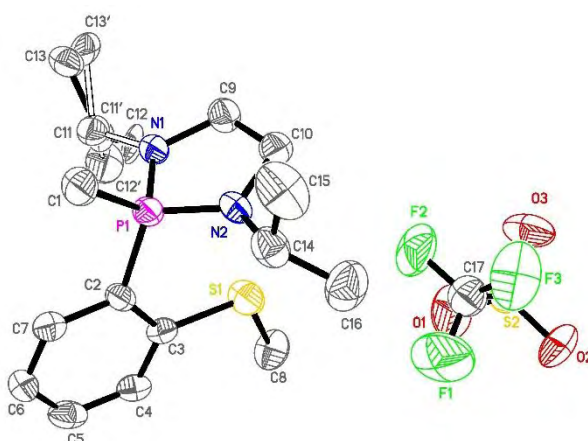


Figure 3 : Structure par DRX de **28a**

Nous avons alors examiné la possibilité de changer de diélectrophile. Avec CH_2Br_2 , la réaction d'alkylation nécessite des conditions plus dures à 60 °C pendant 4 h. Le contrôle du brut réactionnel par RMN ^{31}P indique la formation du produit méthylé, comme c'est le cas dans la réaction précédente avec CH_2I_2 . Le CH_2Cl_2 , quant à lui, est totalement inerte vis-à-vis de **27a**. Au vu de ces résultats, nous avons envisagé d'utiliser un diélectrophile dissymétrique de type CH_2XY . Notre choix s'est porté sur CH_2ICl car l'iode, bon groupement partant, permet de réaliser facilement la première SN et le chlore, moins réactif, peut rendre plus défavorable la réaction secondaire de réduction. En conséquence, nous pouvons supposer que la deuxième SN sera beaucoup plus difficile à réaliser mais il est envisageable de la favoriser en arrachant le chlore en présence d'un acide de Lewis.

La réaction entre **27a** avec un excès de CH_2ICl est, dans un premier temps, réalisé à T.A. (25 °C) pendant 3 jours. On observe alors en RMN ^{31}P la formation partielle du produit de réduction (15 %) et d'une nouvelle résonance à 51,2 ppm (85 %). Lors de l'optimisation des conditions

de réaction, on remarque qu'une augmentation de la température conduit inévitablement à une augmentation du taux de réduction, jusqu'à 100 % à partir de 30 °C. Les conditions optimales pour que la réaction soit sélective sont l'utilisation d'un excès de CH₂ICl, à une température de 15 °C, dans l'acétonitrile, pendant 48 h. Le contrôle de la réaction par RMN ³¹P indique la formation d'une résonance unique à 51,2 ppm. Cette étape est directement suivie par une réaction de métathèse de l'ion iodure par un triflate ce qui permet d'obtenir le sel de phosphonium **30a** par cristallisation (*Schéma 35*). L'analyse RMN ¹H indique la présence du CH₂ résonant à champ faible à 5,17 ppm (doublet ²J_{PH} = 3 Hz) en raison de la présence du chlore géminale, ce qui est corroboré par la RMN ¹³C *J*_{mod} montrant un doublet à 37,4 ppm (¹J_{PC} = 75 Hz). La présence du contre-ion triflate est, quant à elle, systématiquement vérifiée par RMN ¹⁹F.

Pour le composé **27b**, les conditions opératoires sont identiques à l'exception de la durée (7 jours). Le sel de phosphonium **30b** est isolé sous la forme d'une poudre cristalline. L'analyse par RMN ³¹P indique une résonance unique à 51,5 ppm, très proche de celle observée pour **30a**. Le CH₂ lié au phosphore est aussi observé sous la forme de doublet déblindé en RMN ¹H (5,20 ppm, ²J_{PH} = 3 Hz) et RMN ¹³C *J*_{mod} (37,0 ppm, ¹J_{PC} = 75 Hz).

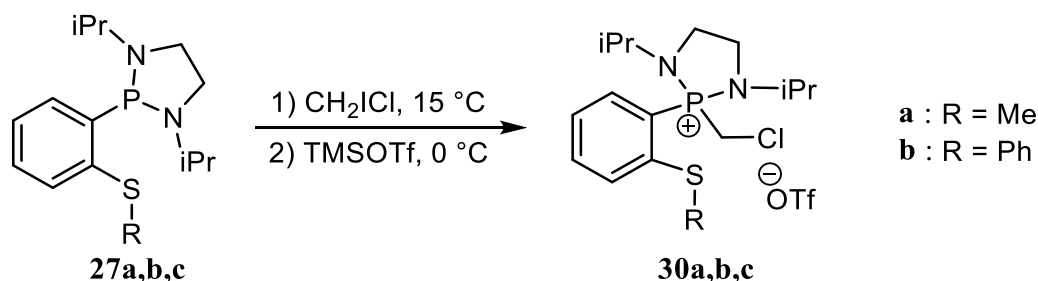


Schéma 35: Synthèse des sels de phosphonium 30a et 30b

Malheureusement, le composé **27c** ne réagit pas de façon sélective avec le CH₂ICl à 15 °C et le produit **30c** n'est pas obtenu pur en raison de la formation du produit de réduction, analogue de **28a**, à hauteur de 20 % (taux en RMN ³¹P). De plus, la réaction est très lente et affiche une conversion de seulement 50 % après une semaine de réaction.

Les sels de phosphonium **30a** et **30b** sont alors engagés dans les réactions de cyclisation. Le soufre n'étant pas assez nucléophile pour effectuer la réaction, nous avons envisagé d'utiliser un acide de Lewis tel que GaCl₃ ou AgOTf afin de la rendre possible (*Schéma 36*)

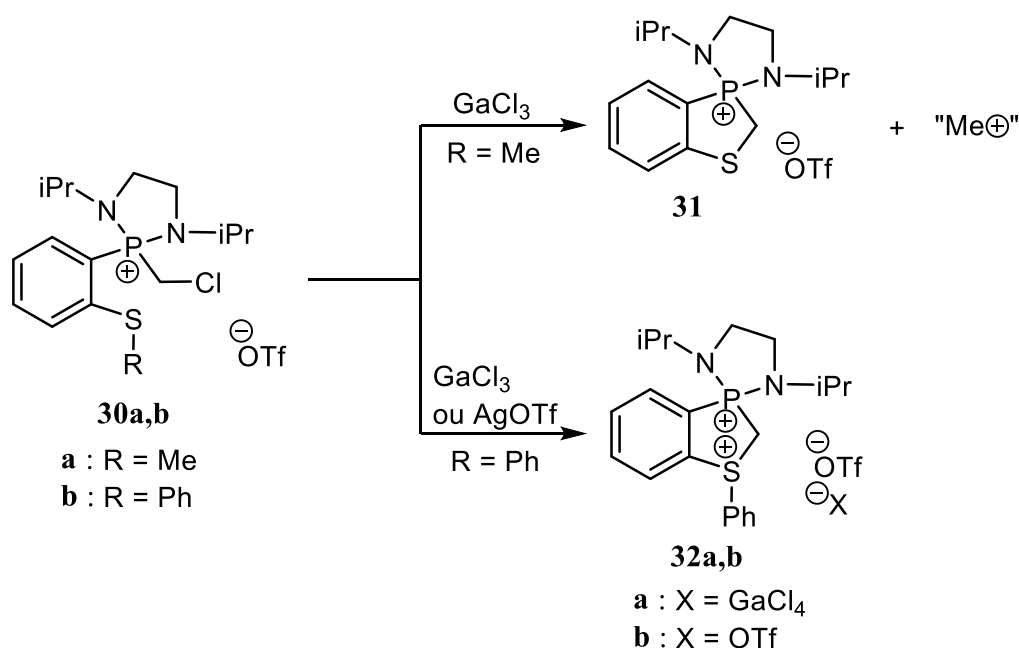


Schéma 36 : Synthèse des structures cycliques 31 et 32 à l'aide d'acides de Lewis

La réaction de **30a** en présence de GaCl_3 dans le fluorobenzène à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h donne sélectivement le composé cyclique **31** issu de la déméthylation du sulfonium attendu. La structure de **31** est déduite des données RMN ^1H où l'on observe la résonance du PCH_2S sous la forme d'un doublet à 3,65 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 12\text{ Hz}$) ainsi que la disparition du signal du méthyle porté par le soufre. De plus, La RMN ^{13}C J_{mod} laisse apparaître un signal doublet à 22,5 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 64\text{ Hz}$) correspondant au CH_2 . Malgré l'obtention d'une structure cyclique, la perte du groupement méthyle sur le soufre ne permettra pas d'aboutir à la fonction ylure de soufre par déprotonation et, par conséquent, au bis-ylure recherché.

En revanche, le sel de phosphonium **30b** réagit sélectivement à $80\text{ }^\circ\text{C}$ dans le fluorobenzène en présence d'acide de Lewis (GaCl_3 ou AgOTf) conduisant aux dications **32a,b** avec de bons rendements ($\sim 85\%$). Par commodité, la synthèse du dication en présence AgOTf a été choisie afin d'obtenir un seul type de contre-anion. Le dication **32b** est analysé par RMN ^{31}P laquelle indique une résonance à 67,1 ppm. Le CH_2 central est caractérisé sans ambiguïté en RMN ^1H car, comme précédemment, il résonne sous la forme d'un système AB dédoublé centré à 4,65 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 17\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 9$ et 10 Hz) en raison du soufre chiral en alpha. Le carbone central est lui aussi identifié par RMN ^{13}C J_{mod} sous la forme d'un doublet à 37,0 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 59\text{ Hz}$). De plus, l'analyse RX de monocristaux de l'espèce **32b** a permis de confirmer l'obtention de la structure cyclique (Figure 4).

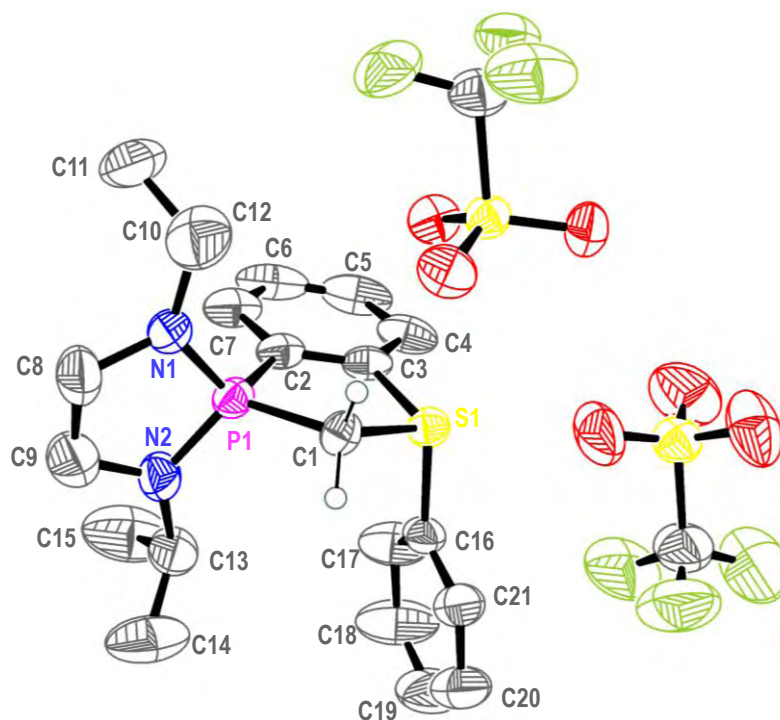


Figure 4 : Structure RX du dication **32a**, hydrogènes omis (sauf CH₂ central). Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P(1)-N(2) 1,611(4), P(1)-N(1) 1,611(4), P(1)-C(2) 1,778(4), P(1)-C(1) 1,818(4), S(1)-C(16) 1,785(5), S(1)-C(3) 1,792(4), S(1)-C(1) 1,805(4), N(2)-P(1)-N(1) 97,5(2), N(1)-P(1)-C(2) 114,29(19), N(2)-P(1)-C(1) 115,8(2), N(1)-P(1)-C(1) 116,1(2), C(2)-P(1)-C(1) 96,82(19), C(16)-S(1)-C(3) 102,4(2), C(16)-S(1)-C(1) 102,7(2), C(3)-S(1)-C(1) 96,93(19), S(1)-C(1)-P(1) 110,4(2)

Le produit **32b** cristallise dans une maille monoclinique contenant deux dications et quatre anions ainsi qu'une molécule de DCM. L'analyse de la structure révèle des liaisons P1-C1 (1,818(4)) et S1-C1 (1,805(4)) caractéristiques de liaisons simples (longueurs théoriques : P-C double : 1,667 Å ; simple : 1,872 Å et S-C double : 1,56 Å ; simple : 1,82 Å).^[26,27] Comme attendu, on observe aussi un angle \widehat{PCS} très fermé de 110,4(2)°, proche de la valeur attendue pour un carbone sp³.

Une première déprotonation à l'aide de LDA à -80 °C dans le THF conduit à la formation du précurseur de bis-ylure **33** attendu avec un rendement de 72 % (Schéma 37). La déprotonation est confirmée par RMN ¹H où l'on observe un seul proton résonant sous la forme d'un doublet (2,27 ppm, ²J_{PH} = 16 Hz) et la disparition du système AB. Par ailleurs, la RMN ¹³C *J*_{mod} affiche un doublet très blindé à 12,2 ppm avec une très grande constante de couplage (¹J_{PC} = 157 Hz) correspondant au CH central. Cette valeur est comparable aux modèles linéaires des précurseurs de bis-ylure P,S (CH central : ¹³C : 14,1 ppm, ¹J_{PC} = 158 Hz).^[1]

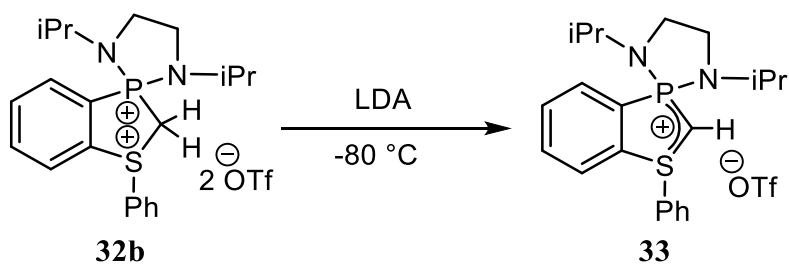


Schéma 37 : Déprotonation du dication **32b** avec LDA

L'obtention de monocristaux dans un mélange DCM/Et₂O a permis de confirmer la structure par une analyse RX (Figure 5). Les liaisons P1-C1 (1,683(4) Å) et S1-C1 (1,690(4) Å) sont très raccourcies par rapport au composé **32b** et affichent des valeurs caractéristiques de liaisons doubles. De plus, l'angle \widehat{PCS} est plus ouvert avec une valeur de 116,2(2)°, plus en accord avec un carbone hybridé sp².

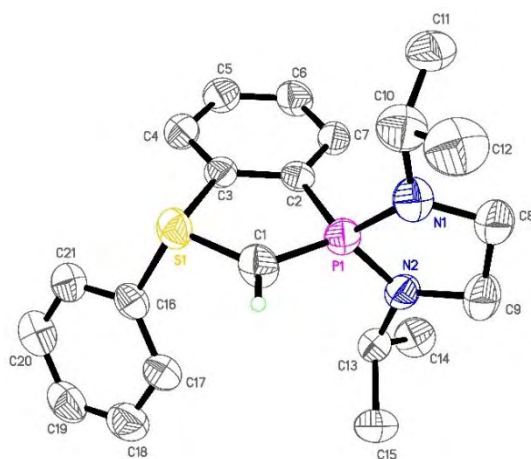


Figure 5 : Structure par RX du cation **33**, l'anion ⁻OTf et hydrogènes omis à l'exception du CH central. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) : P(1)-N(1) 1,631(4), P(1)-N(2) 1,638(4), P(1)-C(1) 1,683(4), P(1)-C(2) 1,782(4), S(1)-C(1) 1,690(4), S(1)-C(3) 1,803(4), S(1)-C(16) 1,819(5), N(1)-P(1)-C(1) 113,4(2), N(2)-P(1)-C(1) 126,6(2), C(1)-S(1)-C(3) 97,34(18), C(1)-S(1)-C(16) 109,4(2), C(3)-S(1)-C(16) 100,7(2), P(1)-C(1)-S(1) 116,2(2)

3. Synthèse du bis-ylure P,S cyclique

Le précurseur **33** isolé, nous avons alors testé la formation du bis-ylure. Deux voies de synthèse sont envisageables : soit par déprotonation du cation **33**, soit par double déprotonation du dication **32b**. Dans les deux cas, la réaction effectuée à l'aide d'un ou de deux équivalents de KHMDS à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le THF s'accompagne d'une coloration progressive du milieu vers le jaune vif. L'analyse par RMN ^{31}P indique une seule résonance à 68,2 ppm. Le déblindage par rapport au cation **33** est typique dans le cas des bis-ylures cycliques (Schéma 38).^[2]

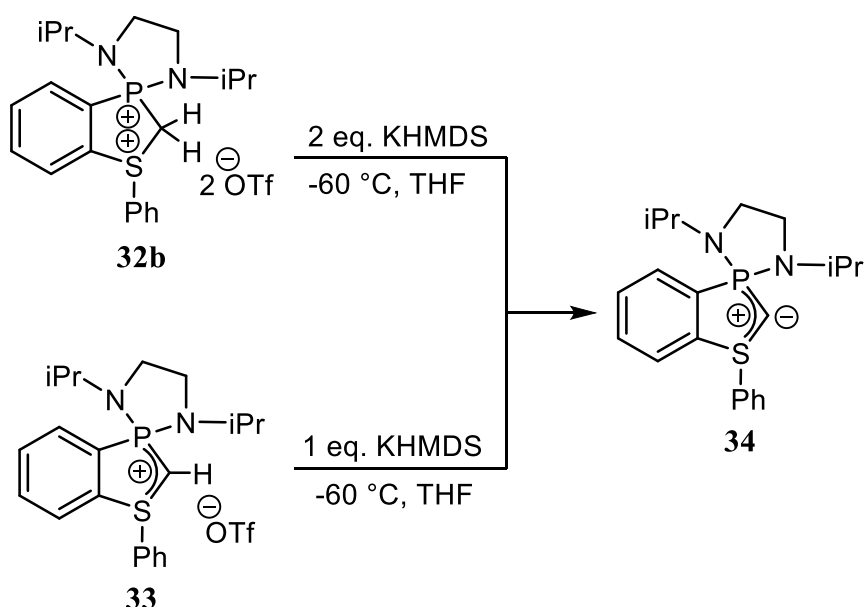


Schéma 38 : Synthèse du bis-ylure **34**

La caractérisation du bis-ylure **34** a été effectuée à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La RMN du ^{13}C J_{mod} affiche un doublet à 22,76 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 9\text{ Hz}$) pour le carbone du bis-ylure comparable à ce qui est observé pour les CDP cycliques (^{13}C : 21,5 ppm, $^1J_{\text{PC}}$ 10 et 25 Hz).^[2] Par ailleurs, la disparition du signal PCHS, en RMN ^1H , confirme que la déprotonation a bien eu lieu.

Afin de confirmer la formation du bis-ylure, nous l'avons mis en présence d'un équivalent de méthyl triflate à basse température. La forte nucléophilie du bis-ylure **34** devrait conduire à une méthylation quantitative du carbone bis-ylure et donner la formation du cation **35** (Schéma 39). C'est une réaction typique des bis-ylures.^[3,28]

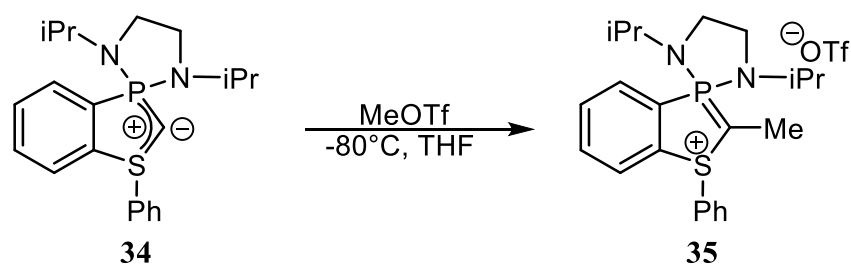


Schéma 39 : Réaction de méthylation

La sélectivité de cette réaction est confirmée par l'observation d'une résonance unique à 49,7 ppm en RMN ^{31}P correspondant au cation **35**. En RMN ^{13}C , le carbone du méthyle résonne sous la forme d'un doublet caractéristique à 7,32 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz) tandis que le carbone quaternaire ylure est observé sous la forme d'un doublet à 20,5 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 170$ Hz).

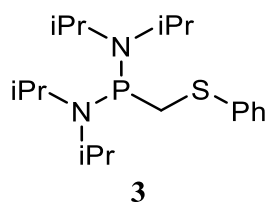
Dans ce chapitre, nous avons développé une approche synthétique originale permettant de préparer le premier exemple de bis-ylure P,S cyclique. Le chapitre suivant concernera l'étude structurale et électronique du bis-ylure **34** ainsi que de sa réactivité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N. Dellus, T. Kato, X. Bagán, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6798–801.
- [2] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–601.
- [3] S. Marrot, Thèse, Université Paul Sabatier, **2007**.
- [4] H. K. Taek, Y. O. Dong, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3479–3482.
- [5] V. K. Aggarwal, J. K. Barrell, J. M. Worrall, R. Alexander, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7128–7129.
- [6] O. I. Kolodiaznyi, V. E. Grishkun, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 219–228.
- [7] F. Lavigne, E. Maerten, G. Alcaraz, N. Saffon-Merceron, C. Acosta-Silva, V. Branchadell, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8864–5.
- [8] U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673.
- [9] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. English* **1991**, *30*, 709–710.
- [10] F. Lavigne, Thèse, Université Paul Sabatier, **2011**.
- [11] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2000**, *280*, 754–756.
- [12] G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1399–1404.
- [13] F. Rebiere, O. Samuel, L. Ricard, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5991–5999.
- [14] N. Le Fur, L. Mojovic, N. Plé, A. Turck, V. Reboul, P. Metzner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2609–16.
- [15] M. Stankevič, A. Włodarczyk, D. Nieckarz, *European J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4351–4371.
- [16] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558.
- [17] T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1367–1373.
- [18] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579.
- [19] H. H. Karsch, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1982**, *12*, 217–225.
- [20] J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, *Synthesis*, **1976**, 527–728.
- [21] J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, *Synthesis*, **1978**, 138–139.
- [22] J. Drabowicz, H. Togo, M. Mikołajczyk, S. Oae, *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, *16*, 171–198.
- [23] E. Vedejs, G. P. Meier, D. W. Powell, H. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5253–5254.
- [24] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–7.
- [25] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, K. Miqueu, S. Ladeira, N. Saffon, L. Maron, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3983–90.
- [26] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.*, Ithaca, Cornell University Press: New York, **1960**.
- [27] N. Trinajstić, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 1529–1532.
- [28] S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9078–80.

Partie expérimentale

Phosphine sulfide 3

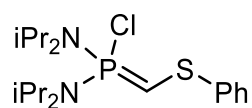
A solution of *n*-Buli (1.6 M in hexane, 46 mL, 74 mmol) was added dropwise to a solution of thioanisol (8.4 g, 68 mmol) in THF (40 mL) at -80 °C. After the addition, the mixture was warmed up to R.T. and stirred for 4 h at this temperature. Then a solution of diaminochlorophosphine (18.2 g, 68 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise at -80 °C. The reaction mixture was warmed up to R.T. The volatiles were removed under reduced pressure and the residues are extracted with 3×30 mL of pentane. The phosphine- α -sulphide **3** was obtained as a crystalline yellow powder (21.7 g, 61 mmol, 90 % yield) from a saturated solution of pentane at -25 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 41.9$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.10$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.13 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.17 (d, $J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, 2H, PCH_2S), 3.36 (dsept, $J_{\text{PH}} = 10.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.00-7.07 (m, 1H, H_{ar}), 7.15-7.21 (m, 2H, H_{ar}), 7.25-7.30 ppm (m, 2H, H_{ar}).

^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 24.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 31.6 (d, $J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, PCH_2S), 46.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 125.0 (s, CH_{ar}), 127.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, CH_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 139.5 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, C_{ipso}).

P-chloroylide 4



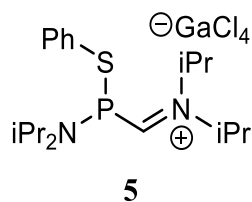
4

CCl_4 (2 mL) was added dropwise to a solution of phosphine sulfide **3** (1.9 g, 5.3 mmol) in THF (8 mL) at R.T. After stirring 10 min, the volatiles are removed under vacuum to give **4** as pale yellow oily crystals (2.0 g, 5.3 mmol, 99 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D_6]benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 67.0$ ppm

^1H NMR ([D_6]benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.14$ (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.16 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.48 (d, $J_{\text{PH}} = 46.8$ Hz, 1H, PCHS), 3.65 (dsept, $J_{\text{PH}} = 18.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 6.86-6.93 (m, 1H, H_{ar}), 7.09-7.17 (m, 2H, H_{ar}), 7.56-7.61 ppm (m, 2H, H_{ar}).

^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 23.2$ (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 23.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 29.0 (d, $J_{\text{PC}} = 180.6$ Hz, PCHS), 48.4 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz $\text{CH}(\text{iPr})$), 123.6 (s, CH_{ar}), 124.6 (d, $J_{\text{PC}} = 0.8$ Hz, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 147.4 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C_{ipso}).

Iminium salt 5

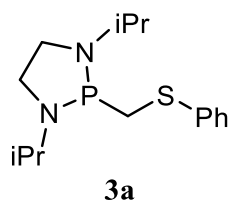
A GaCl₃ solution (262 mg, 1.49 mmol) in DCM (0.5 mL) was added dropwise to a solution of *P*-chloroylide **4** (579 mg, 1.49 mmol) in toluene (4 mL) at -80 °C. The reaction mixture turned orange and was warmed up to R.T. The volatiles were removed under vacuum and the residue was washed with 3 × 3 mL of ether then dried under vacuum. Iminium **5** is obtained as a pale yellow solid (813 mg, 1.43 mmol, 95 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 61.2 ppm

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.19 (d, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.24 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.49 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.57 (brm, 9H, CH₃(iPr)), 3.65 (dsept, *J*_{PH} = 12.2 Hz, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(iPr)), 4.47 (septd, *J*_{HH} = 6.6 Hz, *J*_{PH} = 6.4 Hz, 1H, CH(iPr)), 4.82 (dsept, *J*_{PH} = 7.3 Hz, *J*_{PH} = 7.3 Hz, 1H, CH(iPr)), 7.34-7.43 (m, 3H, H_{ar}), 7.45-7.52 (m, 2H, H_{ar}), 8.96 ppm (d, *J*_{PH} = 1.9 Hz, 1H, PCHN).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 19.4 (s, CH₃(iPr)), 20.1 (d, *J*_{PC} = 1.4 Hz, CH₃(iPr)), 24.1 (d, *J*_{PC} = 9.2 Hz, CH₃(iPr)), 24.2 (s, CH₃(iPr)), 24.9 (d, *J*_{PC} = 9.7 Hz, CH₃(iPr)), 25.0 (s, CH₃(iPr)), 50.7 (b, CH(iPr)), 57.3 (d, *J*_{PC} = 2.5 Hz, CH(iPr)), 62.6 (d, *J*_{PC} = 20.8 Hz, CH(iPr)), 129.3 (d, *J*_{PC} = 3.9 Hz, CH_{ar}), 129.6 (d, *J*_{PC} = 18.0 Hz, C_{ipso}), 130.1 (d, *J*_{PC} = 1.5 Hz, CH_{ar}), 133.4 ppm (d, *J*_{PC} = 6.0 Hz, CH_{ar}), 184.6 ppm (brd, *J*_{PC} = 50.6 Hz, PCHN).

Phosphine sulfide **3a**

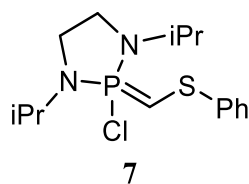


A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 10.6 mL, 17 mmol) was added dropwise to a solution of thioanisol (2.1 g, 17 mmol) in THF (10 mL) at -80 °C. The reaction mixture was warmed up to R.T. and stirred for 4 h. A solution of diaminochlorophosphine (3.5 g, 17 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise at -80 °C. The reaction mixture was warmed up to R.T. and the volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with 3 × 10 mL of pentane. Pentane was removed under vacuum to give phosphine sulfide **3a** as a yellow oil (4.41 g, 15 mmol, 85 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 91.8$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.18$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.78 (d, $J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, 2H, PCH_2S), 3.04 (m, 2H, NCH_2), 3.14-3.32 (m, 4H, $\text{CH}(\text{iPr}) + \text{NCH}_2$), 7.06-7.13 (m, 1H, CH_{ar}), 7.19-7.28 (m, 2H, CH_{ar}), 7.30-7.36 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

P-chloroylide 7

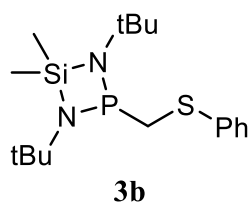


CCl_4 (2 mL) was added dropwise to a solution of phosphine sulfide **3a** (1.09 g, 3.4 mmol) in THF (5 mL). After stirring 10 min, the volatiles were removed under vacuum to give **7** as a pale yellow oil (1.1 g, 3.4 mmol, 99 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 54.5$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.88$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.91 (d, $J_{\text{PH}} = 56.0$ Hz, 1H, PCHS), 3.03-3.26 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.83 (dsept, 2H, $J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 6.95-7.02 (m, 1H, CH_{ar}), 7.15-7.27 (m, 2H, CH_{ar}), 7.40-7.46 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 10.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 205.6$ Hz, PCHS), 18.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 19.8 (d, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 35.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 48.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 122.6 (d, $J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, CH_{ar}), 123.2 (d, $J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, CH_{ar}), 126.1 (s, CH_{ar}), 145.4 ppm (s, C_{ipso}).

Phosphine sulfide 3b

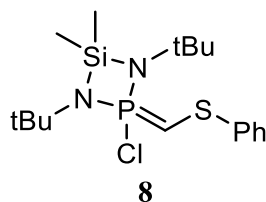
A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 10.6 mL, 17 mmol) was added dropwise to a solution of thioanisol (2.1 g, 17 mmol) in THF (10 mL) at -80 °C. The reaction mixture was warmed up to R.T. and stirred for 4 h. A solution of diaminochlorophosphine (4.5 g, 17 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise at -80 °C. The resulting mixture was warmed up to R.T. and the volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with 3 × 10 mL of pentane. The pentane solution is concentrated and placed at -25 °C overnight to give phosphine sulfide **3b** as a crystalline yellow powder (4.3 g, 12 mmol, 70 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 133.7$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 59.6 MHz) $\delta = 15.2$ ppm (d, $J_{\text{SiP}} = 3.6$ Hz)

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.45$ (s, 3H, SiCH₃), 0.55 (s, 3H, SiCH₃), 1.20 (s, 18H, CH₃(*t*-Bu)), 3.06 (d, $J_{\text{PH}} = 7.9$ Hz, 2H, PCH₂S), 7.06-7.14 (m, 1H, CH_{ar}), 7.18-7.29 (m, 2H, CH_{ar}), 7.32-7.38 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

P*-chloroylide **8*

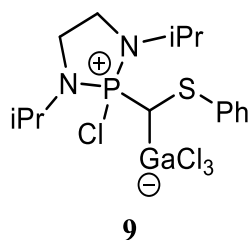


CCl_4 (2 mL) was added dropwise to solution of a phosphine sulfide **3b** (570 g, 1.6 mmol) in THF (2 mL). After stirring 10 min, the volatiles were removed under vacuum to give **7** as a yellow oil (622 g, 1.6 mmol, 99 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 42.5$ ppm

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 59.6 MHz) $\delta = 1.1$ ppm (d, $J_{\text{SiP}} = 1.8$ Hz)

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.16$ (s, 3H, SiCH_3), 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 1.20 (s, 18H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 2.78 (d, $J_{\text{PH}} = 53.2$ Hz, 1H, PCHS), 6.88-6.98 (m, 1H, CH_{ar}), 7.07-7.19 (m, 2H, CH_{ar}), 7.60-7.67 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

Gallium complex **9**

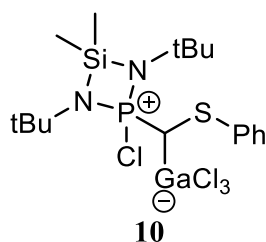
A solution of GaCl₃ (594 mg, 3.4 mmol) in DCM (0.5 mL) was added to a solution of *P*-chloroylide **7** (1.12 g, 3.4 mmol) in toluene (4 mL) at -80 °C. The reaction mixture turned orange and was warmed up to R.T. After stirring 5 min, the volatiles were removed under vacuum. Colorless crystals of the expected complex **9** was obtained from a saturated solution of DCM (~1 mL)/ ether (~ 1 mL) at -25 °C (1.07 g, 2.12 mmol, 65 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₂]DCM, 298 K, 121.5 MHz) δ = 68.4 ppm

¹H NMR ([D₂]DCM, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.98 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 2.20 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.25 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.34 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 3.32-3.61 (m, 5H, NCH₂CH₂N, PCHS), 3.75-3.87 (m, 2H, CH(iPr)), 7.26-7.45 (m, 3H, CH_{ar}), 7.50-7.57 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₂]DCM, 298 K, 75.1 MHz) δ = 19.6 (s, CH₃(iPr)), 20.2 (s, CH₃(iPr)), 20.7 (brd, *J*_{PC} ~ 3 Hz, CH₃(iPr)), 20.7 (brd, *J*_{PC} ~ 5 Hz, CH₃(iPr)), 40.6 (brd, *J*_{PC} ~ 7.0 Hz, NCH₂CH₂N), 47.0 (brd, *J*_{PC} ~ 4 Hz, CH(iPr)), 47.8 (br, CH(iPr)), 128.6 (s, CH_{ar}), 129.9 (d, *J*_{PC} = 1.9 Hz, CH_{ar}), 130.9 (s, CH_{ar}), 136.1 ppm (s, C_{ipso}), PCHS is not observed.

Gallium complex **10**

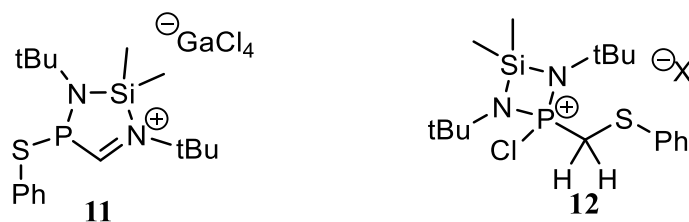


A solution of GaCl₃ (129 mg, 0.7 mmol) in DCM (0.5 mL) was added to a solution of *P*-chloroylide **8** (260 mg, 0.7 mmol) in toluene (2 mL) at -80 °C. The reaction mixture turned orange and was warmed up to R.T. After 5 min stirring, the volatiles were removed under vacuum. Complex **9** was dissolved in CDCl₃ and was analysed without further purification.

³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 66 ppm (br)

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.77 (s, 3H, SiCH₃), 0.96 (s, 3H, SiCH₃), 1.41 (s, 18H, CH₃(*t*-Bu)), 3.70 (d, *J*_{PH} = 13.3 Hz, 1H, PCHS), 7.23-7.43 (m, 3H, CH_{ar}), 7.59-7.68 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

Mixture of iminium salt 11 and phosphonium salt 12



A gallium complex **10** solution (0.56 mmol) in 1,2-dichlorobenzene (1 mL) was heated at 100 °C for 24 h. The resulting mixture of **11** and **12** was dried under vacuum and was analysed without further purification.

Iminium salt 11: (~55%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 82.0$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.52$ (s, 3H, SiCH_3), 0.81 (s, 3H, SiCH_3), 1.31 (s, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 1.45 (s, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 6.96-6.02 (m, 2H, CH_{ar}), 7.14-7.45 (m, 3H, CH_{ar}), 9.64 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 41.9$ Hz, 1H, PCHN).

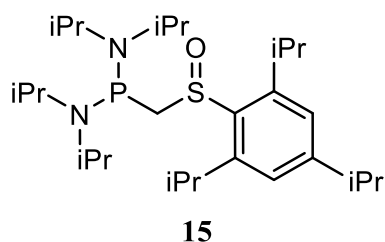
^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 4.2$ (s, SiCH_3), 7.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, SiCH_3), 30.1 (s, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 32.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 56.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, $\text{C}(t\text{-Bu})$), 68.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, $\text{C}(t\text{-Bu})$), 124.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CH_{ar}), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, CH_{ar}), 131.8 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, C_{ipso}), 134.1 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, CH_{ar}), 192.6 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 35.6$ Hz, PCHN).

Phosphonium salt 12: (~45%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 55.9$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.75$ (s, 3H, SiCH_3), 0.88 (s, 3H, SiCH_3), 1.15 (d, $J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 18H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 4.20 (d, $J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, 2H, PCH_2S), 6.85-6.94 (m, 2H, CH_{ar}), 7.14-7.45 ppm (m, 3H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 2.6 (d, J_{PC} = 8.5 Hz, SiCH₃), 4.7 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, SiCH₃), 31.4 (d, J_{PC} = 6.6 Hz, CH₃(*t*-Bu)), 44.5 (d, J_{PC} = 74.8 Hz, PCH₂S), 56.1 (d, J_{PC} = 17.0 Hz, C(*t*-Bu)), 129.5 (s, C_{ipso}), 129.8 (s, CH_{ar}), 130.2 (s, CH_{ar}), 132.0 ppm (s, CH_{ar}).

Phosphinomethylenesulfoxyde 15

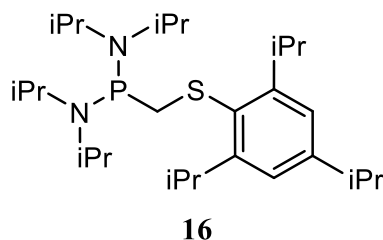
A freshly prepared solution of LDA (0.45 mmol) in THF (2 mL) was added dropwise to a solution of triisopropylphenylmethylsulfoxide **13**^[13] (60 mg, 0.22 mmol) in THF (2 mL) at -80 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min at -80 °C and turned slowly yellow. Then diaminophosphine chloride solution (60mg, 0.22 mmol) in THF (2 mL) was added dropwise at -80 °C. After 15 min stirring, the reaction mixture was warmed up at R.T. Pure methane sulfonic acid (15µL, 0.23 mmol) was added at 0 °C and the resulting solution was stirred 10 min. The volatiles were removed under vacuum. The residue was extracted with 3 × 3 mL of toluene. The extract was dried under vacuum to give phosphinomethylenesulfoxyde **15** as a colorless oil (101 mg, 0.20 mmol, 90 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 36.2 ppm

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.96 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.11 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.17 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.28 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.35 (br, 6H, CH₃(iPr)), 1.43 (br, 6H, CH₃(iPr)), 2.69 (sept, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, CH(iPr)), 3.15 (dsept, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, CH(iPr)), 3.33 (dsept, $J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, CH(iPr)), 4.04 and 3.51 (ABqd, $J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 1H, PCH_aH_bSO), 4.15 (br, 2H, CH(iPr)), 7.07 ppm (s, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₆]benzene, 298 K, 75.1 MHz) δ = 23.8-24.3 (br m, CH₃(iPr)), 24.6 (br, CH₃(iPr)), 24.9 (br, CH₃(iPr)), 34.7 (s, CH(iPr)), 40.8 (s, CH(iPr)), 47.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, CH(iPr)), 47.7 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, CH(iPr)), 59.0 (d, $J_{\text{PC}} = 22.5$ Hz, PCH₂SO), 125.0 (s, CH_{ar}), 140.2 (d, $J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, C_{ipso}), 151.9 (s, C_{ipso}), 152.1 ppm (s, C_{ipso}).

Phosphine sulfide **16**



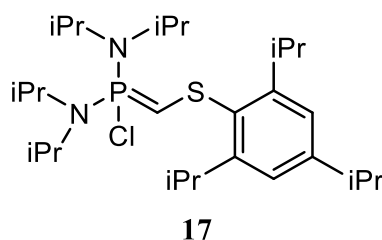
A solution of LiAlH_4 (20 mg, 0.53 mmol) in ether (4 mL) was added dropwise to a solution of phosphinomethylenesulfoxide **15** (102 mg, 0.19 mmol) in ether (4 mL) at 0 °C. The reaction mixture was warmed up to R.T. and stirred for 4 h. The volatiles were evaporated under reduced pressure and the residue was extracted with 3×3 mL of pentane. The extract was dried under vacuum to give phosphine sulfide **16** as a pale yellow solid (87 mg, 0.18 mmol, 95 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 43.8$ ppm

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.19$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 18H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.21 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.40 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.77 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.51 (d, $J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, 2H, PCH_2S), 3.31 (dsept, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 4.41 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.17 ppm (s, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 24.2$ (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.3 (d, $J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.9 (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 32.1 (s, $\text{CH}(\text{iPr})$), 37.8 (s, $\text{CH}(\text{iPr})$), 37.7 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, PCH_2S), 47.1 (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 122.2 (s, CH_{ar}), 132.4 (s, C_{ipso}), 149.7 (s, C_{ipso}), 153.3 ppm (s, C_{ipso}).

***P*-chloroylide sulfide 17**

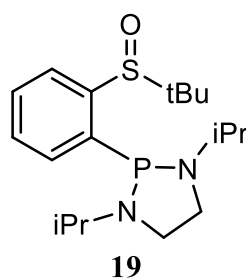


CCl_4 (0.5 mL) was added dropwise to a solution of phosphine sulfide **16** (87 mg, 0.18 mmol) in THF (2 mL) at R.T. The reaction mixture was stirred 10 min then the volatiles were removed under vacuum to give *P*-chloroylide sulfide **17** as pale a yellow oil (92 g, 0.18 mmol, 99 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 68.2$ ppm

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.15$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.17 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.22 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.50 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.48 (d, $J_{\text{PH}} = 50.3$ Hz, 1H, PCHS), 2.81 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.83 (dsept, $J_{\text{PH}} = 16.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 4.61 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.18 ppm (s, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 23.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 23.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.4 (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 31.9 (s, $\text{CH}(\text{iPr})$), 34.7 (d, $J_{\text{PC}} = 180.1$ Hz, PCHS), 34.8 (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 48.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz $\text{CH}(\text{iPr})$), 121.4 (s, CH_{ar}), 148.1 (s, C_{ipso}), 151.9 (s, C_{ipso}), 151.9 ppm (s, C_{ipso}).

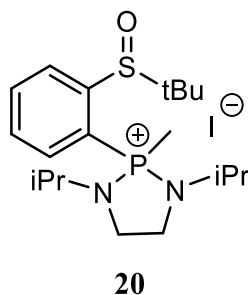
ortho-phosphinephenylsulfoxide 19

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 3.78 mL, 5.76 mmol) was added dropwise to a solution of *t*-butyl-phenylsulfoxide^[13] (1.05g, 5.76 mmol) in ether (20 mL) at -80 °C. After stirring 30 min at this temperature, the reaction mixture was warmed up to -20 °C and stirred for 3 more hours. A white precipitate has appeared during this time. The resulting mixture was cooled down to -80 °C then pure chlorodiaminophosphine (1.20g, 5.76 mmol) was added dropwise. After stirring 1 h at -80 °C, the solution was warmed up to R.T. The volatiles were removed under reduced pressure. The residue was extracted with 3 × 10 mL of toluene. The solution was removed under vacuum to give *ortho*-phosphinebenzenesulfoxide **19** as a white solid (1.71 g, 4.83 mmol, 85 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 86.7 ppm

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.95 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.06 (d, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.07 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.14 (d, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.24 (d, *J*_{PH} = 1.0 Hz, 9H, CH₃(*t*-Bu)), 2.54 2.96 (m, 4H, NCH₂), 3.15 (dsept, *J*_{PH} = 8.3 Hz, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 1H, CH(iPr)), 3.61 (dsept, *J*_{PH} = 10.0 Hz, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH(iPr)), 7.13-7.19 (m, 2H, CH_{ar}), 7.64-7.70 (m, 1H, CH_{ar}), 8.21-8.28 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₆]benzene, 298 K, 75.1 MHz) δ = 21.8 (d, *J*_{PC} = 7.7 Hz, CH₃(iPr)), 22.4 (d, *J*_{PC} = 13.4 Hz, CH₃(iPr)), 23.0 (d, *J*_{PC} = 7.3 Hz, CH₃(iPr)), 23.3 (d, *J*_{PC} = 7.9 Hz, CH₃(iPr)), 23.6 (d, *J*_{PC} = 6.6 Hz, CH₃(*t*-Bu)), 44.7 (d, *J*_{PC} = 8.9 Hz, NCH₂), 49.7 (d, *J*_{PC} = 6.2 Hz, NCH₂), 50.2 (d, *J*_{PC} = 20.7 Hz, CH(iPr)), 50.9 (d, *J*_{PC} = 26.9 Hz, CH(iPr)), 57.6 (d, *J*_{PC} = 1.5 Hz, C(*t*-Bu)), 126.7 (d, *J*_{PC} = 2.8 Hz, CH_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 129.3 (d, *J*_{PC} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 145.6 (d, *J*_{PC} = 21.2 Hz, C_{ipso}), 147.1 ppm (d, *J*_{PC} = 49.0 Hz, C_{ipso}).

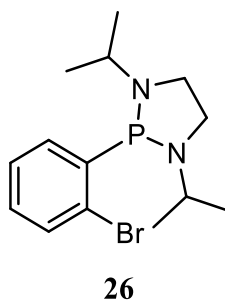
ortho-phosphoniumphenylsulfoxide 20

Iodomethane (1 mL) was added dropwise to a solution of *ortho*-phosphinebenzenesulfoxide **19** (230 mg, 0.64 mmol) in ether (5 mL) at R.T. The reaction mixture was stirred for 4 h at room temperature. A precipitate appeared during this time. Volatiles were removed under reduced pressure and DCM was added until complete dissolution of the solid. Diethyl ether was added until precipitation of a white solid. The solution was filtered off and the resulting solid was washed with 3×5 mL of diethyl ether to give **20** as a pale yellow powder (1.06 g, 2.14 mmol, $y = 76\%$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 60.4$ ppm

^1H NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 1.15$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.21 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.24 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.24 (s, 9H, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 1.30 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.83 (d, $J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, PCH_3), 2.35-2.82(m, 6H, NCH_2 , $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.88-8.01 (m, 2H, CH_{ar}), 8.20-8.24 (m, 1H, H_{ar}), 8.35-8.45 ppm (m, 1H, H_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 18.9$ (d, $J_{\text{PC}} = 70.3$ Hz, PCH_3), 21.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.9 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 23.9 (s, $\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 42.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, NCH_2), 43.8 (d, $J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, NCH_2), 46.7 (d, $J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 48.1 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 59.3 (s, $\text{C}(t\text{-Bu})$), 127.1 (d, $J_{\text{PC}} = 7.484$ Hz, C_{ipso}), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, CH_{ar}), 133.7 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, CH_{ar}), 137.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_{ar}), 137.2 (d, $J_{\text{PC}} = 15.9$ Hz, CH_{ar}), 146.1 ppm (br, C_{ipso}).

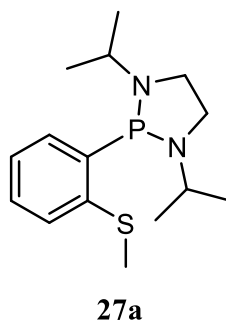
ortho-bromophenylphosphine 26

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 26.8 mL, 43 mmol) was added dropwise to a solution of 1,2-dibromobenzene (10.0 g, 42 mmol) in THF/ether (1:1, 140 mL) at -115 °C under vigorous stirring. After 1 h stirring at -115 °C, a precipitate appeared. Pure diamino-chlorophosphine (8.76 g, 42 mmol) was added slowly at -115 °C, the solution was turned to cyan during the addition. The reaction mixture was allowed to warm up slowly to R.T overnight. The volatiles were removed under reduced pressure and the residue was extracted with 3x30 mL of pentane. The solution was removed under vacuum to give *ortho*-bromophenylphosphine **26** as a red oil (13.1 g, 40 mmol, 95 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 92.5 ppm

^1H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.08 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.12 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 2.78 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.43 (dsept, J_{PH} = 8.5 Hz, J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, CH(iPr)), 6.77 (td, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.05 (td, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.39 (ddd, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{PH} = 2.6 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.65 ppm (dt, J_{PH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 22.6 (d, J_{PC} = 11.5 Hz, CH₃(iPr)), 22.9 (d, J_{PC} = 6.8 Hz, CH₃(iPr)), 47.4 (d, J_{PC} = 7.0 Hz, NCH₂CH₂N), 50.8 (d, J_{PC} = 25.1 Hz, CH(iPr)), 126.2 (s, CH_{ar}), 127.6 (d, J_{PC} = 31.0 Hz, C_{ipso}), 129.8 (s, CH_{ar}), 132.1 (d, J_{PC} = 4.0 Hz, CH_{ar}), 133.0 (d, J_{PC} = 1.0 Hz, CH_{ar}), 144.5 ppm (d, J_{PC} = 36.2 Hz, C_{ipso}).

