



HAL
open science

Etudes théoriques et expérimentales de mécanismes catalytiques impliquant des complexes de métaux de transition du groupe 10 et de mécanismes réactionnels impliquant des composés du phosphore hybridé.

Olivier Piechaczyk

► **To cite this version:**

Olivier Piechaczyk. Etudes théoriques et expérimentales de mécanismes catalytiques impliquant des complexes de métaux de transition du groupe 10 et de mécanismes réactionnels impliquant des composés du phosphore hybridé.. Catalyse. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT: . pastel-00004283

HAL Id: pastel-00004283

<https://pastel.hal.science/pastel-00004283>

Submitted on 21 Jul 2010

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

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



Palaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Olivier Piechaczyk

« Etudes théoriques et expérimentales de mécanismes catalytiques impliquant des complexes de métaux de transition du groupe 10 et de mécanismes réactionnels impliquant des composés du phosphore hybridé sp^2 »

Jury

Jean-Yves Saillard	Professeur à l'université de Rennes 1	
Isabelle Demachy-Vacus	Professeur à l'université de Paris Sud (Orsay)	Rapporteur
Didier Bourissou	Directeur de recherche à l'université Paul Sabatier (Toulouse)	Rapporteur
Nicolas Mézailles	Directeur de recherche à l'Ecole Polytechnique (Palaiseau)	
Pascal Le Floch	Professeur à l'Ecole Polytechnique (Palaiseau)	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse est tout sauf le fruit d'un travail solitaire. J'aimerais remercier, en quelques lignes, les personnes qui m'ont permis de la mener à bout.

J'adresse tout particulièrement ces remerciements à Pascal Le Floch, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au laboratoire et avoir encadré ce travail.

Merci à Jean-Yves Saillard de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, à Didier Bourissou et Isabelle Demachy-Vacus de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et finalement à Nicolas Mézailles pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je souhaite également remercier chacune des personnes avec laquelle j'ai eu le plaisir de travailler tout au long de cette thèse et chacun des membres du laboratoire qui ont partagé une partie de ma vie ces dernières années.

Il m'est difficile de citer des noms de peur d'en oublier et de ne pas arriver à rendre compte en quelques mots de ce que représentent pour moi les discussions, réflexions, et moments passés au sein du laboratoire et en dehors au cours de ces quelques années.

Merci à tous, sincèrement.

AVANT PROPOS

I. CONSIDERATIONS GENERALES

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus au laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'Ecole Polytechnique. Cette thèse a été réalisée sous la direction du professeur Pascal Le Floch.

Cette thèse se présente sous la forme de trois parties indépendantes les unes des autres :

- ✓ La première partie est consacrée à l'étude mécanistique de réaction d'allylation. Les chapitres inclus dans cette partie sont indépendants mais suivent une certaine progression.
- ✓ La seconde partie est consacrée à l'étude de la réaction de trimérisation d'arylisocyanates catalysée par des complexes de palladium.
- ✓ Enfin, la troisième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de mécanismes de réactions faisant intervenir des composés du phosphore de basse coordinence. Les trois chapitres de cette partie sont totalement indépendants.

Compte tenu de la diversité des sujets étudiés, nous ne ferons pas d'introduction générale de la thèse, mais chaque chapitre commencera par une mise en perspective du travail réalisé. Il en est de même pour les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse.

La numérotation des figures, des schémas et des molécules est indépendante d'un chapitre à l'autre. Les composés expérimentaux seront numérotés en chiffres arabes : **1, 2, ...** Les structures calculées en chiffres romains : **I, II, ...**

Ces travaux ont donné lieu aux publications suivantes :

Blug, M.; Piechaczyk, O.; Fustier, M.; Mezailles, N.; Le Floch, P. "*Protodesilylation of 2,6-disubstituted silylphosphinines. Experimental and theoretical study*" *Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 3258-3261.

Mora, G.; Piechaczyk, O.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. "*Palladium-catalyzed deallylation of allyl ethers with a xanthene phosphole ligand. Experimental and DFT mechanistic studies*" *Organometallics* **2008**, *27*, 2565-2569.

Doux, M.; Piechaczyk, O.; Cantat, T.; Mezailles, N.; Le Floch, P. "New anionic and dianionic polydentate systems featuring ancillary phosphinosulfides as ligands in coordination chemistry and catalysis" *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 573-582.

Paul, F.; Moulin, S.; Piechaczyk, O.; Le Floch, P.; Osborn, J. A. "Palladium(0)-catalyzed trimerization of arylisocyanates into 1,3,5-triarylisocyanurates in the presence of diimines: A nonintuitive mechanism" *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7294-7304.

Piechaczyk, O.; Cantat, T.; Mezailles, N.; Le Floch, P. "A joint experimental and theoretical study of the palladium-catalyzed electrophilic allylation of aldehydes" *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 4228-4237.

Piechaczyk, O.; Thoumazet, C.; Jean, Y.; le Floch, P. "DFT study on the palladium-catalyzed allylation of primary amines by allylic alcohol" *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14306-14317.

Piechaczyk, O.; Doux, M.; Ricard, L.; le Floch, P. "Synthesis of 1-phosphabarrelene phosphine sulfide substituted palladium(II) complexes: Application in the catalyzed Suzuki cross-coupling process and in the allylation of secondary amines" *Organometallics* **2005**, *24*, 1204-1213.

Piechaczyk, O.; Jean, Y.; Le Floch, P. "A theoretical study of the formation of the parent phosphinine C₅H₅P from the flash vacuum thermolysis of diallylvinylphosphine" *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 4637-4642.