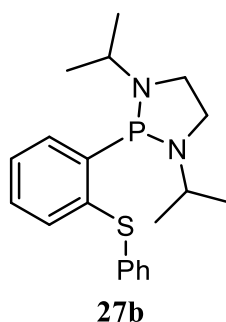
ortho-phosphinephenylsulfide 27a

A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 12.9 mL, 20.7 mmol) was added dropwise to a solution of *ortho*-bromophenylphosphine **26** (6.50 g, 19.7 mmol) in THF (30 mL) at -60 °C. The solution has turned red-brown and was stirred 30 min at -60 °C. Dimethyldisulfide (1.75 mL, 19.7 mmol) was added dropwise at -60 °C and the resulting mixture was stirred 10 min at this temperature. The reaction mixture was warmed up to R.T. and stirred for 1 h. The solution has turned red. The volatiles were removed under reduced pressure and residue was extracted with 3 × 20 mL of pentane. All volatiles were removed under vacuum to give *ortho*-phosphinephenyl-sulfide **27a** as a red oil (5.42 g, 18.1 mmol, 92 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 87.4 ppm

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.96 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.05 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.94 (s, 3H, SCH₃), 2.56 (m, 2H, NCH₂), 2.71 (m, 2H, NCH₂), 3.32 (dsept, *J*_{PH} = 7.7 Hz, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 2H, CH(iPr)), 6.90-6.98 (m, 3H, CH_{ar}), 7.56-7.58 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₆]benzene, 298 K, 75.1 MHz) δ = 17.3 (d, *J*_{PC} = 6.7 Hz, SCH₃), 22.9 (d, *J*_{PC} = 13.6 Hz, CH₃(iPr)), 23.1 (d, *J*_{PC} = 6.5 Hz, CH₃(iPr)), 47.9 (d, *J*_{PC} = 6.9 Hz, NCH₂), 51.2 (d, *J*_{PC} = 25.5 Hz, CH(iPr)), 124.4 (s, CH_{ar}), 127.8 (d, *J*_{PC} = 1.8 Hz, CH_{ar}), 128.9 (s, CH_{ar}), 130.7 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz, CH_{ar}), 142.4 (d, *J*_{PC} = 25.5 Hz, C_{ipso}), 145.5 ppm (d, *J*_{PC} = 28.6 Hz, C_{ipso}).

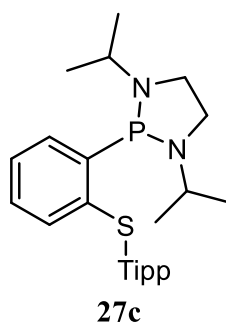
ortho-phosphinephenylsulfide 27b

A solution of *t*-BuLi (1.7 M in pentane, 23.2 mL, 39.4 mmol) was added dropwise to a solution of *ortho*-bromophenylphosphine **26** (6.53 g, 19.6 mmol) in THF (60 mL) at -80 °C. The solution turned red-brown and was stirred 1 h at -80 °C. Diphenyldisulfide (4.28 g, 19.6 mmol) was added in solid form under argon flux at -80 °C. The reaction mixture is stirred 1 h at -80 °C then warm to R.T. Volatiles were evaporated under reduced pressure and the residue was extracted with 3 × 30 mL of pentane. The volatiles were removed under vacuum to give *ortho*-phosphinephenylsulfide **27b** as an orange oil (6.40 g, 17.8 mmol, 91 % yield)

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 89.9 ppm

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.12 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.20 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, CH₃(iPr)), 2.74 (m, 2H, NCH₂), 2.88 (m, 2H, NCH₂), 3.49 (dsept, $J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, CH(iPr)), 6.85-6.98 (m, 4H, H_{ar}), 7.10 (tdd, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.10 (tdd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.33-7.42 (m, 2H, CH_{ar}), 7.81 ppm (dddd, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₆]benzene, 298 K, 75.1 MHz) δ = 23.0 (d, $J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, CH₃(iPr)), 23.1 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, CH₃(iPr)), 48.1 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, NCH₂), 51.3 (d, $J_{\text{PC}} = 25.8$ Hz, CH(iPr)), 126.4 (s, CH_{ar}), 126.6 (s, CH_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 131.0 (s, CH_{ar}), 131.1 (s, CH_{ar}), 133.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, CH_{ar}), 138.4 (d, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, C_{ipso}), 139.2 (d, $J_{\text{PC}} = 26.5$ Hz, C_{ipso}), 148.1 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 28.7$ Hz, C_{ipso}).

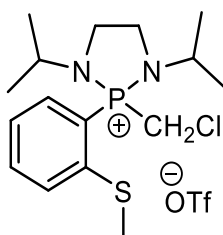
ortho-phosphinephenylsulfide 27c

A solution of *t*-BuLi (1.7 M in pentane, 13.1 mL, 39.4 mmol) was added dropwise to a solution of *ortho*-bromophenylphosphine **26** (3.5 g, 10.6 mmol) in THF (40 mL) at -80 °C. The solution turned brown and was stirred 1 h at -80 °C. Di(triisopropylphenyl)disulfide (5.0 g, 19.6 mmol) was added in solid form under argon flux at -80 °C. The resulting mixture was stirred 1 h at -80 °C, then warmed up to R.T. Methyl-*p*-toluenesulfonate (1.57 mL, 10.6 mmol) was added dropwise at R.T. Volatiles were removed under reduced pressure and the residue was extracted with 3 × 40 mL of pentane. All volatiles were removed under vacuum to give **27c** and triisopropylphenyl(methyl)sulfide as an orange oil. Triisopropylphenyl(methyl)sulfide was removed by evaporation at 90 °C using a high vacuum pump (10⁻⁴ bar). The *ortho*-phosphinephenylsulfide **27c** was obtained as a orange oil (3.9 g, 7.9 mmol, 75 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 298 K, 121.5 MHz) δ = 88.6 ppm

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.18 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.21 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.18 (d, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃(iPr)), 1.29 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 2.78 (m, 2H, NCH₂), 2.79 (sept, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH(iPr)), 2.93 (m, 2H, NCH₂), 3.54 (dsept, *J*_{PH} = 8.0 Hz, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 2H, CH(iPr)), 4.09 (sept, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(iPr)), 6.73-6.85 (m, 2H, CH_{ar}), 6.94-7.01 (m, 1H, CH_{ar}), 7.23 (s, CH_{ar}), 7.70-7.75 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ([D₆]benzene, 298 K, 75.1 MHz) δ = 23.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 23.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.2 (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 24.5 (br s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 32.3 (s, $\text{CH}(\text{iPr})$), 34.8 (s, $\text{CH}(\text{iPr})$) 48.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, NCH_2), 51.4 (d, $J_{\text{PC}} = 25.7$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 122.5 (s, CH_{ar}), 123.8 (s, CH_{ar}), 127.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, CH_{ar}), 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, C_{ipso}), 128.8 (s, CH_{ar}), 131.0 (s, CH_{ar}), 130.6 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CH_{ar}), 142.8 (d, $J_{\text{PC}} = 27.9$ Hz, C_{ipso}), 143.8 (d, $J_{\text{PC}} = 25.3$ Hz, C_{ipso}), 150.8 (s, C_{ipso}), 154.2 ppm (s, C_{ipso}).

phosphonium salt 30a**30a**

(methyl)sulfide-*o*-phenyl(diamino)phosphine **27a** (835 mg, 2.8 mmol) was dissolved in 10 mL of acetonitrile and 1 mL of chloriodomethylene was added dropwise. The mixture was stirred 4 days at room temperature. A precipitate appeared during that time. Volatiles were removed under vacuum and 10 mL of DCM were added. TMSOTf (0.55 mL, 3.8 mmol) was added dropwise at -20 °C, and then the mixture was warmed up to room temperature. Volatiles were removed under reduced pressure and DCM was added until complete dissolution of materials. Then diethyl ether was added until precipitation of a white solid. The solid was filtered and washed with 3 × 5 mL of diethyl ether to give phosphonium salt **30a** as a white powder (1.06 g, 2.14 mmol, 76 % yield).

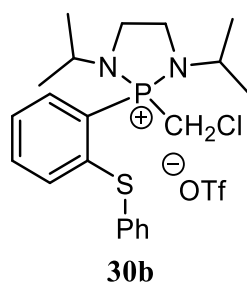
MP = 118 °C

³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 51.3 ppm.

¹⁹F NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -78.3 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.26 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.24 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.60 (s, 3H, SCH_3), 3.51 (dsept, J_{PH} = 9.9 Hz, J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.62-3.73 (m, 4H, NCH_2), 5.17 (d, J_{PH} = 3.2 Hz, 2H, PCH_2Cl), 7.43 (dd, J_{HH} = 8.0 Hz, J_{PH} = 5.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.51 (tdd, J_{HH} = 7.7 Hz, J_{PH} = 3.6 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.72 (m, 1H, CH_{ar}), 8.18 (ddd, J_{PH} = 15.6 Hz, J_{HH} = 8.0 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 16.1 (s, SCH₃), 20.5 (d, J_{PC} = 3.5 Hz, CH₃(iPr)), 21.1 (d, J_{PC} = 2.9 Hz, CH₃(iPr)), 37.3 (d, J_{PC} = 76.0 Hz, PCH₂Cl), 42.1 (d, J_{PC} = 9.1 Hz, NCH₂CH₂N), 46.4 (d, J_{PC} = 7.4 Hz, CH(iPr)), 116.5 (d, J_{PC} = 112.3 Hz, C_{ipso}), 120.9 (q, J_{CF} = 302.7 Hz, CF₃), 126.4 (d, J_{PC} = 14.6 Hz, CH_{ar}), 126.8 (d, J_{PC} = 9.8 Hz, CH_{ar}), 136.7 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, CH_{ar}), 137.7 (d, J_{PC} = 16.3 Hz, CH_{ar}), 145.6 ppm (d, J_{PC} = 6.0 Hz, C_{ipso}).

phosphonium salt 30b

Chloriodomethane (1.5 mL) is added to a solution of *ortho*-phosphinephenylsulfide **27b** (3.0 g, 8.36 mmol) in acetonitrile (30 mL). The reaction mixture was stirred at 20 °C over 3 weeks, during this time a white precipitate has slowly appeared. The solution was filtered off and the residue was washed with 2 × 5 mL of ether. Then the residual solid is dissolved in 10 mL of DCM and trimethylsilyl triflate (1.51 mL, 8.36 mmol) was added dropwise at 0 °C. The mixture was stirred 30 min at R.T. The volatiles were evaporated under reduced pressure and the residue was washed with 3 × 5 mL of ether. Phosphonium salt **30b** was obtained as pale yellow solid (3.1 g, 4.62 mmol, 55 % yield).

MP = 180 °C

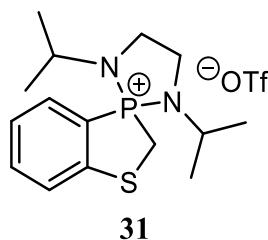
³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 51.5 ppm.

¹⁹F NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -78.3 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.25 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.30 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.61 (dsept, J_{PH} = 9.8 Hz, J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.74 (m, 4H, NCH_2), 5.20 (d, J_{PH} = 3.4 Hz, 2H, PCH_2Cl), 6.98-7.03 (m, 1H, CH_{ar}), 7.42-7.53 (m, 7H, CH_{ar}), 7.14-8.23 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 20.7 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 23.7 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 37.0 (d, J_{PC} = 75.3, PCH_2Cl), 42.0 (d, J_{PC} = 9.0 Hz, NCH_2), 46.4 (d, J_{PC} = 7.4 Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 116.4 (d, J_{PC} = 112.4 Hz, C_{ipso}), 127.3 (d, J_{PC} = 14.6 Hz, CH_{ar}), 129.2 (d, J_{PC} = 9.52 Hz, CH_{ar}), 129.7 (s, C_{ipso}), 130.2 (s, CH_{ar}), 130.4 (s, CH_{ar}), 134.6 (s, CH_{ar}), 136.5 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, CH_{ar}), 137.9 (d, J_{PC} = 16.3 Hz, CH_{ar}), 145.0 ppm (d, J_{PC} = 5.7 Hz, C_{ipso}).

Bicyclic phosphonium salt **31**



Phosphonium salt **30a** (50 mg, 0.1 mmol) and GaCl₃ (19 mg, 0.1 mmol) were dissolved in of fluorobenzene (1 mL) at R.T., then the mixture was heated at 80 °C during 16 h. Volatiles were evaporated under reduced pressure to give **31** as a white solid. Bicyclic phosphonium salt **31** was analyzed without further purification.

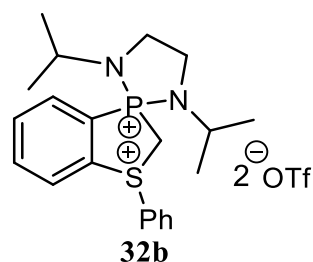
³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 78.3 ppm.

¹⁹F NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -77.5 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 1.13 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 1.27 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH₃(iPr)), 3.40 (dsept, *J*_{PH} = 11.0 Hz, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH(iPr)), 3.57 (d, *J*_{PH} = 11.7 Hz, 2H, PCH₂S), 3.55 (d, *J*_{PH} = 9.1 Hz, 4H, NCH₂), 7.44-7.50 (m, 2H, CH_{ar}), 7.68-7.78 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 21.2 (d, *J*_{PC} = 3.3 Hz, CH₃(iPr)), 21.4 (d, *J*_{PC} = 3.4 Hz, CH₃(iPr)), 22.5 (d, *J*_{PC} = 63.0 Hz, PCH₂S), 42.2 (d, *J*_{PC} = 9.2 Hz, NCH₂), 46.9 (d, *J*_{PC} = 6.3 Hz, CH(iPr)), 115.4 (d, *J*_{PC} = 125.6 Hz, C_{ipso}), 126.2 (d, *J*_{PC} = 12.4 Hz, CH_{ar}), 127.3 (d, *J*_{PC} = 11.6 Hz, CH_{ar}), 131.2 (d, *J*_{PC} = 11.6 Hz, CH_{ar}), 137.7 (d, *J*_{PC} = 2.6 Hz, CH_{ar}), 149.2 ppm (d, *J*_{PC} = 35.4 Hz, C_{ipso}).

Dication 32b



The following procedure was carried out in dark : phosphonium salt **30b** (1.62 g, 2.91 mmol) and silver triflate (0.97 g, 9.78 mmol) were dissolved in fluorobenzene (30 mL). The resulting mixture was heated at 80 °C for 48 h under vigorous stirring. The volatiles were evaporated under reduced pressure and residue was extracted with 3 × 10 mL of acetonitrile. The solvents was evaporated to give **32b** as a white solid. The compound was purified by crystallization in DCM/ether (20 mL/40 mL) to give **32b** as colorless crystals (1.74 g, 2.6 mmol, 89 % yield).

MP = 186 °C

Elemental anal. (%) C₂₃H₂₉F₆N₂O₆PS₃ calc. C 41.19, H 4.36, N 4.18 ; found C 41.00, H 4.24, N 4.16.

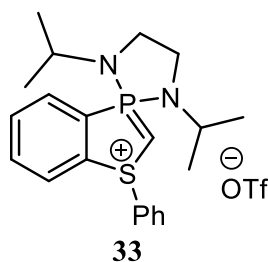
HRMS (ESI⁺) [M/2] (C₂₁H₂₉N₂PS⁺⁺) calc. 186.0894, found 186.0893

³¹P{¹H} NMR ([D₃]acetonitrile, 298 K, 121.5 MHz) δ = 67.1 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR ([D₃]acetonitrile, 298 K, 282.4 MHz) δ = -79.2 ppm.

¹H NMR ([D₃]acetonitrile, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.89 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.05 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.08 (d, *J*_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.25 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 2.91 (dsept, *J*_{PH} = 10.8 Hz, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 1H, CH(iPr)), 3.50-3.75 (m, 5H, CH(iPr), NCH₂), 4.43, 4.87 (ABqd, *J*_{AB} = 17.3 Hz, *J*_{PH} = 10.5 Hz, 1H, PCH_aH_bS), 7.59-7.64 (m, 2H, CH_{ar}), 7.68-7.74 (m, 2H, CH_{ar}), 7.81-7.87 (m, 1H, CH_{ar}), 8.23-8.32 (m, 2H, CH_{ar}), 8.33-8.43 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₃]acetonitrile, 298 K, 75.1 MHz) δ = 20.3 (d, J_{PC} = 3.5 Hz, CH₃(iPr)), 20.7 (d, J_{PC} = 4.1 Hz, CH₃(iPr)), 20.8 (d, J_{PC} = 3.8 Hz, CH₃(iPr)), 20.9 (d, J_{PC} = 3.6 Hz, CH₃(iPr)), 37.0 (d, J_{PC} = 59.4, PCH₂S), 41.5 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, NCH₂), 41.6 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, NCH₂), 46.5 (d, J_{PC} = 4.9 Hz, CH(iPr)), 46.6 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, CH(iPr)), 122.0 (q, J_{FC} = 320.7 Hz, CF₃), 122.5 (d, J_{PC} = 122.5 Hz, C_{ipso}), 127.6 (s, C_{ipso}), 131.2 (s, CH_{ar}), 132.7 (d, J_{PC} = 25.5 Hz, C_{ipso}), 132.7 (s, CH_{ar}), 133.5 (d, J_{PC} = 11.2 Hz, CH_{ar}), 135.2 (d, J_{PC} = 9.8 Hz, CH_{ar}), 136.5 (s, CH_{ar}), 137.5 (d, J_{PC} = 11.2 Hz, CH_{ar}), 141.7 ppm (d, J_{PC} = 2.5 Hz, CH_{ar}).

Cation 33

A LDA solution (2.85 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to a dication **32b** solution (1.74 g, 2.59 mmol) in THF (10 mL) at -80 °C. After stirring 5 min, the reaction mixture was warmed up to R.T. The volatiles were evaporated under reduced pressure and residue was extracted with 3 × 10 mL of chloroform. All volatiles were removed under vacuum. Colorless crystals of the desired cation **33** was obtained from a saturated CH₂Cl₂/Et₂O solution (5 mL/5 mL) (630 mg, 1.08 mmol, 42% yield).

MP = 134 °C

Elemental anal. (%) C₂₂H₂₈F₃N₂O₃PS₂ calc. C 50.76, H 5.42, N 5.38 ; found C 50.67, H 5.57, N 5.38.

HRMS (ESI⁺) [M] (C₂₁H₂₈N₂PS⁺) calc. 371.1711, found 371.1707

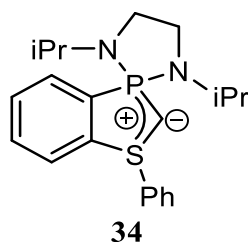
³¹P{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) δ = 58.0 ppm.

¹⁹F{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -78.0 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 0.93 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.10 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.16 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.32 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 2.28 (d, *J*_{PH} = 16.2 Hz, 1H, PCHS), 3.30-3.56 (m, 6H, CH(iPr), NCH₂), 7.54-7.60 (m, 3H, CH_{ar}), 7.37-7.87 (m, 5H, CH_{ar}), 7.93-7.97 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 12.3 (d, *J*_{PC} = 157.23, PCHS), 20.5 (d, *J*_{PC} = 2.4 Hz, CH₃(iPr)), 20.8 (d, *J*_{PC} = 2.0 Hz, CH₃(iPr)), 20.9 (d, *J*_{PC} = 5.3 Hz, CH₃(iPr)), 21.3 (d, *J*_{PC} = 4.5 Hz, CH₃(iPr)), 38.2 (d, *J*_{PC} = 11.2 Hz, NCH₂), 38.5 (d, *J*_{PC} = 11.4 Hz, NCH₂), 44.1 (d, *J*_{PC} = 7.7 Hz, CH(iPr)), 44.2 (d, *J*_{PC} = 7.4 Hz, CH(iPr)), 121.2 (q, *J*_{FC} = 321.0 Hz, CF₃), 126.2 (s, CH_{ar}), 126.6 (d, *J*_{PC} = 126.8 Hz, C_{ipso}), 128.4 (d, *J*_{PC} = 10.5 Hz, CH_{ar}), 129.9 (d, *J*_{PC} = 8.9 Hz, CH_{ar}), 130.6 (s, CH_{ar}), 133.0 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, CH_{ar}), 133.2 (s, CH_{ar}), 134.4 (d, *J*_{PC} = 2.7 Hz, CH_{ar}), 136.6 (d, *J*_{PC} = 1.7 Hz, C_{ipso}), 136.9 ppm (d, *J*_{PC} = 28.6 Hz, C_{ipso}).

Cyclic bis-ylide P,S 34



Method A : In a NMR Young tube, cation **33** (22 mg, 0.04 mmol) and KHMDS (9 mg, 0.04 mmol) were slowly dissolved in 0.6 mL of [D₈]THF at -60 °C. The bis-ylide **34** was analyzed without further purifications.

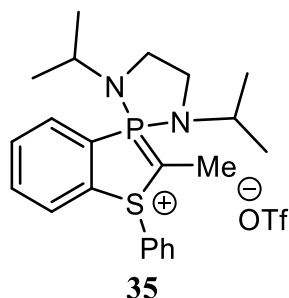
Method B : In a NMR Young tube, dication **32b** (30 mg, 0.04 mmol) and KHMDS (18 mg, 0.08 mmol) were slowly dissolved in 0.6 mL of [D₈]THF at -60 °C. The bis-ylide **34** was analyzed without further purifications.

HRMS (CH₄) [M] (C₂₁H₂₇N₂PS⁺) calc. 370.1633, found 370.1620

³¹P{¹H} NMR ([D₈]THF, 253 K, 121.5 MHz) δ = 68.2 ppm

¹H NMR ([D₈]THF, 253 K, 300.1 MHz) δ = 0.80 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 0.90 (d, *J*_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.12 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.33 (d, *J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃(iPr)), 3.25 (m, 2H, CH(iPr)), 3.30-3.42 (m, 4H, NCH₂), 7.14-7.21 (m, 1H, CH_{ar}), 7.30-7.42 (m, 4H, CH_{ar}), 7.63-7.68 (m, 1H, CH_{ar}), 7.81-7.83 (m, 1H, CH_{ar}), 7.89-7.93 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₈]THF, 253 K, 75.1 MHz) δ = 20.9 (d, *J*_{PC} = 3.2 Hz, CH₃(iPr)), 21.2 (br, CH₃(iPr)), 21.2 (br, CH₃(iPr)), 21.4 (d, *J*_{PC} = 4.2 Hz, CH₃(iPr)), 22.8 (d, *J*_{PC} = 9.1 Hz, PCS), 38.7 (d, *J*_{PC} = 6.9 Hz, NCH₂), 38.9 (d, *J*_{PC} = 8.7 Hz, NCH₂), 43.3 (d, *J*_{PC} = 6.8 Hz, CH(iPr)), 43.6 (d, *J*_{PC} = 10.4 Hz, CH(iPr)), 124.3 (d, *J*_{PC} = 17.6 Hz, CH_{ar}), 125.7 (s, CH_{ar}), 127.1 (s, CH_{ar}), 127.6 (d, *J*_{PC} = 8.0 Hz, CH_{ar}), 129.3 (s, CH_{ar}), 129.7 (d, *J*_{PC} = 5.5 Hz, CH_{ar}), 130.1 (s, CH_{ar}), 130.9 (d, *J*_{PC} = 88.0 Hz, C_{ipso}), 148.2 (C_{ipso}), 160.3 ppm (d, *J*_{PC} = 79.6 Hz, C_{ipso}).

Methylated phosphonium ylide salt 35

Cation **33** (52 mg, 0.09mmol) and KHMDS (18 mg, 0.09 mmol) were slowly dissolved in 2 mL of THF at -60 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min, then MeOTf (11 μ L, 0.10 mmol) was added at the same temperature. The resulting solution was warmed up to R.T. and volatiles were removed under vacuum. The residue was extracted with 3 \times 2 mL of DCM. Colorless crystals of **35** were obtained for a saturated solution of DCM/ether (1:3). The solution was filtered off and colorless crystals of **35** were washed with ether, and dried under vacuum (48 mg, 0.08 mmol, 90 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]₈chloroform, 253 K, 121.5 MHz) δ = 49.7 ppm.

^1H NMR ([D]₈THF, 253 K, 300.1 MHz) δ = 0.94 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.13 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.18 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.28 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.81 ((d, J_{PH} = 11.8 Hz, 3H, $\text{P}=\text{CCH}_3$), 3.27 (dsept, J_{PH} = 11.1 Hz, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.35 (dsept, J_{PH} = 10.6 Hz, J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.42-3.58 (m, 4H, NCH_2), 7.56-7.65 (m, 3H, CH_{ar}), 7.65-7.84 (m, 5H, CH_{ar}), 7.85-7.90 ppm (m, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ([D]₈THF, 253 K, 100.6 MHz) δ = 7.3 (d, J_{PC} = 8.8 Hz, $\text{P}=\text{CCH}_3$), 20.5 (d, J_{PC} = 170.2 Hz, PCS), 20.6 (d, J_{PC} = 2.1 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.0 (d, J_{PC} = 5.2 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.2 (d, J_{PC} = 2.2 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.5 (d, J_{PC} = 5.0 Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 38.2 (d, J_{PC} = 11.1 Hz, NCH_2), 38.4 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, NCH_2), 44.1 (d, J_{PC} = 7.2 Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 121.2 (q, J_{FC} = 321.0 Hz, CF_3), 127.0 (d, J_{PC} = 0.8 Hz, CH_{ar}), 127.4 (d, J_{PC} = 127.9 Hz, C_{ipso}), 128.3 (d, J_{PC} = 9.5 Hz, CH_{ar}), 129.8 (d, J_{PC} = 8.5 Hz, CH_{ar}), 131.3 (s, CH_{ar}), 133.2 (d, J_{PC} = 10.4 Hz, CH_{ar}), 133.4 (d, J_{PC} = 1.6 Hz, C_{ipso}), 133.6 (s, CH_{ar}), 133.7 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, CH_{ar}), 135.8 ppm (d, J_{PC} = 25.1 Hz, C_{ipso}).

Chapitre III : Études du bis-ylure P,S cyclique

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la mise au point de la synthèse du premier bis-ylure P,S cyclique par déprotonation d'un précurseur mono ou di-cationique. Du fait de la présence du cycle et des deux fonctions ylures de natures différentes, ce composé devrait présenter des propriétés originales. Nous nous sommes ainsi intéressés aux propriétés intrinsèques de cette espèce.

1. Stabilité, études structurales et théoriques du bis-ylure P,S cyclique

a. Étude de stabilité

Le bis-ylure **1** est stable en solution jusqu'à une température de 0 °C ce qui a permis sa caractérisation complète par spectroscopie RMN. A température ambiante, le bis-ylure se réarrange en 4 h par migration 1,2 du groupement phényle porté par l'atome de soufre. Cette réaction conduit à la formation sélective d'un ylure de phosphore cyclique substitué **2** (Schéma 1).

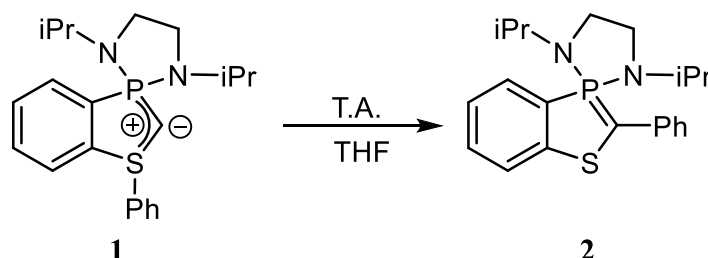


Schéma 1 : Migration 1,2 du groupement phényle

L'ylure **2** a été caractérisé par RMN multi-noyaux. La RMN ^{31}P affiche une résonance unique à 32,9 ppm. La RMN ^{13}C J_{mod} indique que l'atome de carbone de l'ylure résonne sous la forme d'un doublet à 45,6 ppm avec une grande constante de couplage ($^1J_{\text{PC}} = 168$ Hz). L'atome de carbone *ipso* du groupement phényle est aussi observé sous la forme d'un doublet à 138,4 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz), ce qui témoigne de la proximité de l'atome de phosphore. La connexion entre le groupement phényle et l'atome de carbone de l'ylure est confirmée par la HMBC qui affiche une tache de corrélation entre les protons en position *ortho* et l'atome de carbone de l'ylure.

Les données RMN de **2** sont très similaires à celles des ylures C-phénylés décrits dans la littérature (Schéma 2).^[1]

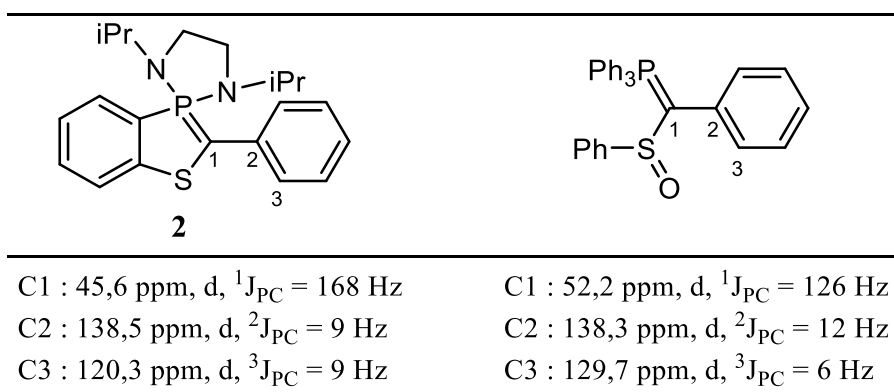


Schéma 2 : Comparaison des données RMN ^{13}C de **2** et d'un ylure C-Phénylé

Afin de mieux comprendre le mécanisme de réarrangement du bis-ylure, nous avons effectué une optimisation du chemin réactionnel par DFT au niveau B3LYP/6-311G+(d,p). Nous avons tout d'abord envisagé une migration-1,2 intramoléculaire du phényle. L'optimisation de la géométrie de l'état de transition conduit à une structure où le groupe phényle se retrouve perpendiculaire au plan PCS entre les atomes de soufre et de carbone. L'énergie relative de cet état de transition est de 34 kcal.mol⁻¹, ce qui est très élevé en comparaison des observations expérimentales. Le calcul indique cependant que la réaction est thermodynamiquement très favorable puisque l'ylure **2** est 68 kcal.mol⁻¹ plus stable que le bis-ylure **1** (Schéma 3). Cet écart entre les résultats théoriques et expérimentaux nous a conduits à envisager un mécanisme radicalaire, généralement difficile à décrire avec la méthode DFT.

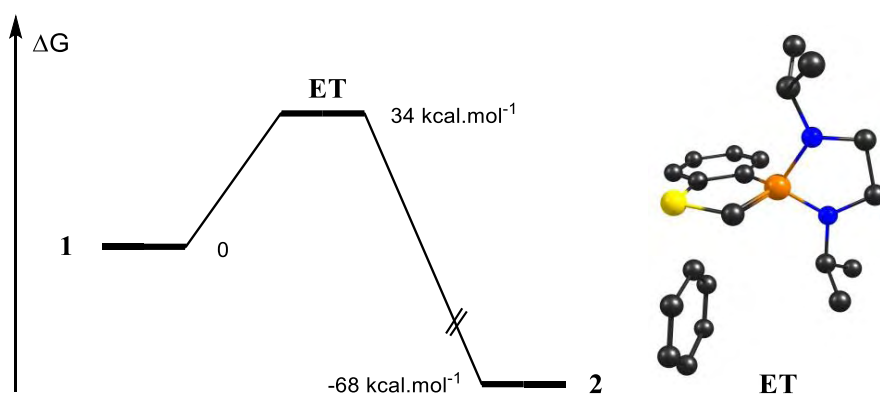


Schéma 3 : Chemin réactionnel optimisé par DFT (B3LYP) avec la géométrie de l'état de transition

Pour mettre en évidence la formation de radicaux au cours du réarrangement, nous avons effectué une analyse RPE. Un tube contenant le bis-ylure **1** est préparé à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et analysé à basse température. Dans ces conditions, aucun signal RPE n'est observé. Le tube est alors placé à température ambiante quelques minutes afin de déclencher le réarrangement. Dès lors, apparaît un signal doublet peu intense centré à $g = 2,005$, typique des radicaux organiques, avec une constante de couplage hyperfine de 19 G avec l'atome de phosphore (*Schéma 4*). Le résultat de cette expérience permet d'envisager que le réarrangement implique bien la formation de radicaux.

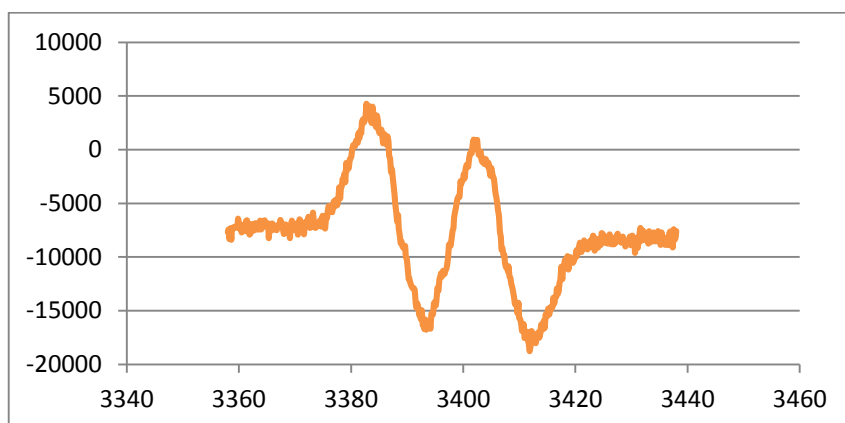


Schéma 4 : Signal RPE observé lors du réarrangement du bis-ylure 1

Nous avons essayé de piéger le radical formé transitoirement en ajoutant un large excès de TEMPO. Malheureusement, aucune réaction n'a lieu avec l'agent de piégeage et la réaction de réarrangement est observée malgré la présence de TEMPO.

b. Études structurales et théoriques

Malgré de nombreuses tentatives pour cristalliser le bis-ylure P,S cyclique **1**, nous n'avons pas obtenu sa structure sous forme libre. En revanche, la structure d'un complexe di-nucléaire de potassium **1'** a pu être obtenue (*Figure 1*). Les deux atomes de potassium sont pontés par deux atomes d'azote de deux molécules d'HMDS. La sphère de coordination de chaque atome de potassium est complétée par une molécule de bis-ylure. Le dimère est symétrique et présente un centre d'inversion situé entre les deux centres métalliques. La distance C1K1 est courte ($2,868(6)\text{ \AA}$) comparée à un complexe NHC-potassium présentant le même type de coordination ($3,04\text{ \AA}$), sûrement en raison de la charge négative plus importante sur l'atome de carbone du

bis-ylure.^[2] On remarque aussi une légère distorsion de la coordination de l'atome de carbone avec un angle α de 12° par rapport à l'alignement des deux atomes de potassium. De même, les plans S1C1P1 et K1N3K1' sont décalés d'un angle β de 44° .

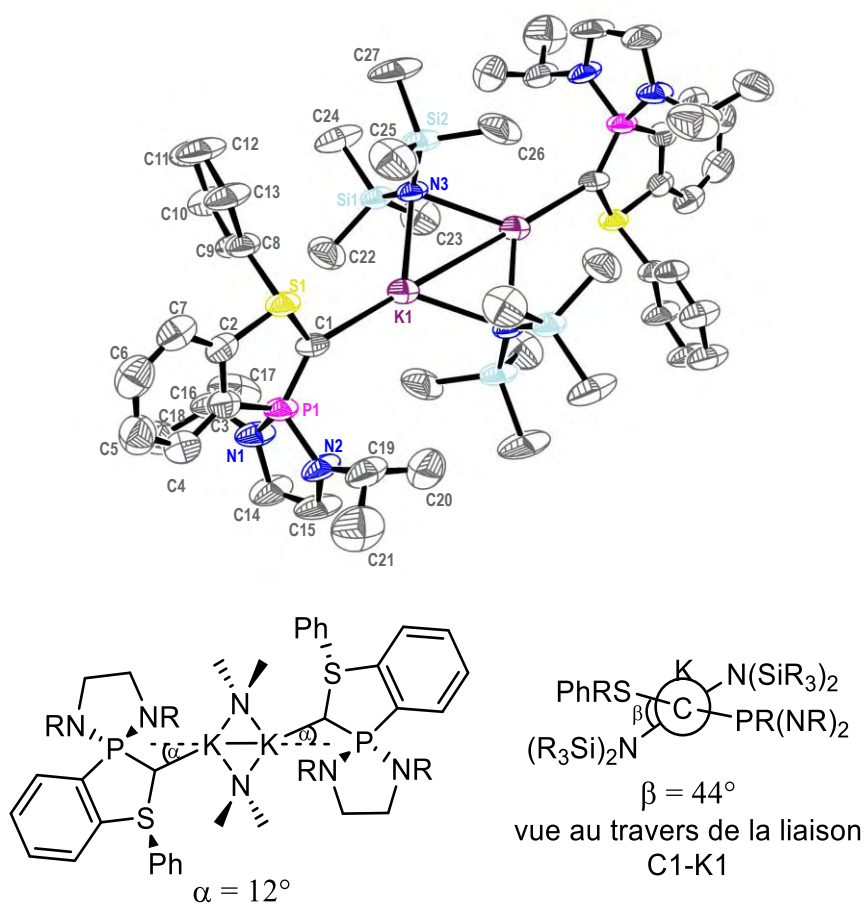


Figure 1 : Structure RX du complexe potassium **1'** du bis-ylure et schémas montrant les distorsions α et β . Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) : C(1)-P(1) 1,657(5), C(1)-S(1) 1,683(5), C(1)-K(1) 2,866(6), P(1)-N(2) 1,661(4), P(1)-N(1) 1,661(4), P(1)-C(3) 1,797(6), S(1)-C(2) 1,794(6), S(1)-C(8) 1,807(5), K(1)-N(3)' 2,801(4), K(1)-N(3) 2,802(4), P(1)-C(1)-S(1) 108,8(3), P(1)-C(1)-K(1) 137,8(3), S(1)-C(1)-K(1) 113,2(2), C(1)-P(1)-C(3) 103,5(3), C(1)-S(1)-C(2) 104,5(3), C(1)-S(1)-C(8) 110,1(3), N(3)-K(1)-C(1) 132,94(14)

Il est à noter que, l'angle \widehat{PCS} $108,8(3)^\circ$ subit une importante diminution de 7° par rapport au précurseur **3** (Tableau 1). Au niveau des liaisons, on observe un raccourcissement de la liaison P1C1 (1,657 (5) Å) par rapport au précurseur cationique **3**. En revanche la liaison S1C1 (1,683(5) Å) est presque inchangée ($\Delta_{S-C} = 0,007$ Å). Ces données sont très comparables à celles observées pour le bis-ylure P,S acyclique (P-C 1,667 ; S-C 1,684 Å, \widehat{PCS} $109,78^\circ$).^[3]

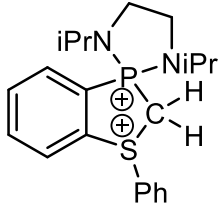
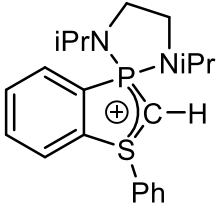
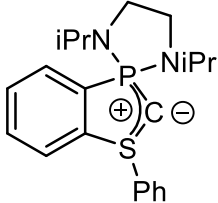
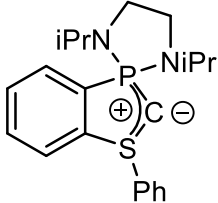
Composés				
	4	3	1'	1
Angle PCS (°)	110,4(2) <i>109</i>	116,2(2) <i>116</i>	108,8(3) <i>109</i>	<i>109</i>
Liaison PC (Å)	1,818(4) <i>1,86</i>	1,683(4) <i>1,71</i>	1,657(5) <i>1,68</i>	<i>1,68</i>
Liaison SC (Å)	1,805(4) <i>1,83</i>	1,690(4) <i>1,71</i>	1,683(5) <i>1,69</i>	<i>1,68</i>

Tableau 1 : Comparaison des données géométriques expérimentales et théoriques (en italique) calculées au niveau BPW91/6-31+G(d,p)

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la configuration électronique du bis-ylure **1**, nous avons effectué des calculs DFT au niveau BPW91/6-31+G(d,p). Dans un premier temps, nous avons optimisé la géométrie du complexe **1'** afin de vérifier l'impact de la proximité du potassium sur le bis-ylure. Le résultat indique que la distance K-C (3,02 Å) est surévaluée par le calcul de 0,15 Å. Cette surestimation peut être expliquée par la nature purement ionique de la liaison C1-K1 (indice de Wiberg de 0,09). En outre, la géométrie du bis-ylure coordonné est en bon accord avec la structure RX (Δ_{P-C} 0,02 ; Δ_{S-C} 0,01 Å, Δ_A 0 °).

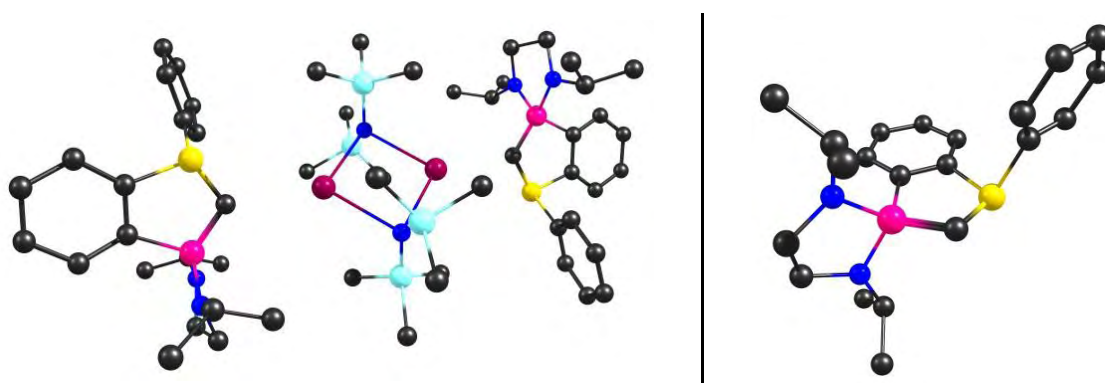


Figure 2 : Structures optimisées du complexe **1'** et du bis-ylure libre **1**

Pour comparaison, on effectue l'optimisation de la géométrie du bis-ylure **1** libre au même niveau de théorie (Figure 2). On remarque que la géométrie est identique (P-C 1,68 Å, S-C 1,68 Å, \widehat{PCS} 109°) et que la présence du potassium n'a pas d'influence en raison de la nature purement électrostatique de l'interaction.

Le calcul par DFT du bis-ylure **1** a permis de mettre en évidence que la HOMO-1 de symétrie σ (caractère s de 42 %) est principalement localisée sur l'atome de carbone et pointe dans la direction de l'angle \widehat{PCS} . La HOMO est, quant à elle, de symétrie π (caractère p 100 %) perpendiculaire au plan PCS et montre une délocalisation importante vers les hétéroéléments (*Figure 3*).

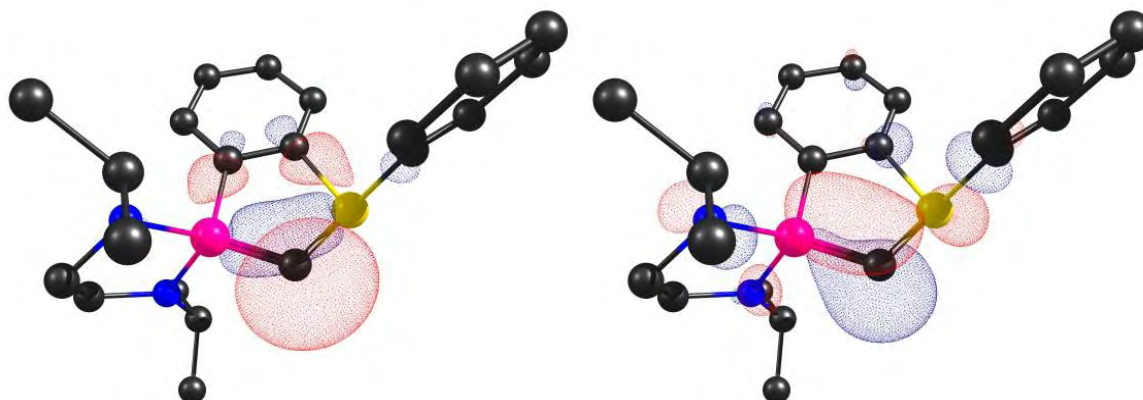


Figure 3 : HOMO-1 (gauche) et HOMO (droite) du bis-ylure 1

Le calcul des perturbations du second ordre montre une stabilisation efficace des deux paires électroniques présentes sur l'atome de carbone. La HOMO-1 interagit faiblement avec les orbitales σ^* S1-C2 (11 kcal.mol⁻¹) et σ^* P1-C3 (9 kcal.mol⁻¹), correspondant aux orbitales anti-liantes de la structure cyclique. La HOMO, quant à elle, interagit fortement avec les orbitales σ^* P1-N1 (36 kcal.mol⁻¹), σ^* P1-N2 (38 kcal.mol⁻¹) et σ^* S1-C8 (20 kcal.mol⁻¹). Le calcul de charges NPA fait apparaître une charge de -1,23 sur l'atome de carbone et des charges positives, respectivement +1,90 et +0,92, sur les atomes de phosphore et de soufre. Cette forte dissociation de charge confirme le caractère ylure très marqué des liaisons PC et CS.

2. Réactivité du bis-ylure P,S cyclique

De par sa structure cyclique tendue, le bis-ylure **1** est très réactif et pourrait présenter des réactivités originales de libération de l'atome de carbone central. La présence des deux fonctions ylures nous a engagés à étudier sa réactivité vis-à-vis des dérivés carbonyles.

a. Réaction avec les dérivés carbonyles

Réaction avec le benzaldéhyde

La mise en présence du bis-ylure **1** avec le benzaldéhyde dans le THF à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ conduit, dès l'addition de l'aldéhyde, à un changement de couleur progressif depuis le jaune vers l'orange. Un suivi en RMN ^{31}P , indique la disparition du signal correspondant à **1** et l'apparition d'un nouveau signal à 18,9 ppm pouvant être attribué à l'oxyde de phosphine **5**, suggérant que la réaction de Wittig a bien eu lieu. La structure du dérivé **5** a été confirmée par comparaison avec un échantillon pur de ce composé préparé par oxydation de la phosphine correspondante (structure RX en annexe). Le 1,4-diphénylbutatriène **6** a pu être caractérisé *in situ* (Schéma 5).

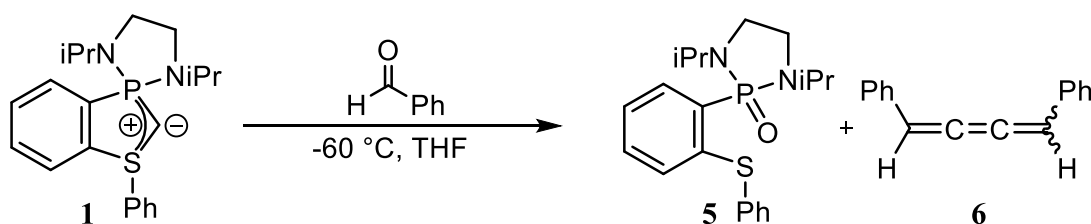


Schéma 5 : Synthèse du cumulène **6**

Le cumulène **6** est obtenu sous la forme des deux isomères Z et E qui ont été caractérisés par spectroscopie RMN en comparant les données obtenues avec celle de la littérature. En particulier, en RMN ^1H , les protons en positions 1 et 4 résonnent sous la forme de singulets à 6,36 ppm pour l'isomère Z et 6,40 ppm pour l'isomère E.^[4] Dans cette réaction, les deux isomères sont obtenus en proportions égales. D'un point de vue mécanistique, nous proposons la formation intermédiaire d'un carbénoïde vinyldène **A** stabilisé par l'atome de soufre, dont la dimérisation conduirait au cumulène **6** et à l'oxyde de phosphine **5** (Schéma 6).^[5]

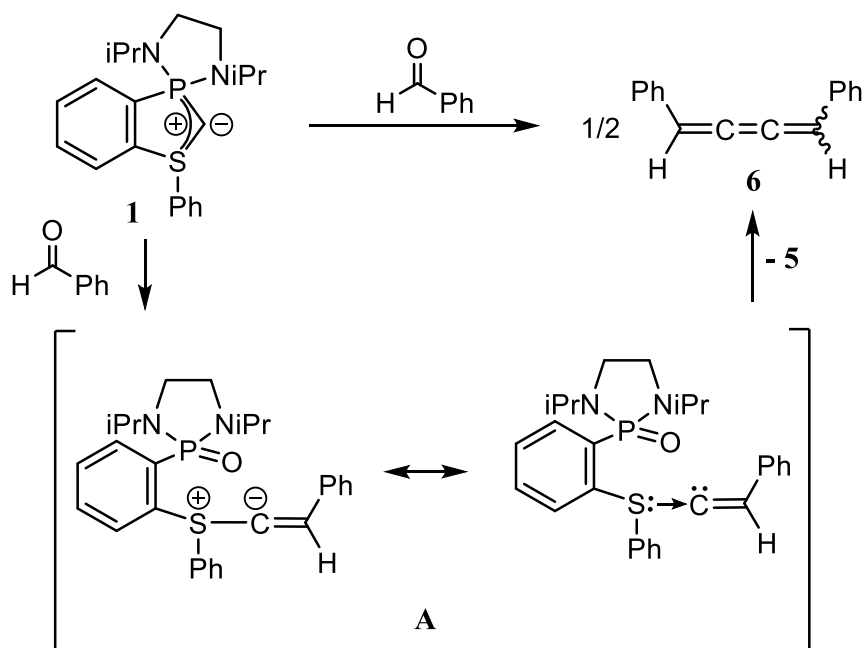


Schéma 6 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation de **6**

Il est à noter que cette réaction s'effectue dans des conditions très douces, alors que dans le cas du bis-ylure P,S linéaire, cette même réaction nécessite l'emploi d'un acide de Lewis pour déclencher la décomposition de l'intermédiaire oxaphosphétane stable (Schéma 7).^[3,6] Cette différence de réactivité peut être expliquée par la présence de la structure cyclique qui, grâce à la tension du cycle, rend favorable la décomposition de l'oxaphosphétane.

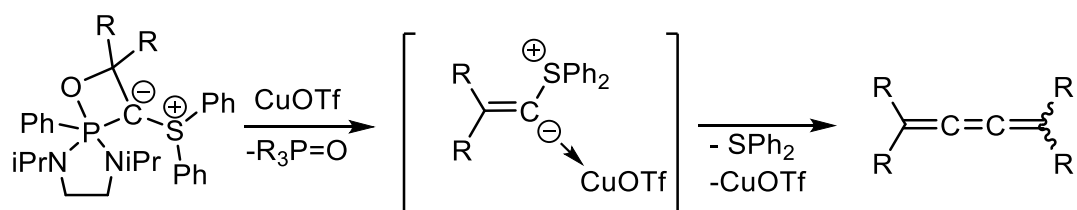


Schéma 7 : Réaction de formation d'un butatriène catalysé par un acide de Lewis

Réaction avec la benzophénone

Lorsque le bis-ylure **1** est mis en présence de benzophénone à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le THF, la RMN ^{31}P indique, de la même manière que précédemment, la formation de l'oxyde de phosphine **5**. Une séparation des produits de la réaction par chromatographie sur colonne a permis d'isoler le diphénylacétylène **7** avec un rendement de 90 % (Schéma 8).