Mora, G.; Piechaczyk, O.; Houdard, R.; Mézailles, N.; Le Goff, X.-F.; Le Floch, P. "Why Platinum Catalysts featuring Large Bite Angle Ligands are so efficient in the Allylation of Amines? Design of a Highly Active Catalyst and Comprehensive Experimental and DFT Joint Study" *Chemistry - A European Journal*, **2008**, DOI : 10.1002/chem.200801197

Montiel-Palma, V.; Piechaczyk, O.; Picot, A.; Auffrant, A.; Vendier, L.; Le Floch, P.; Sabo-Etienne, S. "The Bonding Mode of a Bifunctional P,Si-H ligand in the Ruthenium Complex "Ru(PPH₂CH₂OSiMe₂H)₃", *Inorganic Chemistry*, **2008**, *47*, 8601-8603

II. ABBREVIATIONS UTILISEES

coll. : collaborateurs

M : mol.L⁻¹

VGSR : *vacuum gas solid reaction*

Chimie de Coordination

DMAD : diméthylacétylène dicarboxylate

dppm : bis(diphénylphosphino)méthane

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

dppb : 1,4-bis(diphénylphosphino)butane

dppp : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane

dppf : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène

tppts : tris(*m*-sulfonatophényl)phosphine

dba : dibenzylidène acétone

OTf : SO₃CF₃

NTf₂ : N(CF₃SO₂)₂

DPCB : diphosphinocyclobutène

DAD : N,N-bis-(2,6)-diisopropylphényl-diazabutadiène

DPP-Xantphos : 4,5-bis(2,5-diphénylphosphole)-9,9'-diméthylxanthène

COD : cycloocta-1,4-diène

o-phen : 1,10-phénanthroline

dmphen : 2,9-diméthylphénanthroline

tmphen : 3,4,7,8-tétraméthylphénanthroline

Catalyse

THF : tétrahydrofurane

Rdt. : rendement

temp. : température

TA : température ambiante

h : heure

cat. : catalyseur

éq. : équivalent

ee : excès énantiomérique

TON : Turn-Over Number

Caractérisations

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

s : singulet

d : doublet

t : triplet

v : virtuel

sat : satellites

δ : déplacement chimique

GC : chromatographie en phase gazeuse

Substituants

Ar : aryle

Me : méthyle

Bu : *n*-butyle

^tBu : *tert*-butyle

ⁱPr : isopropyle

Ph : phényle

Bn : benzyle

Mes* : (2, 4, 6)-tri-*t*-butyl-phényle

Théorie

HO : orbitale la plus haute occupée

BV : orbitale la plus basse vacante

DFT : Density Functional Theory

PCM : polarized continuum model

ONIOM : méthode de calcul à plusieurs

couches

METHODES EMPLOYEES

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à déterminer les mécanismes de différentes réactions catalytiques et non-catalytiques. Ces études mécanistiques s'appuient à la fois sur un aspect théorique et sur un aspect expérimental. Avant de présenter ces études en détail, présentons les méthodes employées et leurs biais.

I. METHODES THEORIQUES

I.1. Utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Toutes les études théoriques présentées dans cette thèse reposent sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces études sont réalisées à l'aide du logiciel Gaussian G03W,¹ et les fonctionnelles employées sont les fonctionnelles couramment utilisées dans la littérature (B3LYP,² B3PW91³).

D'autres méthodes quantiques permettent d'obtenir des niveaux de précision plus importants, mais compte tenu de la taille des systèmes considérés et de l'étendue des études théoriques réalisées, les études DFT ont été retenues. La seule exception est « l'Etude théorique de la formation de la phosphinine parente C₅H₅P par pyrolyse éclair de la diallylvinylphosphine » (Partie III, chapitre I). Dans cette étude, le système considéré étant de petite taille, nous avons pu réaliser des calculs simple point CCSD(T)⁴ sur les géométries optimisées en B3LYP/6-311+G(d,p).

La précision des calculs DFT réalisés en phase gazeuse est relativement bonne, mais l'étude de mécanismes en solution peut poser certaines difficultés. Deux questions principales se posent, à savoir *i*) comment étudier par ces méthodes des réactions faisant intervenir des ions, où la solvatation aura un effet important ? *ii*) comment prendre en compte correctement l'effet entropique ?

¹ Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**

² A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 ; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822 ; C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648 ; J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.

⁴ J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35 ; G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910 ; G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7382 ; G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.

I.2. Méthode PCM (*Polarized continuum model*)⁵

Cette méthode permet de prendre en compte un terme de solvation et donc d'obtenir des énergies plus proches des valeurs expérimentales que les calculs réalisés en phase gazeuse. Compte tenu du coût en temps de calculs de cette méthode, nous n'avons pas réalisé toutes les optimisations avec cette méthode, mais seulement des calculs simple point sur les géométries optimisées en phase gazeuse.

Cette méthode a été retenue lors des études faisant intervenir des intermédiaires chargés, à l'exception de l'étude sur « la déallylation d'éthers d'allyles catalysée par un complexe de palladium DPP-Xantphos » (Partie I, chapitre II) où l'intérêt principal de l'étude était de comparer l'énergie de deux mécanismes semblables.

I.3. Prise en compte de l'entropie

Il s'agit là d'un problème qui se pose avec acuité lors de toutes les études faisant intervenir des condensations et des dissociations. Nous avons bien entendu accès à l'énergie libre en phase gazeuse à l'aide des calculs de fréquence. Cependant, cette correction entropique n'est plus valable lorsqu'il s'agit de considérer des espèces en solutions.⁶

Il n'existe pas de méthode « parfaite » pour palier cette erreur, nous pouvons tout de même noter la proposition faite par le groupe de Mazeras d'ajouter à l'énergie obtenue en solution (par la méthode PCM) le terme de correction entropique obtenu en phase gazeuse (Équation 1).⁷ Cette méthode a été retenue pour « l'étude de l'allylation électrophile des aldéhydes catalysée par des complexes de palladium » (Partie I, chapitre IV). Elle surestime l'entropie car elle correspond à l'ajout du terme entropique calculé en phase gazeuse.

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

Équation 1 : inclusion d'un terme entropique en phase gazeuse aux énergies PCM

D'autres propositions ont été faites dans la littérature. Ainsi, Sakaki et coll. ont proposé l'utilisation du terme vibrationnel de l'entropie obtenu en phase gazeuse.^{6,8} Cette proposition est due au fait que les termes translationnels et rotationnels de l'entropie sont diminués en solution. Cette méthode donne donc de meilleurs résultats que la méthode proposée par le groupe de Mazeras ou l'utilisation d'énergies PCM sans corrections entropiques, mais elle n'est pas non plus parfaite et reste encore peu utilisée dans la littérature.

⁵ M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 327 ; M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 43 ; V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, 111, 237 ; S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.

⁶ Voir par exemple : Sumimoto, M.; Iwane, N.; Takahama, T.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10457.

⁷ Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F., *Organometallics* **2006**, 25, (15), 3647.

⁸ Sakaki, S.; Takayama, T.; Sumimoto, M.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3332.

Nous considérerons dans nos études l'énergie obtenue par des calculs PCM sur les géométries optimisées en phase gazeuse (à l'exception du chapitre IV de la Partie I), car cette méthode est maintenant largement utilisée dans la littérature. Il nous faut donc être conscient du fait que l'on sous-estime le facteur entropique dans chacune des études où nous utilisons cette méthode.

I.4. Conclusion

Les méthodes théoriques que nous choisissons dans nos études ont deux caractéristiques principales :

- ✓ Elles sont compatibles avec la taille des systèmes étudiés
- ✓ Les méthodes choisies sont des méthodes « standards », c'est-à-dire qu'elles sont largement répandues dans la littérature et donc permettent des comparaisons facilitées entre les différentes études

La précision des calculs résulte donc d'un compromis entre la taille des systèmes étudiés et la puissance de calcul disponible. De plus, l'utilisation de méthodes bien documentées permet d'une part d'avoir une bonne confiance dans ces méthodes car elles ont déjà été testées, mais aussi de concentrer les études sur les aspects mécanistiques qui nous intéressent principalement.

II. ASPECT EXPERIMENTAL

Les études théoriques réalisées nous permettent d'obtenir un aspect quantitatif sur les mécanismes considérés. Cependant des écarts par rapport aux valeurs expérimentales peuvent apparaître compte tenu des compromis réalisés.

Pour pallier ces erreurs, et nous guider dans nos recherches, les études théoriques seront couplées à des études expérimentales. Plusieurs objectifs sont recherchés lors de la réalisation de ces études expérimentales :

- ✓ Donner des *a priori* sur les mécanismes des réactions considérées
- ✓ Mettre en défaut / soutenir les conclusions théoriques

Cet aspect expérimental correspond principalement en l'observation, l'isolation et la caractérisation de produits formés en solution, qui peuvent être ou non des intermédiaires réactionnels, mais aussi en l'étude des propriétés catalytiques de différents complexes.

III. CONCLUSION

Ces deux aspects expérience / théorie apparaissent comme distincts au cours de cette thèse pour des raisons de clarté, mais il est très important de noter que ces études sont réalisés simultanément et avancent conjointement tout au long des études mécanistiques présentées.

Nous verrons finalement au cours de cette thèse que cette alliance théorie / expérience nous permet de proposer ou de réfuter des mécanismes réactionnels avec confiance.

TABLE DES MATIERES

PARTIE I : ETUDES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DES MECANISMES DE REACTIONS D'ALLYLATION

PREAMBULE : SYNTHÈSE D'UN 1-PHOSPHABARRELENE, APPLICATIONS EN CHIMIE DE COORDINATION ET EN CATALYSE.

I.	POSITION DU PROBLEME	1
II.	SYNTHÈSE DU PHOSPHABARRELENE 1, ET ETUDE THEORIQUE	4
II.1.	Etude rétrosynthétique	4
II.2.	Synthèse	4
II.2.a.	<i>Synthèse de la phosphinine 2</i>	4
II.2.b.	<i>Synthèse du phosphabarréleène 1</i>	5
II.2.c.	<i>Conclusion</i>	5
III.	ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION DE DIELS - ALDER	6
III.1.	Résultats expérimentaux et modélisation	6
III.1.a.	<i>Résultats expérimentaux</i>	6
III.1.b.	<i>Modélisation</i>	7
III.2.	Réactivités des phosphinines vis-à-vis de l'acétylène	8
III.2.a.	<i>Etude orbitale</i>	8
III.2.b.	<i>Etude énergétique</i>	9
III.3.	Réactivités des phosphinines vis-à-vis du DMAD-H et du but-2-yne	10
III.3.a.	<i>Etude orbitale</i>	10
III.3.b.	<i>Profil énergétique avec l'utilisation de but-2-yne</i>	11
III.3.c.	<i>Profil énergétique avec l'utilisation de DMAD-H</i>	12
III.4.	<i>Conclusion</i>	13
IV.	ETUDE DES COMPLEXES DU PHOSPHABARRELENE 1	13
IV.1.	Coordination	13
IV.1.a.	<i>Formation de complexes de palladium(II)</i>	13
IV.1.b.	<i>Formation de complexes d'or(I) et de platine(II)</i>	15
IV.2.	Application en catalyse	16
IV.2.a.	<i>Réaction d'allylation des amines</i>	16
IV.2.b.	<i>Réaction de Suzuki - Miyaura</i>	18
IV.2.c.	<i>Conclusion</i>	19
V.	COMPARAISON AVEC LE COMPLEXE DE PALLADIUM(II) DU MONO SULFURE DE LA DPPM	19
VI.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	20
VII.	REFERENCES	22

Chapitre I : Etude expérimentale et théorique de la réaction d'allylation d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de palladium..... 23

I.	Introduction.....	23
I.1.	Historique de la réaction	23
I.2.	Catalyse d'allylation d'amine par des complexes de métaux de transition : utilisation d'alcools allyliques.....	24