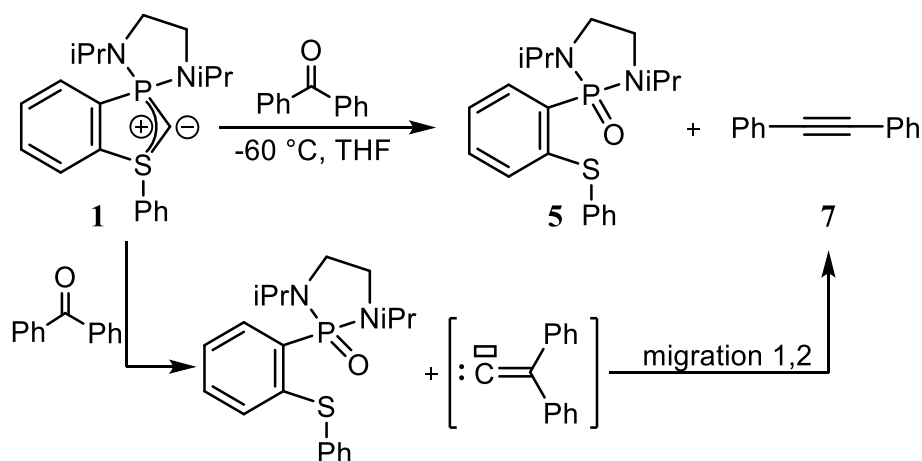


Schéma 8 : Réactivité avec la benzophénone

Le diphénylacétylène **7** est identifié par RMN ^{13}C par l'intermédiaire du signal des atomes de carbone acétyléniques observé à 89,5 ppm. Le reste des données spectroscopiques est en parfait accord avec celles publiées dans la littérature.^[7] La formation du diphénylacétylène peut, là encore, être expliquée par la formation d'un carbène vinyldène qui se réarrange par migration 1,2 d'un groupement phényle. Par le passé, cette réactivité a été observée pour ce type de carbène suggérant sa formation transitoire dans notre réaction.^[6] La migration 1,2 d'un des phényles du vinyldène carbène est très favorable d'un point de vue électronique.^[8]

Réaction avec la trifluoroacétophénone

La réaction entre le bis-ylure **1** et la trifluoroacétophénone se traduit en RMN ^{31}P par l'apparition de deux nouvelles résonances à 22,5 et 23,1 ppm, en égales proportions, pouvant être attribuées à l'oxaphosphétane **8**. Celui-ci résulte de l'addition du bis-ylure sur l'atome de carbone de la cétone. Ces deux résonances en RMN ^{31}P sont dues aux deux diastéréoisomères possibles pour **8**, en raison de la présence de deux centres stéréogènes sur la molécule (Schéma 9). Au cours du temps, la proportion des deux diastéréoisomères évolue lentement à température

ambiante. Le mélange initial 1:1 s'enrichit du diastéréoisomère résonnant à 23,1 ppm pour finir avec une proportion de 7:3. Cette évolution suggère une réversibilité de la réaction de formation de l'oxaphosphétane **8**.

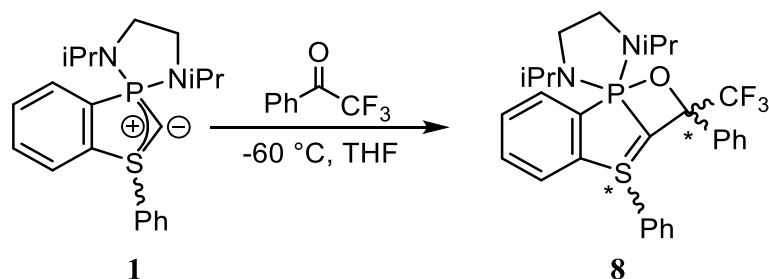


Schéma 9 : Formation de l'oxaphosphétane **8**

La formation de l'oxaphosphétane **8** est confirmée par analyse du spectre RMN ^{13}C J_{mod} . L'atome de carbone quaternaire en α du CF_3 résonne à 79,3 ppm sous la forme d'un quadruplet de doublets ($^2J_{\text{CF}} = 27$ Hz ; $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz) ce qui suggère une proximité entre cet atome de carbone et l'atome de phosphore. Par ailleurs, les atomes de carbone des fonctions ylures résonnent sous la forme de doublets à 52,4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 144$ Hz) pour le diastéréoisomère majoritaire, et à 58,4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 141$ Hz) pour son homologue minoritaire. En RMN ^{19}F , l'oxaphosphétane **8** fait aussi apparaître deux résonances à -77,3 et -79,0 ppm, pouvant être attribuées à chacun des diastéréoisomères. En dehors du déplacement chimique en RMN ^{31}P , des données spectroscopiques de **8** sont relativement proches de celles observées pour l'oxaphosphétane **9**, préparé par l'ajout de trifluoroacétophénone sur le bis-ylure P,S acyclique (*Tableau 2*).^[3]

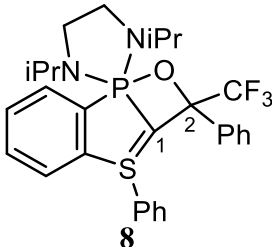
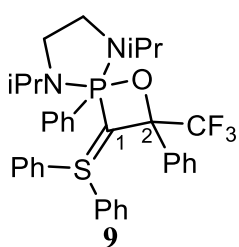
		
^{31}P	22,5 ; 23,1 ppm	-33 ppm
^{13}C	1 : 52,4 ppm ($J_{\text{PC}} = 144$ Hz)	1 : 41,0 ppm ($J_{\text{PC}} = 177$ Hz)
	2 : 79,3 ppm ($J_{\text{CF}} = 27$; $J_{\text{PC}} = 6$ Hz)	2 : 77,2 ppm ($J_{\text{CF}} = 29$ Hz)
^{19}F	-77,4 ; -79,0 ppm	-74,1 ppm

Tableau 2 : Comparaison des valeurs RMN entre les oxaphosphétanes **8** et **9**

Comme nous venons de le noter, les déplacements chimiques en RMN du phosphore de **8** et **9** sont très différents. Dans le cas de l'oxaphosphétane **9**, l'atome de phosphore affiche une résonance à haut champ en RMN ^{31}P , caractéristique de ce type d'espèces, alors que dans le cas de **8**, l'atome de phosphore résonne anormalement à champ plus faible.

Nous avons alors effectué une étude DFT, au niveau B3LYP/6-31+G(d,p), de la réaction entre la trifluoroacétophénone et le bis-ylure **1** menant à la formation de deux diastéréoisomères : une approche **A** avec les groupements phényles en *cis* et une approche **B** avec ces groupements en *trans* (Schéma 10).

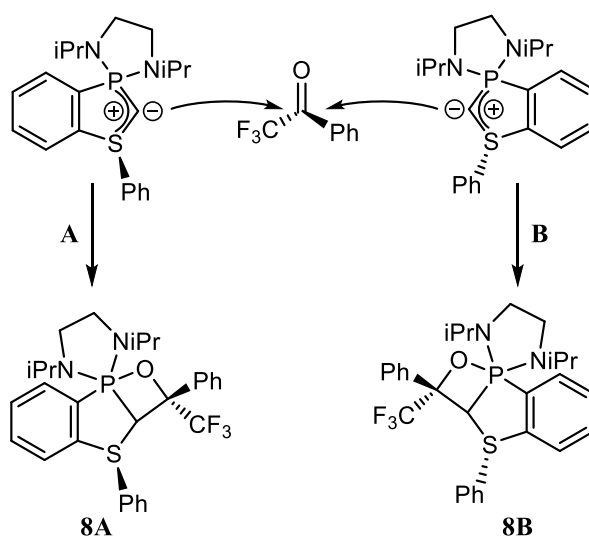


Schéma 10 : Deux approches possibles de la cétone

L'optimisation du chemin réactionnel pour les deux voies met en exergue des résultats remarquables. Pour l'oxaphosphétane de configuration **8A** (voie **A**), la géométrie de l'atome de phosphore avec l'atome d'oxygène en position équatoriale est plus favorable de 6 kcal.mol^{-1} par rapport à la structure avec l'atome d'oxygène en position apicale (Figure 4). Cette situation particulière est unique en comparaison avec les oxaphosphétanes stables connus dans la littérature. Pour rappel, dans le mécanisme de la réaction de Wittig, la première étape de la formation d'un oxaphosphétane mène à une configuration où l'atome d'oxygène est en position apicale, généralement plus stable. Ensuite, intervient une pseudo-rotation de Berry qui conduit à une structure où l'atome d'oxygène se retrouve en position équatoriale moins favorable ($\sim 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Enfin, une ultime étape de clivage du cycle permet la libération de l'alcène et de l'oxyde de phosphine.^[9]

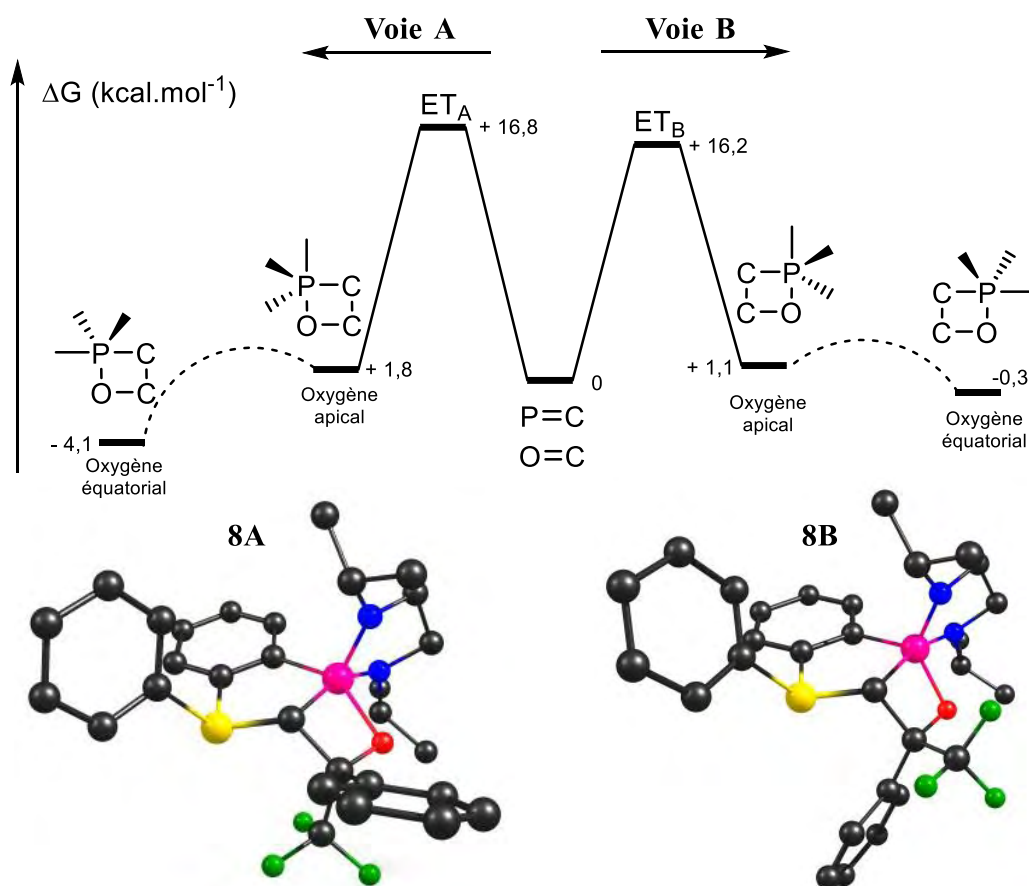


Figure 4 : Surface réactionnelle de la formation de l'oxaphosphétane **8** (haut) et configurations les plus stables de l'oxaphosphétane **8** suivant les approches **A** (gauche) et **B** (droite)

L'oxaphosphétane **8B** (voie **B**) permet d'observer le même phénomène, dans lequel l'atome d'oxygène préfère se retrouver en position équatoriale plutôt qu'en position apicale. Cependant, dans ce cas, l'écart énergétique entre les deux configurations est plus faible avec seulement 2 kcal.mol⁻¹ de différence.

Par ailleurs, les faibles barrières d'activation de la réaction de formation de l'oxaphosphétane **8A** et **8B** (~16 kcal.mol⁻¹) sont en accord avec l'évolution des proportions des diastéréoisomères observée par RMN ³¹P. De plus, **8A** est légèrement plus stable (4 kcal.mol⁻¹) que **8B** ce qui suggère que les résonances observées à 23.1 et 22,5 ppm correspondent respectivement à **8A** et **8B**.

Afin de mieux comprendre les observations RMN ³¹P, nous avons aussi effectué un calcul RMN en utilisant la méthode GIAO au niveau MPW1K/6-311++G(2d,2p).^[10] Le résultat des calculs

RMN correspond à la valeur absolue du blindage magnétique σ , qui reflète le déplacement chimique RMN par rapport au noyau ^{31}P libre. Afin d'obtenir un déplacement chimique relatif δ , il faut le comparer à une référence dont le déplacement expérimental est connu et dont le calcul de σ a été effectué au même niveau de théorie. Dans notre cas, l'oxaphosphétane **9** peut être utilisé comme référence. L'équation (1) permet alors d'obtenir un déplacement chimique relatif permettant d'évaluer des variations de δ entre deux composés.

$$(1) \quad \delta(X) = \sigma(\mathbf{9}) - \sigma(X) + \delta(\mathbf{9})$$

Les déplacements chimiques sont calculés dans le cas de **8B** qui présente les variations de géométrie les plus marquées lors du passage de l'oxygène depuis la position apicale jusqu'à la position équatoriale (Tableau 3).

RMN ^{31}P	σ (ppm)	δ_{exp} (ppm)	$\delta_{\text{théo}}$ (ppm)
9	320	-33	-
8B _{Oapical}	295	-	-8
8B _{Oéquatorial}	275	21	12

Tableau 3 : Résultats des calculs RMN par la méthode GIAO au niveau MPW1K/6-311++G(2d,2p)

Les résultats indiquent que l'atome de phosphore du composé **8B** est, de manière générale, moins blindé probablement en raison de l'intégration de cet atome dans trois cycles. Par ailleurs, une différence de 20 ppm entre les deux configurations **8B**_{Oapical}, et **8B**_{Oéquatorial} apparaît. En effet, la configuration dans laquelle l'oxygène se trouve en position équatoriale diminue le blindage de l'atome de phosphore. Ce résultat est de même tendance que les résultats expérimentaux obtenus et permet d'expliquer le déplacement chimique atypique de l'oxaphosphétane **8**.

Une étude RMN ^{31}P , à basse température, de la réaction, ne nous a pas permis de détecter le premier intermédiaire réactionnel dans lequel l'oxygène est en position apicale.

L'analyse de ces résultats, expérimentaux et théoriques, est en accord avec une structure atypique de l'oxaphosphétane **8** présentant l'atome d'oxygène en position équatoriale.^[9] Reste à confirmer cette hypothèse par une étude, à l'état solide, par diffraction des RX.

b. Libération du carbone atomique par son insertion formelle dans une liaison X-H

Le premier bis-ylure mixte linéaire avait permis d'obtenir de nombreux oxaphosphétanes stables. Parmi eux, l'oxaphosphétane **9** a montré une réactivité originale qui permet de libérer l'atome de carbone central du bis-ylure à l'aide d'un composé comportant une liaison X-H. Un thiol avait été utilisé dans ce but et avait permis la formation d'un alcène **10** substitué, produit de l'insertion formelle d'un carbène insaturé dans la liaison S-H. Cette réactivité est cependant restée limitée au cas des thiols (*Schéma 11*).

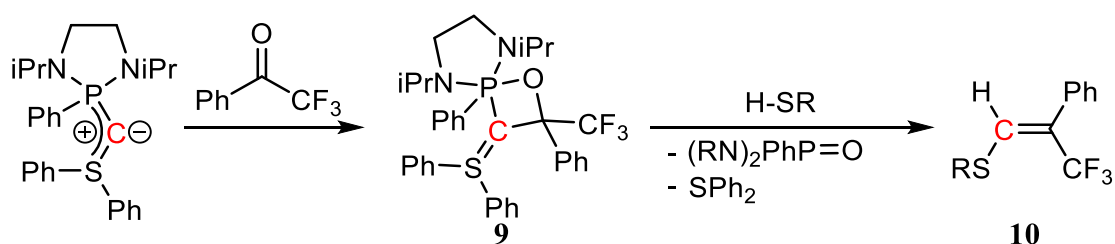


Schéma 11 : Réaction de l'oxaphosphétane 9 avec un thiol

Dans le cas de l'oxaphosphétane **8**, nous avons envisagé d'étendre la réactivité à d'autres composés présentant une liaison X-H.

Lorsque l'on additionne un équivalent de phénol sur l'oxaphosphétane **8** à température ambiante, nous observons la formation rapide de l'oxyde de phosphine **5** par RMN ^{31}P . L'analyse du milieu par RMN ^{19}F nous indique la formation d'un nouveau composé présentant un déplacement chimique à -61,7 ppm. Une chromatographie HPLC préparative permet d'isoler l'alcène **11**, avec un rendement de 65 % (*Schéma 12*).

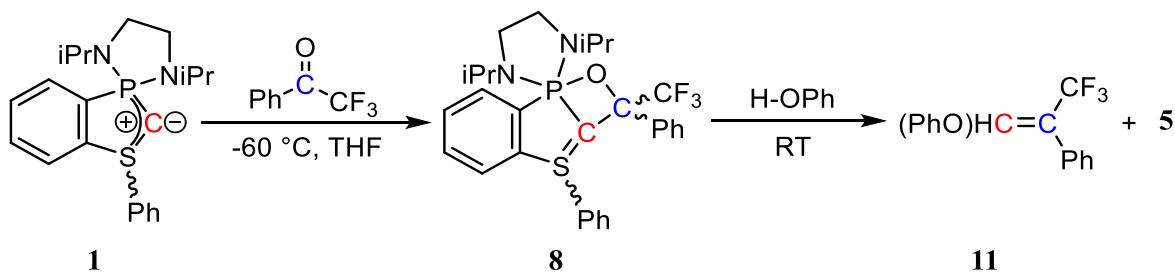


Schéma 12 : Synthèse de l'alcène 11

L'alcène **11** a été entièrement caractérisé par RMN ainsi que par spectrométrie de masse. La présence d'un seul signal en RMN ^{19}F suggère que nous n'avons formé qu'un seul des deux isomères possibles (E/Z). En RMN ^{13}C J_{mod} , les atomes de carbone éthyléniques résonnent sous la forme de quadruplets à 113,8 ppm ($^2J_{\text{CF}} = 29$ Hz) pour celui en α du CF_3 et à 146,4 ppm ($^3J_{\text{CF}} = 8$ Hz) pour l'autre. Le déplacement chimique du proton vinylique est observé à 7,35 ppm en RMN HSQC. Cependant, il nous est difficile de trancher entre les configurations Z et E en raison de la difficulté d'accès à la constante de couplage $^4J_{\text{FH}}$ entre le CF_3 et le proton vinylique.^[11-13]

La formation de l'alcène **11** peut être expliquée par le mécanisme suivant (Schéma 13) : La première étape est une protonation de la fonction ylure de soufre qui permet de déclencher la décomposition de l'oxaphosphétane. En résulte un alcène substitué par un sulfonium qui subit une addition nucléophile de l'alcoolate (X^-). Cette dernière est contrôlée régio-sélectivement par la présence du CF_3 qui rend l'atome de carbone vinylique en β plus électrophile.^[3] Elle est aussi contrôlée stéréo-sélectivement probablement par l'effet stérique du groupement phényle porté par le sulfonium. Enfin, une dernière étape d'élimination du groupement sulfonium à l'aide du mouvement d'une paire d'électron permet de libérer l'alcène **11**.

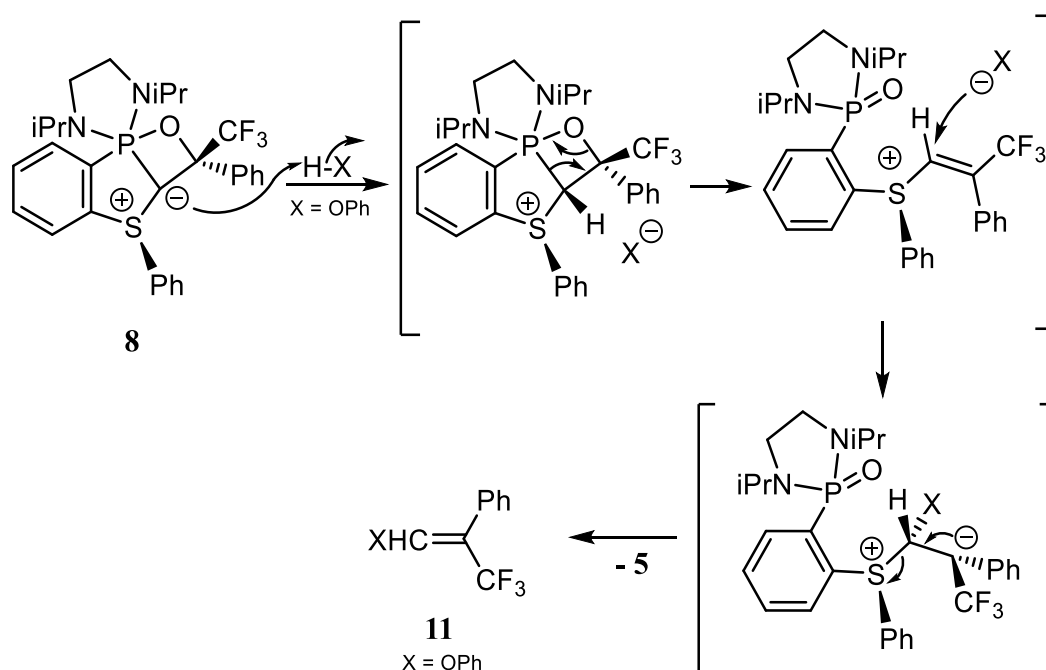


Schéma 13 : Mécanisme réactionnel conduisant à la formation de **11**

Le mécanisme proposé explique, en partie, la sélectivité de cette réaction. En effet, elle est majoritairement déterminée par la première attaque du proton de l'alcool (*Schéma 13*). Cette attaque est déterminée par la conformation particulière de l'oxaphosphétane **8** et de l'encombrement stérique résultant des deux géométries possibles de l'oxaphosphétane (**8A** et **8B** ; *Schéma 14*).

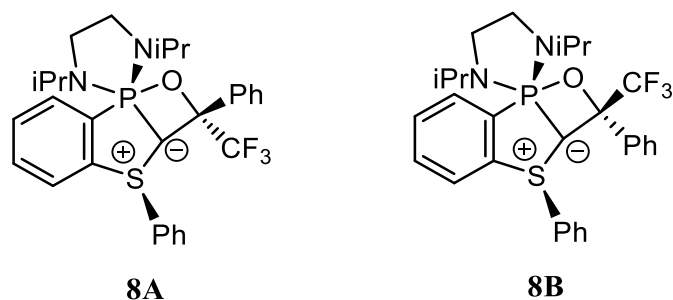


Schéma 14 : Rappel des deux configurations possibles de l'oxaphosphétane **8**

En effet, le calcul DFT des deux oxaphosphétanes **8A** et **8B** montre que la HOMO correspond à une paire d'électrons libres principalement centrée sur l'atome de carbone de la fonction ylure (*Figure 5*). Pour l'oxaphosphétane de configuration **8A**, la HOMO présente un caractère π presque exclusif ($s = 8\%$, $p = 92\%$). Par conséquent, l'atome de carbone adopte une géométrie proche d'une hybridation sp^2 créant ainsi un effet stérique important autour de l'atome de carbone ylure. En effet, la présence des deux groupements phényles en position *cis* va défavoriser l'approche de l'alcool pour effectuer le transfert du proton. Dans le cas de l'oxaphosphétane de configuration **8B**, la HOMO présente un caractère s beaucoup plus important ($s = 15\%$, $p = 85\%$). L'atome de carbone ylure va alors adopter une géométrie proche d'une hybridation sp^3 qui aura pour effet de diminuer l'encombrement, facilitant probablement l'approche de l'alcool.

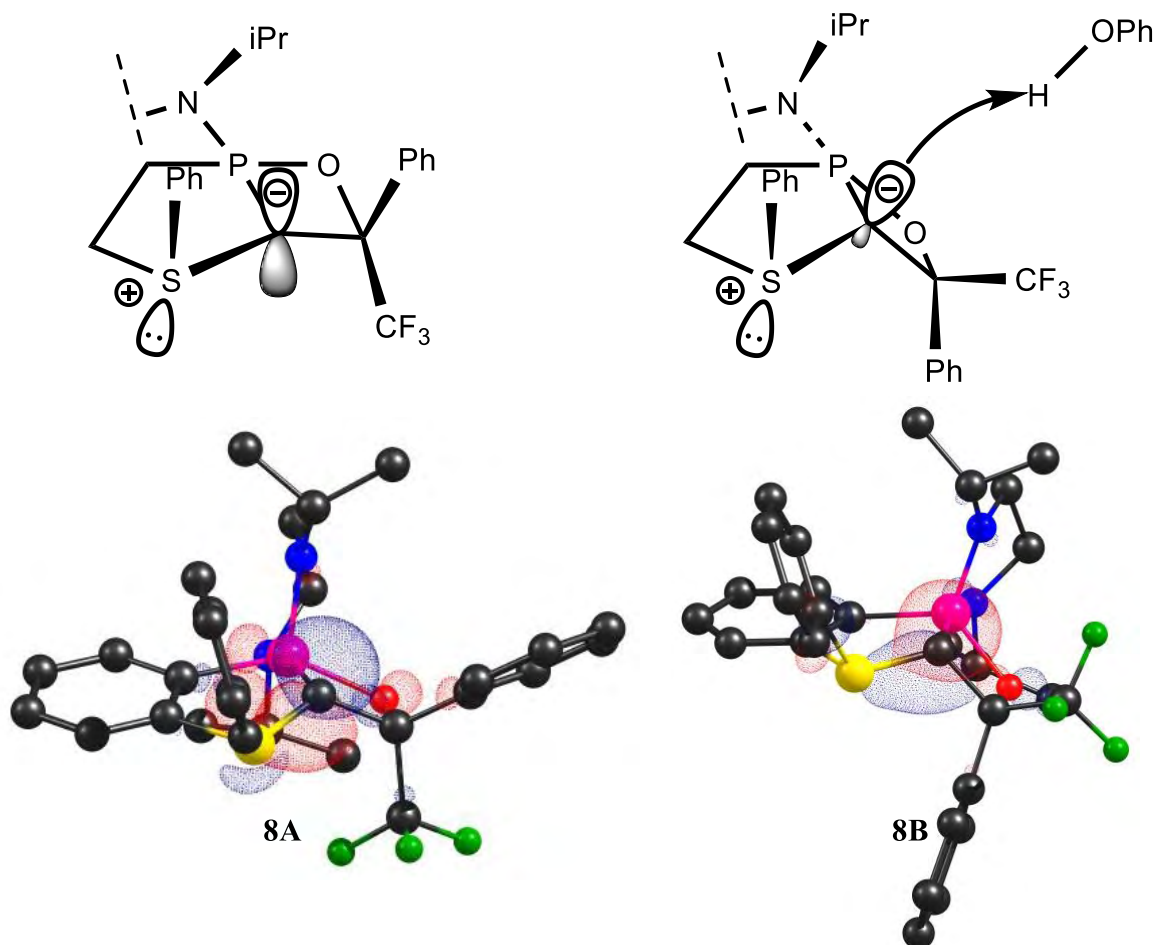


Figure 5 : HOMO de l'oxaphosphétane **8** suivant la configuration A ou B

Cette réactivité est particulièrement intéressante car les réactifs de Wittig classiques peuvent difficilement permettre l'accès à des éthers d'énol (Schéma 15).^[14]

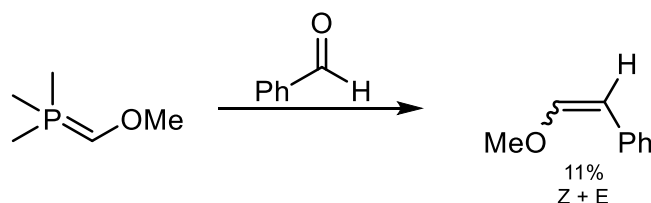


Schéma 15 : Réaction de Wittig classique conduisant à la formation d'un éther d'énol

Nous avons alors réalisé une réaction de marquage en utilisant le [D]chloroforme pour réaliser la même réaction. Le résultat de l'addition en excès du chloroforme sur l'oxaphosphétane **8**

révèle la formation de l'oxyde de phosphine **5** en RMN ^{31}P , ainsi qu'un nouveau signal à -67,5 ppm en RMN du ^{19}F attribué à l'alcène **12** que nous avons caractérisé *in situ* (Schéma 16).

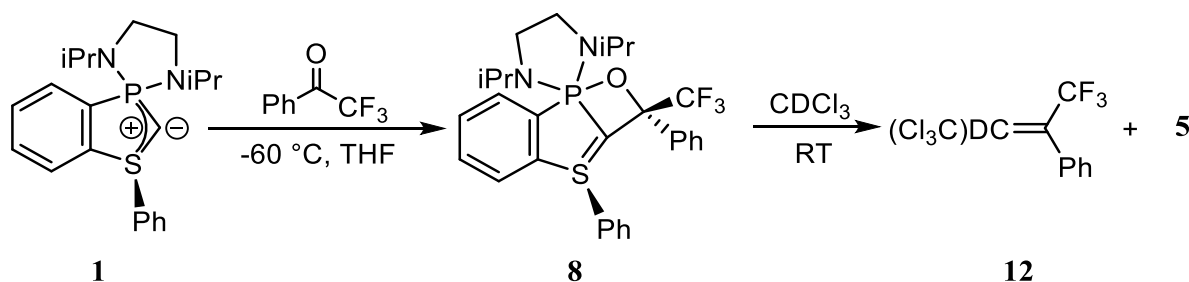


Schéma 16 : Réaction avec le chloroforme et formation l'alcène deutéré **13**

La RMN du ^{13}C J_{mod} confirme la présence du deutérium sur l'atome carbone éthylénique. En effet, l'atome de carbone résonne sous la forme d'un signal détriplé d'intensité 1-1-1 à 127,9 ppm ($^1J_{\text{CD}} = 24$ Hz), caractéristique de la présence du deutérium. En outre, l'atome de carbone du groupement trichlorométhyle résonne à 68,1 ppm sous la forme d'un singulet tandis que l'atome de carbone éthylénique portant le CF_3 donne un signal quadruplet à 130,1 ppm ($^2J_{\text{CF}} = 2$ Hz).

Nous avons alors exploré la possibilité d'utiliser d'autres réactifs comportant des liaisons X-H susceptibles de réagir avec notre composé. Notre choix s'est tout d'abord porté sur une amine secondaire, la diéthylamine.

Le suivi par RMN ^{31}P à température ambiante indique qu'aucune réaction n'a eu lieu. Le milieu est alors chauffé à une température de 60 °C, pendant 16 h. Le contrôle du brut réactionnel par RMN ^{31}P indique la formation majoritaire d'oxyde de phosphine **5** (~75 %) et de bis-ylure protoné (~25 %). En RMN ^{19}F nous observons de nombreux signaux indiquant que la réaction est peu sélective. Néanmoins, deux composés majoritaires, qui résonnent vers -62 ppm, pourraient être attribués aux deux isomères Z et E de l'énamine **13** (Schéma 17). Malheureusement, nos tentatives pour isoler ces composés se sont révélées infructueuses probablement en raison de la sensibilité de ces énamines. Cependant, la formation de l'oxyde de phosphine **5** confirme que la réaction de Wittig s'est bien produite.

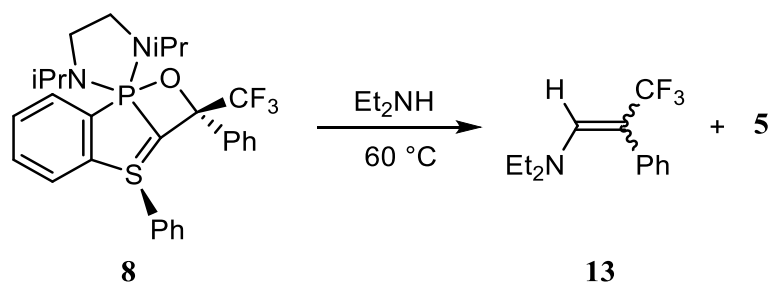


Schéma 17 : Réaction de 8 en présence de Et₂NH

Nous avons ensuite étudié la réactivité de l'oxaphosphétane **8** avec un composé comportant une liaison P-H.

La diphénylphosphine réagit sélectivement avec l'oxaphosphétane **8** dans des conditions très douces. Le suivi de la réaction par RMN ³¹P permet d'identifier la formation de l'oxyde de phosphine **5**, la disparition du signal de la diphénylphosphine, et l'apparition concomitante d'un nouveau produit caractérisé par signal quadruplet à -24,9 ppm (⁴J_{PF} = 5 Hz). Ce signal peut être attribué au phosphinoalcène **14** dont le groupement CF₃ résonne en RMN ¹⁹F sous la forme d'un doublet à -66,2 ppm avec la même constante de couplage ⁴J_{PF} (Schéma 18). Afin de pouvoir isoler plus facilement ce phosphinoalcène **14**, la fonction phosphine est protégée à l'aide de BH₃. La formation du complexe **15** est confirmée par RMN ³¹P qui montre l'apparition d'un doublet large à 12,0 ppm (¹J_{PB} ~ 54 Hz). Là encore, seul un des deux isomères possibles est observé et a été isolé sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 55 %.

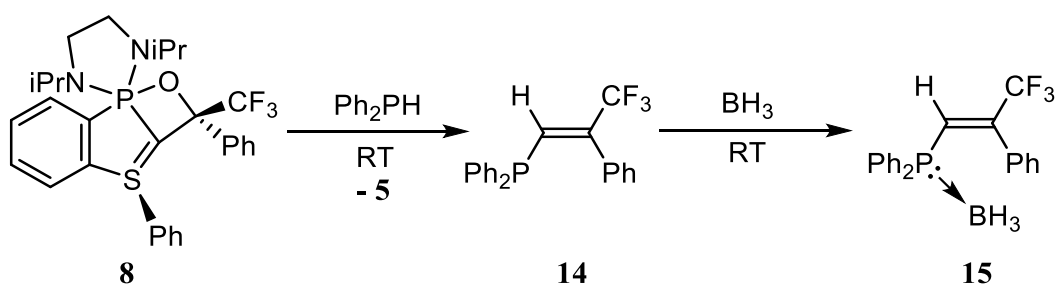


Schéma 18 : Synthèse du phosphino alcène 14 et du complexe 15

L'alcène **15** a été entièrement caractérisé par RMN. Le proton éthylénique résonne sous la forme d'un doublet de quadruplets large à 6,99 ppm (²J_{PH} = ~11 Hz, ⁴J_{FH} = 1,4 Hz). Le couplage ⁴J_{FH} à travers la double liaison suggère que la structure est de configuration E en accord avec

les données de la littérature ($J_{\text{HF}} \text{ cis} \sim 0,5 \text{ Hz}$; $J_{\text{HF}} \text{ trans} 1.7-1.9 \text{ Hz}$).^[13] Cependant le manque d'exemples dans la littérature ne nous permet pas de conclure définitivement. Les atomes de carbone éthyléniques sont observés en RMN ^{13}C J_{mod} sous la forme de doublets de quadruplets centrés à 127,1 ppm pour l'atome de carbone substitué par la phosphine ($^1J_{\text{CP}} = 51$; $^3J_{\text{CF}} = 5 \text{ Hz}$), et à 146,4 ppm pour celui substitué par le CF_3 ($^2J_{\text{CF}} = 27 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{CP}} = 4 \text{ Hz}$).

Cette réactivité offre un accès intéressant aux phosphines α -éthyléniques, composés rares dans la littérature.

c. Réactivité du bis-ylure avec CO_2

Dans le chapitre I, nous avons constaté que la coordination du CO_2 sur l'atome de carbone central des carbodiphosphoranes linéaires, suivie d'une activation thermique, conduit à une réaction de Wittig intramoléculaire. Cette réactivité est une voie d'accès rapide aux phosphoranylidène-cétènes **16** (Schéma 19).^[15] Il était donc intéressant de tester la réactivité du bis-ylure cyclique **1** avec CO_2 afin d'appréhender l'influence du cycle sur l'évolution de la réaction.

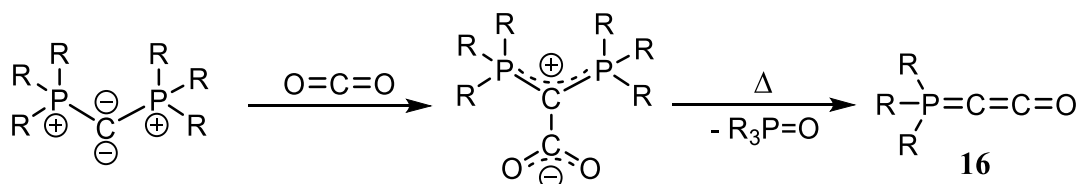


Schéma 19 : Réactivité des CDP avec le CO_2

Le bis-ylure **1** réagit immédiatement avec CO_2 , sous une pression de 1 bar et à basse température, pour conduire à la formation de la bétaine **17** qui a été isolée avec un rendement de 85 %. Cette bétaine est le résultat d'une addition nucléophile de l'atome de carbone ylure sur le celui du CO_2 (Schéma 20).

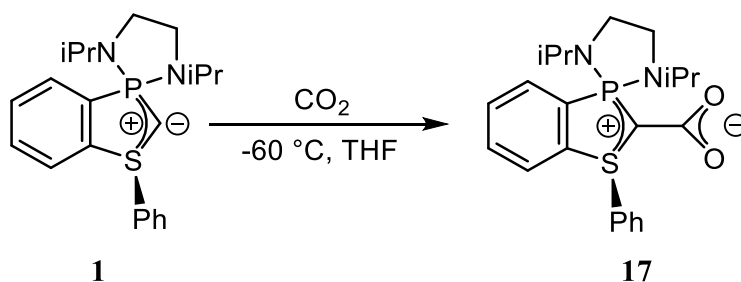


Schéma 20 : Synthèse de la bétaine 17

La bétaine **17** a été entièrement caractérisée par spectrométrie RMN. L'atome de phosphore résonne sous la forme d'un signal très large à 43 ppm. En RMN ^{13}C J_{mod} , l'atome de carbone du groupement CO_2 résonne sous la forme d'un doublet centré à 169,4 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz) dont la constante de couplage avec l'atome de phosphore confirme la formation de l'adduit. Par ailleurs, l'atome de carbone ylure est observé à 43,2 ppm sous la forme d'un doublet avec une grande constante de couplage ($^1J_{\text{PC}} = 145$ Hz), typique des fonctions ylures.

La bétaine **17** est stable, il est possible de la chauffer à 60 °C plusieurs heures sans observer de dégradation. Cette stabilité est probablement due à la présence du cycle qui, par sa rigidité, empêche la réaction de Wittig intramoléculaire. Par ailleurs, la stabilité de cet adduit nous permet d'envisager de le tester en catalyse, par exemple pour la formation de carbonates d'éthylène (Schéma 21). Cette possibilité est actuellement à l'étude au laboratoire.

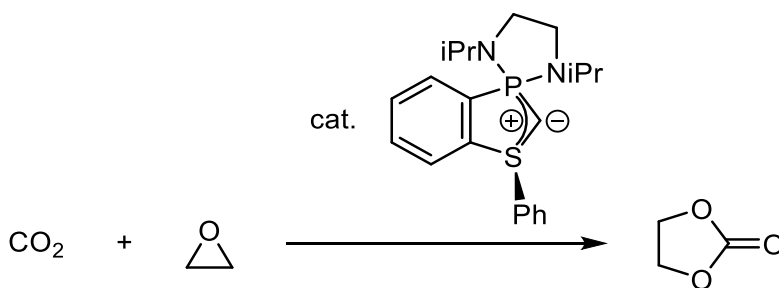


Schéma 21 : Possibilité de synthèse de carbonate d'éthylène à partir de CO_2

3. Chimie de coordination du bis-ylure P,S cyclique

Dans l'optique d'évaluer les propriétés du bis-ylure P,S **1** en chimie de coordination, nous avons étudié sa coordination avec l'or(I).

Nous avons choisi d'utiliser AuClSMe₂ comme précurseur d'or et, pour éviter tout problème de sélectivité de ligand X, nous avons effectué la réaction de déprotonation du précurseur **3** en présence de deux équivalents de KHMDS (*Schéma 22*).

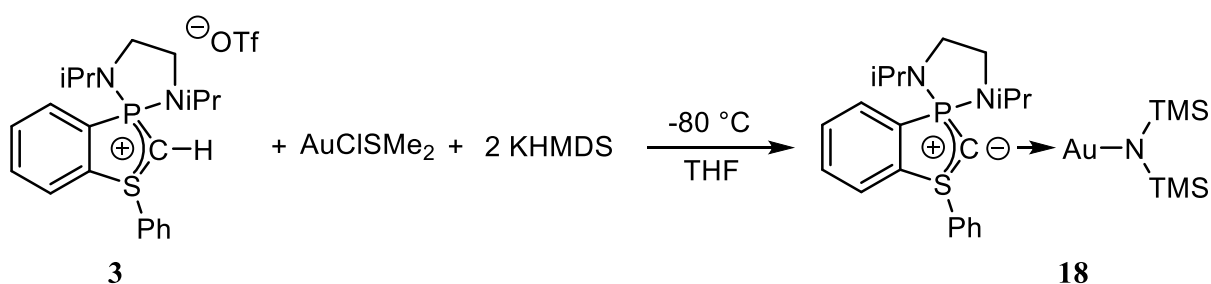


Schéma 22 : Synthèse du complexe d'or (I) 18

La réaction est immédiate à basse température, mais la RMN ³¹P indique la formation de trois nouveaux composés résonant à 62,6 (30 %), 63,1 (50 %) et 59,9 (20 %) ppm. Même si la réaction n'est pas sélective, une extraction du milieu réactionnel avec du pentane nous a permis d'isoler le complexe **18** sous la forme de cristaux oranges.

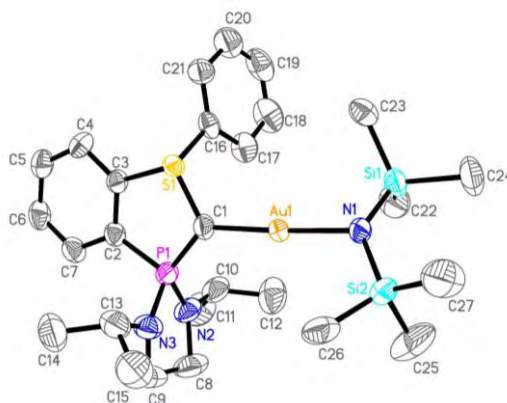


Figure 6 : Structure RX du complexe d'Or(I) **18**, hydrogènes omis, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Au(1)-C(1) 1,985(7), Au(1)-N(1) 2,054(5), P(1)-C(1) 1,691(6), S(1)-C(1) 1,692(7), C(1)-Au(1)-N(1) 177,2(2), P(1)-C(1)-S(1) 111,4(4)

La structure du complexe **18** indique que l'or a une géométrie linéaire typique des complexes d'or(I) avec un angle \widehat{CAuN} de 177° (*Figure 6*). Par ailleurs, la longueur de liaison Au-C1 (1.985(7) Å) est proche de celle observée pour les complexes d'or avec des ligands carbo-diphosphoranes (1,97 – 2,08 Å).^[16] De plus, la similitude des longueurs de liaison P1-C1 et S1-C1 avec la structure du bis-ylure **1'** (PC 1,657(5), SC 1,683(5) Å) suggère que la seconde paire électronique est toujours délocalisée sur les atomes de phosphore et de soufre et par conséquent non impliquée dans la liaison avec le métal.

Ce complexe **18**, bien que stable à l'état solide, se décompose rapidement en solution, ce qui ne nous a pas permis de caractériser le complexe par les techniques RMN. Par ailleurs, ce manque de stabilité peut expliquer, en partie, le manque de sélectivité observé lors de la formation du complexe.

Nous avons aussi envisagé de préparer un complexe de rhodium. Le bis-ylure **1** réagit rapidement avec le dimère $[RhClCOD]_2$, pour donner sélectivement le nouveau complexe de Rh(I) **19** (*Schéma 23*). La RMN ^{31}P confirme la formation d'un seul produit résonant à 61 ppm et le complexe **19** a été isolé sous la forme de cristaux oranges avec un rendement de 38 %.

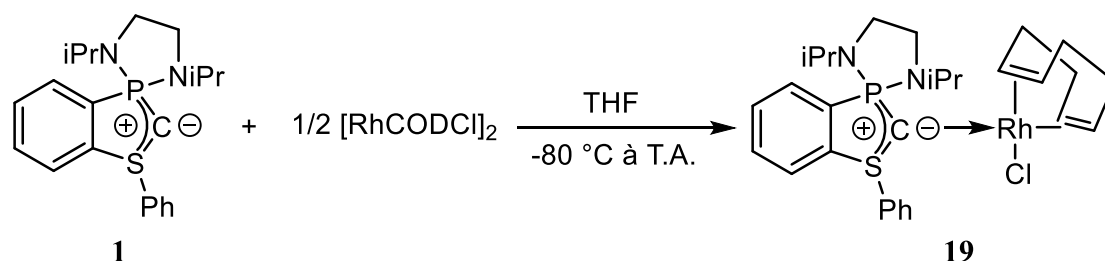


Schéma 23 : Synthèse du complexe de Rh(I) 19

Une étude par diffraction des rayons X confirme la structure du complexe **19** (*Figure 7*). Le bis-ylure est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de l'atome de carbone avec une longueur de liaison de 2,100(2) Å, typique d'une liaison simple, très proche de celle observée pour le complexe similaire avec un ligand CDP cyclique (2,115 Å).^[17] Les longueurs de liaisons PC et CS sont équivalentes à celles observées dans le cas du complexe **18**, ce qui, là encore, suggère qu'une seule paire d'électrons est impliquée dans la liaison avec le métal de transition.

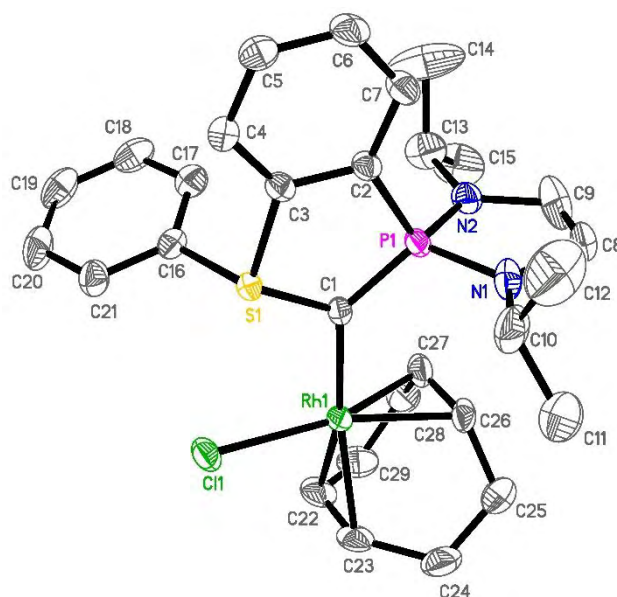


Figure 7 : Structure RX complexe de Rh(I) **19**, hydrogènes omis, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Cl(1)-Rh(1) 2,3915(6), Rh(1)-C(1) 2,100(2), P(1)-C(1) 1,696(2), S(1)-C(1) 1,734(2), C(1)-Rh(1)-Cl(1) 90,36(6), P(1)-C(1)-S(1) 109,59(13)

Le complexe **19**, tout comme le complexe **18**, n'est pas stable en solution. Il se décompose rapidement lors de sa dissolution, ce qui n'a pas permis sa caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C . En outre, cette instabilité nous a empêchés de préparer le complexe rhodium carbonyles $[\text{RhLCO}_2\text{Cl}]$ lequel aurait rendu possible l'évaluation des caractéristiques du ligand bis-ylure **1**.

Nous avons alors étudié la réactivité avec un métal plus précocé. Les complexes carbonyles du groupe 6 nous ont semblé de bons candidats. Nous avons réalisé la coordination du bis-ylure **1** avec $[\text{MoCO}_5(\text{THF})]$, préparé en suivant les méthodes décrites dans la littérature, par irradiation-UV du complexe $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.^[18] Le bis-ylure **1** est ensuite additionné à basse température. Le suivi de la réaction par RMN ^{31}P permet d'observer la formation d'un produit majoritaire résonant à 61,7 ppm. Ce dernier évolue en quelques heures à température ambiante. Il conduit majoritairement au nouveau complexe **21** qui présente un signal en RMN ^{31}P à 46,0 ppm. Ce dernier est isolé par cristallisation dans le benzène avec un rendement de 52 % (Schéma 24).