I.2.a.	<i>Ajout d'additifs / activation de l'alcool</i>	24
I.2.b.	<i>Complexes de palladium(0) et de nickel(0)</i>	26
I.2.c.	<i>Complexes cationiques η^3-allyle de palladium</i>	26
I.2.d.	<i>Catalyse au platine</i>	27
I.3.	Objectifs de l'étude.....	28
I.3.a.	<i>Etude de la réactivité de différents complexes η^3-allyle de palladium</i>	28
I.3.b.	<i>Résultats du groupe de Yoshifuji et Ozawa</i>	29
I.3.c.	<i>Objectifs de l'étude</i>	31
I.3.d.	<i>Modélisation théorique</i>	31
II.	Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrure de palladium.....	32
II.1.	Première étape : attaque nucléophile de l'amine.....	32
II.2.	Deuxième étape : formation des espèces hydrures de palladium.....	33
II.3.	Echange de ligands.....	36
II.4.	Dernière étape : régénération du complexe η^3 -allyle de palladium I.....	37
II.5.	Conclusion.....	37
III.	Mécanisme impliquant des espèces de palladium(0).....	38
IV.	Comparaison des deux mécanismes.....	41
V.	Comparaison théorie / expérience.....	43
V.1.	Choix et modélisation des ligands.....	43
V.2.	Calcul du cycle catalytique avec les différents ligands.....	44
V.3.	Quantification des propriétés acceptrices des ligands.....	46
V.3.a.	<i>Sur les complexes modèles</i>	46
V.3.b.	<i>Sur les complexes réels</i>	47
V.4.	Proposition d'un nouveau ligand.....	49
V.4.a.	<i>Quantification des propriétés électroniques</i>	49
V.4.b.	<i>Résultats expérimentaux</i>	50
V.4.c.	<i>Conclusion sur l'utilisation du complexe $[Pd(\eta^3\text{-allyle})(P(OPh)_3)_2]$</i>	51
VI.	Influence du métal.....	21
VII.	Conclusion et perspectives.....	52
VIII.	Références.....	55

Chapitre II : Déallylation d'éthers d'allyles catalysée par un complexe de palladium

DPP-Xantphos	59	
I.	Introduction.....	59
I.1.	Protection / déprotection de groupes fonctionnels par la fonction allyle.....	59
I.2.	Déprotection d'éthers allyliques.....	60
II.	Résultats expérimentaux.....	61
II.1.	Etude catalytique.....	61
II.2.	Isolation d'intermédiaires catalytiques.....	62
II.2.a.	<i>Réaction du complexe dimérique $[Pd(DPP\text{-}Xantphos)_2]$ avec le phényléther d'allyle</i>	62
II.2.b.	<i>Réaction du complexe 1c formé avec NH_4PF_6</i>	63
II.2.c.	<i>Expériences catalytiques avec l'ajout d'une source de proton quantité catalytique</i>	64
III.	Etude théorique.....	65
III.1.	Modélisation.....	65
III.2.	Calculs des deux cycles catalytiques.....	65
IV.	Conclusion et perspectives.....	67
V.	Références.....	71

Chapitre III : Etude de la réaction catalytique d'allylation d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de platine	73
I. Introduction.....	73
I.1. Résultats du groupe de Mashima et Ohshima.....	73
I.2. Objectifs de l'étude.....	74
II. Etude mécanistique expérimentale	75
II.1. Choix des ligands et étude de l'activité catalytique des complexes [PtCl ₂ (L)]	75
II.1.a. Ligand à angle de morsure faible : la dppe.....	75
II.1.b. Ligand à grand angle de morsure : le DPP-Xantphos.....	75
II.2. Formation et réactivité du complexe [Pt(allyle)(dppe)][OTf]	77
II.2.a. Synthèse du complexe [Pt(allyle)(dppe)][OTf]	77
II.2.b. Réactivité du complexe [Pt(allyle)(dppe)][OTf] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique	75
II.2.c. Activité catalytique du complexe [Pt(η^3 -allyle)(dppe)][OTf].....	79
II.3. Formation et réactivité du complexe [Pt(allyle)(DPP-Xantphos)][PF ₆].....	80
II.3.a. Synthèse du complexe [Pt(η^3 -allyle)(DPP-Xantphos)][PF ₆]	80
II.3.b. Réactivité du complexe [Pt(η^3 -allyle)(DPP-Xantphos)][PF ₆] 5 vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique vis-à-vis des amines	81
II.3.c. Ajout d'alcool allylique	84
II.4. Conclusion	88
III. Etude théorique.....	89
III.1. Modélisation	89
III.2. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine.....	89
III.2.a. Première étape : attaque de l'amine.....	89
III.2.b. Deuxième étape : formation du complexe hydrures de platine III.....	90
III.2.c. Echange de ligands.....	91
III.2.d. Elimination d'eau et reformation du catalyseur.....	92
III.2.e. Formation du complexe bis-cyclique aminopropyle VIII	93
III.2.f. Bilan des calculs théoriques sur un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine.....	94
III.3. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir comme seuls intermédiaires des complexes de platine(0).....	95
III.3.a. Echange de ligands.....	95
III.3.b. Régénération du catalyseur	96
III.3.c. Bilan du mécanisme faisant intervenir comme intermédiaires des complexes de platine(0)	97
III.4. Comparaison des différents mécanismes.....	98
III.5. Prise en compte de l'angle de morsure des ligands	100
III.5.a. Effet de l'angle de morsure sur la formation de complexes hydrures de platine.....	100
III.5.b. Modélisation du DPP-Xantphos	101
III.5.c. Modification de l'angle de morsure sur le fragment [Pt(PH ₃) ₂].....	103
III.6. Bilan de l'étude théorique.....	106
IV. Etude catalytique.....	106
IV.1. Optimisation du système catalytique	106
IV.1.a. Solvant	107
IV.1.b. Additif.....	108
IV.1.c. Température.....	109

IV.2. Résultats catalytiques.....	110
IV.3. Suivi RMN ³¹ P d'une réaction catalytique	112
V. Conclusion et perspectives.....	115
VI. Références.....	119

Chapitre IV : Etude de l'allylation électrophile des aldéhydes catalysée par des complexes de palladium..... 121

I. Introduction.....	121
II. Résultats Expérimentaux	123
II.1. Résultats catalytiques.....	123
II.2. Etude de la réaction non catalysée.....	124
III. Détermination du mécanisme par calculs DFT.....	126
III.1. Détails théoriques	126
III.2. Mécanisme de la réaction non catalysée.....	127
III.2.a. <i>Calculs sur le formaldéhyde</i>	127
III.2.b. <i>Calculs sur les aldéhydes utilisés expérimentalement</i>	128
III.3. Mécanismes envisagés pour la réaction catalytique	129
III.4. Mécanisme mettant en jeu un complexe η ¹ -allyle palladium.....	129
III.4.a. <i>Attaque nucléophile</i>	130
III.4.b. <i>Etape de transmétallation</i>	131
III.4.c. <i>Conclusion sur ce mécanisme</i>	134
III.5. Mécanisme de type acide de Lewis	134
III.5.a. <i>Formation de l'espèce active</i>	135
III.5.b. <i>Etape d'allylation</i>	136
III.5.c. <i>Echange de ligands</i>	137
III.5.d. <i>Conclusion sur ce mécanisme</i>	138
IV. Comparaison aux systèmes issus de la littérature.....	139
V. Conclusions et perspectives	140
VI. Références.....	142

PARTIE II : ETUDE DE LA REACTION CATALYTIQUE DE TRIMERISATION D'ARYLISOCYANATES

Partie II : Etude de la réaction de trimérisation d'arylisocyanates catalysée par des complexes de palladium(0)-phénantroline..... 145

I. Introduction.....	145
I.1. Utilisation d'isocyanates dans la sphère de coordination des métaux de transition	145
II.2. Cyclotrimérisation des isocyanates.....	147
II. Résultats expérimentaux	150
II.1. Synthèse des complexes [(N-N)Pd(dba)]	150
II.2. Réaction catalytique de la trimérisation du phénylisocyanate.....	151
II.3. Formation des complexes d'inactivation du catalyseur 1 et 2.....	154
II.4. Modification des groupements para des arylisocyanates.....	155
II.5. Réaction catalytique de trimérisation du phénylisocyanate catalysée par différents complexes [(N-N)Pd(dba)].....	156
III. Etude théorique	157

III.1.	Méthodes de calcul et modélisation.....	157
III.2.	Etude du méthylisocyanate et de la stabilité de ses oligomères	157
III.2.a.	<i>Etude de la stabilité relative des isomères du méthylisocyanate.....</i>	<i>157</i>
III.2.b.	<i>Etude des orbitales frontières du méthylisocyanate</i>	<i>158</i>
III.3.	Coordination du méthylisocyanate au fragment [Pd(<i>o</i> -phen)]	159
III.4.	Insertion d'une seconde molécule de méthylisocyanate et isomérisation	160
III.4.a.	<i>Attaque nucléophile de l'isocyanate coordonné.....</i>	<i>160</i>
III.4.b.	<i>Isomérisation du complexe III : formation des métallacycles IV et V.....</i>	<i>162</i>
III.5.	Insertion d'une troisième molécule de méthylisocyanate.....	163
III.5.a.	<i>Attaque nucléophile sur une troisième molécule de méthylisocyanate.....</i>	<i>163</i>
III.5.b.	<i>Formation du complexe VIII.....</i>	<i>164</i>
III.6.	Régénération du catalyseur	164
III.7.	Une autre entrée dans le cycle catalytique : IIb	165
III.8.	Décarboxylation de VIII et formation d'urétédiones.....	167
III.8.a.	<i>Décarboxylation du complexe VIII.....</i>	<i>167</i>
III.8.b.	<i>Formation d'urétédiones</i>	<i>168</i>
III.9.	Bilan des calculs DFT	169
IV.	Conclusion et mise en perspective.....	170
IV.1.	Bilan expérimental.....	170
IV.2.	Bilan mécanistique : comparaison aux mécanismes « zwitterioniques » et « métallacycliques »	171
V.	Références.....	176

Partie III : Etude de mécanismes réactionnels impliquant des espèces du phosphore de basse coordinence

Chapitre I : Etude théorique de la formation de la phosphinine parente C₅H₅P par pyrolyse éclair de la diallylvinylphosphine

I.	Introduction.....	179
I.1.	Réactions de pyrolyse en phase gazeuse dans la synthèse de composés de basse coordinence du phosphore.....	179
I.2.	Méthodes théoriques	180
I.3.	Présentation de l'étude.....	181
II.	Elimination de propène et cyclisation.....	181
II.1.	Elimination de propène.....	181
II.2.	Isomérie IIZ - IIE.....	182
II.3.	Cyclisation	184
III.	Elimination de H ₂	185
III.1.	Addition de H ₂ sur la phosphinine C ₅ H ₅ P	185
III.2.	Elimination de dihydrogène à partir de V, VI et VII	186
III.2.a.	<i>Elimination à partir de V.....</i>	<i>186</i>
III.2.b.	<i>Isomérie de V en VI et VII.....</i>	<i>186</i>
III.2.c.	<i>Elimination de H₂ à partir de VI et VII.....</i>	<i>187</i>
III.3.	Formation de la λ ⁵ -phosphinine VIII et élimination de H ₂	187
III.3.a.	<i>Profil énergétique de la transformation</i>	<i>187</i>
III.3.b.	<i>Etude de l'état de transition VIII_{TS} XII.....</i>	<i>188</i>
III.4.	Formation de la 1,4-dihydrophosphinine IX et élimination de H ₂	189
IV.	Conclusion et perspectives.....	193
V.	Références.....	196