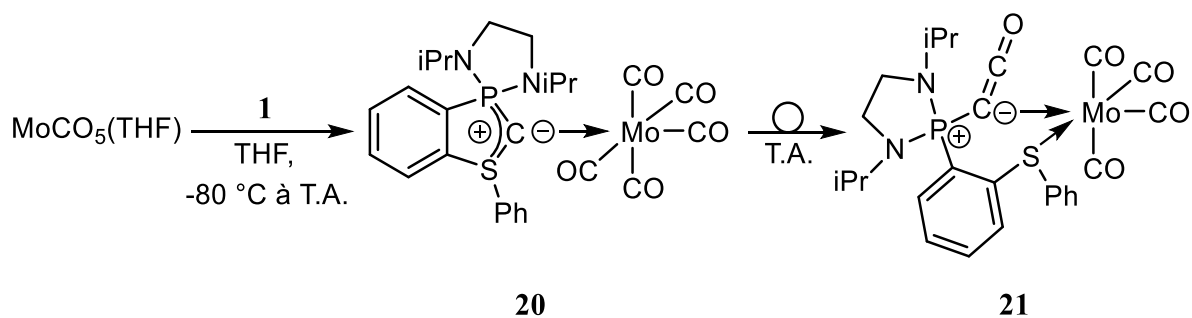


Schéma 24 : Réaction de complexation du bis-ylure **1** avec le molybdène pentacarbonyle THF

Le signal à 61,7 ppm a été attribué au complexe **20**, initialement attendu, issu de la coordination η^1 du bis-ylure **1** (Schéma 24). Il a pu être identifié par cristallisation du complexe avant réarrangement qui a permis de confirmer sa structure par diffraction des rayons X (Figure 8). Cependant, la cristallisation n'est pas sélective puisque des cristaux du complexe **21** se retrouvent en mélange. De ce fait, il est difficile de caractériser entièrement par RMN le complexe **20**. Nous avons tout de même pu identifier l'atome de carbone du bis-ylure qui résonne à 3,2 ppm sous la forme d'un doublet ($^1J_{PC} = 86$ Hz).

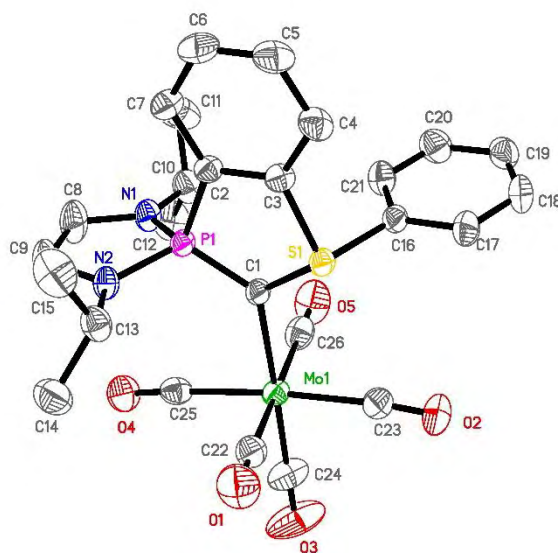


Figure 8 : Structure RX du complexe **20**, hydrogènes omis, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Mo(1)-C(24) 1,983(3), Mo(1)-C(23) 2,021(3), Mo(1)-C(22) 2,043(3), Mo(1)-C(26) 2,047(3), Mo(1)-C(25) 2,061(3), Mo(1)-C(1) 2,292(2), O(1)-C(22) 1,140(3), O(2)-C(23) 1,150(3), O(3)-C(24) 1,152(3), O(4)-C(25) 1,142(3), O(5)-C(26) 1,139(3), P(1)-C(1) 1,681(2), S(1)-C(1) 1,698(2), P(1)-C(1)-S(1) 110,77(12)

Le complexe **21** est un complexe issu du réarrangement du complexe **20**, instable en solution. Il a été caractérisé par RMN ^{13}C . Les deux carbonyles en position *cis* par rapport au ligand résonnent sous la forme d'un doublet à 208,9 ppm ($^3J_{\text{PC}} = 3\text{Hz}$). Les carbonyles en *trans*, quant à eux, résonnent à 149,6 ppm, également sous la forme d'un doublet ($^3J_{\text{PC}} = 17\text{Hz}$). La présence d'une constante de couplage PC et la différence de déplacement entre les deux types de CO confirme la coordination bidentate du ligand. En outre, la résonance de l'atome de carbone ylure est observée à champ fort (-9,0 ppm, $^1J_{\text{PC}} = 109\text{Hz}$), de façon assez similaire au carbone du complexe Ph_3PCCO de platine préparé par Pandolfo *et al.*^[19] L'atome de carbone cumulénique ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$), quant à lui, résonne dans la région attendue à 150,9 ppm sous la forme d'un doublet ($^2J_{\text{PC}} = 8\text{Hz}$).

La structure du complexe **21** a été confirmée par diffraction des rayons X qui indique une coordination du ligand de façon bidente par l'intermédiaire de l'atome de soufre et de l'atome carbone ylure (*Figure 9*). La géométrie autour du métal n'est pas parfaitement octaédrique (angle $\widehat{\text{C1MoS1}}$ de $72,3^\circ$) en raison de la contrainte imposée par le métallacycle. La géométrie autour de l'atome de carbone C1 est très comparable à ce qui est observé dans le complexe platine de Ph_3PCCO . La liaison P1C1 est courte (1,691(4) Å) typique d'une liaison PC double (longueur théorique P-C double : 1,667 Å)^[20] Cependant, cette distance courte entre les deux atomes semble principalement due à des effets dipolaires. En effet, les calculs NBO effectués sur le complexe indiquent que la liaison a un indice de Wiberg de 1,02 et le calcul des charges NPA indique une charge de -0,91 pour l'atome de carbone et de +2,01 pour l'atome de phosphore. De plus, l'angle $\widehat{\text{P1C1C22}}$ est très fermé ($118,9^\circ$) ce qui suggère que l'atome de carbone a un caractère ylure très marqué. La liaison C1C22 est très courte (1,183(6) Å), proche d'une liaison triple et la liaison C22O5 est légèrement plus longue qu'une liaison double (1,279(6) Å).

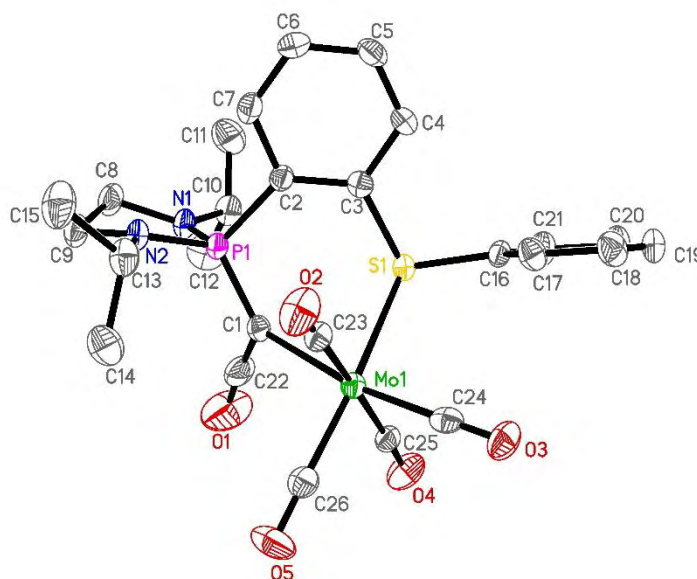


Figure 9 : Structure RX du complexe **21** hydrogènes omis, longueurs de liaison (Å) et angles (°) : Mo(1)-C(26) 1,940(4), Mo(1)-C(24) 1,958(5), Mo(1)-C(25) 2,032(5), Mo(1)-C(23) 2,033(5), Mo(1)-C(1) 2,331(4), Mo(1)-S(1) 2,5572(11), P(1)-C(1) 1,691(4), O(1)-C(22) 1,183(6), C(1)-C(22) 1,279(6), C(22)-C(1)-P(1) 118,9(3), C(1)-Mo(1)-S(1) 72.30(10)

Des calculs préliminaires par la méthode DFT au niveau BPW91/6-31+G(d,p) (Pseudo potentiel SDDALL pour Mo, S, P), indiquent que la réaction intramoléculaire est favorable thermodynamiquement (*Figure 10*). De plus, la barrière d'énergie la plus haute est de seulement 18 kcal.mol⁻¹, ce qui explique partiellement la raison pour laquelle la réaction s'effectue dans des conditions douces (T.A.). La géométrie du premier état de transition (**ET1**) suggère la formation d'un métallacyclopropane (MCP). Dans cet état de transition, les deux paires électroniques originalement présentes sur l'atome de carbone du bis-ylure **1** sont engagées dans les liaisons CC et CMo du MCP. En effet, l'atome de carbone du bis-ylure adopte alors une géométrie proche d'une configuration sp³ ($\bar{x}_{\text{angles}} = 108^\circ$) et le calcul NBO indique des liaisons plutôt covalentes (CC indice de Wiberg de 0,88 ; CMo indice de Wiberg de 0,64). Par ailleurs, la liaison CS est considérablement allongée (2,10 Å) ce qui laisse entrevoir la libération du fragment sulfure. Il résulte une étape de coordination monodente **22** où le molybdène adopte une géométrie de bipyramide trigonale. Enfin, une étape de coordination de l'atome de soufre sur le métal intervient et conduit à la formation du complexe **21**.

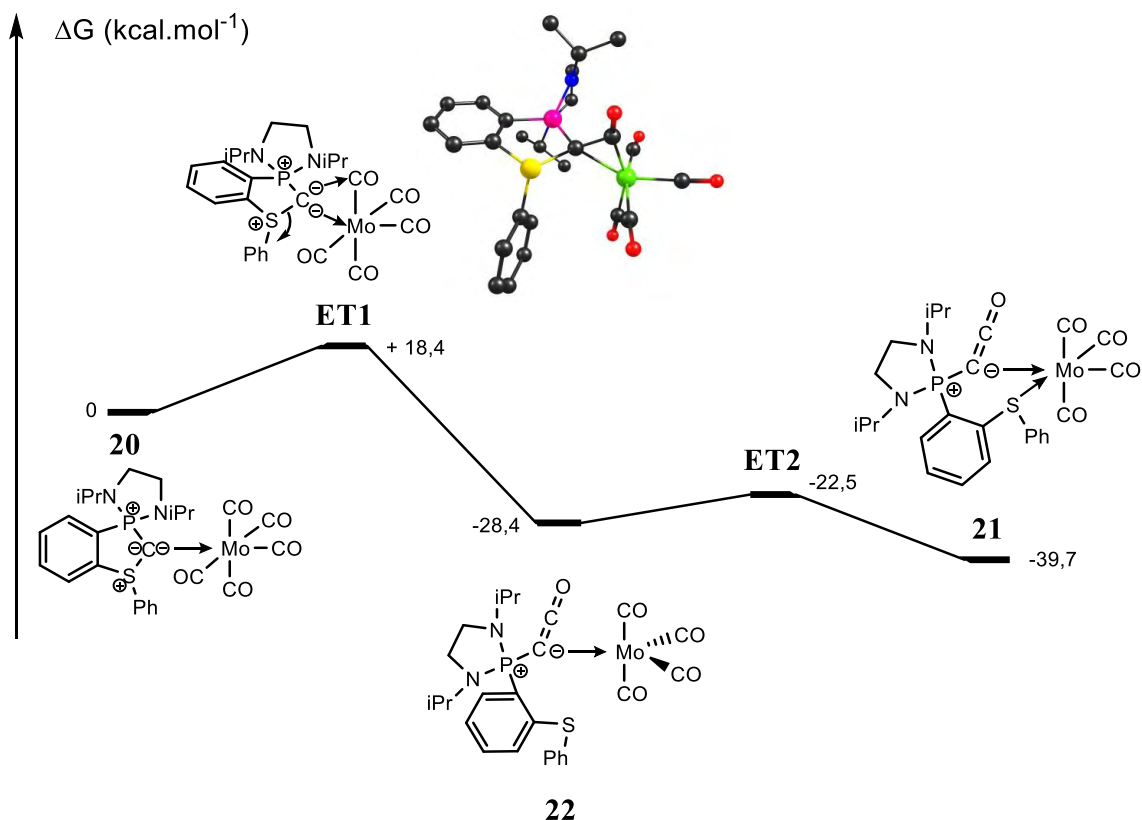


Figure 10 : Profil réactionnel du réarrangement du complexe 20

Un intermédiaire réactionnel **23**, très comparable à **ET1** avait été suggéré par Kaska *et al.* pour rationaliser le mécanisme de réaction de Wittig observé lorsque les carbodiphosphoranes étaient mis en présence de métaux pentacarbonyles du groupe 7 (Schéma 25).^[21] Cependant, aucune preuve expérimentale n'avait pu confirmer le mécanisme. La différence de réactivité avec notre modèle s'explique par la fragilité de la liaison CS qui se clive pendant la réaction, libérant ainsi un sulfure qui vient compléter la sphère de coordination du métal et permet la formation d'un complexe phosphoranylidènecétène bidente. Dans le cas des CDP, le fragment PCP reste intact après la migration sur le CO, ce qui permet ensuite d'effectuer la réaction de Wittig.

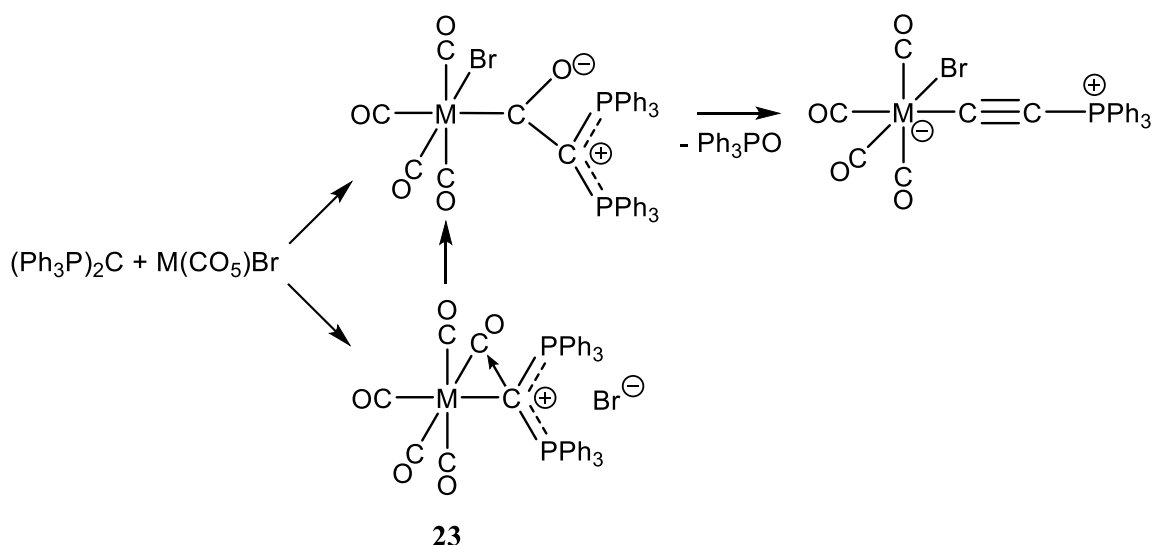


Schéma 25 : Mécanisme proposé par Kaska faisant intervenir l'intermédiaire 23

L'état de transition **ET1** nous permet d'entrevoir qu'il est possible de faire intervenir les deux paires électroniques du bis-ylure cyclique **1**. C'est pourquoi, nous envisageons actuellement la préparation de complexes homo-bimétalliques afin d'exploiter ce potentiel.^[16,22] De la même manière, la préparation de complexes hétéro-bimétalliques semble possible.^[23] Ces complexes pourraient présenter des propriétés originales en catalyse organométallique.^[24,25]

4. Conclusion et perspectives

L'analyse structurale et théorique du premier exemple de bis-ylure P,S cyclique **1** a mis en exergue des caractéristiques typiques permettant de relier ce composé à la famille des complexes de C(0). De plus, nous avons exploité sa capacité à libérer l'atome de carbone de façon contrôlée au travers de réactivités permettant de considérer formellement le bis-ylure comme un précurseur de carbone atomique.

Le bis-ylure P,S cyclique a pu entièrement être caractérisé par RMN, mais son manque de stabilité à température ambiante ne nous a pas permis de l'isoler. Cependant, la synthèse que nous avons mise au point pourrait permettre l'obtention d'autres modèles plus stables en modifiant, par exemple, l'encombrement des groupements amino sur la phosphine ou les propriétés électroniques du cycle. Ces possibilités font actuellement l'objet de recherches actives au sein du laboratoire pour obtenir un modèle stable à température ambiante.

Références bibliographiques

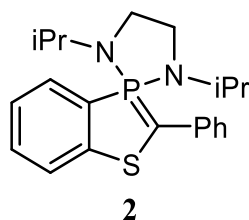
Références bibliographiques

- [1] R. A. Aitken, M. J. Drysdale, B. M. Ryan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3345–3348.
- [2] P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 1743–5.
- [3] N. Dellus, T. Kato, X. Bagán, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6798–801.
- [4] M. A. Esteruelas, J. Herrero, A. M. López, M. Oliván, *Organometallics* **2001**, *20*, 3202–3205.
- [5] H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2923–2924.
- [6] P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405.
- [7] A. Cwik, Z. Hell, F. Figueras, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3023–3026.
- [8] E. Schaumann, W. Walter, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3562–3573.
- [9] W. A. Johnson, in *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York, **1993**, pp. 275–301.
- [10] B. Maryasin, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5150–8.
- [11] D. J. Burton, F. E. Herkes, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5042–5043.
- [12] Y. Shen, S. Gao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1473.
- [13] Y. Shen, G. Wang, *Synthesis*, **2004**, *2004*, 2637–2640.
- [14] G. Wittig, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373–1383.
- [15] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3554–3559.
- [16] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [17] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–601.
- [18] R. A. Adrian, M. M. Yaklin, K. K. Klausmeyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 1352–1358.
- [19] L. Pandolfo, G. Paiaro, L. K. Dragani, C. Maccato, R. Bertani, G. Facchin, L. Zanotto, P. Ganis, G. Valle, *Organometallics* **1996**, *15*, 3250–3252.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.*, Ithaca, Cornell University Press: New York, **1960**.
- [21] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847–2854.
- [22] H. Schmidbaur, C. E. Zybail, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 729–730.
- [23] C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Synthesis and Structure of the First Heterodinuclear PCP–Pincer–CDP Complex with a Pd–Au d8–d10 Pseudo-Closed-Shell Interaction*, American Chemical Society, **2009**.
- [24] T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35*, 104–106.
- [25] H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194–6198.

Partie expérimentale

Partie Expérimentale

Ylide 2



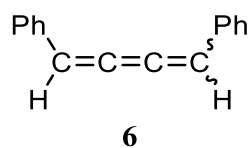
Bis-ylide **1** was prepared by deprotonation of cation **3** (22 mg, 0.04 mmol) using KHMDS (8 mg, 0.04 mmol) in THF (1 mL) at -60°C . Then the solution warmed up to R.T. then stirred for 5 h. The volatiles were removed under reduced pressure. **2** was obtained as an orange oil. The oil was dissolved with 0.6 mL of $[\text{D}_6]$ benzene and analyzed by NMR spectroscopy without further purification.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 32.9$ ppm.

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.63$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 0.74 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.79-2.88 (m, 2H, NCH_2), 2.90-2.99 (m, 2H, NCH_2), 3.11 (dsept, $J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 6.84-6.89 (m, 1H, CH_{ar}), 6.90-7.02 (m, 2H, CH_{ar}), 7.26-7.34 (m, 3H, CH_{ar}), 7.36-7.41 (m, 1H, CH_{ar}), 7.45-7.50 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 20.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 20.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 38.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$, NCH_2), 44.0 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 48.3 (d, $J_{\text{PC}} = 168.2$ Hz, PCS), 119.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, CH_{ar}), 120.6 (C_{ipso}), 122.6 (d, $J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, CH_{ar}), 122.9 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, CH_{ar}), 124.7 (d, $J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, CH_{ar}), 127.5 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CH_{ar}), 128.2 (CH_{ar}), 128.7 (CH_{ar}), 141.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, C_{ipso}), 142.4 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 29.6$ Hz, C_{ipso}).

Butatriene 6

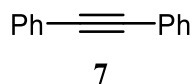


Benzaldehyde (8 μ L, 0.09 mmol) was added to a bis-ylide **1** solution (0.09 mmol) in THF (2 mL) at -60 °C. The reaction mixture turned orange and was warmed up to room temperature. Volatiles were evaporated and the residue was extracted with 3×2 mL of pentane. The extract was dried under vacuum and the crude mixture (**6** and **5**) was analysed without further purification, isomers were obtained in 1:1 ratio.

MS (ESI⁺) [**M**+**3H**]⁺ (**C**₁₆**H**₁₅⁺) calc. 207.30, found 207.33

¹H NMR ([D₆]benzene, 298 K, 300.1 MHz) δ = 6.36 (s, 2H, PhHC=C Z isomer), 6.40 (s, 2H, PhHC=C E isomer), 6.88-7.48 ppm (m, 20 H, CH_{ar})

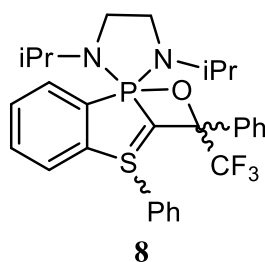
Diphenylacetylene **7**



Benzophenone (15 mg, 0.09 mmol) was added to a bis-ylide **1** solution (0.09 mmol) in THF (2 mL) at -60 °C. The reaction mixture turned orange and was warmed up to room temperature. Volatiles were evaporated and the residue was extracted with 3 × 2 mL of pentane. The extract was purified by column chromatography (eluent: pentane/ether 9:1) to obtain **7** as a white solid (15 mg, 0.08 mmol, 90% yield).

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) δ = 7.31-7.39 (m, 6 H, CH_{ar}) 7.49-7.58 ppm (m, 4 H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) δ = 89.5 (s, PhC), 123.4 (s, C_{ipso}), 128.4 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 131.8 ppm (s, CH_{ar}).

Oxaphosphetane **8**

Trifluoroacetophenone (13 μ L, 0.09 mmol) was added to a bis-ylide **1** solution (0.09 mmol) in THF (2 mL) at -60 °C. The reaction mixture was stirred for 1h at -60 °C and then slowly warmed up to R.T. The volatiles were removed under reduced pressure and the residue was washed with 3×2 mL of Et₂O then extracted with 3×2 mL DCM to give **8** as a pale yellow oily solid (47 mg, 0.08 mmol, 90 %).

Major isomer:

³¹P{¹H} NMR ([D₈]THF, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 23,1$ ppm.

¹⁹F{¹H} NMR ([D₈]THF, 298 K, 282.4 MHz) $\delta = -77,9$ ppm.

¹H NMR ([D₈]THF, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.38$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, CH₃(iPr)), 0.77 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, CH₃(iPr)), 0.85 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, CH₃(iPr)), 1.32 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, CH₃(iPr)), 3.01 (dsep, $J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, CH(iPr)), 3.20-3.67 (m, 4H, NCH₂CH₂N), 3.81 (dsep, $J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, CH(iPr)), 7.16-7.35 (m, 5H, CH_{ar}), 7.36-7.54 (m, 4H, CH_{ar}), 7.60-7.78 (m, 3H, CH_{ar}), 7.78-7.95 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₈]THF, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 19.9$ (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, CH₃(iPr)), 20.0 (s, CH₃(iPr)), 20.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, CH₃(iPr)), 21.8 (dq, $J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{CF}} = 2.4$ Hz, CH₃(iPr)), 38.1 (d, $J_{\text{PC}} = 10.8$, NCH₂), 39.6 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, NCH₂), 44.0 (d, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, CH(iPr)), 44.8 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, CH(iPr)), 52.4 (d, $J_{\text{PC}} = 144$ Hz, PCS), 79.4 (qd, $J_{\text{CF}} = 26.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, PhCCF₃), 122.2 (q, $J_{\text{CF}} = 321$ Hz, CF₃), 126.4 (s, CH_{ar}), 127.06 (s, CH_{ar}), 127.8 (s, CH_{ar}), 127.9 (s, CH_{ar}), 127,9 (b, CH_{ar}), 128.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, CH_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 130.75 (s, CH_{ar}), 131.0 (d, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CH_{ar}), 132.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, CH_{ar}), 136.0 (d, $J_{\text{PC}} = 117$ Hz, C_{ipso}), 140.4 (d, $J_{\text{PC}} = 17.3$ Hz, C_{ipso}), 146.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C_{ipso}), 148.6 ppm (s, C_{ipso}).

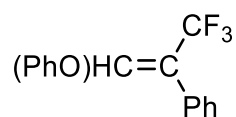
Minor Isomer:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 22,5$ ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 282.4 MHz) $\delta = -76,2$ ppm.

^1H NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 0.09$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 0.51 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.38 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 2.61 (dsep, $J_{\text{PH}} = 9.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.12 (quin, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.20 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.16 (dsep, $J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 7.16-7.51 (m, 3H, CH_{ar}), 7.27-7.32 (m, 2H, CH_{ar}), 7.36-7.53 (m, 4H, CH_{ar}), 7.60-7.78 (m, 3H, CH_{ar}), 7.78-7.95 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 20.1$ (d, $J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 20.3 (d, $J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 20.7 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.3 (b dq, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, $J_{\text{CF}} \sim 1$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 38.7 (d, $J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, NCH_2), 39.2 (d, $J_{\text{PC}} = 11.1$, NCH_2), 44.5 (d, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 44.8 (d, $J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 58.4 (d, $J_{\text{PC}} = 141$ Hz, PCS), 126.9 (s, CH_{ar}), 127.0 (s, CH_{ar}), 127.7 (b, CH_{ar}), 127.7 (s, CH_{ar}), 127,9 (b, CH_{ar}), 128.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, CH_{ar}), 128.9 (s, CH_{ar}), 130.3 (s, CH_{ar}), 130.7 (d, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, CH_{ar}), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, CH_{ar}), 136.5 (d, $J_{\text{PC}} = 114$ Hz, C_{ipso}), 140.6 (d, $J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, C_{ipso}), 142.7 (b, C_{ipso}), 149.6 ppm (s, C_{ipso}), PhCCF_3 , CF_3 are not observed.

Enolether 11**11**

A solution of phenol (0.1M, 0.9 mL, 0.09 mmol) in THF was added dropwise to a solution of oxaphosphetane **8** (0.09 mmol) in THF (3 mL) at RT. After stirring 30 min, the volatiles were removed under vacuum. The residue was extracted with 3 × 3mL of ether. The crude compound was purified by HPLC (column: 2 EP Princeton 5 μm 10×250 mm, eluent: Petroleum ether/ether 9:1, 8 mL/min, RT) to give **11** as a colorless oil (16 mg, 0.06 mmol, 65% yield).

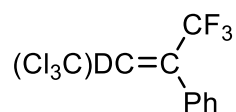
HRMS (CI, CH₄) (C₁₅H₁₁F₃O⁺) calc. 265.0840, found 265.0828

¹⁹F{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -61,7 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 500.1 MHz) δ = 7.04-7.09 (m, 2H, CH_{ar}), 7.14-7.19 (m, 1H, CH_{ar}), 7.34-7.39 (m, 4H, CH_{ar} + PhOCH=C), 7.39-7.43 (m, 2H, CH_{ar}), 7.50-7.55 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 125.8 MHz) δ = 113.2 (q, J_{CF} = 29.4 Hz, CCF₃), 117.5 (s, CH_{ar}), 127.0 (s, CH_{ar}), 124.7 (q, J_{CF} = 271.2 Hz, CF₃), 127.7 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 129,5 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, C_{ipso}), 130.8 (s, CH_{ar}), 146.4 (q, J_{CF} = 7.6 Hz, CH=CCF₃), 156.9 ppm (s, C_{ipso}).

Alkene 12



12

Oxaphosphetane **8** (0.09 mmol) was dissolved in CDCl₃ 0.5 mL at RT. **12** was characterized without further purification.

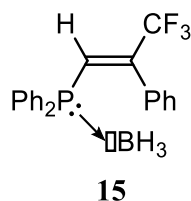
MS (ESI⁺) [M-H]⁺ (C₁₀H₄DCl₃F₃⁺) calc. 289.50, found 289.14

¹⁹F{¹H} NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) δ = -67,5 ppm.

¹H NMR ([D]chloroform, 298 K, 500.1 MHz) δ = 7.35-7.50 ppm (m, 5H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D]chloroform, 298 K, 125.8 MHz) δ = 68.1 (s, CCl₃), 122.7 (q, J_{CF} = 275.2 Hz, CF₃), 126.4 (s, CH_{ar}), 127.9 (t_{1:1:1}, J_{CD} = 24.8 Hz, DC=C), 128.4 (s, CH_{ar}), 129.7 (s, CH_{ar}), 130.2 ppm (s, C_{ipso}), CCF₃ is not observed.

phosphinoalkene 15



Diphenylphosphine (27 μ L, 0.16 mmol) was added to a solution of oxaphosphetane **8** (0.16 mmol) in THF (5 mL) at RT. After stirring 1 h, BH_3 (1 M in THF, 0.24 mL, 0.24 mmol) was added dropwise at RT. The volatiles were removed under vacuum then the residue was extract with 3×5 mL of ether. The extract was purified by HPLC (column: Sunfire 5 μ m, 19 \times 250 mm, Eluent: Petroleum ether/ether 95:5, 20 mL/min, RT) to give **15** as a colorless oil (34 mg, 0.09 mmol, 55% yield).

HRMS (CI, NH_3) [M] ($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BF}_3\text{P}^-$) calc. 370.1270, found 370.1267

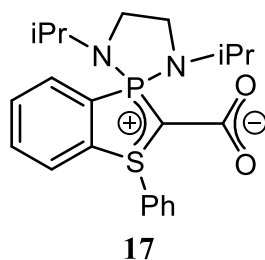
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 202.4 MHz) $\delta = 12,0$ (br d, $J_{\text{PB}} \sim 52$ Hz) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 96.3 MHz) $\delta = -37,6$ (br) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 282.4 MHz) $\delta = -67,3$ ppm.

^1H NMR ([D $_8$]THF, 298 K, 500.1 MHz) $\delta = 7.01$ -7.05 (m, 4H, CH_{ar}), 7.06 ppm (dq, $J_{\text{PH}}=7.6$ Hz, $J_{\text{HF}}=1.5$ Hz, $\text{PCH}=\text{CCF}_3$), 7.13-7.17 (m, 1H, CH_{ar}), 7.29-7.34 (m, 4H, CH_{ar}), 7.38-7.42 (m, 2H, CH_{ar}), 7.51-7.57 ppm (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ([D $_8$]THF, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 122.0$ (qd, $J_{\text{CF}} = 275.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz, CF_3), 127.2 (dq, $J_{\text{PC}} = 51.8$ Hz, $J_{\text{CF}} = 4.4$ Hz, $\text{PCH}=\text{CCF}_3$), 127.8 (s, CH_{ar}), 128.2 (d, $J_{\text{PC}} = 59.7$ Hz, C_{ipso}), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, CH_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, C_{ipso}), 131.4 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 132.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 146.4 ppm (qd, $J_{\text{CF}} = 31.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, $\text{PCH}=\text{CCF}_3$).

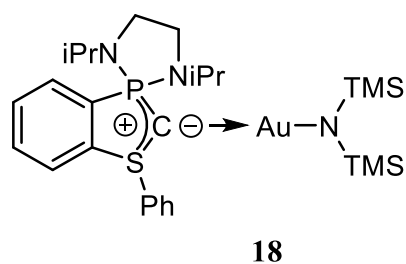
Betaine **17**

Cation **3** (50 mg, 0.04 mmol) and KHMDS (18 mg, 0.04 mmol) were slowly dissolved in 0.7 mL of THF at -60°C . CO_2 was bubbled in the solution during 10 min at this temperature. A pale yellow solid has precipitated then the mixture was warmed up to R.T. The volatiles were removed under reduced pressure and the crude mixture was washed with 5×1 mL of ether. Betaine **17** was obtained as a pale yellow solid (12 mg, 0.03 mmol, 75 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 202.5 MHz) $\delta = 43.2$ ppm.

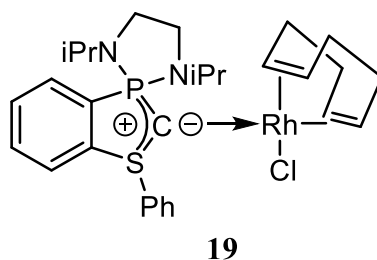
^1H NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 500.1 MHz) $\delta = 0.90$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.07 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.09 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.31 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.24-3.45 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}(\text{iPr})$), 3.49-3.62 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.51-7.56 (m, 4H, CH_{ar}), 7.65-7.72 (m, 4H, CH_{ar}), 7.82-7.87 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 125.5 MHz) $\delta = 20.6$ (s, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 20.7 (d, $J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.1 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.2 (d, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 39.1 (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, NCH_2), 39.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, NCH_2), 42.8 (d, $J_{\text{PC}} = 147.0$ Hz, PCS), 44.7 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 127.3 (s, CH_{ar}), 128.3 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, CH_{ar}), 130.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, CH_{ar}), 130.9 (s, CH_{ar}), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 125.1$ Hz, C_{ipso}), 132.9 (d, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, CH_{ar}), 133.0 (s, CH_{ar}), 134.1 (s, CH_{ar}), 135.8 (d, $J_{\text{PC}} = 23.4$ Hz, C_{ipso}), 135.8 (s, C_{ipso}), 169.4 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, CCO_2).

Gold complex 18

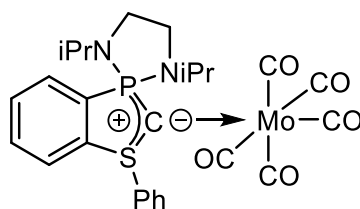
Cation **3** (50 mg, 0.09 mmol), AuSMe₂Cl (26 mg, 0.09 mmol) and KHMDS (36 mg, 0.18 mmol) were slowly dissolved in THF (2 mL) at -80 °C. The mixture turned orange and was stirred for 1h min at -80 °C. Then, the reaction mixture was warmed up to RT and the volatiles were evaporated under reduced pressure. The residue was extracted with 3 × 1 mL of pentane. The extract was concentrated and left a RT temperature overnight to obtain **18** as orange crystals suitable for X-Ray analysis. Complex **18** was not stable and decomposed during the solubilization, preventing its NMR characterization.

³¹P{¹H} NMR ([D₆]benzene, 193 K, 162.0 MHz) δ = 63.3 ppm

Rhodium complex 19

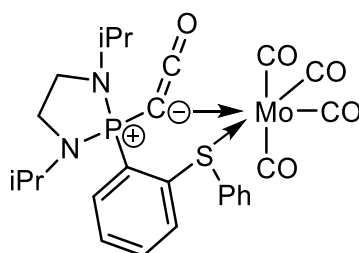
Cation **3** (53 mg, 0.09 mmol) and KHMDS (19 mg, 0.09 mmol) were slowly dissolved in THF (2 mL) at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. After stirring 30 min, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ solution (23 mg, 0.05 mmol) in THF (1 mL) was added at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture turned orange-brown and was stirred for 1 h at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The resulting mixture was warmed up to RT and the volatiles were evaporated under reduced pressure. The residue was extracted with $3 \times 1\text{ mL}$ of DCM. The extract was concentrated until saturation ($\sim 1\text{ mL}$) then Ether (1 mL) was added. The solution was left a RT overnight to obtain **19** as orange crystals suitable for X-Ray analysis (23 mg, 40 % yield). Complex **19** was not stable and decomposed during the solubilization, preventing its NMR characterization.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}]\text{chloroform}$, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 61.5\text{ ppm}$.

Molybdenum complex 20**20**

A solution of MoCO_6 (59 mg, 0.22 mmol) in THF (4 mL) at 0 °C was photolyzed at 300 nm during 1 h to form $\text{MoCO}_5(\text{THF})$. Dication **4** (150 mg, 0.22 mmol) and KHMDS (89 mg, 0.44 mmol) were slowly dissolved in THF (4 mL) at -60 °C to form bis-ylide **1**, this reaction mixture was stirred 30 min at -60 °C. The bis-ylide **1** solution was added to the $\text{MoCO}_5(\text{THF})$ solution at -80 °C. The reaction mixture turned orange and was stirred 30 min more at -80 °C. Then, the resulting mixture was warmed up to RT and the volatiles were evaporated under reduced pressure. The residue was extracted with 3 × 3 mL of ether. The extract was evaporated and residue was dissolved in a minimum of pentane. The resulting solution was left overnight at -25 °C to obtain **20** as orange crystals suitable for X-Ray analysis (**20** was not obtain in pure form and crystals of **21** were also present).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 193 K, 162.0 MHz) $\delta = 63.3$ (**19**), 46.5 ppm (**20**).

Molybdenum complex 21**21**

A solution of MoCO_6 (59 mg, 0.22 mmol) in THF (4 mL) at 0 °C was photolyzed at 300 nm during 1 h to form $\text{MoCO}_5(\text{THF})$. Dication **4** (150 mg, 0.22 mmol) and KHMDS (89 mg, 0.44 mmol) were slowly dissolved in THF (4 mL) at -60 °C to form bis-ylide **1**, this reaction mixture was stirred 30 min at -60 °C. The bis-ylide **1** solution was added to the $\text{MoCO}_5(\text{THF})$ solution at -80 °C. The reaction mixture turned orange and was stirred 30 min more at -80 °C. Then, the resulting mixture was warmed up to RT and the volatiles were evaporated under reduced pressure. The residue was extracted with 3×3 mL of ether. The extract was dried under vacuum and residue was dissolved in a minimum of benzene. The resulting solution was left at RT overnight to obtain **21** as orange crystals suitable for X-Ray analysis (70 mg, 0.11 mmol, 50 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 193 K, 202.5 MHz) $\delta = 46.5$ ppm.

^1H NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 298 K, 500.1 MHz) $\delta = 0.95$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 1.28 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 3.26-3.33 (m, 2H, NCH_2), 3.36-3.44 (m, 2H, NCH_2), 3.73 (br. dsept, $J_{\text{PH}} \sim 9.6$ Hz, $J_{\text{HH}} \sim 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{iPr})$), 6.82 (m, 1H, CH_{ar}), 7.33 (m, 2H, CH_{ar}), 7.37-7.59 (m, 4H, CH_{ar}), 7.78 (m, 2H, CH_{ar}), 7.81-7.89 ppm (m, 1H, CH_{ar})

^{13}C NMR ($[\text{D}_2]\text{DCM}$, 298 K, 125.5 MHz) $\delta = -9.1$ (br d, $J_{\text{PC}} \sim 109$ Hz, PCCO), 20.2 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 21.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}_3(\text{iPr})$), 39.8 (d, $J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, NCH_2), 46.0 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{iPr})$), 128.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, CH_{ar}), 128.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, CH_{ar}), 129.5 (d, $J_{\text{PC}} = 134.2$ Hz, C_{ipso}), 130.9 (s, CH_{ar}), 131.5 (s, CH_{ar}), 131.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, C_{ipso}), 133.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 135.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, CH_{ar}), 135.8 (s, CH_{ar}), 149.6 (d, $J_{\text{PC}} = 16.5$ Hz, CO), 150.9 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, PCCO), 208.9 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, CO).

**Chapitre IV : Synthèse de carbènes
capto-datifs cycliques, les
azavinylidènephosphoranes**

1. Introduction bibliographique

a. Généralités sur les carbènes

Par définition, les carbènes sont des espèces neutres divalentes du carbone qui possèdent seulement six électrons de valence. Ces espèces sont donc électroniquement déficientes et présentent deux électrons non-liants (*Schéma 1*).

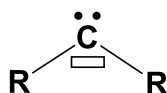


Schéma 1 : Carbène, espèce divalente du carbone à 6 e^- de valence

Les deux électrons non-liants peuvent être répartis de deux manières ce qui conduit à deux états de multiplicité de spin. À l'état triplet, les deux électrons ont des spins parallèles et occupent deux orbitales différentes p_x et p_y dégénérées. Le carbène est alors linéaire et possède un caractère di-radicalaire. À l'état singulet, les deux électrons sont appariés dans une orbitale de symétrie σ laissant une orbitale de symétrie p_π vacante. Le carbène présente alors une géométrie coudée et possède un caractère amphiphile (*Schéma 2*).

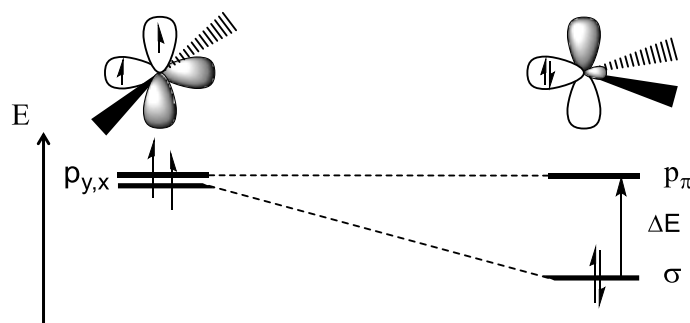


Schéma 2 : Configuration électronique des carbènes à l'état triplet (gauche) et singulet (droite)

La levée de dégénérescence des deux orbitales p lorsque l'on passe des carbènes triplets aux carbènes singulets fait apparaître une différence d'énergie ΔE déterminante pour définir l'état de spin du carbène (*Schéma 2*). D'après les calculs effectués par Hoffmann,^[1] si la différence énergétique entre la HOMO et la LUMO est inférieure à 1,5 eV le carbène se trouvera à l'état triplet. Si, par contre, cette différence est supérieure à 2 eV, c'est l'état singulet qui sera favorisé.

Cette différence d'énergie ΔE est intimement liée aux substituants portés par le centre carbénique. Ceux-ci peuvent agir de deux manières sur le carbène : par effet inductif ou/et par effet mésomère. Concernant les effets inductifs, Harrison^[2] a démontré que des substituants plus électronégatifs que le carbone stabilisent l'orbitale σ en augmentant son caractère s et laissent l'orbitale p_π inchangée, favorisant ainsi l'état singulet. En revanche, des substituants plus électropositifs que le carbone induisent un petit écart énergétique σ/p_π favorisant ainsi l'état triplet (*Schéma 3*).

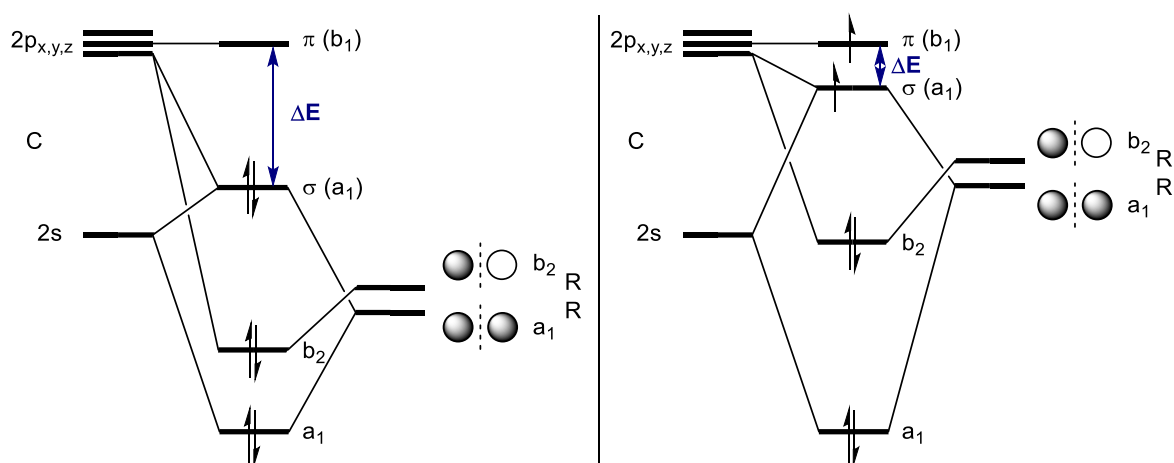


Schéma 3 : Diagramme des orbitales frontières montrant l'influence des effets inductifs attracteurs (gauche) et donneurs (droite)

Les effets mésomères ont généralement plus d'impact que les effets inductifs sur l'état de multiplicité du carbène. Ainsi, les substituants π -donneurs X (-OR, -NR₂, -PR₃, -SR₂...) peuvent stabiliser l'orbitale π vacante du carbène, tandis que les substituants π -accepteurs Z (-BR₂, -SiR₃, -PR₃⁺...) stabilisent le doublet électronique du carbène (*Schéma 4*).

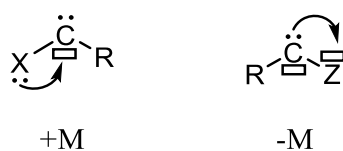


Schéma 4 : Les différents types de stabilisation par effets mésomères des carbènes

Pendant longtemps, les carbènes ont été considérés comme des espèces transitoires. Cependant, depuis la synthèse des premiers carbènes singulets stables^[3,4] vers la fin des années 80, de nombreuses études ont permis de mieux comprendre les facteurs clés permettant de stabiliser

ces espèces. A ce jour, seuls les carbènes singulets sont stables et peuvent être isolés. Des progrès pour la stabilisation des carbènes triplets ont été réalisés grâce aux travaux de Tomioka *et al.* Par exemple, un carbène triplet persistant une semaine en solution à température ambiante a pu être préparé par une stabilisation cinétique, c'est-à-dire grâce à un encombrement stérique important autour du centre réactif (Schéma 5).^[5,6]

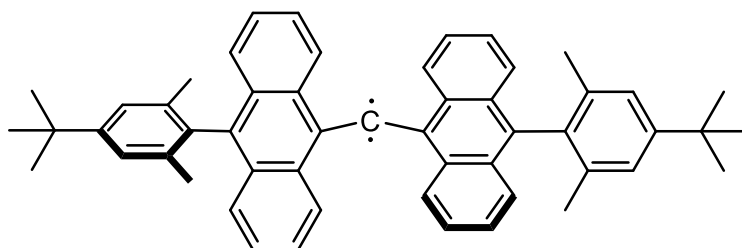


Schéma 5 : Carbène triplet de Tomioka, persistant 1 semaine à T.A.

Les deux premiers carbènes stables (phosphinosilylcarbène^[3] et carbène N-hétérocyclique^[4]) (Schéma 6) présentent deux modes de stabilisation différents qui induisent des propriétés différentes.



Schéma 6 : Le phosphinosilyl carbène (gauche) et le carbène N-hétérocyclique (droite)

Le phosphinosilylcarbène est stabilisé par effet mésomère capto-datif. La phosphine joue le rôle de groupement donneur et stabilise l'orbitale vacante du carbène par π -donation de la paire électronique du phosphore. Le groupement silyle, quant à lui, joue le rôle de groupement accepteur et stabilise la paire électronique du carbène par hyper-conjugaison négative dans les orbitales σ^* du silicium (Schéma 7). Par conséquent, le carbène a un écart énergétique singulet/triplet ($\Delta E_{S/T}$) faible de seulement 11 kcal.mol⁻¹ et une LUMO basse en énergie.

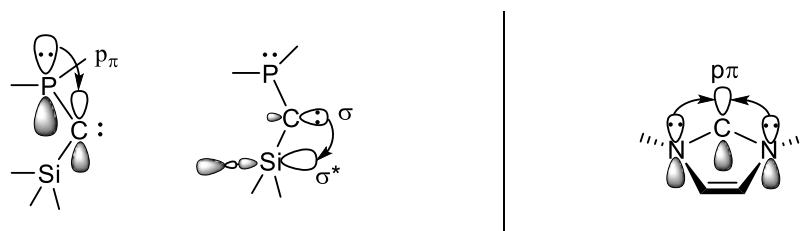


Schéma 7 : Orbitales frontières illustrant les stabilisations du phosphinosilylcarbène (gauche) et du NHC (droite)

Le NHC est, quant à lui, stabilisé par un effet datif-datif, c'est-à-dire une double π -donation des paires électroniques des atomes d'azote dans l'orbitale vacante du carbène. Ce mode de stabilisation a pour effet de rendre l'orbitale $p\pi$ vacante très haute en énergie ce qui induit une perte totale du caractère électrophile du carbène. Le carbène présente alors un $\Delta E_{S/T}$ important de l'ordre de 80 kcal.mol⁻¹.

En raison de son $\Delta E_{S/T}$ faible, le phosphinosilylcarbène a une réactivité riche. Tout d'abord, comme les carbènes transitoires, il peut réaliser des réactions de cyclo-addition [2+1] sur les alcènes ou des réactions d'insertion dans une liaison C-H (Schéma 8). De plus, le carbène possède un caractère électrophile marqué, démontré par la formation d'adduits donneur-accepteur avec des bases de Lewis comme les isonitriles.^[7,8] En revanche, ce carbène n'a pas la capacité de former des complexes avec les métaux en raison d'un angle \widehat{PCSi} très ouvert (152°).^[9]

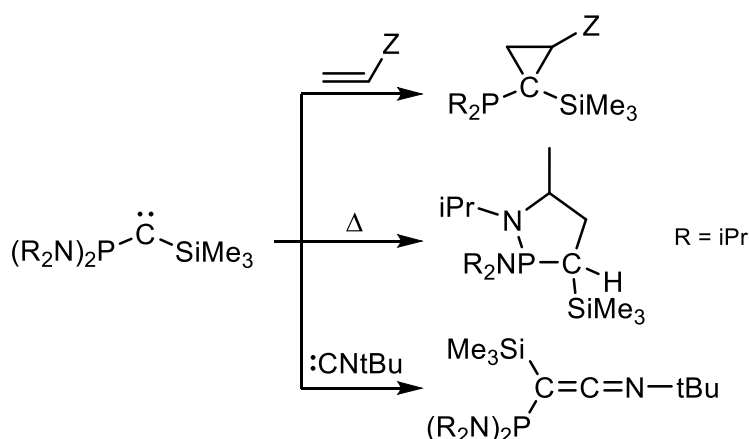


Schéma 8 : Réactivité des phosphinosilylcarbènes

Les NHC, quant à eux, ne présentent pas la réactivité des carbènes transitoires en raison d'un caractère électrophile faible. En revanche, le centre carbénique est très nucléophile grâce à des groupements amino qui enrichissent considérablement le carbone par leur fort effet π -donneur. Cette propriété a été mise à profit en chimie organométallique. Ils sont utilisés en tant que ligand fortement σ -donneur ce qui permet de préparer des complexes métalliques robustes très actifs en catalyse.^[10-14] Nous pouvons, par exemple, citer les catalyseurs de Grubbs de 2^e génération qui montrent des propriétés exceptionnelles en catalyse de métathèse des alcènes (*Schéma 9*).^[15] Cette capacité à coordonner les métaux résulte de leur structure cyclique qui permet d'avoir un angle \widehat{NCN} très fermé, voisin de 105°. Le doublet électronique est donc très disponible pour la coordination au contraire de leurs analogues linéaires. En effet, l'équipe de Schöeller a mis en évidence, un coût énergétique très élevé pour réduire l'angle carbénique des carbènes linéaires empêchant leur coordination avec des métaux de transition.^[16,17]

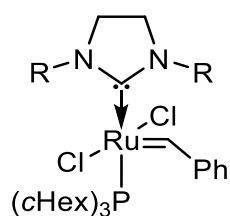


Schéma 9 : Catalyseur de Grubbs de 2^e génération

La majorité des modifications structurales des NHC concerne les substituants R portés par les groupements amino, n'entraînant que des changements mineurs de réactivité des NHC. En revanche, la modification du squelette cyclique des NHC peut conduire à des changements de propriétés électroniques très intéressantes. Nous citerons, par exemple, le carbène d'Enders qui présente une structure dérivée du triazole (*Schéma 10*). L'introduction de l'atome d'azote électronégatif à l'arrière du squelette augmente de façon importante le caractère électrophile du carbène.^[18] La LUMO est en effet plus basse en énergie (1,28 eV) que celle des NHC classiques (1,69 eV).^[19]

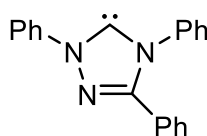


Schéma 10 : Carbène d'Enders

En conséquence, ce carbène constitue un catalyseur de choix en catalyse organique notamment pour permettre une réactivité de type umpulung avec les aldéhydes (*Schéma 11*). En effet, l'électrophilie du carbène permet la stabilisation d'un carbanion après formation de l'adduit, ce qui rend possible la réactivité de type umpulung. De plus, la grande stabilité thermique du NHC d'Enders (jusqu'à 150 °C) et son succès en ont fait le premier carbène commercialisé.^[20]

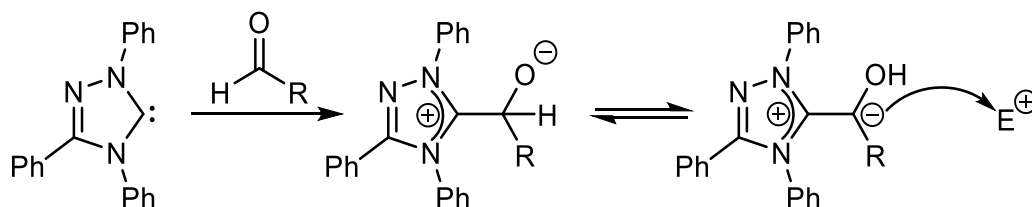


Schéma 11 : Réactivité de type umpulung

Comme nous venons de le voir, une modification sur le squelette des NHC peut conduire à nouvelles propriétés électroniques. Dans la suite de cette introduction, nous verrons plusieurs exemples de carbènes qui mettent en évidence l'influence des modifications structurales sur la réactivité du carbène.

b. Les Amino(alkyl)carbènes cycliques (CAAC)

Avec la préparation des CAAC, Bertrand *et al.* ont montré qu'un seul groupement amino est suffisant pour obtenir un carbène stable (*Schéma 12*).^[21] Le groupement alkyl qui remplace le deuxième groupement amino des NHC est considéré comme spectateur vis-à-vis du centre carbénique.^[22]



Schéma 12 : Les CAAC préparés par Bertrand et al.

Le gap $\Delta E_{S/T}$ des CAAC (46 kcal.mol⁻¹) est considérablement réduit par rapport aux NHC (~80 kcal.mol⁻¹). Par conséquent, le carbène possède un caractère électrophile marqué. Par ailleurs, le carbène possède une HOMO plus haute en énergie (-5,0 eV) que les NHC (-5,2 eV), ce qui se traduit par une meilleure nucléophilie. Cette dernière a été évaluée par l'intermédiaire

des bandes de vibrations CO en spectroscopie IR dans le complexe $[\text{Rh}(\text{CAAC})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ qui affichent une valeur moyenne de 2036 cm^{-1} , inférieure à celle mesurée pour les complexes analogues NHC ($\sim 2040\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$).^[23]

L'utilisation des CAAC en tant que ligands a permis la préparation de complexes montrant un certain nombre de réactivités très originales.^[24-26] En particulier, un complexe d'or permet d'effectuer l'hydroamination d'alcynes non activés utilisant l'ammoniac comme source azotée (Schéma 13).^[25]

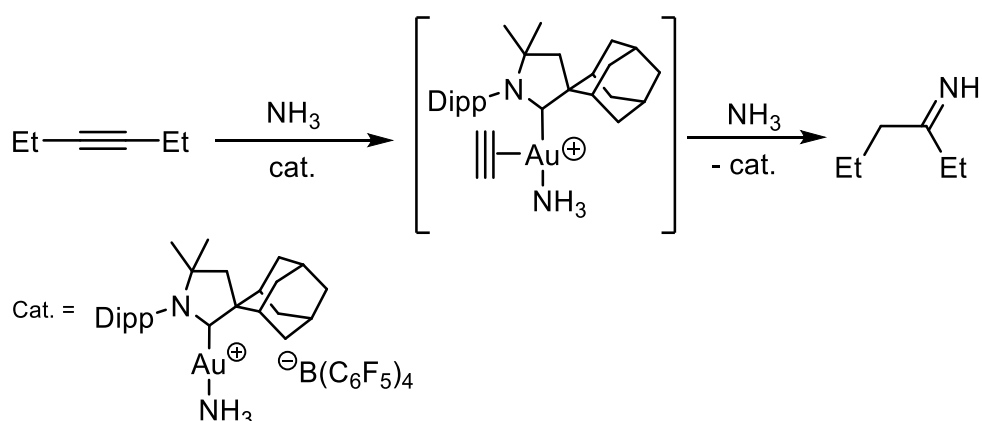


Schéma 13 : hydroamination des alcynes catalysée par d'un complexe Au-CAAC

De plus, en raison de leur caractère ambiphile marqué, les CAAC montrent aussi une réactivité très riche notamment pour l'activation de petites molécules (Schéma 14).^[27-31] Par exemple, les CAAC permettent l'activation de H_2 et de NH_3 , ce qui jusque-là, était le domaine quasiment exclusif des métaux de transition et d'espèces transitoires comme les carbènes triplets.^[32]

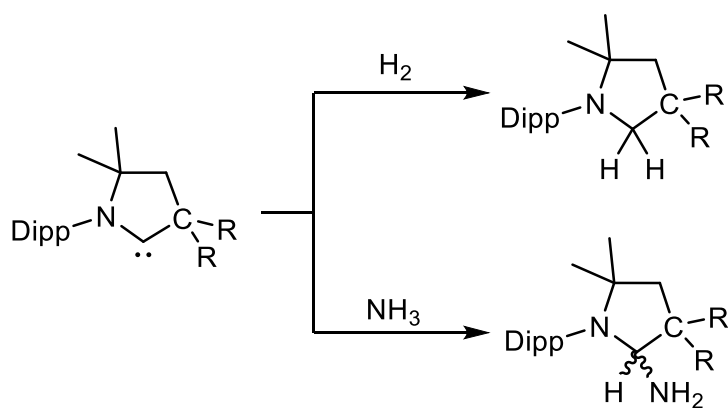


Schéma 14 : Réactivité des CAAC avec H_2 et NH_3

c. Les N,N'-diamidocarbènes (DAC)

Les DAC présentent des fonctions amido à la place des groupements amino du NHC (*Schéma 15*). Le carbonyle, électro attracteur par effet mésomère, diminue la donation π des groupements amino dans l'orbitale vacante du carbène. Il en résulte un carbène présentant un caractère électrophile accru.

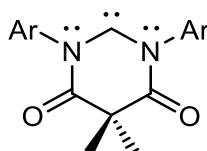


Schéma 15 : DAC, avec Ar = Dipp, Mes

En conséquence, les DAC sont capables d'effectuer des réactions telles que l'activation de la liaison N-H de l'ammoniac ou la formation réversible d'adduit avec le monoxyde de carbone.^[33,34] Ils réagissent aussi, de manière très originale, *via* des cyclo-additions [2+1] réversibles, avec des alcènes activés et des aldéhydes (*Schéma 16*). Cette réactivité est mise en évidence par des réactions séquentielles où, quel que soit l'ordre d'addition des réactifs, les deux produits d'addition sont obtenus avec le même ratio.^[35]

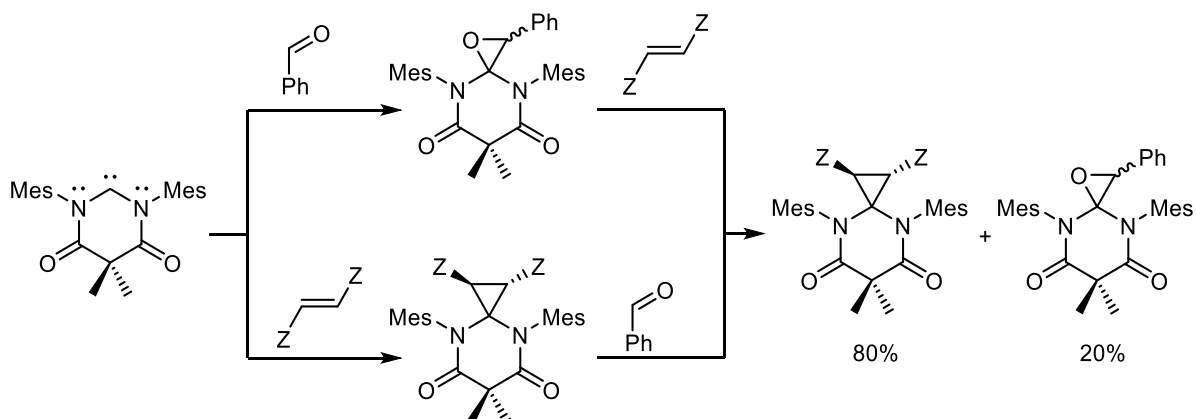


Schéma 16 : Cycloadditions [2+1] réversibles des DAC (Z = CO₂Et)

Les DAC restent, malgré l'effet attracteur des groupements amido, des ligands très σ -donneurs comme en témoigne la mesure des bandes de vibrations CO en IR dans le complexe [Ir(DAC)(CO)₂Cl] (2024 cm⁻¹) qui affiche des valeurs proches de celles observées pour les complexes [Ir(NHC)(CO)₂Cl].^[26]

d. Les diphosphino carbènes cycliques (PHC)

Les PHC sont les analogues lourds des NHC où les groupements amino sont remplacés par des groupements phosphino. En règle générale, le phosphore est un groupement π -donneur plus faible que l'azote en raison d'une énergie de planéarisation beaucoup plus élevée pour le phosphore (35 kcal.mol^{-1}) que pour l'azote (4 kcal.mol^{-1}). Dans le cas des PHC, cette planéarisation peut être forcée par l'utilisation conjointe de la contrainte cyclique et d'un fort encombrement stérique (*Schéma 17*).^[36] Il en résulte une stabilisation π efficace de l'orbitale vacante du carbène,^[37] la HOMO est même plus haute en énergie ($-5,0 \text{ eV}$) que celle des NHC, ce qui induit un caractère nucléophile supérieur.

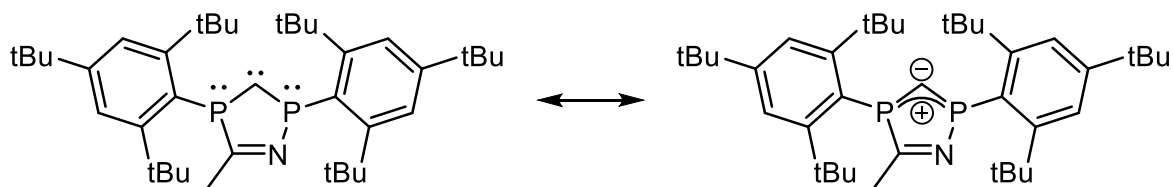


Schéma 17 : PHC stabilisé par π -donation des atomes de phosphore

Il est aussi intéressant de noter que le PHC a un $\Delta E_{S/T}$ assez faible ($41,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), d'où une réactivité ambiphile démontrée par des réactions de cycloaddition [2+1] avec des alcènes activés (*Schéma 18*).^[38]

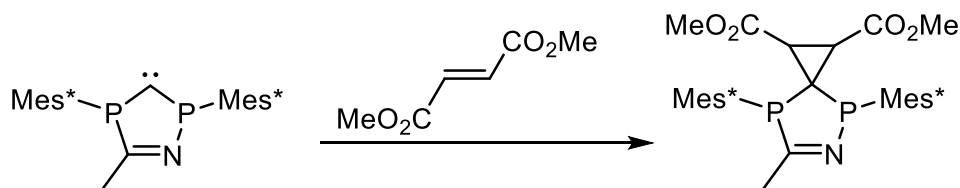


Schéma 18 : Réaction de cycloaddition [2+1] du PHC avec un alcène activé

e. Les carbènes amino(ylure) cycliques (N-YHC)

Dans le cas des N-YHC, un groupement amino est remplacé par une fonction ylure exo-cyclique (*Schéma 19*). Ces carbènes ont été préparés simultanément par les équipes de Kawashima, Fürstner et Bertrand en 2008.^[19,39-41] Les ylures étant beaucoup plus π -donneurs qu'un amino, en raison de la forte densité électronique du carbone ylure, il en résulte un enrichissement

considérable du centre carbénique. De ce fait, les N-YHC sont parmi les ligands les plus σ -donneurs connus à ce jour. En effet, la préparation du complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{N-YHC})]$ montre en IR des valeurs faibles pour la moyenne des bandes de vibrations CO, entre 2009 et 2014 cm^{-1} .

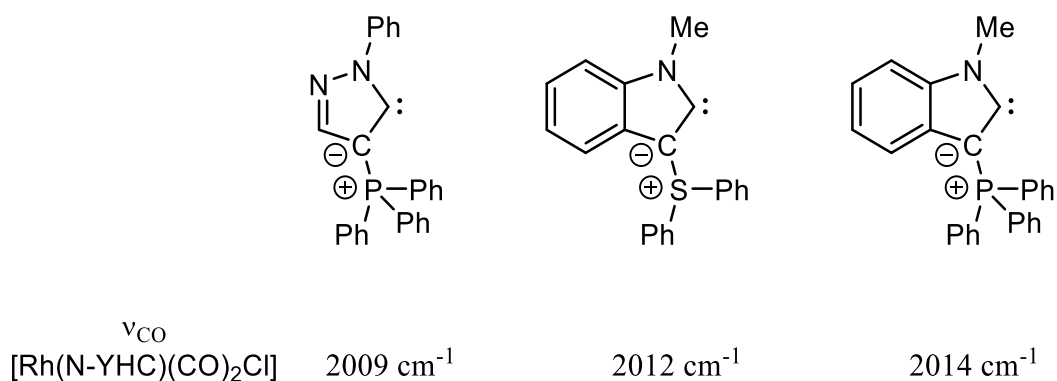


Schéma 19 : N-YHC avec la valeur moyenne des ν_{CO} des complexes $[\text{Rh}(\text{N-YHC})(\text{CO})_2\text{Cl}]$

f. Le vinylidènephosphorane (CVP)

Le CVP utilise aussi une fonction ylure de phosphore qui, cette fois-ci, est intra-cyclique pour stabiliser le centre carbénique (*Schéma 20*).^[42]

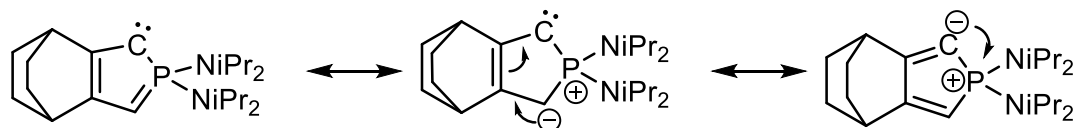


Schéma 20 : Le CVP et son mode de stabilisation

Le CVP est l'un des rares exemples de carbène capto-datif cyclique. En effet, le carbène est à la fois stabilisé par une fonction ylure conjuguée, fortement π -donneuse, et par un centre phosphonio qui joue le rôle de groupement π -accepteur. La formation du complexe Rh carbonyle $[\text{Rh}(\text{CVP})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ affiche en IR une bande de vibration CO moyenne de 2017 cm^{-1} , ce qui place ce carbène parmi les carbènes les plus σ -donneurs connus à ce jour. Ce comportement est expliqué par la faible stabilisation de la paire libre du carbène par le groupement phosphonio, ce qui la rend pleinement disponible pour la coordination. De plus, le $\Delta E_{\text{S/T}}$ est beaucoup plus petit (32,4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que celui observé pour les NHC (80 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les CAAC (46 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cependant, malgré des résultats préliminaires très prometteurs, le

développement de ce carbène est resté limité en raison d'une synthèse contraignante (9 étapes) et n'offrant que peu de modularités de structure.

Parmi les exemples de carbènes singulets que nous venons de citer, on remarque que les dérivés cycliques sont des ligands de choix ce qui a permis la préparation de complexes très actifs en catalyse. Par ailleurs, la valeur du gap singulet/triplet est un facteur important qui dicte la réactivité de ces espèces. Un $\Delta E_{S/T}$ faible peut induire une réactivité originale proche de celle observée pour les carbènes transitoires. Les CVP ont particulièrement retenu l'attention de notre équipe car ils présentent à la fois un caractère fortement σ -donneur, mais aussi un $\Delta E_{S/T}$ relativement faible. C'est pourquoi notre équipe s'est intéressée au développement d'une nouvelle classe de carbènes capto-datifs cycliques faciles d'accès et modulables.

2. Les azavinylidènephosphoranes (CAVP), une nouvelle classe de carbènes capto-datifs cycliques

Les CAVP sont stabilisés par un fragment phosphazène conjugué cyclique. De façon similaire aux carbènes d'Enders, l'ajout d'un atome d'azote au sein de la structure devrait augmenter le caractère ambiphile du carbène (*Schéma 21*).

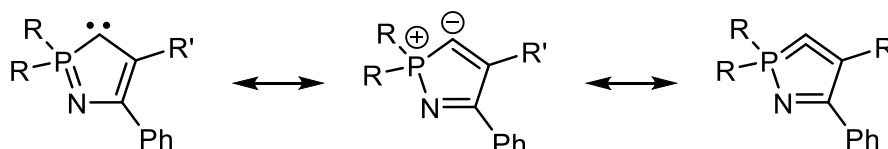


Schéma 21 : Formes mésomères des CAVP

Pour la préparation des CAVP, une méthode de synthèse rapide en trois étapes, inspirée des travaux menés par Zeiss dans les années 70, a été mise au point.^[43] La cycloaddition [3+2] entre une phosphine imine et un alcyne vrai permet d'obtenir le phosphazène **1**. Ce dernier est ensuite oxydé puis déprotoné à l'aide de CBr_4 , via la formation de $(\text{CBr}_3)^-$ qui joue le rôle de base, pour donner le sel de phosphonium **2**. Ce sel est le précurseur du carbène par déprotonation. Cette approche synthétique originale permet de modifier aisément les propriétés du carbène en changeant les groupements portés par le phosphore ou/et l'alcyne (*Schéma 22*).

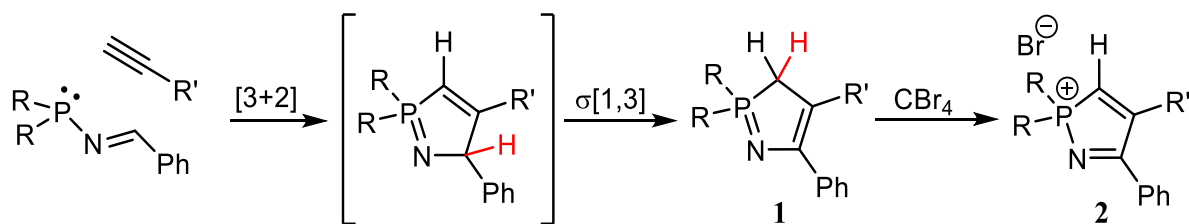


Schéma 22 : Synthèse des précurseurs des CAVP

A ce jour, deux CAVP ont été préparés au sein de notre laboratoire.^[44] Le premier CAVP **4** comporte une fonction ester sur le carbone en alpha du centre carbénique. Néanmoins, ce carbène n'est pas stable, même à basse température. Sa formation a pu être mise en évidence par un piégeage à basse température par coordination sur un complexe d' Au(I). Le complexe **5** est, quant à lui, très robuste puisqu'il est stable et manipulable à l'air sous forme solide (Schéma 23).

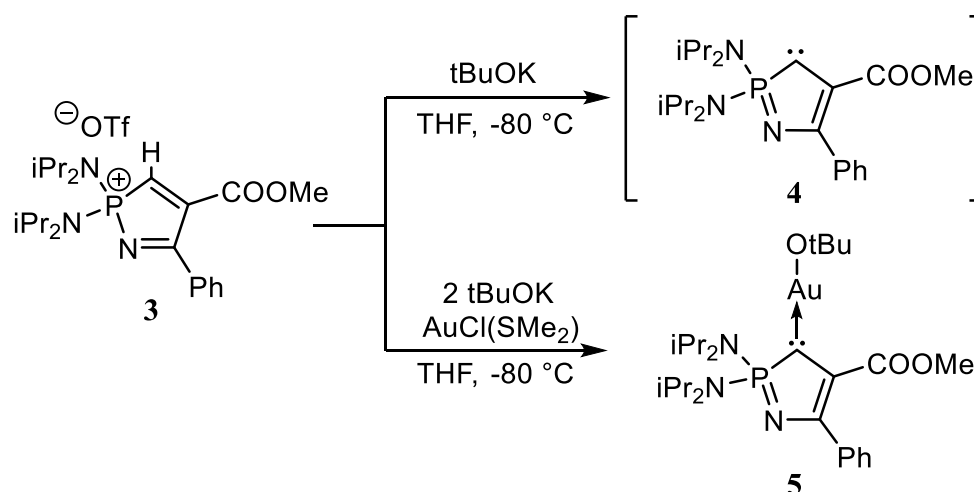


Schéma 23 : Synthèse du premier complexe d'or(I) de CAVP 5

Ces résultats préliminaires encourageants ont conduit au développement d'un second modèle. La fonction ester, suspectée d'être la cause de l'instabilité du carbène, est remplacée par un groupement phényle. Le précurseur **6** est préparé selon la même voie de synthèse, que le précurseur **3**. Le carbène **7** est obtenu à basse température par déprotonation de **6** (Schéma 24). Un gain important de stabilité est observé puisque le carbène **7** est stable jusqu'à -20 °C et a pu être entièrement caractérisé à basse température par RMN. Le carbone carbénique résonne en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à champ faible sous la forme d'un doublet (234,4 ppm, $J_{\text{PC}} = 93,6\text{ Hz}$).

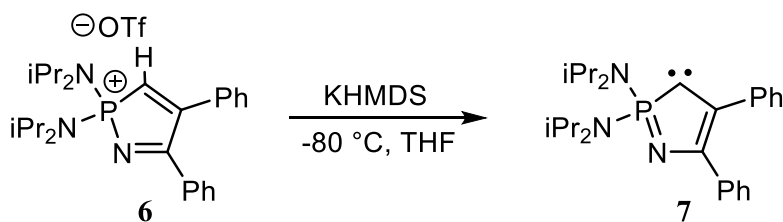


Schéma 24 : Synthèse du carbène **7** par déprotonation avec *KHMDS*

L'obtention d'un complexe de rhodium carbonyle a permis de mesurer le pouvoir de σ -donation de l'espèce. La valeur moyenne des bandes de vibrations des CO est de 2018 cm^{-1} , ce qui montre que le carbène est très nucléophile. En effet, l'énergie de la HOMO est très haute ($-4,83\text{ eV}$), proche de la valeur calculée pour les CAAC ($-5,0\text{ eV}$).

Le calcul du $\Delta E_{S/T}$ du carbène affiche une valeur faible de $24,3\text{ kcal.mol}^{-1}$ laissant entrevoir un caractère ambiphile marqué. En effet, la réactivité typique des carbènes transitoires est observée avec **7**, comme par exemple : une réaction d'insertion dans une liaison C-H, et une réaction de cyclo-addition [2+1] avec un alcène activé (*Schéma 25*).

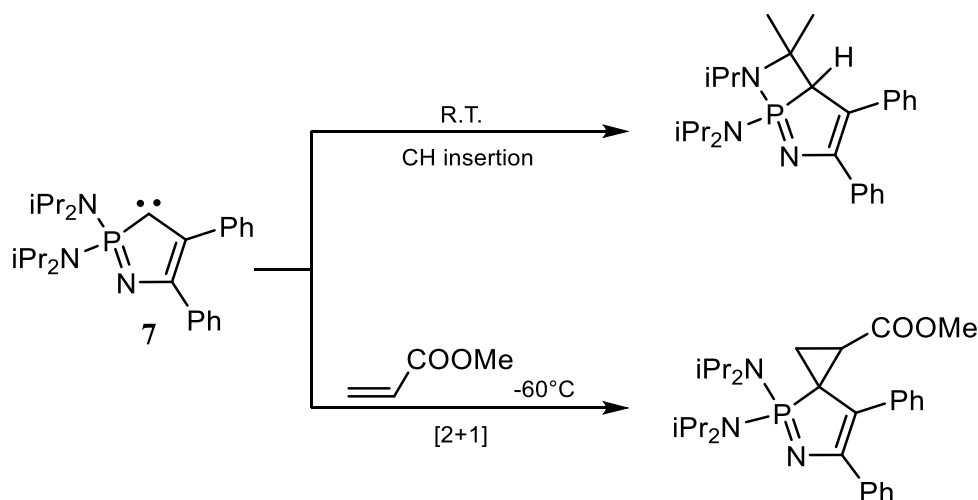


Schéma 25 : Réaction de C-H insertion et de cycloaddition [2+1] du CAVP **5**

Cependant, en raison de son manque de stabilité, le carbène **7** n'a pas pu être isolé à l'état solide et sa structure n'a pas pu être déterminée par diffraction RX. Un gain de stabilité supplémentaire permettrait une manipulation plus aisée et permettrait probablement d'observer d'autres réactivités nécessitant une activation thermique. L'objectif de mon travail a été d'améliorer la stabilité thermique de cette nouvelle famille de carbènes.

3. Modification de la structure du carbène

Afin d'accroître la stabilité des carbènes CAVP, nous avons envisagé d'augmenter l'encombrement stérique autour du centre carbénique. Cela devrait apporter une meilleure stabilisation cinétique de l'espèce. Pour cela, nous avons décidé de remplacer le groupement phényle en α du centre carbénique par un groupement mésityle.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un alcyne plus encombré, le mésitylacétylène, en utilisant une méthode décrite dans la littérature (Schéma 26).^[45]

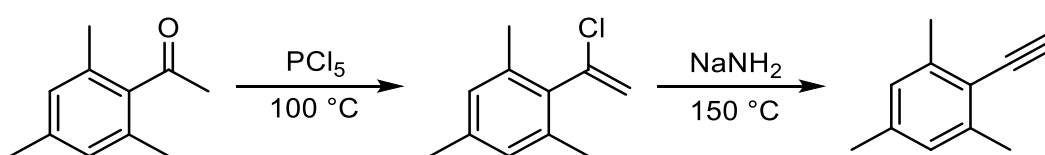


Schéma 26 : Synthèse du mésitylacétylène

Pour effectuer la réaction de cyclisation, un mélange stœchiométrique de mésitylacétylène et de phosphine imine **8** a été chauffé à 145 °C au reflux du xylène (conditions utilisées pour la cyclisation avec le phénylacétylène).^[44] Cependant, même dans ces conditions drastiques, aucune réaction n'est observée (Schéma 27). Il est possible que l'augmentation de l'encombrement stérique de l'alcyne, combiné à l'encombrement important des groupements amino, rende cette cyclisation impossible.

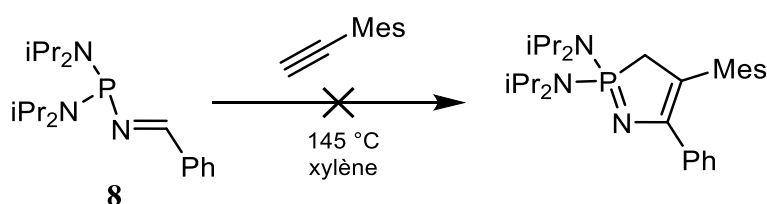


Schéma 27 : Tentative de cyclisation entre la phosphine imine **8** et le mésitylacétylène

Nous avons alors réduit l'encombrement de la phosphine en utilisant des groupements amino cycliques moins encombrés. La réaction est alors effectuée avec les phosphines imines **9** et **10** dans les conditions décrites précédemment, mais sans plus de succès (Schéma 28).

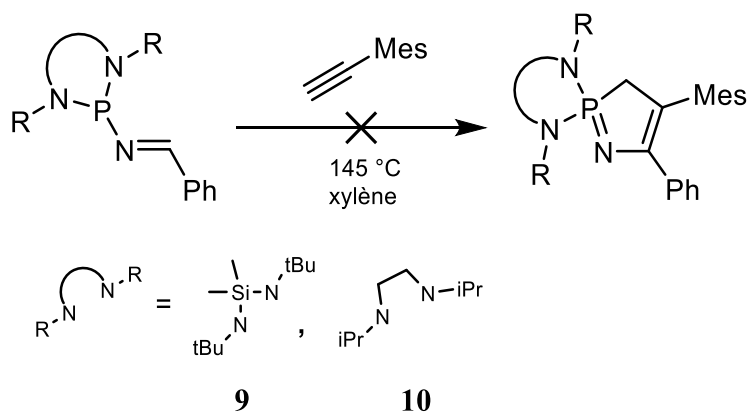


Schéma 28 : Tentative de cyclisation entre les phosphines imines **9** et **10** et le mésitylacétylène

Pour pouvoir réaliser cette réaction de cyclo-addition, il est nécessaire de réduire la taille et la nature des substituants portés par le phosphore. En effet, en utilisant la diphenylphosphinoimine **11**, la réaction a été observée dans des conditions relativement douces, à 100 °C, et le phosphazène cyclique **12** a été isolé avec un rendement de 85 % (*Schéma 29*).

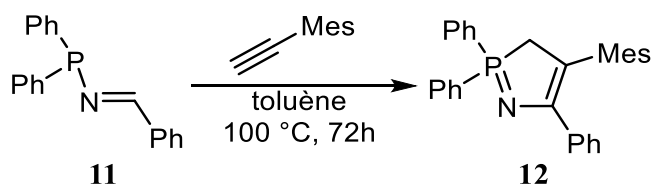


Schéma 29 : Synthèse du phosphazène **12**

Le phosphazène **12** a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN. Il résonne à 51 ppm en RMN ^{31}P . Le méthylène en α du phosphore montre un signal dédoublé, intégrant pour deux protons, à 3,30 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 8$ Hz) en RMN ^1H . La RMN ^{13}C J_{mod} indique deux signaux doublets correspondant aux carbones éthyléniques à 155,6 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 6$ Hz) pour celui en α de l'azote et 102,8 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz) pour celui en β .

L'étape suivante d'oxydation/déprotonation du phosphazène **12** en présence de CBr_4 ne conduit pas directement au sel de phosphonium **14** attendu mais s'arrête au niveau du phosphonium **13**. Ce dernier est identifié en RMN ^{31}P par une résonance à 52,0 ppm et par le signal du méthylène à 3,50 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 8$ Hz) en RMN ^1H . Pour terminer la réaction, il est nécessaire d'ajouter un excès de base comme la triéthylamine. Cependant, en utilisant cette méthode, la formation du phosphonium souhaité **14** ($\delta_{\text{P}} = 69$ ppm) n'est pas sélective (*Schéma 30*).

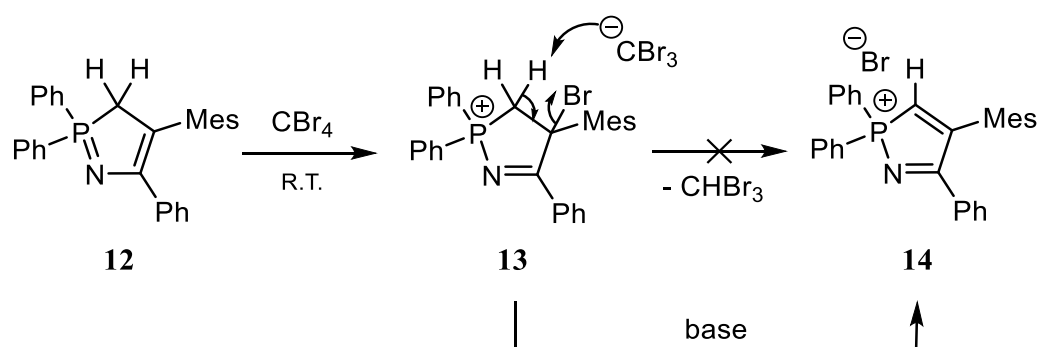


Schéma 30 : Synthèse du sel de phosphonium 14

Afin d'améliorer cette synthèse, l'oxydation a été réalisée avec le brome et la déprotonation avec un seul équivalent de triéthylamine. Ensuite, le brut réactionnel est traité avec un mélange KH/tBuOK (95/5), à basse température, afin d'éliminer les sels d'ammonium. En suivant cette procédure, le sel de phosphonium **14**, même sensible à l'hydrolyse, a été isolé avec un rendement de 54 % et une pureté satisfaisante. Le proton éthylénique est observé en RMN ^1H sous la forme d'un signal doublet caractéristique très déblindé à 9,19 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 34$ Hz). Par ailleurs, le carbone correspondant est observé en RMN J_{mod} sous la forme d'un signal doublet à 131,4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 61$ Hz).

Nous avons alors réalisé la déprotonation du sel de phosphonium **14** à basse température avec un équivalent de KHMDS. Malheureusement, la formation du carbène **15** n'est pas sélective et de nombreux produits sont observés par RMN ^{31}P , et ce, même à -80°C (*Schéma 31*).

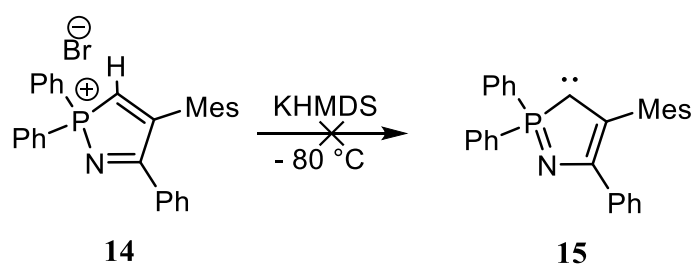


Schéma 31 : Tentative de génération du carbène 15

Nous avons alors envisagé de piéger l'espèce carbénique en présence d'une base de Lewis pour vérifier qu'elle est bien générée lors de la déprotonation. Nous avons choisi d'utiliser PMe_3 qui nous permettra un suivi RMN de la réaction grâce à la sonde phosphore et nous indiquera la

formation d'un adduit résultant de la coordination de l'orbitale vacante du carbène par la phosphine.

La déprotonation à l'aide de KHMDS du précurseur **14** en présence de triméthylphosphine est effectuée à basse température et suivie par RMN ^{31}P . La formation d'un système AX (45,7 et -7,8 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 29$ Hz), semble bien indiquer la formation de l'adduit **16** recherché. Cependant, ce dernier est instable et n'a pas pu être entièrement caractérisé (Schéma 32).

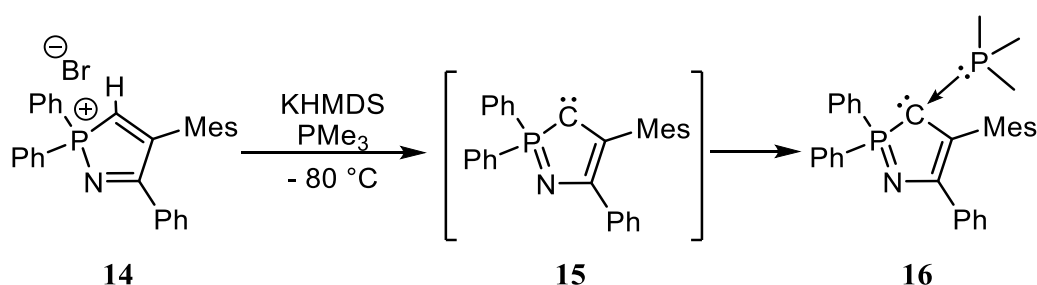


Schéma 32 : Synthèse de l'adduit **16**

L'observation de l'adduit **16** suggère que le carbène **15** est formé transitoirement et qu'il présente un caractère électrophile marqué. Malheureusement, ce dernier n'est pas stable, sans doute par manque de protection stérique autour du centre carbénique. En effet, l'utilisation du mésitylacétylène nous a conduits à changer les groupements amino sur le phosphore par des groupes phényles beaucoup plus petits. De ce fait, la stabilisation cinétique est sans doute insuffisante.

4. Complexe CAVP d'or (I)

Malgré leur instabilité thermique, les CAVP **4** et **7** peuvent être utilisés comme ligands en chimie de coordination,^[44] conduisant à des complexes robustes et stables à l'air qui peuvent être utilisés en catalyse.

Le complexe d'or (I) **17**, peut être facilement préparé à partir du complexe $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ et du sel de phosphonium **6**, précurseur du carbène **7**, par ajout à basse température, de deux équivalents de KHMDS. Le complexe d'or **17**, coordonné par le CAVP **7** et une molécule d'hexaméthylidisilazane, est isolé sous la forme de cristaux rouges stables à l'air avec un rendement de 81 %.

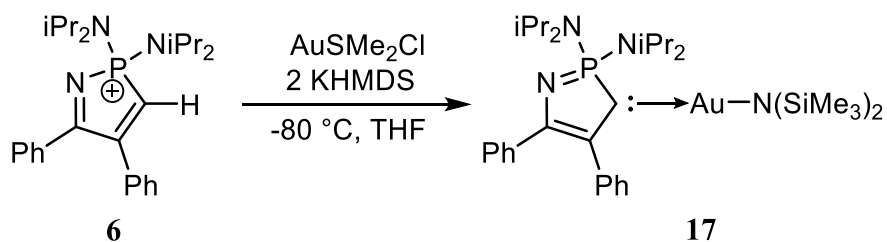


Schéma 33 : Synthèse du complexe 17

Le complexe **17** a été entièrement caractérisé par RMN. Le carbone carbénique coordonné à l'or résonne sous la forme d'un doublet à 177,3 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 34,5$ Hz) en RMN ^{13}C . La présence de l'hexaméthylsilylamine est confirmée par RMN ^1H où les groupements TMS sont observés à -0.12 ppm sous la forme d'un singulet. Par ailleurs, la structure du complexe **17** a été confirmée par diffraction des rayons X (*Figure 1*).

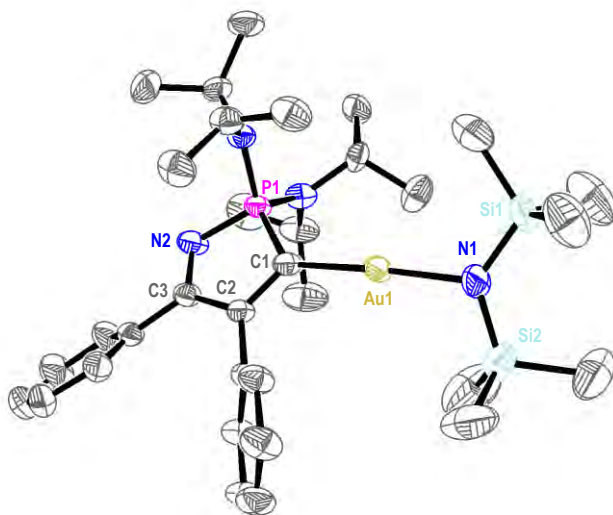


Figure 1 : Structure RX du complexe **17**, hydrogènes omis, longueurs de liaison (Å), angles(°) : Au(1)-C(1) 1,987(3), Au(1)-N(1) 2,040(3), P(1)-N(2) 1,680(2), P(1)-C(1) 1,790(3), N(2)-C(3) 1,312(3), C(1)-C(2) 1,370(4), C(2)-C(3) 1,504(4), C(1)-Au(1)-N(1) 174,05(11), C(2)-C(1)-P(1) 102,59(19)

La structure indique que le carbone se coordine *via* le carbone carbénique comme un ligand σ -donneur à deux électrons. La géométrie autour de l'or est proche de la linéarité avec un angle de 174° , conformément à ce qui est attendu. La longueur de liaison AuC1 de 1,987(3) Å est de l'ordre de celles observées pour les complexes Au-NHC (1,979-1,998 Å), ce qui indique une

faible rétro-donation du métal.^[46] L'hexaméthylsilazane complète la sphère de coordination de l'or.

Les complexes d'or NHC ont été récemment décrits par Nolan *et al.* comme étant des catalyseurs très actifs en polymérisation par ouverture de cycle (ROP).^[47] Afin de vérifier l'activité et la stabilité du complexe carbénique **17**, nous avons testé sa réactivité en ROP de la β -butyrolactone. Cette réaction présente l'avantage de réunir des conditions relativement douces (50 °C) et, de par la nature vivante de la polymérisation, elle donne une information sur la robustesse du catalyseur. Elle est effectuée dans le benzène deutéré, ce qui permet de suivre son évolution par RMN ¹H (Schéma 34 ; Figure 2).

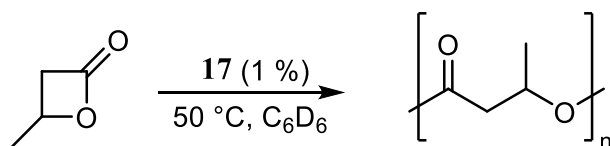


Schéma 34 : Réaction de polymérisation de la β -butyrolactone

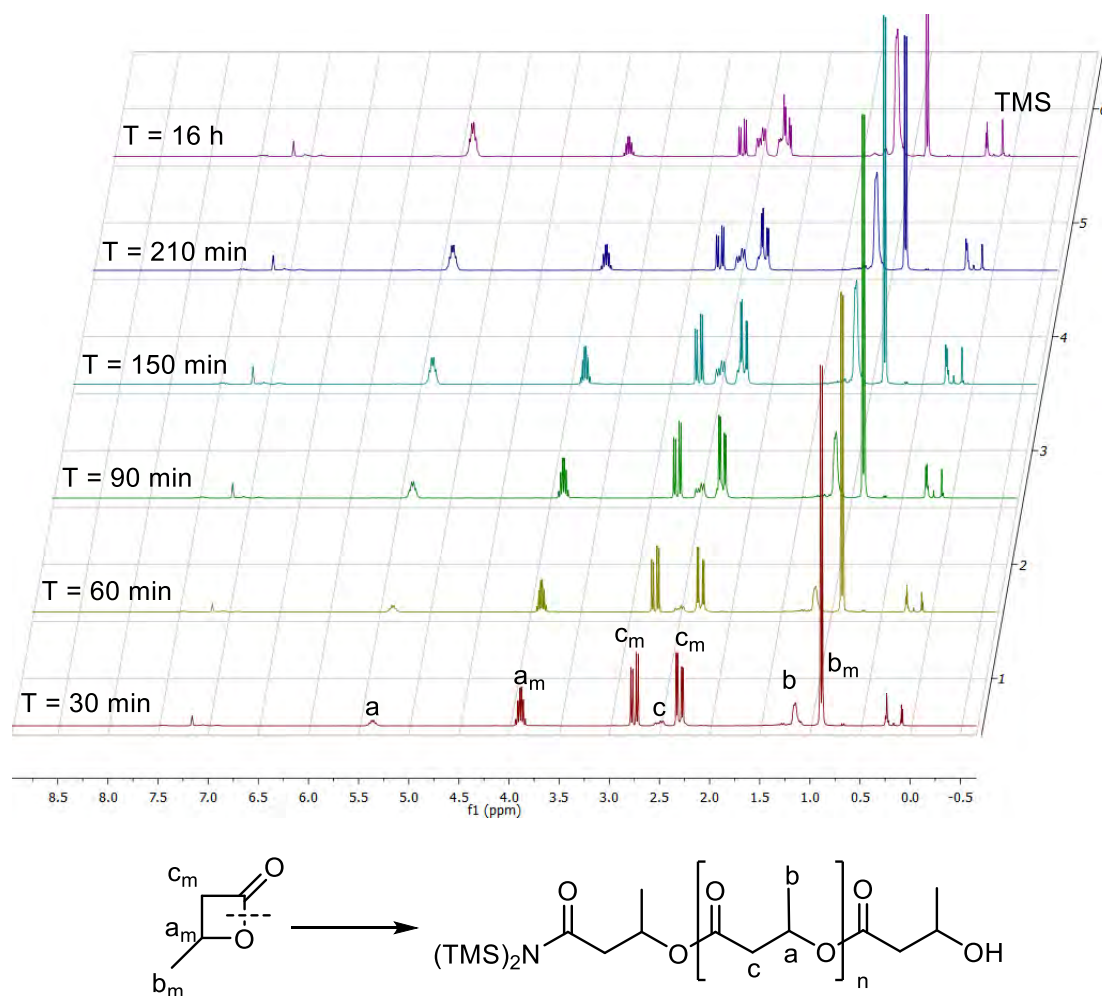


Figure 2 : Suivi de la réaction de la ROP par RMN ^1H

La RMN indique un taux d'avancement de 77 % après 16 h de réaction. Par ailleurs, le polymère est analysé par SEC, indiquant une M_n de $9400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une dispersité de 1,21. La RMN ^1H indique, grâce à l'intégration des protons appartenant au bout de chaîne (TMS de HMDS), que les polymères sont composés en moyenne de 110 motifs monomériques (masse moyenne de $\sim 9460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ses résultats sont comparables à ceux obtenus avec les catalyseurs d'or(I) NHC récemment décrits dans la littérature par Nolan *et al.* [47] Les conditions de réaction sont proches (50°C , toluène), mais dans notre cas la réaction est plus lente. Ce ralentissement peut s'expliquer par le solvant utilisé (C_6D_6), car Nolan *et al.* ont observé le même phénomène. Nous obtenons un polymère avec une masse proche de la masse ciblée (M_n cible = $8600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec une dispersité relativement faible de 1,21, ce qui indique un bon contrôle de la réaction.

Ce résultat préliminaire confirme que les complexes formés avec le ligand CAVP sont stables et laisse entrevoir un potentiel prometteur. La synthèse d'autres complexes organométalliques

et l'étude de leur activité catalytique, sont en cours dans l'équipe. De plus, le modèle CAVP permet une introduction facile de la chiralité au niveau du phosphore, et des applications en catalyse asymétrique des complexes correspondants sont également à l'étude.

Références bibliographiques

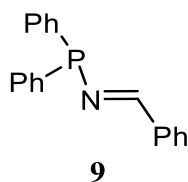
Références Bibliographiques

- [1] R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457–5460.
- [2] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162–7168.
- [3] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [4] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [5] K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275–332.
- [6] H. Tomioka, M. Hattori, K. Hirai, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8723–8724.
- [7] J. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1982–6.
- [8] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1989**, *28*, 621–622.
- [9] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [10] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–98.
- [11] P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599–611.
- [12] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776–82.
- [13] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–69.
- [14] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–42.
- [15] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [16] W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10115–10120.
- [17] W. W. Schoeller, A. J. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 435–443.
- [18] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [19] S.-Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 1141–4.
- [20] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–55.
- [21] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705–9.
- [22] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–1.
- [23] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–9.
- [24] V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 13569–73.
- [25] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–8.
- [26] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–49.
- [27] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–41.
- [28] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3488–91.
- [29] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7052–5.
- [30] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 5530–3.

- [31] C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49, 4486–8.
- [32] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1–27.
- [33] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, 46, 4288–90.
- [34] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16039–41.
- [35] J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 275–80.
- [36] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 1700–3.
- [37] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, 35, 2236–2238.
- [38] D. Martin, Thèse, Université Paul Sabatier, **2004**.
- [39] J. Kobayashi, S. Nakafuji, A. Yatabe, T. Kawashima, *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 6233–5.
- [40] M. Asay, B. Donnadiou, A. Baceiredo, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949–51.
- [41] A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 8302–6.
- [42] M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 7530–3.
- [43] A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 396–397.
- [44] F. Lavigne, A. El Kazzi, Y. Escudié, E. Maerten, T. Kato, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12528–36.
- [45] T. H. Vaughn, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1207–1209.
- [46] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411–2418.
- [47] E. Brulé, S. Gaillard, M.-N. Rager, T. Roisnel, V. Guérineau, S. P. Nolan, C. M. Thomas, *Organometallics* **2011**, 30, 2650–2653.

Partie Expérimentale

Diphenylphosphine imine **9**

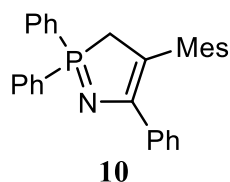


N-triméthylsilyl benzaldimine (8.0 g, 45.3 mmol) was added dropwise at 0 °C to a solution of diphenylchlorophosphine (10.0 g, 45.3 mmol) in dichloromethane (30 mL). The solution was warmed up to room temperature and stirred for 24 h. All volatiles were removed under vacuum. Addition of 40 mL of pentane gave a yellow precipitate, which was further washed with pentane (3 x 20 mL) and then dried under vacuum. Phosphine imine **9** was obtained as a yellow powder (9.2 g, 31.7 mmol, 70 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 49.7$ ppm.

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 7.37\text{-}7.46$ (m, 9H, CH_{ar}), 7.51-7.59 (m, 4H, CH_{ar}), 7.77-7.82 (m, 2H, CH_{ar}), 8.24 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 21.3$ Hz, 1H, $\text{PN}=\text{CH}$).

^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 128.5$ (br s, CH_{ar}), 128.6 (s, CH_{ar}), 128.7 (br d, $J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, CH_{ar}), 129.4 (s, CH_{ar}), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, CH_{ar}), 132.8 (d, $J_{\text{PC}} = 20.2$ Hz, CH_{ar}), 137.6 (d, $J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C_{ipso}), 139.0 (d, $J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, C_{ipso}), 165.0 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $\text{N}=\text{CHPh}$).