Chapitre II : Protodésilylation de disilylphosphinines 2,6-disubstituées. Etude expérimentale et théorique	199
I. Introduction.....	199
II. Etude expérimentale	201
III. Etude théorique	202
III.1. Modélisation	202
III.2. Addition de HCl sur la disilylphosphinine I	202
III.3. Isomérisation des produits II et III.....	204
III.3.a. <i>Isomérisation de la chlorophosphine II</i>	204
III.3.b. <i>Isomérisation de la λ^5-phosphinine III</i>	205
III.4. Désilylation.....	206
III.5. Bilan de la première étape de désilylation	207
III.6. Seconde désilylation	207
IV. Conclusion	208
V. Références.....	211
Chapitre III : Etude de l'acylation d'un phospharuthénocène.....	213
I. Introduction.....	213
I.1. Intérêt synthétique et historique des réactions d'acylation des métallocènes.....	213
I.2. Comparaison de la réactivité des phosphamétallocènes et des métallocènes dans les réactions d'acylation	214
II. Résultats expérimentaux	217
II.1. Réactions d'acylation.....	217
II.2. Détermination de l'identité des composés observés par RMN ³¹ P durant les réactions d'acylation	219
II.2.a. <i>Etude de la protonation du phospharuthénocène I</i>	219
II.2.b. <i>Etude de la protonation des produits d'acétylation du phospharuthénocène I</i>	220
III. Etude théorique	221
III.1. Modélisation	221
III.2. Comparaison des géométries théoriques et expérimentales	221
III.3. Etude de la protonation du phospharuthénocène Ia	222
III.4. Etude des orbitales moléculaires du phospharuthénocène Ia.....	224
III.5. Acylation du phosphore	225
III.6. Sigmatropie conduisant à la formation du produit d'acylation.....	226
III.7. Une autre voie d'accès au produit d'acylation : le ruthénium	227
III.8. Bis-acylation	228
III.9. Conclusion sur le mécanisme de la réaction d'acylation	230
IV. Conclusion et mise en perspective.....	230
V. Références.....	234

Partie I :

**Etudes expérimentales et
théoriques des mécanismes
de réactions d'allylation**

PREAMBULE : SYNTHÈSE D'UN 1- PHOSPHABARRELENE, APPLICATIONS EN CHIMIE DE COORDINATION ET EN CATALYSE

Cette étude s'inscrit dans cette thèse comme le premier exemple d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques réalisée au laboratoire. Elle ne se limite bien sûr pas seulement à cela, mais c'est cette réaction d'allylation qui a en quelque sorte « lancé » toutes les études sur les allylations que nous étudierons en détail tout au long de cette partie.

I. POSITION DU PROBLEME

L'utilisation de phosphabarrélines est assez peu développée en chimie de coordination et en catalyse. Ceci peut s'expliquer par la relative difficulté d'obtention de ce type de composés. En effet, la réaction entre une phosphinine (équivalent phosphoré d'une pyridine) et un alcène ou un alcyne est en général défavorable et nécessite une activation. Par exemple l'utilisation de diméthylacétylène dicarboxylate (DMAD) ou d'anhydride maléique ne permet pas d'obtenir de phosphabarrélines à partir de phosphinines non activées, il faut utiliser un alcyne encore plus activé, en l'occurrence l'hexafluorobutyne (Schéma 1).^[1,2]

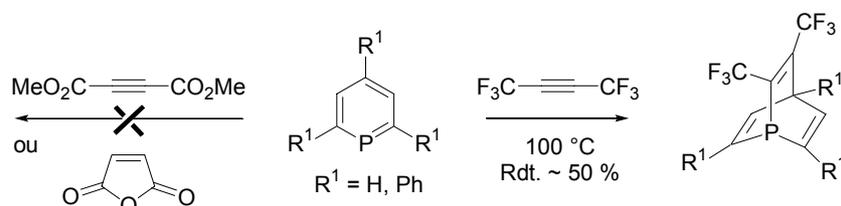


Schéma 1 : obtention de phosphabarrélines à partir de phosphinines

Une autre méthode pour obtenir ce type de composés est d'activer la phosphinine soit par sulfuration^[3] (Schéma 2) soit par complexation de la paire libre du phosphore. La coordination du phosphore à un complexe pentacarbonyle de tungstène^[4, 5] (Schéma 3) ou bien à un complexe d'or^[6] (Schéma 4) a par exemple été réalisée.

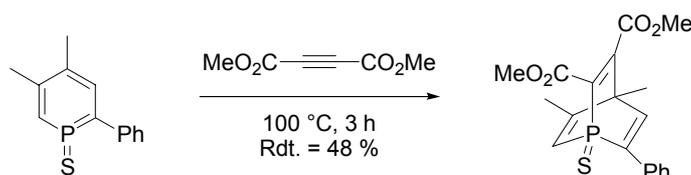


Schéma 2 : obtention de phosphabarrélines à partir de phosphinines sulfurées

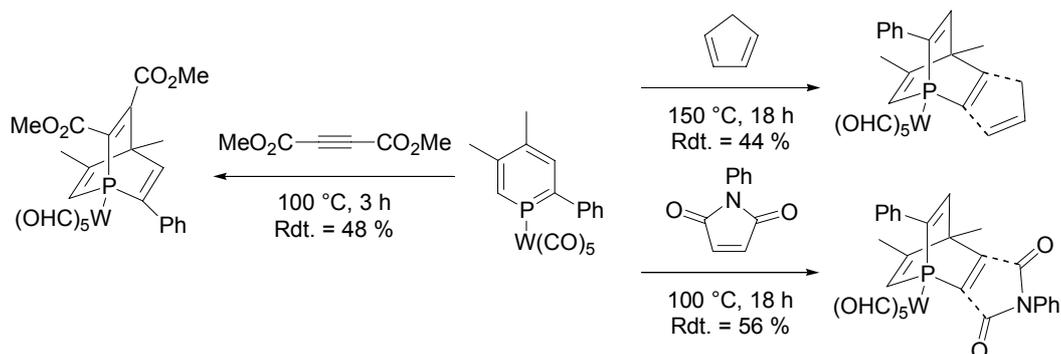


Schéma 3 : obtention de phosphabarrélènes à partir de phosphinines complexées par $W(CO)_5$