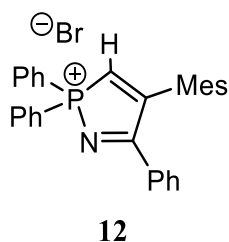
Cyclic phosphazene 10

Diphenylphosphine imine **9** (4.1 g, 14.2 mmol) was dissolved in 40 mL of toluene, and heated to reflux. Then a solution of mesitylacetylene (2.4 g, 17.0 mmol) in toluene (10 mL) was added drop by drop by the top of the condenser. The mixture is refluxed for 48h. All the volatiles were removed under vacuum. The addition of 30 mL of pentane gave a brownish precipitate, which was further washed with pentane (3 x 20 mL) and then dried under vacuum. Phosphazene **10** is obtained as a yellow powder (4.1 g, 9.5 mmol, 67 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 51.0$ ppm

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 2.17$ (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 3H, CH_3), 3.30 (d, $J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 2H, PCH_2), 6.86 (s, 2H, CH_{ar}), 6.98-7.19 (m, 9H, CH_{ar}), 7.70-7.79 (m, 4H, CH_{ar}), 8.20-8.25 ppm (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR ($[\text{D}_6]$ benzene, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 20.5$ (s, CH_3), 21.2 (s, CH_3), 38.5 (d, $J_{\text{PC}} = 46.8$ Hz, PCH_2), 102.8 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, N-C=C), 127.3 (s, CH_{ar}), 127.8 (s, CH_{ar}), 128.6 (d, $J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, CH_{ar}), 128.8 (s, CH_{ar}), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, CH_{ar}), 131.8 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, CH_{ar}), 131.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_{ar}), 132.2 (d, $J_{\text{PC}} = 92.9$ Hz, C_{ipso}), 135.9 (s, C_{ipso}), 136.7 (d, $J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz, C_{ipso}), 137.8 (s, C_{ipso}), 139.8 (d, $J_{\text{PC}} = 25.3$ Hz, C_{ipso}), 155.6 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, N-C=C).

Phosponium salt 12

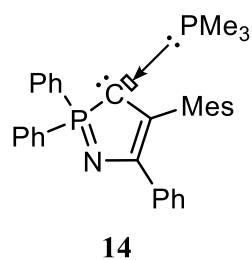
Phosphazene **10** (1.17 g, 2.7 mmol) is dissolved in 20 mL of dichloromethane. Then bromine (Br_2 , 138 μL , 2.7 mmol) is slowly added at 0 °C and the solution is stirred for 45 min. The solution is warmed up to room temperature and triethylamine (0.4 mL, 2.9 mmol) is added drop by drop. The solution is stirred for 15 h. All the volatiles are removed under vacuum then the crude mixture is dissolved in 20 mL of THF. The solution is cooled to -80 °C and a solution of potassium hydride (KH, 116 mg, 2.9 mmol) and potassium tert-butoxide (tBuOK, 17 mg, 0.15 mmol) in THF (5 mL) is slowly added. The resulting solution is warmed up to room temperature then the volatiles were removed under vacuum. The crude is extracted with dichlorometane (3×10 ml) then concentrated. Then addition of Et_2O induced precipitation of **12**. Phosponium salt **12** is obtained as a brownish powder (752 mg, 1.5 mmol, 54 % yield).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D]chloroform, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = 69.0$ ppm

^1H NMR ([D]chloroform, 298 K, 300.1 MHz) $\delta = 2.03$ (s, 6H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 6.92 (s, 2H, CH_{ar}), 7.28-7.91 (m, 11H, CH_{ar}), 8.15-8.28 (m, 4H, CH_{ar}) 3.30 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 1H, PCH).

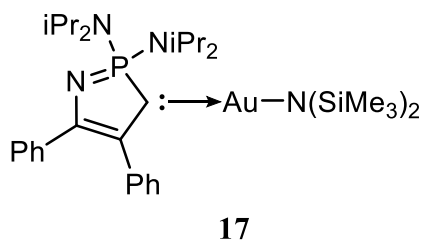
^{13}C NMR ([D]chloroform, 298 K, 75.1 MHz) $\delta = 20.8$ (s, CH_3), 21.3 (s, CH_3), 38.5 (d, $J_{\text{PC}} = 46.8$ Hz, PCH₂), 116.3 (d, $J_{\text{PC}} = 99.5$ Hz, C_{ipso}), 127.2 (d, $J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz, CH_{ar}), 130.2 (s, CH_{ar}), 130.7 (d, $J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, CH_{ar}), 131.4 (d, $J_{\text{PC}} = 61.5$ Hz, PCH), 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 25.0$ Hz, C_{ipso}), 134.9 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, CH_{ar}), 135.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, C_{ipso}), 135.5 (s, CH_{ar}), 136.3 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, CH_{ar}), 140.1 (s, C_{ipso}), 162.6 (d, $J_{\text{PC}} = 22.6$ Hz, N-C=C), 188.7 ppm (s, N-C=C), one of C_{ipso} is not observed.

Adduct 14



Phosphonium salt **12** (34 mg, 0.06 mmol) and potassium hexamethyldisilazane (13 mg, 0.6 mmol) were dissolved in 0.5 mL of [D8]THF containing 0.1 mmol of trimethylphosphine at -80 °C. Adduct **14** was observed ^{31}P NMR spectroscopy without further purification.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ([D8]THF, 298 K, 121.5 MHz) $\delta = -7.7$ (d, $J_{\text{PP}} = 29$ Hz, PMe_3), 45,7 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 29$ Hz, P_{carb})

Gold Complex 17

Phosphonium salt **6** (100 mg, 0.17 mmol),^[44] AuSMe₂Cl (50 mg, 0.17 mmol) and potassium hexamethyldisilazane (70 mg, 0.33 mmol) were dissolved in 3 mL of THF at -80 °C. The mixture turned red and was stirred for 30 min at -80 °C. Then, the mixture was warmed up to RT and all the volatiles are evaporated under reduced pressure. The red residue is extracted with 3 × 1 mL of pentane. The solution was concentrated and left at RT temperature one night to obtain **17** as red crystals (109 mg, 0.13 mmol, 81 % yield).

³¹P{¹H} NMR ([D₈]THF, 298 K, 121.5 MHz) δ = 82.7 ppm

²⁹Si NMR ([D₈]THF, 298 K, 59.6 MHz) δ = -8.42 ppm

¹H NMR ([D₈]THF, 298 K, 300.1 MHz) δ = -0.12 (s, 18H, CH₃(HMDS)), 1.39 (d, *J*_{HH} = 3.4 Hz, 12H, CH₃ iPr), 1.42 (d, *J*_{HH} = 3.4 Hz, 12H, CH₃ iPr), 4.18 (dsept, *J*_{PH} = 17.2 Hz, *J*_{HH} = 3.4 Hz, 4H, CH iPr), 7.14-7.34 (m, 7H, CH_{ar}), 7.38-7.36 ppm (m, 3H, CH_{ar}).

¹³C NMR ([D₈]THF, 298 K, 75.1 MHz) δ = 6.6 (s, CH₃ HMDS), 22.7 (d, *J*_{PC} = 1.6 Hz, CH₃ iPr), 23.9 (d, *J*_{PC} ~ 1 Hz, CH₃ iPr), 48.7 (d, *J*_{PC} = 4.5 Hz, CH iPr), 127.9 (s, CH_{ar}), 128.6 (s, CH_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 129.3 (d, *J*_{PC} = 1.5 Hz, CH_{ar}), 130.7 (s, CH_{ar}), 136.7 (d, *J*_{PC} = 31.7 Hz, C_{ipso}), 142.2 (d, *J*_{PC} = 36.7 Hz, C_{ipso}), 155.4 (d, *J*_{PC} = 31.8 Hz, N-C=C), 177.3 (d, *J*_{PC} = 33.7 Hz, PC), 187.1 ppm (d, *J*_{PC} = 19.6 Hz, N-C=C).

Polymerisation procedure

In a NMR young tube containing the complexe **17** (7 mg, 9 μmol), was added C_6D_6 (0.5 mL) followed by β -butyrolactone (75 mg, 0.8 mmol). The mixture was warmed at 50 °C and the reaction was monitored by ^1H NMR. After the reaction was quenched by opening the tube to air. Solvent and/or remaining BBL were evaporated under vacuum and the polymer was dissolved in THF for SEC analysis.

SEC (Eluent THF, calibration: polystyrene 400-100000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Mn 9429; Mw 11397; Đ 1.21

Conclusion générale

Les complexes de carbone(0) sont, à l'heure actuelle, développés principalement pour leur utilisation en tant que ligands en chimie de coordination. Certains de ces composés montrent par ailleurs une capacité à libérer le carbone central. De ce fait, ils peuvent être formellement considérés comme source de carbone atomique. Les bis-ylures P,S en sont de parfaits exemples.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis au point une méthode de synthèse permettant la préparation du premier exemple de bis-ylure P,S cyclique. L'étude de ce bis-ylure cyclique a mis en évidence une augmentation considérable de la réactivité de ce type d'espèce grâce à la tension de cycle. Cela a notamment été démontré par la libération du carbone central du bis-ylure, dans des conditions douces, par réaction avec les dérivés carbonyles.

En outre, l'obtention d'un oxaphosphétane stable a permis d'envisager des réactions séquentielles de transfert contrôlé du carbone. Cela ouvre de nouvelles voies d'accès à des alcènes fonctionnalisés par des hétéroatomes, habituellement difficiles à préparer. Ce type de réaction offre notamment l'accès aux phosphines- α -alcènes, composés peu décrits dans la littérature.

Les résultats obtenus lors de l'étude du bis-ylure P,S en chimie de coordination ont permis de préparer un complexe coordonné par un ligand phosphoranylidènecétène bidenté grâce à un processus faisant intervenir les deux paires d'électrons libres du bis-ylure.

La dernière partie de ce travail, porte sur un carbène cyclique capto-datif et révèle que, malgré leur stabilité thermique limitée, ces carbènes sont de bons candidats pour être utilisés en tant que ligands en catalyse organométallique. En effet, un complexe CAVP d'or(I) montre des résultats encourageants en catalyse de polymérisation par ouverture de cycle, nous incitant à développer ce carbène pour la catalyse organométallique.

Annexes

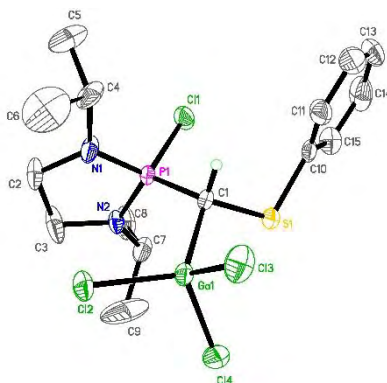
Sommaire des annexes

A. Annexes chapitre II :	214
i. Données cristallographiques	214
ii. Calculs Théoriques	227
B. Annexes chapitre III :	230
i. Données cristallographiques	230
ii. Calculs Théoriques	244
C. Annexes chapitre IV :	256
i. Données cristallographiques	256

A. Annexes chapitre II :

i. Données cristallographiques

Complexe de Gallium 9



Empirical formula	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₄ Ga N ₂ P S	
Formula weight	506.91	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2(1)	
Unit cell dimensions	a = 16.272(6) Å	α = 90°.
	b = 11.695(4) Å	β = 90°.
	c = 11.522(4) Å	γ = 90°.
Volume	2192.5(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.536 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.912 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.14 to 25.34°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 7, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	8017	
Independent reflections	3752 [R(int) = 0.1061]	
Completeness to theta = 25.34°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8030 and 0.6166	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3752 / 1 / 221	
Goodness-of-fit on F ²	1.224	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1527	
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.2043	
Absolute structure parameter	-0.04(2)	
Largest diff. peak and hole	1.114 and -2.259 e.Å ⁻³	

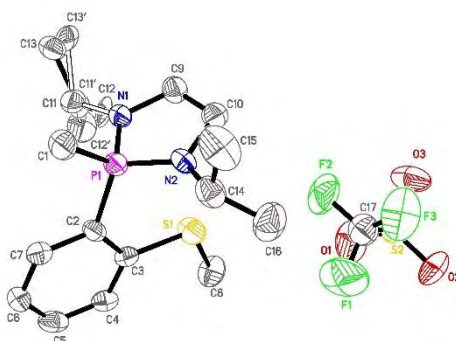
Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Ga(1)-C(1)	2.043(8)	N(2)-P(1)-N(1)	98.6(3)
Ga(1)-Cl(2)	2.178(2)	N(2)-P(1)-C(1)	117.7(4)
Ga(1)-Cl(3)	2.186(3)	N(1)-P(1)-C(1)	113.1(4)
Ga(1)-Cl(4)	2.189(2)	N(2)-P(1)-Cl(1)	109.8(3)

Annexes

P(1)-N(2)	1.614(7)	N(1)-P(1)-Cl(1)	113.0(3)
P(1)-N(1)	1.618(7)	C(1)-P(1)-Cl(1)	105.0(3)
P(1)-C(1)	1.783(8)	C(4)-N(1)-C(2)	123.5(7)
P(1)-Cl(1)	2.027(3)	C(4)-N(1)-P(1)	123.6(6)
N(1)-C(4)	1.475(11)	C(2)-N(1)-P(1)	111.4(6)
N(1)-C(2)	1.496(11)	C(3)-N(2)-C(7)	120.6(7)
N(2)-C(3)	1.452(10)	C(3)-N(2)-P(1)	113.1(6)
N(2)-C(7)	1.475(12)	C(7)-N(2)-P(1)	125.3(5)
S(1)-C(1)	1.794(7)	C(1)-S(1)-C(10)	103.8(4)
S(1)-C(10)	1.797(8)	P(1)-C(1)-S(1)	114.5(4)
C(2)-C(3)	1.541(14)	P(1)-C(1)-Ga(1)	114.5(4)
C(4)-C(5)	1.571(15)	S(1)-C(1)-Ga(1)	106.8(4)
C(4)-C(6)	1.604(17)	N(1)-C(2)-C(3)	106.9(7)
C(7)-C(8)	1.541(18)	N(2)-C(3)-C(2)	108.0(7)
C(7)-C(9)	1.571(16)	N(1)-C(4)-C(5)	110.7(8)
C(10)-C(11)	1.382(12)	N(1)-C(4)-C(6)	107.6(9)
C(10)-C(15)	1.412(14)	C(5)-C(4)-C(6)	113.5(9)
C(11)-C(12)	1.370(12)	N(2)-C(7)-C(8)	110.4(7)
C(12)-C(13)	1.398(17)	N(2)-C(7)-C(9)	106.6(9)
C(13)-C(14)	1.401(18)	C(8)-C(7)-C(9)	112.4(9)
C(14)-C(15)	1.366(15)	C(11)-C(10)-C(15)	121.7(8)
C(1)-Ga(1)-Cl(2)	115.9(2)	C(11)-C(10)-S(1)	121.4(6)
C(1)-Ga(1)-Cl(3)	105.0(2)	C(15)-C(10)-S(1)	116.7(7)
Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	107.80(12)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(9)
C(1)-Ga(1)-Cl(4)	111.0(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(10)
Cl(2)-Ga(1)-Cl(4)	108.78(9)	C(12)-C(13)-C(14)	119.1(9)
Cl(3)-Ga(1)-Cl(4)	107.99(10)	C(15)-C(14)-C(13)	121.9(10)
		C(14)-C(15)-C(10)	117.4(10)

Phosphonium 28a



Empirical formula	C ₁₇ H ₂₈ F ₃ N ₂ O ₃ P S ₂	
Formula weight	460.50	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4(1)/a	
Unit cell dimensions	a = 30.330(7) Å	α = 90°
	b = 30.330(7) Å	β = 90°
	c = 9.9637(15) Å	γ = 90°
Volume	9166(3) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.335 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.345 mm ⁻¹	
F(000)	3872	
Crystal size	0.65 x 0.06 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	5.13 to 26.01°	
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 37, -37 ≤ k ≤ 37, -7 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	22128	
Independent reflections	4443 [R(int) = 0.1467]	
Completeness to theta = 26.01°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9897 and 0.8067	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4443 / 72 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0647, wR2 = 0.1166	
R indices (all data)	R1 = 0.1746, wR2 = 0.1487	
Largest diff. peak and hole	0.273 and -0.324 e.Å ⁻³	

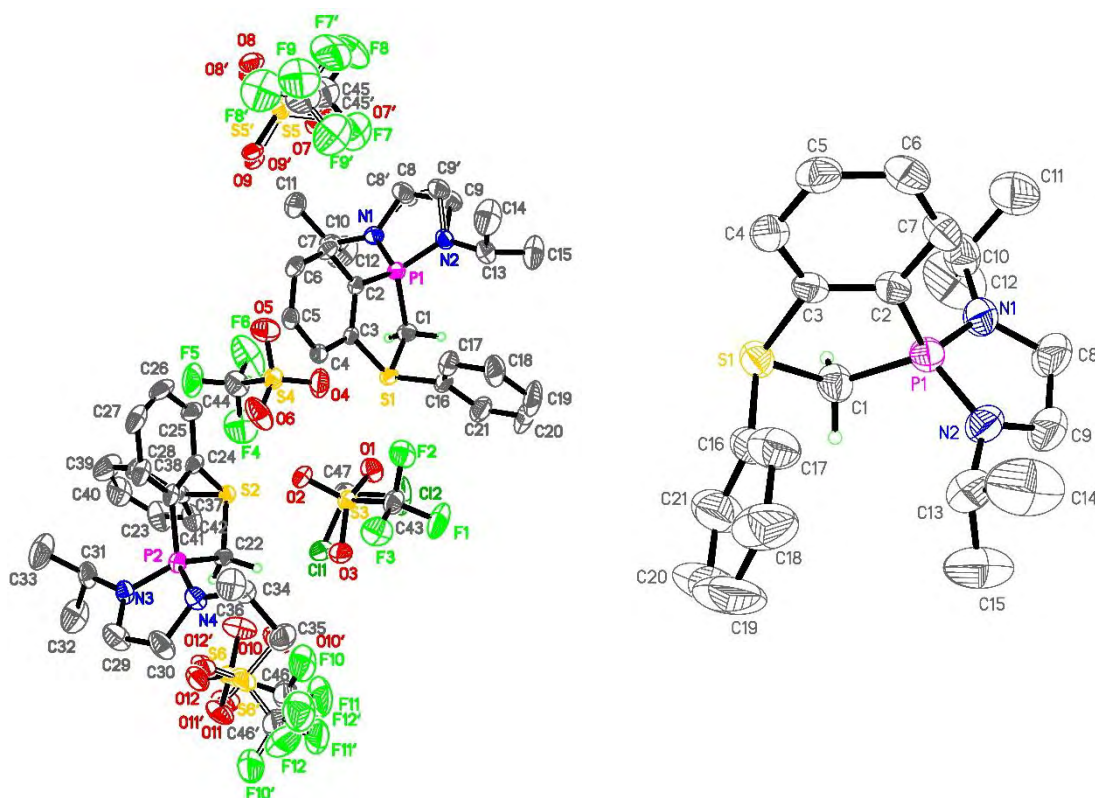
Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(1)	1.615(4)	C(17)-S(2)	1.808(6)	C(14)-N(2)-P(1)	124.9(3)
P(1)-N(2)	1.620(4)	S(2)-O(3)	1.416(3)	C(7)-C(2)-C(3)	118.4(4)
P(1)-C(2)	1.788(4)	S(2)-O(1)	1.423(4)	C(7)-C(2)-P(1)	118.4(3)
P(1)-C(1)	1.789(4)	S(2)-O(2)	1.424(3)	C(3)-C(2)-P(1)	122.9(3)
S(1)-C(3)	1.767(4)	N(1)-P(1)-N(2)	97.03(18)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(4)
S(1)-C(8)	1.789(4)	N(1)-P(1)-C(2)	111.75(19)	C(4)-C(3)-S(1)	122.0(3)
N(1)-C(9)	1.455(5)	N(2)-P(1)-C(2)	115.16(18)	C(2)-C(3)-S(1)	119.1(3)

Annexes

N(1)-C(11')	1.477(9)	N(1)-P(1)-C(1)	112.4(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.0(4)
N(1)-C(11)	1.490(14)	N(2)-P(1)-C(1)	112.2(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(4)
C(11)-C(12)	1.537(16)	C(2)-P(1)-C(1)	108.1(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.4(4)
C(11)-C(13)	1.541(14)	O(3)-S(2)-C(17)	103.2(3)	C(6)-C(7)-C(2)	121.4(4)
C(11')-C(12')	1.522(10)	O(1)-S(2)-C(17)	101.7(3)	N(1)-C(9)-C(10)	108.5(4)
C(11')-C(13')	1.541(11)	O(2)-S(2)-C(17)	104.7(3)	N(2)-C(10)-C(9)	108.4(3)
N(2)-C(10)	1.466(5)	C(3)-S(1)-C(8)	104.8(2)	N(2)-C(14)-C(16)	111.1(4)
N(2)-C(14)	1.478(5)	C(9)-N(1)-C(11')	124.3(8)	N(2)-C(14)-C(15)	112.3(4)
C(2)-C(7)	1.403(6)	C(9)-N(1)-C(11)	120.2(13)	C(16)-C(14)-C(15)	111.3(4)
C(2)-C(3)	1.416(5)	C(9)-N(1)-P(1)	113.3(3)	F(1)-C(17)-F(2)	108.4(5)
C(3)-C(4)	1.390(5)	C(11')-N(1)-P(1)	122.3(7)	F(1)-C(17)-F(3)	107.9(5)
C(4)-C(5)	1.376(6)	C(11)-N(1)-P(1)	126.0(13)	F(2)-C(17)-F(3)	105.3(4)
C(5)-C(6)	1.372(6)	N(1)-C(11)-C(12)	111.7(15)	F(1)-C(17)-S(2)	112.6(4)
C(6)-C(7)	1.381(6)	N(1)-C(11)-C(13)	111.6(16)	F(2)-C(17)-S(2)	111.8(4)
C(9)-C(10)	1.500(6)	C(12)-C(11)-C(13)	109.6(18)	F(3)-C(17)-S(2)	110.5(4)
C(14)-C(16)	1.519(6)	N(1)-C(11')-C(12')	109.6(8)	O(3)-S(2)-O(1)	114.0(3)
C(14)-C(15)	1.524(6)	N(1)-C(11')-C(13')	109.8(10)	O(3)-S(2)-O(2)	114.9(2)
C(17)-F(1)	1.293(6)	C(12')-C(11')-C(13')	112.5(11)	O(1)-S(2)-O(2)	116.0(2)
C(17)-F(2)	1.320(6)	C(10)-N(2)-C(14)	120.8(3)		
C(17)-F(3)	1.354(6)	C(10)-N(2)-P(1)	112.7(3)		

Dication 32a



Empirical formula	C ₄₇ H ₆₀ Cl ₂ F ₁₂ N ₄ O ₁₂ P ₂ S ₆	
Formula weight	1426.19	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 69.385(2) Å	α = 90°
	b = 10.0098(4) Å	β = 99.651(2)°
	c = 19.0091(7) Å	γ = 90°
Volume	13015.6(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.432 mm ⁻¹	
F(000)	5872	
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	5.14 to 27.10°	
Index ranges	-88 ≤ h ≤ 88, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	125337	
Independent reflections	14254 [R(int) = 0.1658]	
Completeness to theta = 27.10°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9829 and 0.8813	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14254 / 547 / 939	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1544	
R indices (all data)	R1 = 0.1534, wR2 = 0.1948	
Largest diff. peak and hole	0.858 and -0.418 e.Å ⁻³	

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Annexes

P(1)-N(2)	1.611(4)	S(2)-C(24)	1.796(4)	S(4)-O(6)	1.368(4)
P(1)-N(1)	1.611(4)	S(2)-C(22)	1.797(4)	S(4)-O(4)	1.420(4)
P(1)-C(2)	1.778(4)	S(2)-C(37)	1.808(4)	S(4)-O(5)	1.430(4)
P(1)-C(1)	1.818(4)	N(3)-C(29)	1.439(6)	C(45)-F(9)	1.31(2)
S(1)-C(16)	1.785(5)	N(3)-C(31)	1.485(6)	C(45)-F(8)	1.330(19)
S(1)-C(3)	1.792(4)	N(4)-C(30)	1.470(6)	C(45)-F(7)	1.34(2)
S(1)-C(1)	1.805(4)	N(4)-C(34)	1.475(6)	C(45)-S(5)	1.791(14)
N(2)-C(9')	1.470(10)	C(23)-C(24)	1.357(6)	S(5)-O(9)	1.438(11)
N(2)-C(9)	1.473(12)	C(23)-C(28)	1.409(6)	S(5)-O(8)	1.443(12)
N(2)-C(13)	1.481(6)	C(24)-C(25)	1.391(6)	S(5)-O(7)	1.444(11)
N(1)-C(10)	1.471(6)	C(25)-C(26)	1.393(8)	C(45')-F(9')	1.317(18)
N(1)-C(8)	1.472(13)	C(26)-C(27)	1.378(8)	C(45')-F(7')	1.34(2)
N(1)-C(8')	1.475(11)	C(27)-C(28)	1.370(8)	C(45')-F(8')	1.343(16)
C(9)-C(8)	1.50(2)	C(29)-C(30)	1.468(8)	C(45')-S(5')	1.785(12)
C(9')-C(8')	1.514(19)	C(31)-C(32)	1.483(8)	S(5')-O(9')	1.430(9)
C(2)-C(7)	1.389(5)	C(31)-C(33)	1.500(8)	S(5')-O(7')	1.440(9)
C(2)-C(3)	1.391(5)	C(34)-C(35)	1.522(7)	S(5')-O(8')	1.444(8)
C(3)-C(4)	1.377(5)	C(34)-C(36)	1.531(7)	C(46)-F(10)	1.347(13)
C(4)-C(5)	1.383(6)	C(37)-C(42)	1.363(6)	C(46)-F(11)	1.347(14)
C(5)-C(6)	1.387(6)	C(37)-C(38)	1.371(7)	C(46)-F(12)	1.363(16)
C(6)-C(7)	1.377(6)	C(38)-C(39)	1.377(7)	C(46)-S(6)	1.729(13)
C(10)-C(11)	1.494(7)	C(39)-C(40)	1.350(9)	S(6)-O(10)	1.425(7)
C(10)-C(12)	1.515(8)	C(40)-C(41)	1.350(9)	S(6)-O(12)	1.449(9)
C(13)-C(15)	1.498(7)	C(41)-C(42)	1.404(8)	S(6)-O(11)	1.459(9)
C(13)-C(14)	1.502(8)	C(43)-F(1)	1.317(6)	C(46')-F(12')	1.334(19)
C(16)-C(17)	1.378(7)	C(43)-F(3)	1.321(6)	C(46')-F(11')	1.340(19)
C(16)-C(21)	1.389(6)	C(43)-F(2)	1.326(6)	C(46')-F(10')	1.340(18)
C(17)-C(18)	1.391(7)	C(43)-S(3)	1.822(5)	C(46')-S(6')	1.658(17)
C(18)-C(19)	1.383(10)	S(3)-O(1)	1.437(3)	S(6')-O(12')	1.454(12)
C(19)-C(20)	1.377(10)	S(3)-O(3)	1.440(3)	S(6')-O(10')	1.458(11)
C(20)-C(21)	1.370(9)	S(3)-O(2)	1.441(3)	S(6')-O(11')	1.484(13)
P(2)-N(4)	1.605(4)	C(44)-F(6)	1.280(7)	C(47)-Cl(2)	1.723(5)
P(2)-N(3)	1.616(4)	C(44)-F(5)	1.292(7)	C(47)-Cl(1)	1.747(5)
P(2)-C(23)	1.778(5)	C(44)-F(4)	1.354(8)		
P(2)-C(22)	1.817(4)	C(44)-S(4)	1.775(6)		
N(2)-P(1)-N(1)	97.5(2)	C(23)-P(2)-C(22)	96.7(2)	O(6)-S(4)-O(4)	116.0(3)
N(2)-P(1)-C(2)	117.6(2)	C(24)-S(2)-C(22)	96.8(2)	O(6)-S(4)-O(5)	116.6(4)

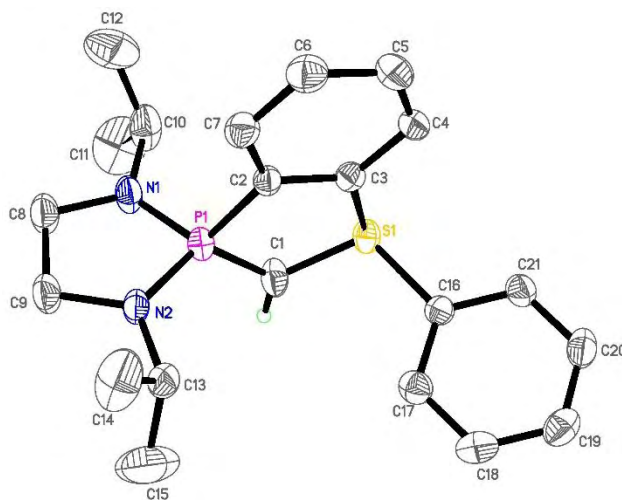
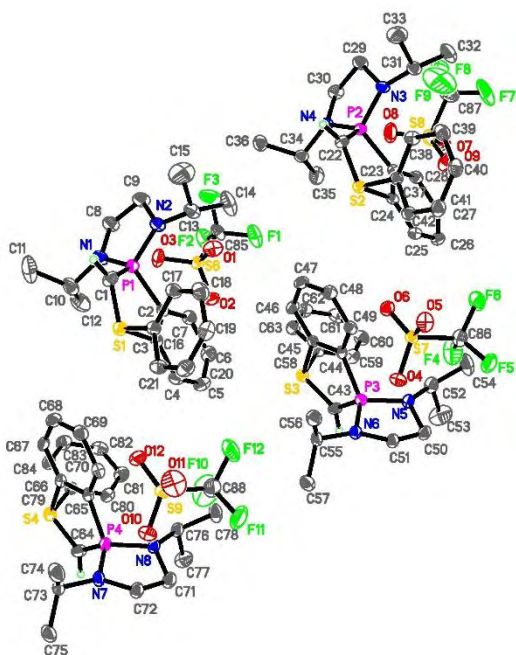
Annexes

N(1)-P(1)-C(2)	114.29(19)	C(24)-S(2)-C(37)	101.8(2)	O(4)-S(4)-O(5)	109.7(3)
N(2)-P(1)-C(1)	115.8(2)	C(22)-S(2)-C(37)	103.2(2)	O(6)-S(4)-C(44)	105.6(3)
N(1)-P(1)-C(1)	116.1(2)	C(29)-N(3)-C(31)	122.8(4)	O(4)-S(4)-C(44)	104.5(3)
C(2)-P(1)-C(1)	96.82(19)	C(29)-N(3)-P(2)	111.4(3)	O(5)-S(4)-C(44)	102.7(3)
C(16)-S(1)-C(3)	102.4(2)	C(31)-N(3)-P(2)	125.6(3)	F(9)-C(45)-F(8)	106.8(17)
C(16)-S(1)-C(1)	102.7(2)	C(30)-N(4)-C(34)	121.9(4)	F(9)-C(45)-F(7)	107.0(16)
C(3)-S(1)-C(1)	96.93(19)	C(30)-N(4)-P(2)	111.4(3)	F(8)-C(45)-F(7)	107.6(17)
C(9')-N(2)-C(9)	26.7(8)	C(34)-N(4)-P(2)	126.3(3)	F(9)-C(45)-S(5)	114.6(16)
C(9')-N(2)-C(13)	120.9(5)	S(2)-C(22)-P(2)	110.6(2)	F(8)-C(45)-S(5)	108.7(13)
C(9)-N(2)-C(13)	119.9(6)	C(24)-C(23)-C(28)	118.8(4)	F(7)-C(45)-S(5)	111.9(15)
C(9')-N(2)-P(1)	110.5(5)	C(24)-C(23)-P(2)	117.3(3)	O(9)-S(5)-O(8)	115.6(14)
C(9)-N(2)-P(1)	111.7(6)	C(28)-C(23)-P(2)	123.9(4)	O(9)-S(5)-O(7)	113.2(13)
C(13)-N(2)-P(1)	127.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	123.4(4)	O(8)-S(5)-O(7)	117.0(15)
C(10)-N(1)-C(8)	121.7(7)	C(23)-C(24)-S(2)	116.4(3)	O(9)-S(5)-C(45)	102.3(11)
C(10)-N(1)-C(8')	123.2(6)	C(25)-C(24)-S(2)	120.1(4)	O(8)-S(5)-C(45)	103.3(13)
C(8)-N(1)-C(8')	6(4)	C(24)-C(25)-C(26)	116.2(5)	O(7)-S(5)-C(45)	102.8(10)
C(10)-N(1)-P(1)	125.9(3)	C(27)-C(26)-C(25)	121.9(5)	F(9')-C(45')-F(7')	106.7(14)
C(8)-N(1)-P(1)	112.4(6)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(5)	F(9')-C(45')-F(8')	106.9(14)
C(8')-N(1)-P(1)	110.6(6)	C(27)-C(28)-C(23)	119.4(5)	F(7')-C(45')-F(8')	106.6(13)
N(2)-C(9)-C(8)	107.0(12)	N(3)-C(29)-C(30)	110.2(5)	F(9')-C(45')-S(5')	112.3(12)
N(1)-C(8)-C(9)	107.3(13)	C(29)-C(30)-N(4)	108.0(5)	F(7')-C(45')-S(5')	114.2(13)
N(2)-C(9')-C(8')	104.2(12)	C(32)-C(31)-N(3)	111.1(5)	F(8')-C(45')-S(5')	109.7(11)
N(1)-C(8')-C(9')	105.9(13)	C(32)-C(31)-C(33)	112.3(5)	O(9')-S(5')-O(7')	114.0(10)
S(1)-C(1)-P(1)	110.4(2)	N(3)-C(31)-C(33)	111.5(5)	O(9')-S(5')-O(8')	113.1(10)
C(7)-C(2)-C(3)	118.6(4)	N(4)-C(34)-C(35)	111.6(4)	O(7')-S(5')-O(8')	115.6(11)
C(7)-C(2)-P(1)	124.5(3)	N(4)-C(34)-C(36)	110.2(4)	O(9')-S(5')-C(45')	104.0(9)
C(3)-C(2)-P(1)	116.9(3)	C(35)-C(34)-C(36)	111.8(4)	O(7')-S(5')-C(45')	103.7(8)
C(4)-C(3)-C(2)	123.2(4)	C(42)-C(37)-C(38)	122.2(5)	O(8')-S(5')-C(45')	104.7(10)
C(4)-C(3)-S(1)	121.1(3)	C(42)-C(37)-S(2)	115.9(4)	F(10)-C(46)-F(11)	107.5(10)
C(2)-C(3)-S(1)	115.8(3)	C(38)-C(37)-S(2)	121.7(4)	F(10)-C(46)-F(12)	107.9(14)
C(3)-C(4)-C(5)	117.2(4)	C(37)-C(38)-C(39)	118.8(6)	F(11)-C(46)-F(12)	104.9(12)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(4)	C(40)-C(39)-C(38)	119.4(6)	F(10)-C(46)-S(6)	112.4(9)
C(7)-C(6)-C(5)	121.2(4)	C(39)-C(40)-C(41)	122.5(6)	F(11)-C(46)-S(6)	112.1(11)
C(6)-C(7)-C(2)	119.0(4)	C(40)-C(41)-C(42)	119.2(6)	F(12)-C(46)-S(6)	111.8(9)
N(1)-C(10)-C(11)	111.4(4)	C(37)-C(42)-C(41)	117.9(5)	O(10)-S(6)-O(12)	116.2(7)
N(1)-C(10)-C(12)	110.3(5)	F(1)-C(43)-F(3)	108.4(4)	O(10)-S(6)-O(11)	116.2(7)
C(11)-C(10)-C(12)	113.1(5)	F(1)-C(43)-F(2)	107.3(4)	O(12)-S(6)-O(11)	112.6(8)
N(2)-C(13)-C(15)	111.2(5)	F(3)-C(43)-F(2)	106.8(4)	O(10)-S(6)-C(46)	104.1(7)

Annexes

N(2)-C(13)-C(14)	111.3(5)	F(1)-C(43)-S(3)	111.3(4)	O(12)-S(6)-C(46)	101.7(9)
C(15)-C(13)-C(14)	111.9(5)	F(3)-C(43)-S(3)	111.5(4)	O(11)-S(6)-C(46)	103.5(9)
C(17)-C(16)-C(21)	122.0(5)	F(2)-C(43)-S(3)	111.2(3)	F(12')-C(46')-F(11')	97.5(14)
C(17)-C(16)-S(1)	123.3(3)	O(1)-S(3)-O(3)	115.4(2)	F(12')-C(46')-F(10')	106.9(17)
C(21)-C(16)-S(1)	114.6(4)	O(1)-S(3)-O(2)	114.5(2)	F(11')-C(46')-F(10')	106.3(14)
C(16)-C(17)-C(18)	119.4(5)	O(3)-S(3)-O(2)	113.80(19)	F(12')-C(46')-S(6')	116.9(14)
C(19)-C(18)-C(17)	118.5(6)	O(1)-S(3)-C(43)	103.8(2)	F(11')-C(46')-S(6')	114.7(16)
C(20)-C(19)-C(18)	121.1(6)	O(3)-S(3)-C(43)	103.7(2)	F(10')-C(46')-S(6')	113.0(12)
C(21)-C(20)-C(19)	121.1(6)	O(2)-S(3)-C(43)	103.7(2)	O(12')-S(6')-O(10')	112.3(10)
C(20)-C(21)-C(16)	117.8(7)	F(6)-C(44)-F(5)	109.4(6)	O(12')-S(6')-O(11')	112.4(13)
N(4)-P(2)-N(3)	98.0(2)	F(6)-C(44)-F(4)	104.2(7)	O(10')-S(6')-O(11')	110.6(12)
N(4)-P(2)-C(23)	117.0(2)	F(5)-C(44)-F(4)	103.7(6)	O(12')-S(6')-C(46')	107.8(13)
N(3)-P(2)-C(23)	115.2(2)	F(6)-C(44)-S(4)	113.4(5)	O(10')-S(6')-C(46')	105.8(10)
N(4)-P(2)-C(22)	114.6(2)	F(5)-C(44)-S(4)	114.7(5)	O(11')-S(6')-C(46')	107.4(12)
N(3)-P(2)-C(22)	116.6(2)	F(4)-C(44)-S(4)	110.6(5)	Cl(2)-C(47)-Cl(1)	113.7(3)

Cation 33



Empirical formula
Formula weight
Temperature
Wavelength
Crystal system
Space group
Unit cell dimensions

C₂₂ H₂₈ F₃ N₂ O₃ P S₂

520.55

193(2) K

0.71073 Å

Triclinic

P-1

a = 14.4461(5) Å

$\alpha = 114.957(3)^\circ$

b = 19.4000(7) Å

$\beta = 94.342(3)^\circ$

c = 21.4613(11) Å

$\gamma = 108.452(2)^\circ$

Volume

5017.2(4) Å³

Z

8

Density (calculated)

1.378 Mg/m³

Absorption coefficient

0.325 mm⁻¹

F(000)

2176

Crystal size

0.20 x 0.10 x 0.08 mm³

Theta range for data collection

5.11 to 27.88°

Index ranges

-19 ≤ h ≤ 19, -25 ≤ k ≤ 25, -28 ≤ l ≤ 28

Reflections collected

91377

Independent reflections

23760 [R(int) = 0.1074]

Completeness to theta = 27.88°

99.3 %

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

0.9745 and 0.9379

Refinement method

Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters

23760 / 0 / 1205

Goodness-of-fit on F²

0.995

Final R indices [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0594, wR2 = 0.1176

R indices (all data)

R1 = 0.1452, wR2 = 0.1477

Largest diff. peak and hole

0.585 and -0.450 e.Å⁻³

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-N(2)	1.631(3)	C(17)-C(18)	1.385(5)	C(34)-C(36)	1.507(5)
P(1)-N(1)	1.631(3)	C(18)-C(19)	1.377(5)	C(34)-C(35)	1.525(5)
P(1)-C(1)	1.688(3)	C(19)-C(20)	1.373(5)	C(37)-C(42)	1.371(4)

Annexes

P(1)-C(2)	1.791(3)	C(20)-C(21)	1.381(5)	C(37)-C(38)	1.387(4)
S(1)-C(1)	1.696(3)	P(2)-N(4)	1.639(3)	C(38)-C(39)	1.380(5)
S(1)-C(3)	1.791(3)	P(2)-N(3)	1.643(3)	C(39)-C(40)	1.384(5)
S(1)-C(16)	1.797(3)	P(2)-C(22)	1.686(3)	C(40)-C(41)	1.380(5)
N(1)-C(8)	1.454(4)	P(2)-C(23)	1.796(3)	C(41)-C(42)	1.383(4)
N(1)-C(10)	1.465(5)	S(2)-C(22)	1.700(3)	P(3)-N(5)	1.639(3)
N(2)-C(9)	1.459(4)	S(2)-C(24)	1.792(3)	P(3)-N(6)	1.639(3)
N(2)-C(13)	1.463(4)	S(2)-C(37)	1.802(3)	P(3)-C(43)	1.682(3)
C(2)-C(3)	1.388(4)	N(3)-C(29)	1.467(4)	P(3)-C(44)	1.796(3)
C(2)-C(7)	1.398(4)	N(3)-C(31)	1.470(4)	S(3)-C(43)	1.700(3)
C(3)-C(4)	1.388(4)	N(4)-C(34)	1.468(4)	S(3)-C(45)	1.790(3)
C(4)-C(5)	1.375(5)	N(4)-C(30)	1.472(4)	S(3)-C(58)	1.806(3)
C(5)-C(6)	1.389(5)	C(23)-C(28)	1.389(4)	N(5)-C(50)	1.469(4)
C(6)-C(7)	1.388(5)	C(23)-C(24)	1.393(4)	N(5)-C(52)	1.472(4)
C(8)-C(9)	1.500(5)	C(24)-C(25)	1.377(4)	N(6)-C(51)	1.464(4)
C(10)-C(11)	1.494(6)	C(25)-C(26)	1.387(4)	N(6)-C(55)	1.482(4)
C(10)-C(12)	1.512(6)	C(26)-C(27)	1.387(5)	C(44)-C(49)	1.387(4)
C(13)-C(15)	1.505(6)	C(27)-C(28)	1.393(4)	C(44)-C(45)	1.392(4)
C(13)-C(14)	1.509(5)	C(29)-C(30)	1.513(5)	C(45)-C(46)	1.382(4)
C(16)-C(21)	1.379(4)	C(31)-C(33)	1.521(5)	C(46)-C(47)	1.390(5)
C(16)-C(17)	1.380(4)	C(31)-C(32)	1.523(5)	C(47)-C(48)	1.382(5)
C(48)-C(49)	1.391(4)	C(65)-C(70)	1.387(4)	S(6)-O(3)	1.435(2)
C(50)-C(51)	1.523(4)	C(65)-C(66)	1.400(4)	C(86)-F(6)	1.325(4)
C(52)-C(54)	1.519(5)	C(66)-C(67)	1.390(4)	C(86)-F(5)	1.330(4)
C(52)-C(53)	1.525(5)	C(67)-C(68)	1.383(5)	C(86)-F(4)	1.335(4)
C(55)-C(57)	1.513(4)	C(68)-C(69)	1.373(5)	C(86)-S(7)	1.806(4)
C(55)-C(56)	1.519(5)	C(69)-C(70)	1.384(5)	S(7)-O(4)	1.428(2)
C(58)-C(63)	1.380(4)	C(71)-C(72)	1.507(5)	S(7)-O(5)	1.433(2)
C(58)-C(59)	1.381(5)	C(73)-C(75)	1.509(5)	S(7)-O(6)	1.436(2)
C(59)-C(60)	1.382(5)	C(73)-C(74)	1.523(5)	C(87)-F(7)	1.312(6)
C(60)-C(61)	1.360(5)	C(76)-C(78)	1.520(5)	C(87)-F(9)	1.322(6)
C(61)-C(62)	1.373(5)	C(76)-C(77)	1.520(5)	C(87)-F(8)	1.332(6)
C(62)-C(63)	1.384(5)	C(79)-C(84)	1.381(4)	C(87)-S(8)	1.772(5)
P(4)-N(7)	1.637(3)	C(79)-C(80)	1.384(5)	S(8)-O(8)	1.417(3)
P(4)-N(8)	1.640(3)	C(80)-C(81)	1.384(5)	S(8)-O(7)	1.430(3)
P(4)-C(64)	1.677(4)	C(81)-C(82)	1.385(5)	S(8)-O(9)	1.438(3)
P(4)-C(65)	1.796(3)	C(82)-C(83)	1.377(5)	C(88)-F(11)	1.306(4)
S(4)-C(64)	1.695(3)	C(83)-C(84)	1.383(5)	C(88)-F(12)	1.335(5)

Annexes

S(4)-C(66)	1.792(3)	C(85)-F(3)	1.317(4)	C(88)-F(10)	1.337(5)
S(4)-C(79)	1.808(3)	C(85)-F(2)	1.335(4)	C(88)-S(9)	1.797(5)
N(7)-C(72)	1.466(4)	C(85)-F(1)	1.341(4)	S(9)-O(10)	1.421(3)
N(7)-C(73)	1.477(4)	C(85)-S(6)	1.811(4)	S(9)-O(12)	1.430(2)
N(8)-C(71)	1.463(4)	S(6)-O(1)	1.433(2)	S(9)-O(11)	1.438(3)
N(8)-C(76)	1.473(4)	S(6)-O(2)	1.433(2)		
N(2)-P(1)-N(1)	94.61(14)	C(13)-N(2)-P(1)	123.9(2)	N(1)-C(10)-C(11)	111.1(4)
N(2)-P(1)-C(1)	123.47(16)	P(1)-C(1)-S(1)	116.0(2)	N(1)-C(10)-C(12)	111.5(4)
N(1)-P(1)-C(1)	115.33(17)	C(3)-C(2)-C(7)	118.9(3)	C(11)-C(10)-C(12)	113.0(4)
N(2)-P(1)-C(2)	112.25(15)	C(3)-C(2)-P(1)	114.2(2)	N(2)-C(13)-C(15)	112.0(3)
N(1)-P(1)-C(2)	115.06(15)	C(7)-C(2)-P(1)	126.9(2)	N(2)-C(13)-C(14)	110.9(3)
C(1)-P(1)-C(2)	97.40(15)	C(2)-C(3)-C(4)	122.3(3)	C(15)-C(13)-C(14)	112.0(4)
C(1)-S(1)-C(3)	97.07(16)	C(2)-C(3)-S(1)	114.6(2)	C(21)-C(16)-C(17)	121.3(3)
C(1)-S(1)-C(16)	110.04(17)	C(4)-C(3)-S(1)	123.0(2)	C(21)-C(16)-S(1)	117.4(3)
C(3)-S(1)-C(16)	100.46(15)	C(5)-C(4)-C(3)	118.0(3)	C(17)-C(16)-S(1)	121.3(3)
C(8)-N(1)-C(10)	121.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.1(3)
C(8)-N(1)-P(1)	114.2(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.6(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(4)
C(10)-N(1)-P(1)	122.9(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.2(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(4)
C(9)-N(2)-C(13)	121.6(3)	N(1)-C(8)-C(9)	107.3(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.8(3)
C(9)-N(2)-P(1)	114.2(2)	N(2)-C(9)-C(8)	107.3(3)	C(16)-C(21)-C(20)	118.7(3)
N(4)-P(2)-N(3)	94.40(13)	C(38)-C(39)-C(40)	120.2(3)	C(63)-C(58)-C(59)	121.8(3)
N(4)-P(2)-C(22)	114.77(15)	C(41)-C(40)-C(39)	120.1(3)	C(63)-C(58)-S(3)	116.9(3)
N(3)-P(2)-C(22)	124.62(15)	C(40)-C(41)-C(42)	120.4(3)	C(59)-C(58)-S(3)	121.3(3)
N(4)-P(2)-C(23)	116.47(14)	C(37)-C(42)-C(41)	118.8(3)	C(58)-C(59)-C(60)	118.4(3)
N(3)-P(2)-C(23)	110.53(14)	N(5)-P(3)-N(6)	94.25(13)	C(61)-C(60)-C(59)	120.8(4)
C(22)-P(2)-C(23)	97.46(15)	N(5)-P(3)-C(43)	123.34(15)	C(60)-C(61)-C(62)	120.0(4)
C(22)-S(2)-C(24)	97.28(15)	N(6)-P(3)-C(43)	115.58(15)	C(61)-C(62)-C(63)	121.0(4)
C(22)-S(2)-C(37)	111.03(15)	N(5)-P(3)-C(44)	112.33(14)	C(58)-C(63)-C(62)	117.9(4)
C(24)-S(2)-C(37)	99.75(14)	N(6)-P(3)-C(44)	115.32(14)	N(7)-P(4)-N(8)	94.30(13)
C(29)-N(3)-C(31)	120.9(3)	C(43)-P(3)-C(44)	97.35(15)	N(7)-P(4)-C(64)	115.64(16)
C(29)-N(3)-P(2)	112.7(2)	C(43)-S(3)-C(45)	97.00(15)	N(8)-P(4)-C(64)	123.64(16)
C(31)-N(3)-P(2)	122.5(2)	C(43)-S(3)-C(58)	110.60(16)	N(7)-P(4)-C(65)	116.18(15)
C(34)-N(4)-C(30)	120.8(3)	C(45)-S(3)-C(58)	100.76(14)	N(8)-P(4)-C(65)	111.14(14)
C(34)-N(4)-P(2)	122.1(2)	C(50)-N(5)-C(52)	119.8(3)	C(64)-P(4)-C(65)	97.34(16)
C(30)-N(4)-P(2)	112.5(2)	C(50)-N(5)-P(3)	113.0(2)	C(64)-S(4)-C(66)	96.99(16)
P(2)-C(22)-S(2)	116.32(19)	C(52)-N(5)-P(3)	122.7(2)	C(64)-S(4)-C(79)	111.58(16)
C(28)-C(23)-C(24)	119.1(3)	C(51)-N(6)-C(55)	119.8(2)	C(66)-S(4)-C(79)	99.88(14)

Annexes

C(28)-C(23)-P(2)	126.4(2)	C(51)-N(6)-P(3)	113.0(2)	C(72)-N(7)-C(73)	120.7(3)
C(24)-C(23)-P(2)	114.4(2)	C(55)-N(6)-P(3)	121.8(2)	C(72)-N(7)-P(4)	113.1(2)
C(25)-C(24)-C(23)	122.3(3)	P(3)-C(43)-S(3)	116.53(19)	C(73)-N(7)-P(4)	123.1(2)
C(25)-C(24)-S(2)	123.2(2)	C(49)-C(44)-C(45)	118.9(3)	C(71)-N(8)-C(76)	119.8(3)
C(23)-C(24)-S(2)	114.5(2)	C(49)-C(44)-P(3)	126.5(2)	C(71)-N(8)-P(4)	112.8(2)
C(24)-C(25)-C(26)	117.8(3)	C(45)-C(44)-P(3)	114.2(2)	C(76)-N(8)-P(4)	121.8(2)
C(27)-C(26)-C(25)	121.3(3)	C(46)-C(45)-C(44)	122.7(3)	P(4)-C(64)-S(4)	117.1(2)
C(26)-C(27)-C(28)	120.1(3)	C(46)-C(45)-S(3)	122.5(2)	C(70)-C(65)-C(66)	118.8(3)
C(23)-C(28)-C(27)	119.4(3)	C(44)-C(45)-S(3)	114.6(2)	C(70)-C(65)-P(4)	127.0(3)
N(3)-C(29)-C(30)	105.0(3)	C(45)-C(46)-C(47)	117.4(3)	C(66)-C(65)-P(4)	114.2(2)
N(4)-C(30)-C(29)	105.0(3)	C(48)-C(47)-C(46)	121.0(3)	C(67)-C(66)-C(65)	122.2(3)
N(3)-C(31)-C(33)	111.8(3)	C(47)-C(48)-C(49)	120.8(3)	C(67)-C(66)-S(4)	123.4(3)
N(3)-C(31)-C(32)	110.7(3)	C(44)-C(49)-C(48)	119.2(3)	C(65)-C(66)-S(4)	114.4(2)
C(33)-C(31)-C(32)	112.8(3)	N(5)-C(50)-C(51)	104.8(3)	C(68)-C(67)-C(66)	117.3(3)
N(4)-C(34)-C(36)	111.7(3)	N(6)-C(51)-C(50)	104.6(3)	C(69)-C(68)-C(67)	121.6(3)
N(4)-C(34)-C(35)	112.2(3)	N(5)-C(52)-C(54)	111.1(3)	C(68)-C(69)-C(70)	120.9(3)
C(36)-C(34)-C(35)	111.4(3)	N(5)-C(52)-C(53)	111.6(3)	C(69)-C(70)-C(65)	119.3(3)
C(42)-C(37)-C(38)	121.8(3)	C(54)-C(52)-C(53)	112.6(4)	N(8)-C(71)-C(72)	105.6(3)
C(42)-C(37)-S(2)	116.9(2)	N(6)-C(55)-C(57)	111.0(3)	N(7)-C(72)-C(71)	105.2(3)
C(38)-C(37)-S(2)	121.2(2)	N(6)-C(55)-C(56)	112.3(3)	N(7)-C(73)-C(75)	110.1(3)
C(39)-C(38)-C(37)	118.7(3)	C(57)-C(55)-C(56)	111.7(3)	N(7)-C(73)-C(74)	111.1(3)
C(75)-C(73)-C(74)	111.8(3)	O(2)-S(6)-O(3)	114.48(16)	F(9)-C(87)-S(8)	111.2(4)
N(8)-C(76)-C(78)	109.7(3)	O(1)-S(6)-C(85)	102.75(16)	F(8)-C(87)-S(8)	111.6(4)
N(8)-C(76)-C(77)	111.9(3)	O(2)-S(6)-C(85)	102.92(18)	O(8)-S(8)-O(7)	117.40(19)
C(78)-C(76)-C(77)	112.4(3)	O(3)-S(6)-C(85)	103.02(17)	O(8)-S(8)-O(9)	114.97(17)
C(84)-C(79)-C(80)	121.6(3)	F(6)-C(86)-F(5)	106.2(3)	O(7)-S(8)-O(9)	112.23(19)
C(84)-C(79)-S(4)	117.0(3)	F(6)-C(86)-F(4)	106.8(3)	O(8)-S(8)-C(87)	104.6(2)
C(80)-C(79)-S(4)	121.4(3)	F(5)-C(86)-F(4)	106.9(3)	O(7)-S(8)-C(87)	102.6(2)
C(79)-C(80)-C(81)	118.7(3)	F(6)-C(86)-S(7)	111.9(3)	O(9)-S(8)-C(87)	102.6(2)
C(80)-C(81)-C(82)	120.0(4)	F(5)-C(86)-S(7)	113.2(2)	F(11)-C(88)-F(12)	107.2(4)
C(83)-C(82)-C(81)	120.6(4)	F(4)-C(86)-S(7)	111.5(3)	F(11)-C(88)-F(10)	108.9(4)
C(82)-C(83)-C(84)	119.9(4)	O(4)-S(7)-O(5)	115.38(15)	F(12)-C(88)-F(10)	106.3(4)
C(79)-C(84)-C(83)	119.1(3)	O(4)-S(7)-O(6)	115.50(14)	F(11)-C(88)-S(9)	112.5(3)
F(3)-C(85)-F(2)	106.5(3)	O(5)-S(7)-O(6)	114.73(14)	F(12)-C(88)-S(9)	111.3(3)
F(3)-C(85)-F(1)	107.7(3)	O(4)-S(7)-C(86)	103.32(17)	F(10)-C(88)-S(9)	110.3(3)
F(2)-C(85)-F(1)	106.7(3)	O(5)-S(7)-C(86)	103.04(16)	O(10)-S(9)-O(12)	115.09(16)
F(3)-C(85)-S(6)	112.9(3)	O(6)-S(7)-C(86)	102.18(15)	O(10)-S(9)-O(11)	114.7(2)
F(2)-C(85)-S(6)	111.7(3)	F(7)-C(87)-F(9)	109.1(5)	O(12)-S(9)-O(11)	114.44(18)

Annexes

F(1)-C(85)-S(6)	111.0(3)	F(7)-C(87)-F(8)	105.7(4)	O(10)-S(9)-C(88)	104.2(2)
O(1)-S(6)-O(2)	114.23(15)	F(9)-C(87)-F(8)	106.2(5)	O(12)-S(9)-C(88)	103.68(18)
O(1)-S(6)-O(3)	116.78(16)	F(7)-C(87)-S(8)	112.7(4)	O(11)-S(9)-C(88)	102.6(2)

ii. Calculs Théoriques

Optimized geometry of *P*-choroylide 4

B3PW91/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.672302	-0.901339	-0.091093
2	1	0	0.479660	-1.805584	0.478141
3	16	0	2.009736	-0.974966	-1.225261
4	15	0	-0.786030	-0.100648	-0.362476
5	6	0	-2.672572	-2.141288	0.017052
6	1	0	-3.058745	-2.569557	0.947659
7	6	0	0.300288	2.402769	0.130629
8	1	0	-0.124485	3.391233	0.331441
9	6	0	1.130750	2.051185	1.359948
10	1	0	1.882875	2.831992	1.517770
11	1	0	0.498077	2.002447	2.252686
12	1	0	1.645584	1.098507	1.247935
13	6	0	1.124290	2.541163	-1.148941
14	1	0	0.490426	2.847024	-1.988027
15	1	0	1.898190	3.304217	-1.010754
16	1	0	1.616032	1.602811	-1.418799
17	6	0	-1.719676	-3.190472	-0.560650
18	1	0	-0.934267	-3.456677	0.151431
19	1	0	-2.293831	-4.097207	-0.780189
20	1	0	-1.245359	-2.861861	-1.488043
21	6	0	-3.880743	-1.915211	-0.897074
22	1	0	-4.392772	-2.868497	-1.069988
23	1	0	-4.598899	-1.227898	-0.441175
24	1	0	-3.580839	-1.510693	-1.865984
25	6	0	3.481023	-0.602112	-0.283681
26	6	0	4.631925	-0.255571	-1.006007
27	6	0	3.559928	-0.729861	1.107089
28	6	0	5.837903	-0.036923	-0.343535
29	1	0	4.579336	-0.154326	-2.087485
30	6	0	4.768117	-0.498694	1.764515
31	1	0	2.671762	-1.006686	1.668135
32	6	0	5.913267	-0.153740	1.045843
33	1	0	6.720936	0.234371	-0.916557
34	1	0	4.814203	-0.597398	2.846366
35	1	0	6.853435	0.020819	1.561260
36	17	0	-1.257386	-0.238098	-2.472205
37	7	0	-0.918947	1.545060	-0.052915
38	7	0	-2.041766	-0.858755	0.453728
39	6	0	-2.113466	2.417079	-0.319550
40	6	0	-2.570783	3.072236	0.992220
41	6	0	-3.320979	1.799017	-1.018958
42	1	0	-1.743708	3.209205	-0.986463
43	1	0	-1.740064	3.492343	1.565953
44	1	0	-3.269404	3.887436	0.774849
45	1	0	-3.088828	2.349435	1.628937
46	1	0	-3.101947	1.491362	-2.040094
47	1	0	-3.714716	0.938368	-0.476626
48	1	0	-4.105142	2.562518	-1.055301
49	6	0	-2.224414	-0.508313	1.890802
50	6	0	-1.475269	-1.460419	2.829148
51	6	0	-3.700696	-0.397921	2.280883
52	1	0	-1.777900	0.483589	2.003181
53	1	0	-0.406704	-1.474490	2.599272
54	1	0	-1.593724	-1.130547	3.867130
55	1	0	-1.859273	-2.484871	2.766780
56	1	0	-3.777404	-0.017464	3.304914
57	1	0	-4.243841	0.286135	1.624001
58	1	0	-4.210593	-1.366845	2.258920

Sum of electronic and zero-point Energies= -2052.812801
Sum of electronic and thermal Energies= -2052.783333
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2052.782389
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2052.871729

Optimized geometry of *P*-choroylide 7

B3PW91/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.195748	-0.166612	-1.027023
2	1	0	-0.089758	0.260889	-2.023373
3	16	0	-1.295828	-1.500048	-0.807544
4	6	0	3.701132	0.447483	0.113073
5	6	0	3.132823	1.830939	-0.185114
6	1	0	3.892005	0.336009	1.191739
7	1	0	4.641848	0.273524	-0.421424
8	1	0	3.543279	2.582666	0.498918
9	1	0	3.364996	2.135860	-1.216690
10	15	0	1.138908	0.132965	-0.051451
11	7	0	1.691092	1.707940	0.005521
12	7	0	2.685835	-0.485662	-0.362267
13	6	0	3.083284	-1.899853	-0.477277
14	1	0	3.975885	-1.871753	-1.120782
15	6	0	0.884641	2.941449	0.048956
16	1	0	1.594411	3.712226	0.379065
17	6	0	0.367139	3.346896	-1.333634
18	1	0	-0.086005	4.343394	-1.292956
19	1	0	1.179050	3.376314	-2.067819
20	1	0	-0.389271	2.639638	-1.684637
21	6	0	-0.226489	2.876649	1.094616
22	1	0	0.180403	2.659826	2.086004
23	1	0	-0.743673	3.840829	1.136864
24	1	0	-0.963662	2.107250	0.852280
25	6	0	2.034604	-2.745745	-1.191266
26	1	0	1.731631	-2.294568	-2.139277
27	1	0	2.458078	-3.734218	-1.395922
28	1	0	1.139256	-2.891006	-0.578856
29	6	0	3.491977	-2.534665	0.857690
30	1	0	3.892815	-3.537574	0.676323
31	1	0	4.270264	-1.957826	1.367157
32	1	0	2.635926	-2.626075	1.531641
33	6	0	-2.865053	-0.788013	-0.332121
34	6	0	-3.853701	-1.669799	0.125628
35	6	0	-3.159708	0.572359	-0.445725
36	6	0	-5.116555	-1.190252	0.466462
37	1	0	-3.630648	-2.730018	0.220249
38	6	0	-4.424653	1.046628	-0.098490
39	1	0	-2.390387	1.247954	-0.807174
40	6	0	-5.409808	0.170834	0.358937
41	1	0	-5.872861	-1.883882	0.825142
42	1	0	-4.641275	2.108245	-0.190589
43	1	0	-6.394076	0.543211	0.628522
44	17	0	0.649976	-0.507080	1.875707

Sum of electronic and zero-point Energies= -1894.558472

Sum of electronic and thermal Energies= -1894.535883

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1894.534939

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1894.611249

Optimized geometry of *P*-choroylide 8

B3PW91/6-31+G(d,p)

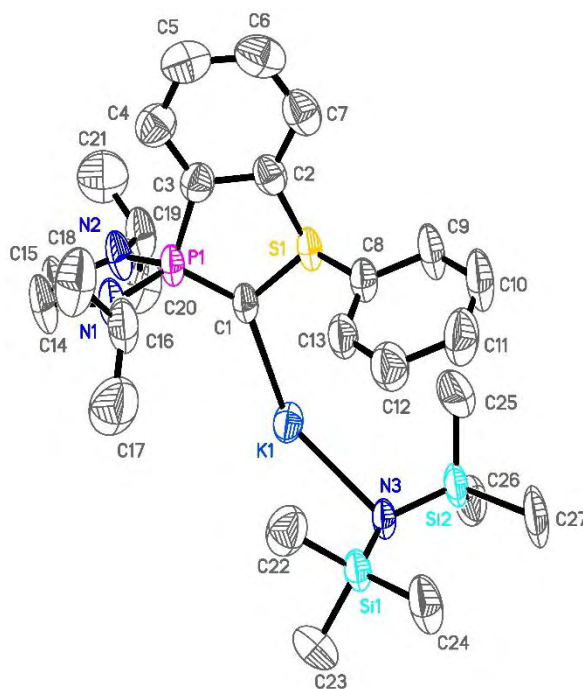
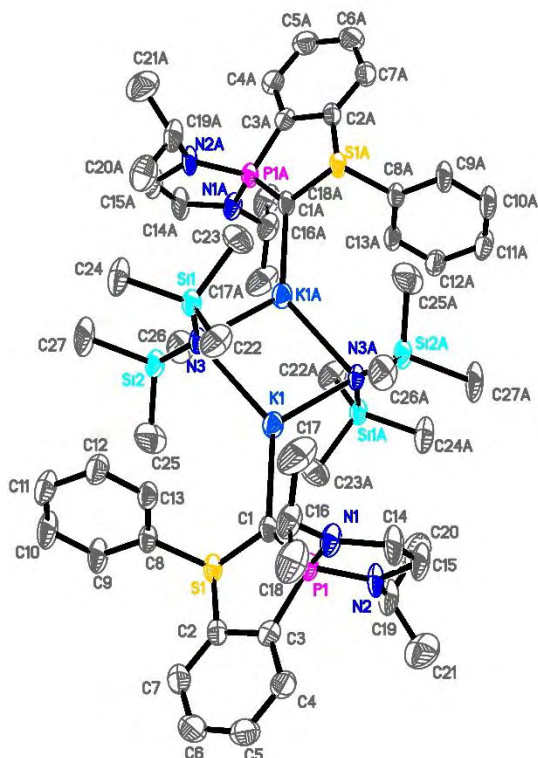
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.836231	-0.402762	-0.916656
2	1	0	-0.635436	-0.087063	-1.940035
3	16	0	-2.097814	-1.570916	-0.638121
4	15	0	0.460435	-0.132206	0.121328
5	6	0	2.209655	-2.390179	-0.126541
6	6	0	0.842448	2.697763	-0.111975
7	6	0	0.294500	2.986776	-1.517358
8	1	0	-0.031001	4.029991	-1.596488
9	1	0	1.063020	2.809505	-2.277121
10	1	0	-0.561450	2.343018	-1.736420
11	6	0	-0.243155	2.952900	0.940270
12	1	0	0.137647	2.771726	1.949507
13	1	0	-0.580193	3.993102	0.879119
14	1	0	-1.111251	2.307136	0.783336
15	6	0	1.986626	-2.767686	-1.600104
16	1	0	2.654818	-2.197473	-2.254321
17	1	0	2.184424	-3.833747	-1.758398
18	1	0	0.954838	-2.562673	-1.899487
19	6	0	1.288097	-3.228245	0.768440
20	1	0	1.503897	-4.292123	0.623946
21	1	0	1.436983	-2.983513	1.823883
22	1	0	0.232557	-3.068200	0.526240
23	6	0	-3.594137	-0.639074	-0.334914
24	6	0	-4.751446	-1.371793	-0.037202
25	6	0	-3.662998	0.753071	-0.409044
26	6	0	-5.958590	-0.713129	0.183788
27	1	0	-4.704994	-2.456877	0.022447
28	6	0	-4.875445	1.406187	-0.186841
29	1	0	-2.759475	1.309525	-0.641016
30	6	0	-6.028841	0.679976	0.110909
31	1	0	-6.848751	-1.292186	0.416440
32	1	0	-4.916907	2.491115	-0.247577
33	1	0	-6.971369	1.191690	0.283873
34	17	0	-0.233335	-0.389497	2.056343
35	7	0	1.325642	1.300128	-0.039040
36	7	0	1.955625	-0.948356	0.079138
37	14	0	2.922178	0.516566	-0.091597
38	6	0	4.062073	0.888940	1.346305
39	1	0	4.885564	0.166546	1.373990
40	1	0	4.505939	1.886683	1.262704
41	1	0	3.520641	0.824851	2.294858
42	6	0	3.831449	0.709450	-1.721403
43	1	0	4.673518	0.011092	-1.786153
44	1	0	3.165904	0.522847	-2.569204
45	1	0	4.244225	1.719597	-1.822940
46	6	0	2.035584	3.618180	0.170281
47	1	0	1.723602	4.664909	0.100419
48	1	0	2.433953	3.450424	1.175721
49	1	0	2.839708	3.468873	-0.559934
50	6	0	3.666604	-2.665566	0.263744
51	1	0	3.844707	-2.409234	1.312789
52	1	0	3.898454	-3.726566	0.125458
53	1	0	4.365099	-2.096942	-0.361993

Sum of electronic and zero-point Energies= -2263.828832
Sum of electronic and thermal Energies= -2263.799802
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2263.798858
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2263.888622

B. Annexes chapitre III :

ii. Données cristallographiques

Complexes bis-ylure 1'



Empirical formula
Formula weight
Temperature
Wavelength
Crystal system
Space group
Unit cell dimensions

C₅₄ H₉₀ K₂ N₆ P₂ S₂ Si₄

1139.94

193(2) K

0.71073 Å

Monoclinic

P2(1)/c

a = 9.9862(11) Å

α = 90°.

b = 15.9275(16) Å

β = 100.974(5)°.

c = 21.609(2) Å

γ = 90°.

3374.1(6) Å³

2

Volume

Z

Density (calculated)

1.122 Mg/m³

Absorption coefficient

0.357 mm⁻¹

F(000)

1224

Crystal size

0.18 x 0.16 x 0.12 mm³

Theta range for data collection

5.13 to 25.68°.

Index ranges

-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26

Reflections collected

54083

Independent reflections

6286 [R(int) = 0.1626]

Completeness to theta = 25.68°

98.1 %

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

0.9584 and 0.9386

Refinement method

Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters

6286 / 23 / 358

Goodness-of-fit on F²

0.998

Final R indices [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0702, wR2 = 0.1500

R indices (all data)

R1 = 0.1905, wR2 = 0.2056

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

C(1)-P(1)	1.657(5)	N(2)-C(15)	1.437(7)	C(6)-C(7)	1.356(9)
C(1)-S(1)	1.683(5)	N(2)-C(19)	1.462(7)	C(8)-C(13)	1.360(7)
C(1)-K(1)	2.866(6)	N(3)-Si(1)	1.656(4)	C(8)-C(9)	1.392(7)
P(1)-N(2)	1.661(4)	N(3)-Si(2)	1.670(4)	C(9)-C(10)	1.386(8)
P(1)-N(1)	1.661(4)	N(3)-K(1)#1	2.801(4)	C(10)-C(11)	1.342(8)
P(1)-C(3)	1.797(6)	Si(1)-C(24)	1.880(6)	C(11)-C(12)	1.406(8)
S(1)-C(2)	1.794(6)	Si(1)-C(23)	1.892(7)	C(12)-C(13)	1.364(7)
S(1)-C(8)	1.807(5)	Si(1)-C(22)	1.897(7)	C(14)-C(15)	1.473(8)
K(1)-N(3)#1	2.801(4)	Si(2)-C(25)	1.860(7)	C(16)-C(17)	1.487(9)
K(1)-N(3)	2.802(4)	Si(2)-C(27)	1.885(6)	C(16)-C(18)	1.522(9)
K(1)-C(26)#1	3.230(7)	Si(2)-C(26)	1.926(8)	C(19)-C(20)	1.504(10)
K(1)-C(23)#1	3.272(7)	C(2)-C(7)	1.403(8)	C(19)-C(21)	1.508(9)
K(1)-C(22)	3.456(7)	C(2)-C(3)	1.406(7)	C(23)-K(1)#1	3.271(7)
K(1)-C(25)	3.479(7)	C(3)-C(4)	1.390(8)	C(26)-K(1)#1	3.230(7)
N(1)-C(14)	1.447(6)	C(4)-C(5)	1.382(8)		
N(1)-C(16)	1.451(7)	C(5)-C(6)	1.393(9)		
P(1)-C(1)-S(1)	108.8(3)	C(1)-S(1)-C(8)	110.1(3)	C(1)-K(1)-C(23)#1	98.08(18)
P(1)-C(1)-K(1)	137.8(3)	C(2)-S(1)-C(8)	99.8(3)	C(26)#1-K(1)-C(23)#1	105.56(19)
S(1)-C(1)-K(1)	113.2(2)	N(3)#1-K(1)-N(3)	95.82(11)	N(3)#1-K(1)-C(22)	115.12(17)
C(1)-P(1)-N(2)	118.6(3)	N(3)#1-K(1)-C(1)	131.22(13)	N(3)-K(1)-C(22)	55.54(14)
C(1)-P(1)-N(1)	121.2(3)	N(3)-K(1)-C(1)	132.94(14)	C(1)-K(1)-C(22)	95.79(17)
N(2)-P(1)-N(1)	91.8(2)	N(3)#1-K(1)-C(26)#1	58.17(16)	C(26)#1-K(1)-C(22)	76.4(2)
C(1)-P(1)-C(3)	103.5(3)	N(3)-K(1)-C(26)#1	108.29(17)	C(23)#1-K(1)-C(22)	165.54(18)
N(2)-P(1)-C(3)	110.7(3)	C(1)-K(1)-C(26)#1	97.75(17)	N(3)#1-K(1)-C(25)	116.91(16)
N(1)-P(1)-C(3)	110.9(3)	N(3)#1-K(1)-C(23)#1	57.31(14)	N(3)-K(1)-C(25)	54.63(15)
C(1)-S(1)-C(2)	104.5(3)	N(3)-K(1)-C(23)#1	111.10(16)	C(1)-K(1)-C(25)	96.81(16)
C(26)#1-K(1)-C(25)	162.77(19)	N(3)-K(1)-K(1)#1	47.90(9)	N(3)-Si(2)-C(27)	118.3(3)
C(23)#1-K(1)-C(25)	81.38(19)	C(1)-K(1)-K(1)#1	178.59(11)	C(25)-Si(2)-C(27)	107.6(4)
C(22)-K(1)-C(25)	92.98(19)	C(26)#1-K(1)-K(1)#1	80.84(15)	N(3)-Si(2)-C(26)	110.3(3)
N(3)#1-K(1)-Si(1)#1	26.11(9)	C(23)#1-K(1)-K(1)#1	82.29(13)	C(25)-Si(2)-C(26)	103.5(4)
N(3)-K(1)-Si(1)#1	102.42(10)	C(22)-K(1)-K(1)#1	83.94(13)	C(27)-Si(2)-C(26)	102.8(4)
C(1)-K(1)-Si(1)#1	120.41(12)	C(25)-K(1)-K(1)#1	84.59(13)	N(3)-Si(2)-K(1)#1	47.90(16)
C(26)#1-K(1)-Si(1)#1	80.50(14)	Si(1)#1-K(1)-K(1)#1	59.39(4)	C(25)-Si(2)-K(1)#1	121.7(3)
C(23)#1-K(1)-Si(1)#1	31.35(12)	Si(2)#1-K(1)-K(1)#1	59.39(4)	C(27)-Si(2)-K(1)#1	130.4(3)
C(22)-K(1)-Si(1)#1	139.28(14)	Si(1)-K(1)-K(1)#1	58.48(4)	C(26)-Si(2)-K(1)#1	62.5(2)

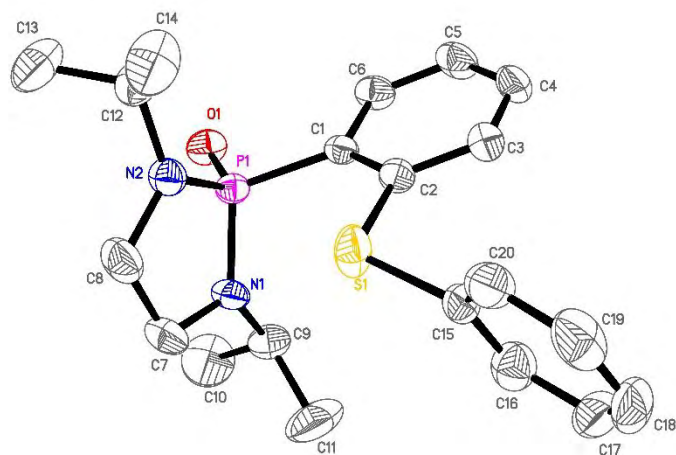
Annexes

C(25)-K(1)-Si(1)#1	99.92(15)	Si(2)-K(1)-K(1)#1	58.62(4)	N(3)-Si(2)-K(1)	46.99(15)
N(3)#1-K(1)-Si(2)#1	26.26(8)	C(14)-N(1)-C(16)	121.2(5)	C(25)-Si(2)-K(1)	69.6(2)
N(3)-K(1)-Si(2)#1	102.36(9)	C(14)-N(1)-P(1)	115.6(4)	C(27)-Si(2)-K(1)	152.4(3)
C(1)-K(1)-Si(2)#1	119.31(10)	C(16)-N(1)-P(1)	122.6(4)	C(26)-Si(2)-K(1)	104.6(2)
C(26)#1-K(1)-Si(2)#1	31.92(14)	C(15)-N(2)-C(19)	121.6(5)	K(1)#1-Si(2)-K(1)	61.99(4)
C(23)#1-K(1)-Si(2)#1	79.08(12)	C(15)-N(2)-P(1)	114.8(4)	C(7)-C(2)-C(3)	121.6(5)
C(22)-K(1)-Si(2)#1	97.61(14)	C(19)-N(2)-P(1)	122.4(3)	C(7)-C(2)-S(1)	128.5(4)
C(25)-K(1)-Si(2)#1	140.81(14)	Si(1)-N(3)-Si(2)	134.8(2)	C(3)-C(2)-S(1)	109.8(4)
Si(1)#1-K(1)-Si(2)#1	50.11(4)	Si(1)-N(3)-K(1)#1	105.79(19)	C(4)-C(3)-C(2)	117.6(5)
N(3)#1-K(1)-Si(1)	101.60(9)	Si(2)-N(3)-K(1)#1	105.8(2)	C(4)-C(3)-P(1)	129.5(4)
N(3)-K(1)-Si(1)	25.62(9)	Si(1)-N(3)-K(1)	107.39(18)	C(2)-C(3)-P(1)	112.9(4)
C(1)-K(1)-Si(1)	121.70(12)	Si(2)-N(3)-K(1)	107.17(19)	C(5)-C(4)-C(3)	120.7(6)
C(26)#1-K(1)-Si(1)	90.00(15)	K(1)#1-N(3)-K(1)	84.18(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(6)
C(23)#1-K(1)-Si(1)	135.07(14)	N(3)-Si(1)-C(24)	116.6(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(6)
C(22)-K(1)-Si(1)	30.78(11)	N(3)-Si(1)-C(23)	111.8(3)	C(6)-C(7)-C(2)	118.9(6)
C(25)-K(1)-Si(1)	74.48(13)	C(24)-Si(1)-C(23)	106.5(3)	C(13)-C(8)-C(9)	120.5(5)
Si(1)#1-K(1)-Si(1)	117.87(4)	N(3)-Si(1)-C(22)	113.4(3)	C(13)-C(8)-S(1)	120.8(4)
Si(2)#1-K(1)-Si(1)	96.45(5)	C(24)-Si(1)-C(22)	104.3(4)	C(9)-C(8)-S(1)	118.4(5)
N(3)#1-K(1)-Si(2)	101.66(9)	C(23)-Si(1)-C(22)	103.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	118.5(6)
N(3)-K(1)-Si(2)	25.84(8)	N(3)-Si(1)-K(1)#1	48.09(15)	C(11)-C(10)-C(9)	121.3(6)
C(1)-K(1)-Si(2)	122.67(10)	C(24)-Si(1)-K(1)#1	137.0(3)	C(10)-C(11)-C(12)	119.6(6)
C(26)#1-K(1)-Si(2)	132.74(15)	C(23)-Si(1)-K(1)#1	64.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(6)
C(23)#1-K(1)-Si(2)	92.87(14)	C(22)-Si(1)-K(1)#1	118.7(2)	C(8)-C(13)-C(12)	120.4(5)
C(22)-K(1)-Si(2)	76.13(12)	N(3)-Si(1)-K(1)	47.00(14)	N(1)-C(14)-C(15)	106.8(5)
C(25)-K(1)-Si(2)	30.06(12)	C(24)-Si(1)-K(1)	144.2(3)	N(2)-C(15)-C(14)	109.1(5)
Si(1)#1-K(1)-Si(2)	96.54(5)	C(23)-Si(1)-K(1)	109.2(2)	N(1)-C(16)-C(17)	111.3(6)
Si(2)#1-K(1)-Si(2)	118.01(4)	C(22)-Si(1)-K(1)	68.8(2)	N(1)-C(16)-C(18)	112.2(5)
Si(1)-K(1)-Si(2)	49.64(4)	K(1)#1-Si(1)-K(1)	62.13(4)	C(17)-C(16)-C(18)	112.4(6)
N(3)#1-K(1)-K(1)#1	47.92(9)	N(3)-Si(2)-C(25)	112.9(3)	N(2)-C(19)-C(20)	112.2(6)
N(2)-C(19)-C(21)	110.7(6)	Si(1)-C(22)-K(1)	80.4(2)	Si(2)-C(25)-K(1)	80.4(2)
C(20)-C(19)-C(21)	112.0(6)	Si(1)-C(23)-K(1)#1	84.6(2)	Si(2)-C(26)-K(1)#1	85.6(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z

Oxyde de phosphine 5



Empirical formula	C ₂₀ H ₂₇ N ₂ O P S	
Formula weight	374.47	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 10.8737(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.8703(4) Å	$\beta = 93.735(3)^\circ$.
	c = 21.2346(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2043.79(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.217 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.247 mm ⁻¹	
F(000)	800	
Crystal size	0.23 x 0.22 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	5.20 to 28.28°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	12414	
Independent reflections	4831 [R(int) = 0.0429]	
Completeness to theta = 28.28°	95.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9574 and 0.9450	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4831 / 0 / 230	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1310	
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1507	
Largest diff. peak and hole	1.169 and -0.677 e.Å ⁻³	

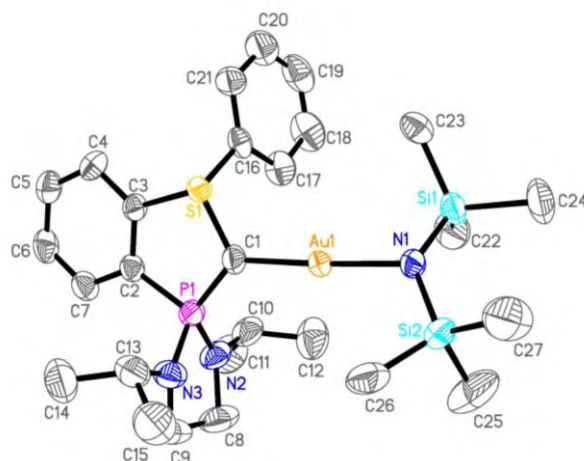
Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

P(1)-O(1)	1.4785(17)	N(2)-C(12)	1.483(3)	C(9)-C(11)	1.516(4)
P(1)-N(1)	1.638(2)	C(1)-C(6)	1.403(3)	C(12)-C(14)	1.506(4)
P(1)-N(2)	1.639(2)	C(1)-C(2)	1.403(3)	C(12)-C(13)	1.520(4)
P(1)-C(1)	1.815(2)	C(2)-C(3)	1.391(3)	C(15)-C(16)	1.377(4)
S(1)-C(2)	1.782(2)	C(3)-C(4)	1.383(4)	C(15)-C(20)	1.389(4)
S(1)-C(15)	1.783(2)	C(4)-C(5)	1.382(4)	C(16)-C(17)	1.374(4)

Annexes

N(1)-C(7)	1.457(3)	C(5)-C(6)	1.380(4)	C(17)-C(18)	1.365(5)
N(1)-C(9)	1.470(3)	C(7)-C(8)	1.524(4)	C(18)-C(19)	1.371(5)
N(2)-C(8)	1.441(3)	C(9)-C(10)	1.509(5)	C(19)-C(20)	1.394(4)
O(1)-P(1)-N(1)	117.49(11)	C(3)-C(2)-S(1)	120.11(19)	C(6)-C(5)-C(4)	119.0(2)
O(1)-P(1)-N(2)	118.13(11)	N(2)-C(8)-C(7)	107.7(2)	C(6)-C(5)-H(5)	120.5
N(1)-P(1)-N(2)	94.43(11)	N(1)-C(9)-C(10)	111.9(3)	C(4)-C(5)-H(5)	120.5
O(1)-P(1)-C(1)	107.47(11)	N(1)-C(9)-C(11)	110.6(3)	C(5)-C(6)-C(1)	122.2(2)
N(1)-P(1)-C(1)	109.94(11)	C(10)-C(9)-C(11)	112.2(3)	C(5)-C(6)-H(6)	118.9
N(2)-P(1)-C(1)	108.71(11)	N(2)-C(12)-C(14)	111.3(2)	C(1)-C(6)-H(6)	118.9
C(2)-S(1)-C(15)	103.13(11)	N(2)-C(12)-C(13)	112.3(2)	N(1)-C(7)-C(8)	107.6(2)
C(7)-N(1)-C(9)	121.5(2)	C(14)-C(12)-C(13)	112.2(3)	N(1)-C(7)-H(7A)	110.2
C(7)-N(1)-P(1)	114.24(18)	C(16)-C(15)-C(20)	120.0(2)	C(8)-C(7)-H(7A)	110.2
C(9)-N(1)-P(1)	122.59(18)	C(16)-C(15)-S(1)	121.4(2)	N(1)-C(7)-H(7B)	110.2
C(8)-N(2)-C(12)	122.3(2)	C(1)-C(2)-S(1)	120.06(18)	C(8)-C(7)-H(7B)	110.2
C(8)-N(2)-P(1)	114.66(18)	C(4)-C(3)-C(2)	120.9(2)	C(20)-C(15)-S(1)	118.3(2)
C(12)-N(2)-P(1)	121.10(17)	C(4)-C(3)-H(3)	119.6	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(3)
C(6)-C(1)-C(2)	117.9(2)	C(2)-C(3)-H(3)	119.6	C(18)-C(17)-C(16)	120.8(3)
C(6)-C(1)-P(1)	117.13(18)	C(5)-C(4)-C(3)	120.3(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	125.01(17)	C(5)-C(4)-H(4)	119.8	C(18)-C(19)-C(20)	120.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(2)	C(3)-C(4)-H(4)	119.8	C(15)-C(20)-C(19)	118.7(3)

Complexe d'or 18



Empirical formula	C ₂₇ H ₄₅ Au N ₃ P S Si ₂	
Formula weight	727.84	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.5197(10) Å	α = 71.610(4)°
	b = 11.6457(10) Å	β = 76.461(5)°
	c = 13.9191(12) Å	γ = 70.542(4)°
Volume	1653.3(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.462 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.652 mm ⁻¹	
F(000)	732	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.27 to 27.48°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	40807	
Independent reflections	7528 [R(int) = 0.0784]	
Completeness to theta = 27.48°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7072 and 0.5421	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7528 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1171	
R indices (all data)	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1235	
Largest diff. peak and hole	3.619 and -1.716 e.Å ⁻³	

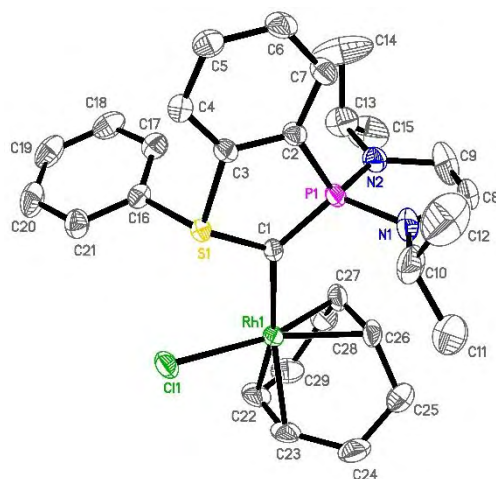
Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Au(1)-C(1)	1.985(7)	Si(2)-N(1)	1.692(6)	C(6)-C(7)	1.364(11)
Au(1)-N(1)	2.054(5)	Si(2)-C(25)	1.840(12)	C(8)-C(9)	1.534(15)
P(1)-N(2)	1.652(6)	Si(2)-C(26)	1.860(11)	C(10)-C(11)	1.501(13)
P(1)-N(3)	1.667(7)	Si(2)-C(27)	1.863(12)	C(10)-C(12)	1.541(13)
P(1)-C(1)	1.691(6)	N(2)-C(10)	1.427(12)	C(13)-C(15)	1.502(14)
P(1)-C(2)	1.781(7)	N(2)-C(8)	1.466(11)	C(13)-C(14)	1.509(13)
S(1)-C(1)	1.692(7)	N(3)-C(13)	1.458(12)	C(16)-C(21)	1.384(10)
S(1)-C(3)	1.790(6)	N(3)-C(9)	1.461(10)	C(16)-C(17)	1.386(11)

Annexes

S(1)-C(16)	1.791(7)	C(2)-C(3)	1.396(9)	C(17)-C(18)	1.392(12)
Si(1)-N(1)	1.710(6)	C(2)-C(7)	1.402(9)	C(18)-C(19)	1.371(15)
Si(1)-C(23)	1.870(8)	C(3)-C(4)	1.396(9)	C(19)-C(20)	1.329(15)
Si(1)-C(24)	1.887(9)	C(4)-C(5)	1.374(10)	C(20)-C(21)	1.367(12)
Si(1)-C(22)	1.920(10)	C(5)-C(6)	1.393(11)		
C(23)-Si(1)-C(22)	105.7(4)	C(1)-P(1)-C(2)	100.8(3)	C(5)-C(4)-C(3)	117.0(7)
C(24)-Si(1)-C(22)	108.7(5)	C(1)-S(1)-C(3)	101.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.9(7)
N(1)-Si(2)-C(25)	113.1(5)	C(1)-S(1)-C(16)	110.0(4)	C(7)-C(6)-C(5)	121.4(7)
N(1)-Si(2)-C(26)	110.4(4)	C(3)-S(1)-C(16)	100.6(3)	C(6)-C(7)-C(2)	119.9(7)
C(25)-Si(2)-C(26)	106.0(6)	N(1)-Si(1)-C(23)	112.1(3)	N(2)-C(8)-C(9)	104.5(7)
N(1)-Si(2)-C(27)	113.1(4)	N(1)-Si(1)-C(24)	109.9(4)	N(3)-C(9)-C(8)	104.3(7)
C(25)-Si(2)-C(27)	107.9(7)	C(23)-Si(1)-C(24)	107.7(4)	N(2)-C(10)-C(11)	112.7(8)
C(26)-Si(2)-C(27)	105.8(7)	N(1)-Si(1)-C(22)	112.5(4)	N(2)-C(10)-C(12)	113.8(9)
Si(2)-N(1)-Si(1)	130.8(3)	C(13)-N(3)-C(9)	119.6(7)	C(11)-C(10)-C(12)	109.7(8)
Si(2)-N(1)-Au(1)	116.1(3)	C(13)-N(3)-P(1)	123.8(5)	N(3)-C(13)-C(15)	111.4(9)
Si(1)-N(1)-Au(1)	108.4(3)	C(9)-N(3)-P(1)	113.6(6)	N(3)-C(13)-C(14)	112.3(9)
C(10)-N(2)-C(8)	120.5(7)	P(1)-C(1)-S(1)	111.4(4)	C(15)-C(13)-C(14)	108.9(8)
C(10)-N(2)-P(1)	122.0(5)	P(1)-C(1)-Au(1)	131.1(4)	C(21)-C(16)-C(17)	120.9(7)
C(8)-N(2)-P(1)	113.9(7)	S(1)-C(1)-Au(1)	117.3(3)	C(21)-C(16)-S(1)	119.0(6)
C(1)-Au(1)-N(1)	177.2(2)	C(3)-C(2)-C(7)	117.2(6)	C(17)-C(16)-S(1)	120.0(6)
N(2)-P(1)-N(3)	92.7(4)	C(3)-C(2)-P(1)	114.2(5)	C(16)-C(17)-C(18)	116.9(9)
N(2)-P(1)-C(1)	126.1(3)	C(7)-C(2)-P(1)	128.6(5)	C(19)-C(18)-C(17)	120.9(9)
N(3)-P(1)-C(1)	114.1(4)	C(4)-C(3)-C(2)	123.5(6)	C(20)-C(19)-C(18)	121.0(9)
N(2)-P(1)-C(2)	108.8(3)	C(4)-C(3)-S(1)	124.5(5)	C(19)-C(20)-C(21)	120.4(9)
N(3)-P(1)-C(2)	115.1(3)	C(2)-C(3)-S(1)	111.9(5)	C(20)-C(21)-C(16)	119.7(8)

Complexe de rhodium 19



Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ Cl ₃ N ₂ P Rh S	
Formula weight	701.94	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.4169(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 30.1850(6) Å	$\beta = 111.2960(10)^\circ$
	c = 10.7623(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3152.96(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.479 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.936 mm ⁻¹	
F(000)	1448	
Crystal size	0.18 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.20 to 30.56°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -43 ≤ k ≤ 42, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	49574	
Independent reflections	9605 [R(int) = 0.0604]	
Completeness to theta = 30.56°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9460 and 0.8496	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9605 / 282 / 420	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0821	
R indices (all data)	R1 = 0.0699, wR2 = 0.0922	
Largest diff. peak and hole	0.637 and -0.583 e.Å ⁻³	

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Cl(1)-Rh(1)	2.3915(6)	C(22')-C(29')	1.532(11)	C(2)-C(7)	1.403(3)
Rh(1)-C(1)	2.100(2)	C(23')-C(24')	1.503(11)	C(3)-C(4)	1.385(3)
Rh(1)-C(26')	2.109(11)	C(24')-C(25')	1.470(11)	C(4)-C(5)	1.390(3)
Rh(1)-C(27')	2.114(10)	C(25')-C(26')	1.512(11)	C(5)-C(6)	1.396(4)
Rh(1)-C(27)	2.116(7)	C(26')-C(27')	1.413(11)	C(6)-C(7)	1.383(4)
Rh(1)-C(26)	2.130(7)	C(27')-C(28')	1.528(11)	C(8)-C(9)	1.480(5)
Rh(1)-C(22)	2.147(8)	C(28')-C(29')	1.421(11)	C(10)-C(11)	1.520(5)

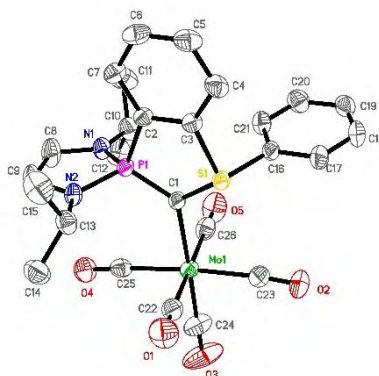
Annexes

Rh(1)-C(23')	2.151(11)	P(1)-N(2)	1.657(2)	C(10)-C(12)	1.537(5)
Rh(1)-C(23)	2.156(8)	P(1)-N(1)	1.659(2)	C(13)-C(14)	1.512(5)
Rh(1)-C(22')	2.159(11)	P(1)-C(1)	1.696(2)	C(13)-C(15)	1.519(4)
C(22)-C(23)	1.397(9)	P(1)-C(2)	1.800(2)	C(16)-C(21)	1.379(3)
C(22)-C(29)	1.518(8)	N(1)-C(8)	1.455(3)	C(16)-C(17)	1.385(4)
C(23)-C(24)	1.504(8)	N(1)-C(10)	1.461(4)	C(17)-C(18)	1.388(4)
C(24)-C(25)	1.481(8)	N(2)-C(9)	1.454(4)	C(18)-C(19)	1.379(4)
C(25)-C(26)	1.519(8)	N(2)-C(13)	1.465(4)	C(19)-C(20)	1.372(4)
C(26)-C(27)	1.400(8)	S(1)-C(1)	1.734(2)	C(20)-C(21)	1.392(4)
C(27)-C(28)	1.510(8)	S(1)-C(3)	1.791(2)	C(30)-Cl(2)	1.753(4)
C(28)-C(29)	1.463(8)	S(1)-C(16)	1.813(2)	C(30)-Cl(3)	1.765(3)
C(22')-C(23')	1.395(11)	C(2)-C(3)	1.384(3)		
C(1)-Rh(1)-C(26')	95.6(4)	C(27')-Rh(1)-C(23')	94.8(5)	C(23')-Rh(1)-C(22')	37.8(3)
C(1)-Rh(1)-C(27')	96.0(3)	C(27)-Rh(1)-C(23')	101.1(5)	C(23)-Rh(1)-C(22')	34.3(7)
C(26')-Rh(1)-C(27')	39.1(3)	C(26)-Rh(1)-C(23')	85.4(5)	C(1)-Rh(1)-Cl(1)	90.36(6)
C(1)-Rh(1)-C(27)	92.0(3)	C(22)-Rh(1)-C(23')	41.3(7)	C(26')-Rh(1)-Cl(1)	155.5(4)
C(26')-Rh(1)-C(27)	47.6(5)	C(1)-Rh(1)-C(23)	162.9(3)	C(27')-Rh(1)-Cl(1)	163.2(4)
C(27')-Rh(1)-C(27)	9.2(5)	C(26')-Rh(1)-C(23)	77.8(5)	C(27)-Rh(1)-Cl(1)	156.1(3)
C(1)-Rh(1)-C(26)	95.1(2)	C(27')-Rh(1)-C(23)	88.7(4)	C(26)-Rh(1)-Cl(1)	164.4(3)
C(26')-Rh(1)-C(26)	9.1(5)	C(27)-Rh(1)-C(23)	94.9(3)	C(22)-Rh(1)-Cl(1)	88.3(3)
C(27')-Rh(1)-C(26)	30.0(5)	C(26)-Rh(1)-C(23)	80.9(3)	C(23')-Rh(1)-Cl(1)	84.3(4)
C(27)-Rh(1)-C(26)	38.5(2)	C(22)-Rh(1)-C(23)	37.9(3)	C(23)-Rh(1)-Cl(1)	89.6(3)
C(1)-Rh(1)-C(22)	159.2(4)	C(23')-Rh(1)-C(23)	6.3(6)	C(22')-Rh(1)-Cl(1)	88.5(4)
C(26')-Rh(1)-C(22)	94.2(6)	C(1)-Rh(1)-C(22')	162.8(5)	C(23)-C(22)-C(29)	123.9(9)
C(27')-Rh(1)-C(22)	80.3(5)	C(26')-Rh(1)-C(22')	92.5(5)	C(23)-C(22)-Rh(1)	71.4(4)
C(27)-Rh(1)-C(22)	81.2(3)	C(27')-Rh(1)-C(22')	80.8(5)	C(29)-C(22)-Rh(1)	111.9(6)
C(26)-Rh(1)-C(22)	91.7(4)	C(27)-Rh(1)-C(22')	82.2(5)	C(22)-C(23)-C(24)	124.7(8)
C(1)-Rh(1)-C(23')	158.9(5)	C(26)-Rh(1)-C(22')	90.5(5)	C(22)-C(23)-Rh(1)	70.7(4)
C(26')-Rh(1)-C(23')	81.7(5)	C(22)-Rh(1)-C(22')	3.6(8)	C(24)-C(23)-Rh(1)	111.4(5)
C(25)-C(24)-C(23)	116.3(6)	C(29')-C(28')-C(27')	117.9(8)	C(2)-C(3)-S(1)	113.27(18)
C(24)-C(25)-C(26)	114.0(6)	C(1)-S(1)-C(3)	101.50(11)	C(4)-C(3)-S(1)	123.90(18)
C(27)-C(26)-C(25)	124.3(7)	C(1)-S(1)-C(16)	111.64(11)	C(3)-C(4)-C(5)	117.7(2)
C(27)-C(26)-Rh(1)	70.2(4)	C(3)-S(1)-C(16)	97.93(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.7(2)
C(25)-C(26)-Rh(1)	114.0(5)	P(1)-C(1)-S(1)	109.59(13)	C(7)-C(6)-C(5)	120.7(2)
C(26)-C(27)-C(28)	124.2(7)	P(1)-C(1)-Rh(1)	131.78(13)	C(6)-C(7)-C(2)	119.3(2)
C(26)-C(27)-Rh(1)	71.3(4)	S(1)-C(1)-Rh(1)	117.84(11)	N(1)-C(8)-C(9)	107.7(2)
C(28)-C(27)-Rh(1)	112.9(5)	C(3)-C(2)-C(7)	118.8(2)	N(2)-C(9)-C(8)	108.4(2)