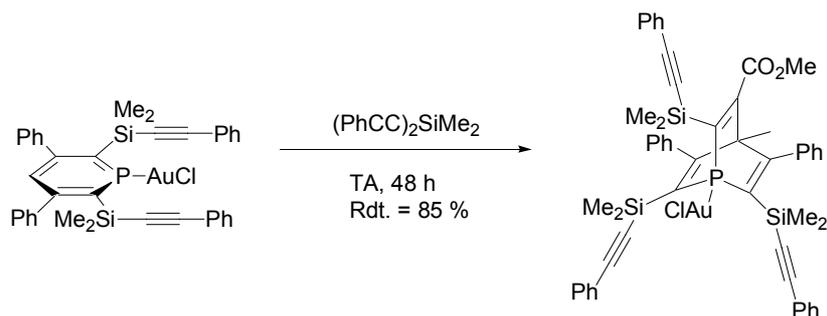


Schéma 4 : obtention de phosphabarrélènes à partir d'un complexe d'or(I) de phosphinine

Enfin, la formation de phosphabarrélènes peut être favorisée par la réalisation d'une réaction intramoléculaire.^[7]

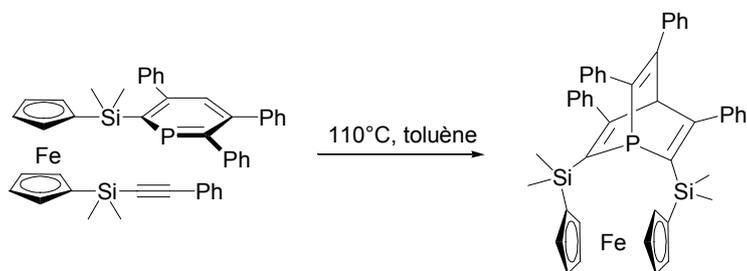


Schéma 5 : obtention d'un phosphabarréleène par une réaction intramoléculaire

Cependant, malgré ce faible nombre d'exemples, un complexe de rhodium(I) incorporant un phosphabarréleène (formé par la réaction entre une phosphinine et un précurseur de benzyne, Schéma 6) a été utilisé dans la réaction d'hydroformylation des alcènes avec une activité 1000 fois supérieure au système $[Rh(CO)_2acac] / PPh_3$ qui est utilisé industriellement. De plus ce catalyseur est extrêmement sélectif puisqu'il permet la conversion d'oléfines internes avec un faible taux d'isomérisation.^[8,9]

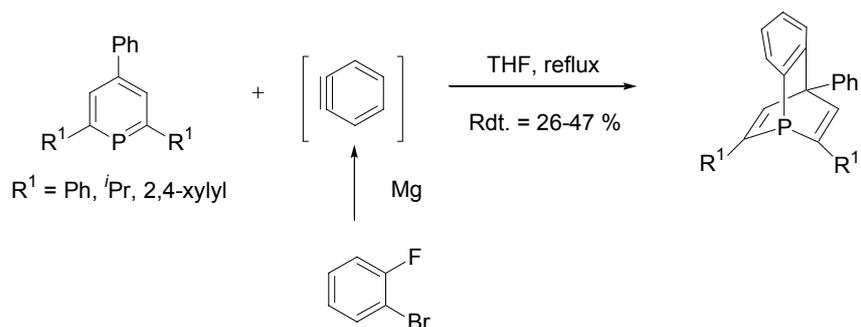


Schéma 6 : synthèse d'un phosphabarrélène à partir d'un précurseur de benzène

D'autre part, l'étude de ligands bidentes comprenant une phosphine tertiaire ainsi qu'une phosphine liée à un chalcogène (P=O, ou P=S) a produit des résultats tout à fait intéressants en catalyse. Citons notamment la carbonylation du méthanol par le monosulfure de la DPPM^[10] (diphényle phosphinométhane) complexé par du rhodium(I). Des complexes de ce même ligand et de palladium(II) se sont d'autre part révélés efficaces pour la copolymérisation éthylène / monoxyde de carbone (Schéma 7).^[11]

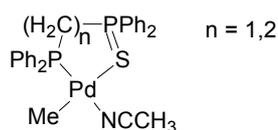


Schéma 7 : complexes P-P=S pour la copolymérisation éthylène / monoxyde de carbone

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'utilisation de ligands de type phosphabarrélène comprenant le motif phosphine - phosphinosulfide en chimie de coordination et en catalyse. Nous nous sommes intéressés à la synthèse du phosphabarrélène **1** (Schéma 8), à l'étude de sa chimie de coordination, ainsi qu'aux propriétés catalytiques de certains complexes formés.