Annexes

C(29)-C(28)-C(27)	114.6(6)	C(3)-C(2)-P(1)	113.25(17)	N(1)-C(10)-C(11)	111.5(3)
C(28)-C(29)-C(22)	116.1(6)	C(28')-C(29')-C(22')	113.9(9)	N(1)-C(10)-C(12)	112.2(3)
C(23')-C(22')-C(29')	122.7(13)	N(2)-P(1)-N(1)	92.86(12)	C(11)-C(10)-C(12)	111.0(3)
C(23')-C(22')-Rh(1)	70.8(6)	N(2)-P(1)-C(1)	121.19(12)	N(2)-C(13)-C(14)	112.0(3)
C(29')-C(22')-Rh(1)	113.2(8)	N(1)-P(1)-C(1)	118.05(12)	N(2)-C(13)-C(15)	112.7(3)
C(22')-C(23')-C(24')	122.3(12)	N(2)-P(1)-C(2)	112.62(11)	C(14)-C(13)-C(15)	110.6(3)
C(22')-C(23')-Rh(1)	71.4(6)	N(1)-P(1)-C(2)	110.21(12)	C(21)-C(16)-C(17)	121.2(2)
C(24')-C(23')-Rh(1)	112.5(8)	C(1)-P(1)-C(2)	102.11(11)	C(21)-C(16)-S(1)	117.19(19)
C(25')-C(24')-C(23')	114.4(9)	C(8)-N(1)-C(10)	121.8(2)	C(17)-C(16)-S(1)	121.58(19)
C(24')-C(25')-C(26')	117.4(8)	C(8)-N(1)-P(1)	114.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.1(3)
C(27')-C(26')-C(25')	124.4(11)	C(10)-N(1)-P(1)	121.84(18)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(3)
C(27')-C(26')-Rh(1)	70.6(6)	C(9)-N(2)-C(13)	121.9(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120.4(3)
C(25')-C(26')-Rh(1)	112.0(7)	C(9)-N(2)-P(1)	114.6(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.4(3)
C(26')-C(27')-C(28')	123.0(10)	C(13)-N(2)-P(1)	122.95(18)	C(16)-C(21)-C(20)	118.8(3)
C(26')-C(27')-Rh(1)	70.3(6)	C(7)-C(2)-P(1)	127.97(19)	Cl(2)-C(30)-Cl(3)	111.67(19)
C(28')-C(27')-Rh(1)	111.9(7)	C(2)-C(3)-C(4)	122.8(2)		

Complexe Mo(0) 20



Empirical formula	C ₂₆ H ₂₇ Mo N ₂ O ₅ P S	
Formula weight	606.47	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.0205(2) Å	α = 90°.
	b = 30.8691(6) Å	β = 101.8610(10)°.
	c = 10.1631(2) Å	γ = 90°.
Volume	2769.54(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.454 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.644 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.40 to 29.26°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -41 ≤ k ≤ 42, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	39955	
Independent reflections	7525 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 29.26°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.761176	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7525 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0781	
R indices (all data)	R1 = 0.0575, wR2 = 0.0847	

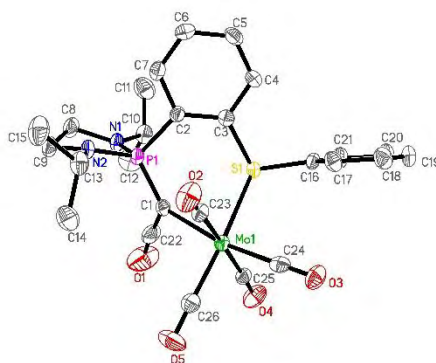
Largest diff. peak and hole
and $-0.447 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

0.481

Longueurs de liaisons (\AA) et angles ($^\circ$)

Mo(1)-C(24)	1.983(3)	O(1)-C(22)	1.140(3)	C(5)-C(6)	1.384(4)
Mo(1)-C(23)	2.021(3)	O(2)-C(23)	1.150(3)	C(6)-C(7)	1.391(3)
Mo(1)-C(22)	2.043(3)	O(3)-C(24)	1.152(3)	C(8)-C(9)	1.484(4)
Mo(1)-C(26)	2.047(3)	O(4)-C(25)	1.142(3)	C(10)-C(11)	1.510(4)
Mo(1)-C(25)	2.061(3)	O(5)-C(26)	1.139(3)	C(10)-C(12)	1.521(4)
Mo(1)-C(1)	2.292(2)	N(1)-C(8)	1.446(3)	C(13)-C(14)	1.523(4)
P(1)-N(1)	1.6503(19)	N(1)-C(10)	1.466(3)	C(13)-C(15)	1.525(4)
P(1)-N(2)	1.6557(19)	N(2)-C(9)	1.448(3)	C(16)-C(21)	1.374(3)
P(1)-C(1)	1.681(2)	N(2)-C(13)	1.466(3)	C(16)-C(17)	1.388(3)
P(1)-C(2)	1.813(2)	C(2)-C(3)	1.385(3)	C(17)-C(18)	1.391(4)
S(1)-C(1)	1.698(2)	C(2)-C(7)	1.398(3)	C(18)-C(19)	1.372(4)
S(1)-C(3)	1.796(2)	C(3)-C(4)	1.389(3)	C(19)-C(20)	1.380(4)
S(1)-C(16)	1.811(2)	C(4)-C(5)	1.379(4)	C(20)-C(21)	1.384(4)
C(24)-Mo(1)-C(23)	85.88(11)	C(1)-S(1)-C(16)	111.85(11)	N(2)-C(9)-C(8)	108.1(2)
C(24)-Mo(1)-C(22)	92.83(11)	C(3)-S(1)-C(16)	97.16(10)	N(1)-C(10)-C(11)	112.0(2)
C(23)-Mo(1)-C(22)	88.36(10)	C(8)-N(1)-C(10)	121.46(19)	N(1)-C(10)-C(12)	111.2(2)
C(24)-Mo(1)-C(26)	91.70(12)	C(8)-N(1)-P(1)	114.48(16)	C(11)-C(10)-C(12)	111.5(2)
C(23)-Mo(1)-C(26)	90.47(10)	C(10)-N(1)-P(1)	124.02(16)	N(2)-C(13)-C(14)	110.6(2)
C(22)-Mo(1)-C(26)	175.23(10)	C(9)-N(2)-C(13)	121.48(19)	N(2)-C(13)-C(15)	111.2(2)
C(24)-Mo(1)-C(25)	88.45(11)	C(9)-N(2)-P(1)	114.32(17)	C(14)-C(13)-C(15)	111.5(2)
C(23)-Mo(1)-C(25)	174.33(10)	C(13)-N(2)-P(1)	122.35(15)	C(21)-C(16)-C(17)	120.9(2)
C(22)-Mo(1)-C(25)	91.85(10)	P(1)-C(1)-S(1)	110.77(12)	C(21)-C(16)-S(1)	122.24(18)
C(26)-Mo(1)-C(25)	89.78(10)	P(1)-C(1)-Mo(1)	128.68(11)	C(17)-C(16)-S(1)	116.80(19)
C(24)-Mo(1)-C(1)	178.61(10)	S(1)-C(1)-Mo(1)	119.60(11)	C(16)-C(17)-C(18)	118.7(3)
C(23)-Mo(1)-C(1)	95.50(9)	C(3)-C(2)-C(7)	118.2(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.6(2)
C(22)-Mo(1)-C(1)	87.31(9)	C(3)-C(2)-P(1)	113.13(16)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0(2)
C(26)-Mo(1)-C(1)	88.20(9)	C(7)-C(2)-P(1)	128.70(18)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2(3)
C(25)-Mo(1)-C(1)	90.17(9)	C(2)-C(3)-C(4)	123.3(2)	C(16)-C(21)-C(20)	119.5(2)
N(1)-P(1)-N(2)	92.73(10)	C(2)-C(3)-S(1)	112.36(16)	O(1)-C(22)-Mo(1)	177.7(2)
N(1)-P(1)-C(1)	120.01(11)	C(4)-C(3)-S(1)	124.36(18)	O(2)-C(23)-Mo(1)	174.7(2)
N(2)-P(1)-C(1)	118.56(11)	C(5)-C(4)-C(3)	117.5(2)	O(3)-C(24)-Mo(1)	179.2(3)
N(1)-P(1)-C(2)	114.08(10)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(2)	O(4)-C(25)-Mo(1)	175.0(2)
N(2)-P(1)-C(2)	110.73(10)	C(5)-C(6)-C(7)	121.1(2)	O(5)-C(26)-Mo(1)	179.5(3)
C(1)-P(1)-C(2)	101.28(10)	C(6)-C(7)-C(2)	119.1(2)		
C(1)-S(1)-C(3)	101.92(10)	N(1)-C(8)-C(9)	108.5(2)		

Complexe Mo(0) 21



Empirical formula	C ₂₆ H ₂₇ Mo N ₂ O ₅ P S	
Formula weight	606.47	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.1048(9) Å	α = 83.355(6)°.
	b = 10.6290(11) Å	β = 74.492(5)°.
	c = 15.7408(16) Å	γ = 66.959(5)°.
Volume	1350.7(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.491 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.660 mm ⁻¹	
F(000)	620	
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	5.11 to 25.03°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	21329	
Independent reflections	4705 [R(int) = 0.0912]	
Completeness to theta = 25.03°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9934 and 0.8793	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4705 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0783	
R indices (all data)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.0893	
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.566 e.Å ⁻³	

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Mo(1)-C(26)	1.940(4)	O(2)-C(23)	1.146(5)	C(5)-C(6)	1.375(6)
Mo(1)-C(24)	1.958(5)	O(3)-C(24)	1.163(5)	C(6)-C(7)	1.383(6)
Mo(1)-C(25)	2.032(5)	O(4)-C(25)	1.141(5)	C(8)-C(9)	1.516(6)
Mo(1)-C(23)	2.033(5)	O(5)-C(26)	1.167(5)	C(10)-C(11)	1.508(6)
Mo(1)-C(1)	2.331(4)	N(1)-C(8)	1.461(5)	C(10)-C(12)	1.520(6)
Mo(1)-S(1)	2.5572(11)	N(1)-C(10)	1.483(5)	C(13)-C(15)	1.512(6)
P(1)-N(1)	1.635(3)	N(2)-C(9)	1.475(5)	C(13)-C(14)	1.526(6)
P(1)-N(2)	1.641(3)	N(2)-C(13)	1.483(5)	C(16)-C(17)	1.376(5)
P(1)-C(1)	1.691(4)	C(1)-C(22)	1.279(6)	C(16)-C(21)	1.383(5)
P(1)-C(2)	1.809(4)	C(2)-C(7)	1.397(5)	C(17)-C(18)	1.381(6)
S(1)-C(16)	1.783(4)	C(2)-C(3)	1.418(5)	C(18)-C(19)	1.387(6)
S(1)-C(3)	1.793(4)	C(3)-C(4)	1.400(5)	C(19)-C(20)	1.371(6)
O(1)-C(22)	1.183(6)	C(4)-C(5)	1.360(6)	C(20)-C(21)	1.379(6)
C(26)-Mo(1)-C(24)	89.68(17)	C(16)-S(1)-Mo(1)	111.01(13)	N(2)-C(9)-C(8)	105.1(3)
C(26)-Mo(1)-C(25)	84.36(17)	C(3)-S(1)-Mo(1)	111.76(12)	N(1)-C(10)-C(11)	111.9(4)
C(24)-Mo(1)-C(25)	89.75(16)	C(8)-N(1)-C(10)	121.5(3)	N(1)-C(10)-C(12)	110.6(3)
C(26)-Mo(1)-C(23)	91.39(17)	C(8)-N(1)-P(1)	113.0(3)	C(11)-C(10)-C(12)	111.3(4)
C(24)-Mo(1)-C(23)	85.85(16)	C(10)-N(1)-P(1)	123.1(3)	N(2)-C(13)-C(15)	110.4(4)
C(25)-Mo(1)-C(23)	173.91(17)	C(9)-N(2)-C(13)	121.6(3)	N(2)-C(13)-C(14)	112.4(4)
C(26)-Mo(1)-C(1)	99.45(16)	C(9)-N(2)-P(1)	111.4(3)	C(15)-C(13)-C(14)	111.9(4)
C(24)-Mo(1)-C(1)	170.69(15)	C(13)-N(2)-P(1)	122.8(3)	C(17)-C(16)-C(21)	120.3(4)
C(25)-Mo(1)-C(1)	92.94(15)	C(22)-C(1)-P(1)	118.9(3)	C(17)-C(16)-S(1)	122.8(3)
C(23)-Mo(1)-C(1)	92.06(15)	C(22)-C(1)-Mo(1)	109.0(3)	C(21)-C(16)-S(1)	116.6(3)
C(26)-Mo(1)-S(1)	168.88(13)	P(1)-C(1)-Mo(1)	132.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.9(4)
C(24)-Mo(1)-S(1)	98.88(12)	C(7)-C(2)-C(3)	117.7(4)	C(17)-C(18)-C(19)	119.7(4)
C(25)-Mo(1)-S(1)	88.56(11)	C(7)-C(2)-P(1)	115.1(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(4)
C(23)-Mo(1)-S(1)	96.28(12)	C(3)-C(2)-P(1)	126.9(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.3(4)
C(1)-Mo(1)-S(1)	72.30(10)	C(4)-C(3)-C(2)	119.0(4)	C(20)-C(21)-C(16)	119.7(4)
N(1)-P(1)-N(2)	95.12(17)	C(4)-C(3)-S(1)	119.6(3)	O(1)-C(22)-C(1)	176.0(5)
N(1)-P(1)-C(1)	112.6(2)	C(2)-C(3)-S(1)	121.3(3)	O(2)-C(23)-Mo(1)	174.5(4)
N(2)-P(1)-C(1)	120.25(19)	C(5)-C(4)-C(3)	121.4(4)	O(3)-C(24)-Mo(1)	177.9(4)
N(1)-P(1)-C(2)	113.26(18)	C(4)-C(5)-C(6)	120.5(4)	O(4)-C(25)-Mo(1)	174.8(4)
N(2)-P(1)-C(2)	106.30(18)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(4)	O(5)-C(26)-Mo(1)	177.0(4)
C(1)-P(1)-C(2)	108.79(19)	C(6)-C(7)-C(2)	121.9(4)		
C(16)-S(1)-C(3)	103.88(19)	N(1)-C(8)-C(9)	105.6(3)		

iii. Calculs Théoriques

Bisylure 1

b3pw91/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.528513	-2.484677	1.286479
2	6	0	-0.831477	-1.555847	0.524021
3	6	0	0.340536	-0.952125	0.968063
4	6	0	0.819473	-1.267402	2.245606
5	6	0	0.127628	-2.186450	3.033332
6	6	0	-1.040879	-2.792949	2.558460
7	1	0	-2.437314	-2.951507	0.917283
8	1	0	1.723737	-0.794159	2.619489
9	1	0	0.498067	-2.435547	4.024265
10	1	0	-1.575701	-3.503493	3.182781
11	15	0	1.051300	0.210081	-0.269442
12	16	0	-1.201307	-1.009188	-1.204408
13	6	0	-0.051901	0.167740	-1.531179
14	6	0	-2.836648	-0.236697	-0.895352
15	6	0	-2.926016	1.144778	-0.781808
16	6	0	-3.977549	-1.038529	-0.890242
17	6	0	-4.178206	1.733703	-0.604035
18	1	0	-2.012090	1.730249	-0.861042
19	6	0	-5.225779	-0.444261	-0.705055
20	1	0	-3.898067	-2.112874	-1.040432
21	6	0	-5.325992	0.940776	-0.557034
22	1	0	-4.259233	2.813809	-0.513911
23	1	0	-6.120562	-1.060795	-0.690294
24	1	0	-6.300641	1.402225	-0.424121
25	7	0	1.546240	1.603657	0.588668
26	7	0	2.651368	-0.144028	-0.681829
27	6	0	3.018087	-1.317273	-1.468726
28	1	0	2.064202	-1.725733	-1.827325
29	6	0	3.833576	-0.929376	-2.704682
30	1	0	4.811250	-0.512857	-2.434748
31	1	0	4.017116	-1.810094	-3.329526
32	1	0	3.289858	-0.189559	-3.298397
33	6	0	3.724652	-2.384694	-0.626576
34	1	0	3.113427	-2.673641	0.234180
35	1	0	3.917338	-3.281469	-1.225319
36	1	0	4.691519	-2.024064	-0.255172
37	6	0	0.564618	2.630053	0.946040
38	1	0	-0.395928	2.101388	1.007118
39	6	0	0.857964	3.211775	2.330641
40	1	0	0.062955	3.903400	2.629081
41	1	0	0.923496	2.416381	3.078953
42	1	0	1.799120	3.773488	2.340906
43	6	0	0.427451	3.724479	-0.118163
44	1	0	0.219533	3.283036	-1.097806
45	1	0	-0.392132	4.404681	0.138823
46	1	0	1.339020	4.328083	-0.195075
47	6	0	2.925719	1.977475	0.305938
48	1	0	3.002590	2.639696	-0.570670
49	1	0	3.376608	2.489132	1.163842
50	6	0	3.636868	0.654460	0.022071
51	1	0	4.524835	0.816501	-0.598868
52	1	0	3.963490	0.182353	0.963489

Sum of electronic and zero-point Energies= -1664.607660
Sum of electronic and thermal Energies= -1664.582299
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1664.581355
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1664.663851

Bisylure 1

b3lyp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.361212	-2.650269	0.970704
2	6	0	-0.710124	-1.580569	0.364068
3	6	0	0.441018	-1.005633	0.897076
4	6	0	0.946731	-1.504387	2.106309
5	6	0	0.299847	-2.567196	2.740980
6	6	0	-0.849975	-3.138473	2.178456
7	1	0	-2.251100	-3.092961	0.533348
8	1	0	1.835696	-1.062954	2.548498
9	1	0	0.691312	-2.956277	3.676830
10	1	0	-1.349728	-3.961195	2.681729
11	15	0	1.107247	0.364735	-0.150379
12	16	0	-1.103920	-0.790068	-1.281202
13	6	0	-0.010079	0.485165	-1.399188
14	6	0	-2.806756	-0.160136	-0.923106
15	6	0	-3.006701	1.200970	-0.714368
16	6	0	-3.886011	-1.043768	-0.999729
17	6	0	-4.305938	1.680336	-0.522704
18	1	0	-2.145187	1.862241	-0.726439
19	6	0	-5.181590	-0.560737	-0.799184
20	1	0	-3.723939	-2.095035	-1.224218
21	6	0	-5.391852	0.800814	-0.555886
22	1	0	-4.469872	2.741533	-0.357149
23	1	0	-6.025360	-1.243425	-0.846384
24	1	0	-6.400725	1.176102	-0.410794
25	7	0	1.623021	1.630710	0.895963
26	7	0	2.711431	0.067770	-0.632733
27	6	0	3.064430	-0.984415	-1.591664
28	1	0	2.106841	-1.343019	-1.987084
29	6	0	3.856354	-0.415770	-2.779556
30	1	0	4.833999	-0.027612	-2.469442
31	1	0	4.037819	-1.198410	-3.524693
32	1	0	3.294460	0.392896	-3.254813
33	6	0	3.793055	-2.164024	-0.927021
34	1	0	3.202025	-2.577455	-0.103875
35	1	0	3.970810	-2.962518	-1.655702
36	1	0	4.768538	-1.858522	-0.529711
37	6	0	0.741619	2.694458	1.420936
38	1	0	1.355679	3.216524	2.168863
39	6	0	0.331925	3.722008	0.350319
40	1	0	-0.271032	4.520925	0.797523
41	1	0	1.209691	4.187342	-0.109775
42	1	0	-0.244859	3.241678	-0.445115
43	6	0	-0.467745	2.121084	2.168665
44	1	0	-0.147726	1.426977	2.951057
45	1	0	-1.029607	2.935833	2.637990
46	1	0	-1.149323	1.589615	1.499908
47	6	0	3.019514	2.011943	0.661040
48	1	0	3.106712	2.799099	-0.104448
49	1	0	3.464012	2.387872	1.590748
50	6	0	3.716570	0.738043	0.179424
51	1	0	4.604175	0.979463	-0.415084
52	1	0	4.041043	0.125319	1.037100

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1665.044834
Sum of electronic and thermal Energies=	-1665.019615
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1665.018671
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1665.099801

Oxaphosphetane 8AO_{apical}

b3lyp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.587648	3.766013	-0.681568
2	6	0	-0.592098	2.390012	-0.455554
3	6	0	-1.457199	1.742063	0.420667
4	6	0	-2.359216	2.554268	1.126206
5	6	0	-2.377631	3.937519	0.937758
6	6	0	-1.498925	4.546618	0.031482
7	1	0	0.110823	4.220137	-1.378580
8	1	0	-3.040709	2.084675	1.829024
9	1	0	-3.082228	4.548369	1.495553
10	1	0	-1.519566	5.622055	-0.115962
11	15	0	-1.368021	-0.157604	0.439376
12	16	0	0.601815	1.311837	-1.325395
13	6	0	2.191848	1.960008	-0.664485
14	6	0	2.480178	1.959867	0.699596
15	6	0	3.111737	2.424740	-1.605044
16	6	0	3.712654	2.450708	1.129115
17	1	0	1.753636	1.576867	1.407137
18	6	0	4.346651	2.914209	-1.165183
19	1	0	2.872837	2.402465	-2.665006
20	6	0	4.644670	2.927113	0.198657
21	1	0	3.948995	2.456885	2.188942
22	1	0	5.072166	3.275224	-1.887946
23	1	0	5.605135	3.302209	0.539363
24	7	0	-2.010963	-0.423496	2.036732
25	7	0	-2.864212	-0.528306	-0.305470
26	6	0	-3.208110	-0.196653	-1.691482
27	1	0	-2.274369	0.137785	-2.159106
28	6	0	-3.683108	-1.437834	-2.465822
29	1	0	-4.633939	-1.814753	-2.071008
30	1	0	-3.842635	-1.188974	-3.520900
31	1	0	-2.940003	-2.235710	-2.405089
32	6	0	-4.233754	0.947605	-1.802377
33	1	0	-3.891853	1.844303	-1.278544
34	1	0	-4.398582	1.205735	-2.854414
35	1	0	-5.203151	0.654162	-1.383008
36	6	0	-1.238608	-0.558558	3.291660
37	1	0	-1.973425	-0.334012	4.081407
38	6	0	-0.682566	-1.967782	3.568983
39	1	0	-0.166148	-1.970376	4.535932
40	1	0	-1.479775	-2.715377	3.622882
41	1	0	0.016528	-2.274915	2.789327
42	6	0	-0.130379	0.492776	3.394316
43	1	0	-0.508497	1.498261	3.190013
44	1	0	0.290332	0.483107	4.404946
45	1	0	0.682080	0.266211	2.698517
46	6	0	-3.128348	-1.371714	1.896459
47	1	0	-2.782651	-2.407610	1.777598
48	1	0	-3.758789	-1.313492	2.792079
49	6	0	-3.891302	-0.928815	0.647659
50	1	0	-4.496317	-1.755011	0.253703
51	1	0	-4.572600	-0.096531	0.891563
52	6	0	0.088909	-0.114955	-0.517016
53	6	0	0.384194	-1.594696	-0.584287
54	8	0	-0.623297	-1.956950	0.325841
55	6	0	1.759667	-1.943452	0.014081
56	6	0	1.842066	-2.536269	1.274338
57	6	0	2.923084	-1.666793	-0.703880
58	6	0	3.087674	-2.851706	1.816723
59	1	0	0.924700	-2.753551	1.840440
60	6	0	4.169106	-1.983165	-0.161893

Annexes

61	1	0	2.858316	-1.199726	-1.697249
62	6	0	4.251584	-2.575408	1.098259
63	1	0	3.152730	-3.318398	2.810334
64	1	0	5.086220	-1.765291	-0.728379
65	1	0	5.233587	-2.824261	1.526089
66	6	0	0.255355	-2.304092	-1.945080
67	9	0	-0.661684	-3.290555	-1.853264
68	9	0	-0.134113	-1.413383	-2.881803
69	9	0	1.448920	-2.830212	-2.293075

Sum of electronic and zero-point Energies=	-2347.599081
Sum of electronic and thermal Energies=	-2347.563440
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2347.562496
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2347.667076

Oxaphosphetane 8AO_{équatorial}

b31yp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-1.218136	-0.311200	0.347195
2	16	0	1.262475	-0.863517	-1.314740
3	7	0	-2.963202	-0.566429	0.405261
4	7	0	-1.155792	-0.217027	2.041192
5	6	0	0.363858	0.214233	-0.363433
6	6	0	2.871734	-1.340142	-0.543900
7	6	0	2.978129	-1.838458	0.756805
8	1	0	2.088727	-2.008023	1.354632
9	6	0	4.241115	-2.123672	1.275560
10	1	0	4.331815	-2.517174	2.283870
11	6	0	5.388100	-1.905755	0.501409
12	1	0	6.368560	-2.127701	0.912152
13	6	0	5.272149	-1.403799	-0.795859
14	1	0	6.159352	-1.232438	-1.398272
15	6	0	4.007813	-1.117556	-1.324012
16	1	0	3.908390	-0.724019	-2.332239
17	6	0	-3.483874	0.058906	1.619374
18	1	0	-4.473926	-0.342115	1.864550
19	1	0	-3.564893	1.154434	1.537190
20	6	0	-2.461759	-0.314123	2.694514
21	1	0	-2.519558	0.372970	3.545568
22	1	0	-2.653294	-1.333709	3.064834
23	6	0	-3.780951	-0.506293	-0.824745
24	1	0	-3.103600	-0.754070	-1.651870
25	6	0	-4.396733	0.872774	-1.124458
26	1	0	-5.158968	1.135529	-0.380936
27	1	0	-4.888896	0.852765	-2.103116
28	1	0	-3.631847	1.650442	-1.133017
29	6	0	-4.876472	-1.586528	-0.786716
30	1	0	-4.445028	-2.584018	-0.666634
31	1	0	-5.458977	-1.573506	-1.714826
32	1	0	-5.574680	-1.413159	0.040641
33	6	0	0.068162	-0.121260	2.843600
34	1	0	0.884271	-0.070079	2.116774
35	6	0	0.271041	-1.363421	3.729077
36	1	0	-0.514143	-1.446401	4.489616
37	1	0	1.230455	-1.306310	4.255685
38	1	0	0.256360	-2.281495	3.131813
39	6	0	0.121577	1.174728	3.670692
40	1	0	-0.004630	2.047719	3.024999
41	1	0	1.090743	1.257521	4.175097
42	1	0	-0.652630	1.198735	4.446242
43	6	0	-0.874679	-2.116993	-0.186430
44	6	0	0.283035	-2.352735	-0.918022
45	6	0	0.696066	-3.618257	-1.333997
46	1	0	1.613458	-3.751331	-1.899900
47	6	0	-0.102353	-4.713046	-1.000145
48	1	0	0.184604	-5.708919	-1.324264
49	6	0	-1.271353	-4.519903	-0.253025
50	1	0	-1.890315	-5.373352	0.009807
51	6	0	-1.651200	-3.238386	0.149912
52	1	0	-2.558566	-3.084466	0.723119
53	6	0	-0.140701	1.587627	-0.759861
54	8	0	-1.456338	1.395383	-0.253622
55	6	0	-0.254420	1.836908	-2.286705
56	6	0	0.553666	2.785908	-0.104843
57	6	0	-0.207401	3.858517	0.377099
58	6	0	1.947217	2.833525	0.017716
59	6	0	0.416173	4.958191	0.972267
60	1	0	-1.287619	3.817994	0.291763

Annexes

61	6	0	2.573289	3.934747	0.606183
62	1	0	2.546074	2.000358	-0.337118
63	6	0	1.808355	5.001172	1.086966
64	1	0	-0.186536	5.781397	1.346018
65	1	0	3.656011	3.955934	0.694559
66	1	0	2.293052	5.856338	1.549652
67	9	0	-0.911315	0.837922	-2.927752
68	9	0	-0.913437	2.981604	-2.575174
69	9	0	0.975292	1.928705	-2.869830

Sum of electronic and zero-point Energies= -2347.606287
Sum of electronic and thermal Energies= -2347.570762
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2347.569817
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2347.676455

Oxaphosphetane 8BO_{apical}

b31yp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.537803	1.829090	-2.270116
2	6	0	1.555734	1.315771	-1.423638
3	6	0	0.766624	2.089431	-0.578206
4	6	0	1.012044	3.471765	-0.582365
5	6	0	1.995299	4.023296	-1.405929
6	6	0	2.755713	3.207675	-2.255044
7	1	0	3.125564	1.178108	-2.910956
8	1	0	0.424392	4.105572	0.074793
9	1	0	2.170927	5.095536	-1.392279
10	1	0	3.516096	3.640841	-2.897629
11	15	0	-0.606204	1.171189	0.364775
12	16	0	1.244847	-0.485373	-1.362459
13	6	0	2.865146	-1.090534	-0.735129
14	6	0	3.387426	-0.671585	0.487800
15	6	0	3.532975	-2.018764	-1.534640
16	6	0	4.613542	-1.184607	0.909528
17	1	0	2.838941	0.037809	1.096973
18	6	0	4.762171	-2.529421	-1.102926
19	1	0	3.101268	-2.343156	-2.477766
20	6	0	5.300091	-2.112041	0.115875
21	1	0	5.031533	-0.865616	1.859611
22	1	0	5.289585	-3.255099	-1.714741
23	1	0	6.251537	-2.512394	0.453127
24	7	0	-0.788975	2.286227	1.691012
25	7	0	-1.981935	1.791339	-0.443669
26	6	0	-2.293638	1.554283	-1.856444
27	1	0	-1.595061	0.777785	-2.190264
28	6	0	-3.714181	0.991418	-2.032506
29	1	0	-4.473685	1.727625	-1.744101
30	1	0	-3.892220	0.731677	-3.081985
31	1	0	-3.849767	0.094618	-1.424340
32	6	0	-2.080982	2.798856	-2.739271
33	1	0	-1.064541	3.189814	-2.642498
34	1	0	-2.254471	2.548756	-3.791855
35	1	0	-2.782567	3.598404	-2.474299
36	6	0	-0.102938	2.225537	3.000702
37	1	0	-0.177623	3.254471	3.387734
38	6	0	-0.757378	1.295558	4.039379
39	1	0	-0.199980	1.354456	4.981463
40	1	0	-1.790052	1.587997	4.252471
41	1	0	-0.764003	0.261114	3.691803
42	6	0	1.386985	1.907522	2.849012
43	1	0	1.863571	2.553917	2.106885
44	1	0	1.892199	2.056328	3.808741
45	1	0	1.531136	0.862653	2.560870
46	6	0	-2.216324	2.640244	1.759515
47	1	0	-2.817843	1.853573	2.234949
48	1	0	-2.326129	3.564199	2.340230
49	6	0	-2.663111	2.835904	0.310427
50	1	0	-3.752730	2.737383	0.227548
51	1	0	-2.386498	3.843808	-0.041664
52	6	0	0.064879	-0.363186	-0.119466
53	6	0	-0.888525	-1.288210	0.599355
54	8	0	-1.539957	-0.261336	1.303460
55	6	0	-1.846143	-2.145966	-0.242888
56	6	0	-1.404500	-2.916378	-1.327011
57	6	0	-3.203847	-2.179999	0.098944
58	6	0	-2.302119	-3.694165	-2.063170
59	1	0	-0.354187	-2.923266	-1.601882
60	6	0	-4.102203	-2.961615	-0.631589

Annexes

61	1	0	-3.540204	-1.579772	0.936978
62	6	0	-3.655732	-3.719750	-1.717373
63	1	0	-1.942202	-4.281712	-2.903402
64	1	0	-5.152247	-2.977615	-0.352111
65	1	0	-4.354228	-4.326046	-2.287291
66	6	0	-0.158507	-2.219506	1.607942
67	9	0	-1.016898	-2.939490	2.365698
68	9	0	0.642370	-1.543144	2.464934
69	9	0	0.646439	-3.116218	0.960359

Sum of electronic and zero-point Energies= -2347.599703
Sum of electronic and thermal Energies= -2347.563979
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2347.563035
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2347.668128

Oxaphosphetane 8BO_{équatorial}

b31yp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	0.863319	-0.928754	-0.195687
2	16	0	-1.415697	0.819805	0.806033
3	7	0	2.353615	-1.871763	0.097479
4	7	0	0.414187	-2.060341	-1.384990
5	6	0	-0.356379	0.472269	-0.463363
6	6	0	-3.159331	0.376703	0.414118
7	6	0	-3.638350	-0.933219	0.342145
8	1	0	-2.987116	-1.770782	0.564926
9	6	0	-4.970505	-1.156048	-0.013665
10	1	0	-5.347140	-2.173349	-0.069618
11	6	0	-5.816081	-0.078269	-0.295927
12	1	0	-6.850668	-0.258266	-0.572479
13	6	0	-5.330007	1.229253	-0.218811
14	1	0	-5.983524	2.069794	-0.432632
15	6	0	-3.999100	1.459533	0.139366
16	1	0	-3.615963	2.474334	0.202141
17	6	0	2.683217	-2.668455	-1.077264
18	1	0	3.350065	-3.499027	-0.816897
19	1	0	3.167627	-2.080206	-1.874653
20	6	0	1.335464	-3.183149	-1.559317
21	1	0	1.377174	-3.482992	-2.611425
22	1	0	1.023137	-4.055903	-0.965211
23	6	0	3.487113	-1.311092	0.863341
24	1	0	3.061192	-0.549268	1.526946
25	6	0	4.576755	-0.635064	0.006923
26	1	0	5.127948	-1.373435	-0.587218
27	1	0	5.304293	-0.138350	0.659072
28	1	0	4.148367	0.108239	-0.666424
29	6	0	4.129080	-2.389896	1.757379
30	1	0	3.409568	-2.813095	2.463169
31	1	0	4.956002	-1.960852	2.334362
32	1	0	4.540694	-3.209346	1.157339
33	6	0	-0.907056	-2.145217	-2.030460
34	1	0	-1.446136	-1.250605	-1.708771
35	6	0	-1.682636	-3.394294	-1.575496
36	1	0	-1.221423	-4.315229	-1.950421
37	1	0	-2.707936	-3.362151	-1.959652
38	1	0	-1.724435	-3.462527	-0.483302
39	6	0	-0.805556	-2.088513	-3.563549
40	1	0	-0.261557	-1.197031	-3.881104
41	1	0	-1.810281	-2.053312	-3.999550
42	1	0	-0.303515	-2.971430	-3.975787
43	6	0	0.117529	-1.310929	1.515937
44	6	0	-0.968455	-0.545263	1.936224
45	6	0	-1.651576	-0.773155	3.130181
46	1	0	-2.494140	-0.150310	3.416704
47	6	0	-1.230645	-1.823001	3.948376
48	1	0	-1.735724	-2.009621	4.891563
49	6	0	-0.160703	-2.630328	3.545617
50	1	0	0.161563	-3.454920	4.175338
51	6	0	0.499266	-2.381367	2.340198
52	1	0	1.318741	-3.010185	2.015208
53	6	0	0.781461	1.440857	-0.762510
54	8	0	1.831445	0.472400	-0.612806
55	6	0	0.983041	2.647883	0.156202
56	6	0	2.048984	2.654491	1.065147
57	6	0	0.107475	3.746685	0.141393
58	6	0	2.233650	3.725126	1.943819
59	1	0	2.738594	1.819323	1.070601
60	6	0	0.292449	4.816035	1.020359

Annexes

61	1	0	-0.715876	3.777285	-0.563086
62	6	0	1.355339	4.810382	1.927231
63	1	0	3.071258	3.711851	2.635773
64	1	0	-0.394654	5.657223	0.991074
65	1	0	1.499634	5.644637	2.607804
66	6	0	0.818521	1.885304	-2.250728
67	9	0	-0.262741	2.642741	-2.582731
68	9	0	1.918104	2.629817	-2.530591
69	9	0	0.831485	0.838096	-3.101921

Sum of electronic and zero-point Energies= -2347.604191
Sum of electronic and thermal Energies= -2347.569281
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2347.568336
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2347.670547

Oxaphosphetane 9

b31yp/6-31+G(d,p)

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	16	0	-1.421586	-0.268257	-1.120733
2	6	0	-2.401891	1.260697	-1.422431
3	6	0	-2.017605	2.465680	-0.840310
4	6	0	-3.416927	1.221171	-2.386044
5	6	0	-2.680102	3.644207	-1.199928
6	1	0	-1.217665	2.479788	-0.109337
7	6	0	-4.071599	2.401894	-2.740197
8	1	0	-3.700089	0.282554	-2.853461
9	6	0	-3.706180	3.615080	-2.146217
10	1	0	-2.389818	4.581804	-0.735247
11	1	0	-4.862322	2.373623	-3.484216
12	1	0	-4.216209	4.532121	-2.425588
13	6	0	-2.743378	-1.446485	-0.663489
14	6	0	-3.938221	-1.066371	-0.049271
15	6	0	-2.485437	-2.787568	-0.961421
16	6	0	-4.883762	-2.043822	0.268110
17	1	0	-4.133975	-0.025312	0.182125
18	6	0	-3.434351	-3.758231	-0.635632
19	1	0	-1.549297	-3.070526	-1.433337
20	6	0	-4.634268	-3.387716	-0.022509
21	1	0	-5.811291	-1.752645	0.752014
22	1	0	-3.235496	-4.800828	-0.864545
23	1	0	-5.371647	-4.143734	0.230002
24	6	0	-0.199796	-0.117145	0.026901
25	6	0	-0.063012	-0.102094	1.554470
26	8	0	1.323294	-0.354491	1.544118
27	6	0	-0.729599	-1.302368	2.292067
28	9	0	-2.086211	-1.194636	2.382137
29	9	0	-0.484877	-2.484120	1.679849
30	9	0	-0.267748	-1.414935	3.559321
31	6	0	-0.402539	1.189410	2.320615
32	6	0	0.626187	1.892440	2.960561
33	6	0	-1.713190	1.679879	2.422161
34	6	0	0.354814	3.065390	3.670354
35	1	0	1.636342	1.507467	2.892034
36	6	0	-1.986383	2.850962	3.132598
37	1	0	-2.531751	1.148297	1.949946
38	6	0	-0.951722	3.550762	3.759800
39	1	0	1.167961	3.596082	4.158029
40	1	0	-3.008995	3.212696	3.198058
41	1	0	-1.163636	4.459727	4.315978
42	15	0	1.532649	-0.448232	-0.310219
43	7	0	1.515398	-0.619270	-2.082611
44	7	0	2.385721	-1.930265	-0.201355
45	6	0	2.653537	1.026154	-0.216981
46	6	0	4.043417	0.845011	-0.168780
47	6	0	2.151127	2.333761	-0.200874
48	6	0	4.907660	1.940770	-0.103363
49	1	0	4.455151	-0.158165	-0.183168
50	6	0	3.012765	3.433092	-0.148968
51	1	0	1.078905	2.496446	-0.221012
52	6	0	4.395516	3.241398	-0.098043
53	1	0	5.981173	1.777129	-0.060338
54	1	0	2.600807	4.438673	-0.140640
55	1	0	5.066323	4.094639	-0.052599
56	6	0	1.356660	0.468496	-3.057190
57	1	0	0.893446	1.303810	-2.519553
58	6	0	1.977658	-1.913340	-2.553068
59	1	0	2.497439	-1.832705	-3.513985
60	1	0	1.145196	-2.627351	-2.689266

Annexes

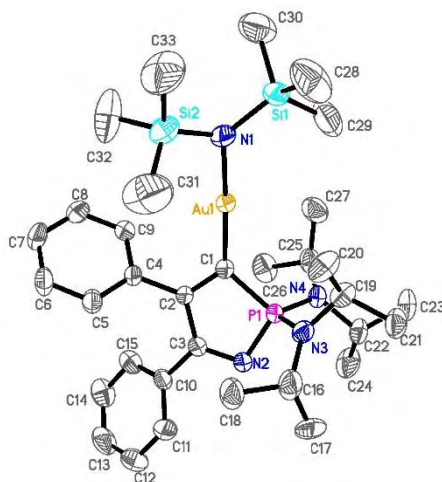
61	6	0	0.409045	0.077198	-4.209027
62	1	0	-0.553747	-0.278837	-3.835462
63	1	0	0.229910	0.939153	-4.861124
64	1	0	0.845891	-0.714840	-4.828156
65	6	0	2.692540	0.978742	-3.639884
66	1	0	3.200722	0.191302	-4.209160
67	1	0	2.516008	1.814914	-4.326892
68	1	0	3.365353	1.319648	-2.851105
69	6	0	2.927309	-2.415725	-1.473101
70	1	0	2.983094	-3.507987	-1.468358
71	1	0	3.943417	-2.029485	-1.653071
72	6	0	2.730744	-2.702096	1.015197
73	1	0	2.236311	-2.193977	1.838718
74	6	0	4.243491	-2.700780	1.296543
75	1	0	4.613958	-1.685668	1.464778
76	1	0	4.454359	-3.286297	2.198324
77	1	0	4.815044	-3.148691	0.474517
78	6	0	2.189322	-4.142125	0.955074
79	1	0	2.303057	-4.616242	1.936179
80	1	0	1.127318	-4.147749	0.698677
81	1	0	2.728757	-4.765296	0.231970

Sum of electronic and zero-point Energies= -2579.704553
Sum of electronic and thermal Energies= -2579.663438
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2579.662494
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2579.779785

C. Annexes chapitre IV :

i. Données cristallographiques

Complexe d'or(I) 17



Empirical formula	C ₃₃ H ₅₆ Au N ₄ P Si ₂	
Formula weight	792.93	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 15.8764(9) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.7597(8) Å	$\beta = 106.008(3)^\circ$.
	c = 18.3036(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3843.5(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.370 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.957 mm ⁻¹	
F(000)	1616	
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	3.05 to 28.28°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	75258	
Independent reflections	9490 [R(int) = 0.0425]	
Completeness to theta = 28.28°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8578 and 0.5050	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9490 / 106 / 436	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0521	
R indices (all data)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0576	
Largest diff. peak and hole	1.513 and -0.858 e.Å ⁻³	

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°)

Au(1)-C(1)	1.987(3)	C(16')-N(3)	1.499(10)	C(4)-C(5)	1.382(4)
Au(1)-N(1)	2.040(3)	C(16')-C(17')	1.514(12)	C(4)-C(9)	1.391(4)
P(1)-N(4)	1.630(2)	C(16')-C(18')	1.527(11)	C(5)-C(6)	1.385(4)
P(1)-N(3)	1.631(2)	N(2)-C(3)	1.312(3)	C(6)-C(7)	1.384(5)
P(1)-N(2)	1.680(2)	N(3)-C(19')	1.483(12)	C(7)-C(8)	1.372(5)
P(1)-C(1)	1.790(3)	N(3)-C(19)	1.504(10)	C(8)-C(9)	1.381(4)
Si(1)-N(1)	1.701(3)	C(19)-C(20)	1.526(11)	C(10)-C(15)	1.387(4)
Si(1)-C(28)	1.869(4)	C(19)-C(21)	1.526(12)	C(10)-C(11)	1.389(4)
Si(1)-C(29)	1.871(5)	C(19')-C(21')	1.524(13)	C(11)-C(12)	1.387(4)
Si(1)-C(30)	1.881(4)	C(19')-C(20')	1.527(13)	C(12)-C(13)	1.375(5)
Si(2)-N(1)	1.701(3)	N(4)-C(22)	1.497(3)	C(13)-C(14)	1.375(5)
Si(2)-C(32)	1.845(4)	N(4)-C(25)	1.501(4)	C(14)-C(15)	1.379(4)
Si(2)-C(31)	1.847(5)	C(1)-C(2)	1.370(4)	C(22)-C(23)	1.517(4)
Si(2)-C(33)	1.879(5)	C(2)-C(4)	1.483(3)	C(22)-C(24)	1.522(4)
C(16)-N(3)	1.505(12)	C(2)-C(3)	1.504(4)	C(25)-C(27)	1.508(5)
C(16)-C(17)	1.525(13)	C(3)-C(10)	1.481(4)	C(25)-C(26)	1.526(4)
C(16)-C(18)	1.539(12)				
C(19')-N(3)-C(16')	108.0(13)	C(1)-Au(1)-N(1)	174.05(11)	C(4)-C(5)-C(6)	120.7(3)
C(16')-N(3)-C(19)	112.5(12)	N(4)-P(1)-N(3)	107.90(11)	C(7)-C(6)-C(5)	120.1(3)
C(19')-N(3)-C(16)	120.0(15)	N(4)-P(1)-N(2)	111.29(12)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(3)
C(19)-N(3)-C(16)	122.3(13)	N(3)-P(1)-N(2)	107.37(13)	C(7)-C(8)-C(9)	120.6(3)
C(19')-N(3)-P(1)	118.3(10)	N(4)-P(1)-C(1)	113.95(12)	C(8)-C(9)-C(4)	120.5(3)
C(16')-N(3)-P(1)	128.7(8)	N(3)-P(1)-C(1)	115.80(13)	C(15)-C(10)-C(11)	119.0(3)
C(19)-N(3)-P(1)	117.5(8)	N(2)-P(1)-C(1)	100.18(12)	C(15)-C(10)-C(3)	122.2(3)
C(16)-N(3)-P(1)	120.2(10)	N(1)-Si(1)-C(28)	112.84(19)	C(11)-C(10)-C(3)	118.7(3)
N(3)-C(19)-C(20)	113.1(12)	N(1)-Si(1)-C(29)	112.78(17)	C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)
N(3)-C(19)-C(21)	110.6(12)	C(28)-Si(1)-C(29)	106.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(3)
C(20)-C(19)-C(21)	110.5(11)	N(1)-Si(1)-C(30)	111.96(17)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(3)
N(3)-C(19')-C(21')	109.3(13)	C(28)-Si(1)-C(30)	107.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.1(3)
N(3)-C(19')-C(20')	111.4(14)	C(29)-Si(1)-C(30)	104.5(3)	C(14)-C(15)-C(10)	120.3(3)
C(21')-C(19')-C(20')	112.8(15)	N(1)-Si(2)-C(32)	112.99(18)	N(4)-C(22)-C(23)	111.3(2)
C(22)-N(4)-C(25)	114.6(2)	N(1)-Si(2)-C(31)	111.6(2)	N(4)-C(22)-C(24)	112.0(2)
C(22)-N(4)-P(1)	116.99(18)	C(32)-Si(2)-C(31)	108.0(3)	C(23)-C(22)-C(24)	112.3(3)
C(25)-N(4)-P(1)	124.96(18)	N(1)-Si(2)-C(33)	114.2(2)	N(4)-C(25)-C(27)	110.8(2)
C(2)-C(1)-P(1)	102.59(19)	C(32)-Si(2)-C(33)	105.9(3)	N(4)-C(25)-C(26)	114.3(2)
C(2)-C(1)-Au(1)	128.85(19)	C(31)-Si(2)-C(33)	103.5(3)	C(27)-C(25)-C(26)	112.0(3)

Annexes

P(1)-C(1)-Au(1)	126.43(14)	N(3)-C(16)-C(17)	112.5(12)	C(5)-C(4)-C(9)	118.6(2)
C(1)-C(2)-C(4)	123.5(2)	N(3)-C(16)-C(18)	116.3(13)	C(5)-C(4)-C(2)	121.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	113.8(2)	C(17)-C(16)-C(18)	112.1(11)	C(9)-C(4)-C(2)	120.1(2)
C(4)-C(2)-C(3)	122.6(2)	N(3)-C(16')-C(17')	111.3(12)	Si(1)-N(1)-Au(1)	119.54(15)
N(2)-C(3)-C(10)	118.3(2)	N(3)-C(16')-C(18')	109.9(12)	Si(2)-N(1)-Au(1)	111.40(13)
N(2)-C(3)-C(2)	117.3(2)	C(17')-C(16')-C(18')	114.9(10)	C(3)-N(2)-P(1)	105.88(18)
C(10)-C(3)-C(2)	124.4(2)	Si(1)-N(1)-Si(2)	129.00(16)		

Abstract

The present work concerns the development of new carbon(0) complexes. In particular, we aim at a synthetic route towards the first example of a mixed cyclic P,S bis-ylide. These ylides are expected to undergo unique reactivity thanks to the small cyclic structure.

In the first chapter is described a bibliographic overview on carbon(0) chemistry. The focus on the electronic structure, applications as ligands in organometallic chemistry, and use as potential carbon atom sources.

The second chapter, a synthetic route to access the dicationic precursor is described. This precursor yields after double deprotonation the desired P,S bis-ylide.

The third chapter deals with the analysis of the crystallographic and theoretical data of the cyclic P,S bis-ylide and also the study of its reactivity. Reactions with carbonyl species demonstrate an increased reactivity as compared to its linear analogue and present new opportunities for the atomic carbon functionalization. Furthermore, a coordination study of the bis-ylide with various transition metals was performed in order to compare its properties with other C(0) complexes.

The last chapter describes the synthesis of new azavinylidenesphosphanes. There, we study the influence of the substituents on the carbene center with regard to reactivity and stability. These rare examples of cyclic push-pull carbenes possess a small singlet/triplet gap and transient carbenes reactivity. Moreover, their cyclic structure allow them to behave as ligand for transition metals. The corresponding complexes are robust and feature promising reactivity.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est le développement de nouveaux complexes de C(0). Plus particulièrement, nous avons cherché à mettre au point la synthèse du premier bis-ylure mixte P,S cyclique. Cette structure cyclique tendue devrait conférer à ce modèle une réactivité originale.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique sur les complexes de carbone (0) permet de mieux comprendre leur structure électronique, leurs applications en tant que ligand pour la chimie organométallique, ainsi que leur potentiel d'analogie synthétique de carbone atomique.

Dans une seconde partie, la mise au point de la synthèse d'un précurseur dicationique est décrite. Ce précurseur permet de préparer aisément le bis-ylure P,S cyclique par double déprotonation.

Le troisième chapitre consiste en l'analyse des données cristallographiques et théoriques de ce bis-ylure P,S cyclique ainsi que l'étude de sa réactivité. La réaction avec des dérivés carbonyles a démontré une réactivité accrue par rapport à son analogue linéaire. En conséquence, de nouvelles possibilités de substitution du carbone ont été explorées. Par ailleurs, son étude en chimie de coordination a également été entreprise afin de le comparer aux autres complexes de C(0) déjà décrits.

La dernière partie de ce manuscrit de thèse traite de la synthèse de nouveaux modèles d'azavinylidènephosphoranes. Il s'agit de rares exemples de carbènes capto-datifs cycliques qui présentent un gap singulet/triplet très faible et donc la réactivité des carbènes transitoires. De plus, leur structure cyclique leur confère des propriétés de coordinations rares, menant à des réactivités originales. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de la substitution du carbone sur sa réactivité ainsi que sur sa stabilité.