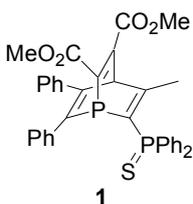


Schéma 8 : phosphabarrélène **1**

II. SYNTHÈSE DU PHOSPHABARRELENE 1, ET ETUDE

THEORIQUE

II.1. Etude rétrosynthétique

La formation du phosphabarréleène **1** est envisagée par une réaction de Diels – Alder réalisée entre la phosphinine **2** et le DMAD. L'obtention de cette phosphinine repose sur des travaux réalisés précédemment au laboratoire et qui s'appuient sur la forte réactivité de la 1,3,2 diazaphosphinine **3** vis-à-vis des alcynes (Schéma 9).^[12]

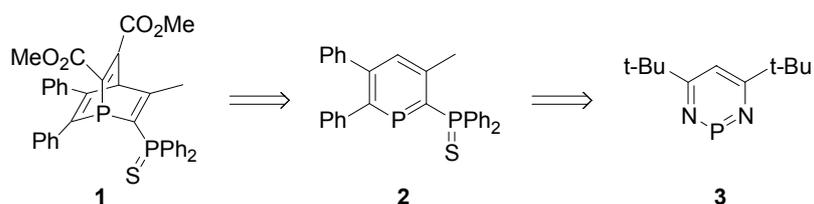


Schéma 9 : étude rétrosynthétique de la formation du phosphabarréleène 1

II.2. Synthèse

II.2.a. Synthèse de la phosphinine 2

La 1,3,2-diazaphosphinine **3** est obtenue à partir du précurseur commercial $[\text{TiCp}_2\text{Cl}_2]$ qui est traité tout d'abord par deux équivalents de méthyllithium puis par deux équivalents de pivalonitrile. Une transmétallation entre le phosphore de PCl_3 et le titane permet d'obtenir la diazaphosphinine **3** avec un rendement global de 80 % (Schéma 10).

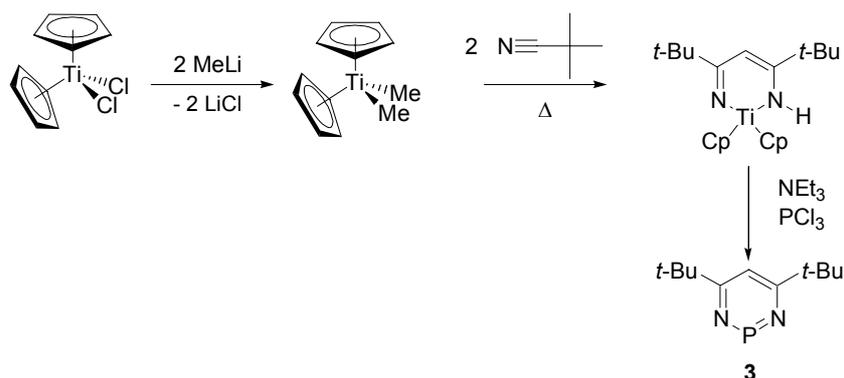


Schéma 10 : formation de la 1,3,2-diazaphosphinine 3

La 1,3,2-diazaphosphinine **3** réagit successivement par une réaction de Diels - Alder - rétro Diels - Alder en présence tout d'abord d'un équivalent de diphénylacétylène à 80 °C puis d'un

équivalent de l'alcyne **4**, qui possède un groupement P=S, à 120 °C. Ceci nous permet d'obtenir la phosphinine **2** avec un rendement de 50 % sur ces trois étapes (Schéma 11).^[13]

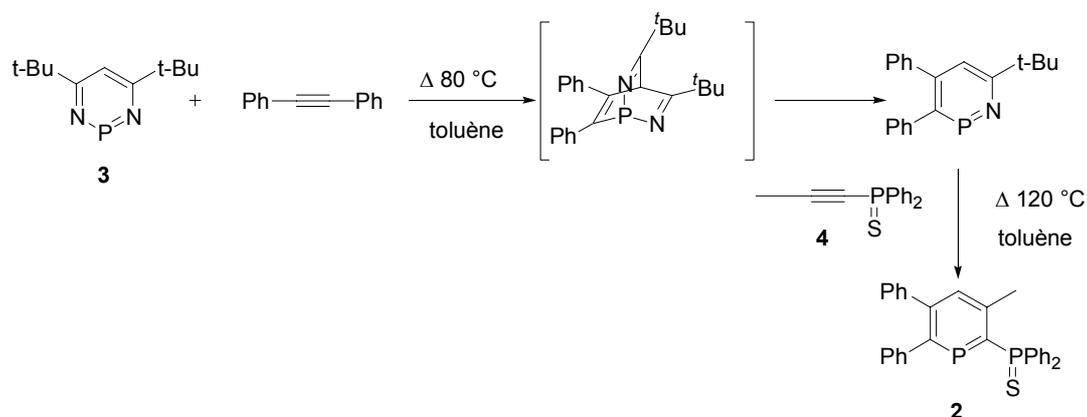


Schéma 11 : formation de la phosphinine **2**

II.2.b. Synthèse du phosphabarrélène **1**

Le phosphabarrélène **1** est obtenu par une réaction de Diels - Alder, entre la phosphinine **2** et le DMAD avec un rendement de 69 % (Schéma 12). Il a été caractérisé par RMN (¹H, ³¹P, ¹⁶C), analyse élémentaire et spectroscopie de masse.

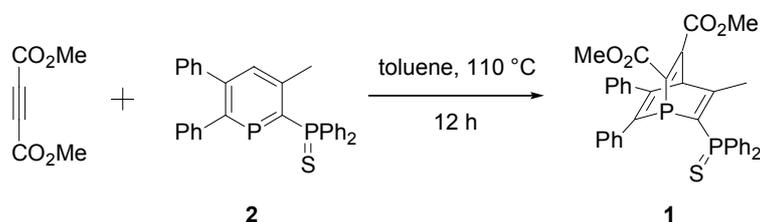


Schéma 12 : formation du phosphabarrélène **1**

II.2.c. Conclusion

Nous avons donc mis au point une voie de synthèse d'un phosphabarrélène assez facile à mettre en œuvre, ce qui est intéressant étant donné la difficulté d'obtention de ce type de composés. Si la réaction de Diels – Alder a lieu dans ce cas précis, c'est parce que la phosphinine est activée par le groupement phosphinosulfide. Nous avons décidé d'étudier plus précisément cette réaction d'un point de vue théorique pour préciser cet effet.

III. ETUDE THEORIQUE DE LA REACTION DE DIELS - ALDER

III.1. Résultats expérimentaux et modélisation

III.1.a. Résultats expérimentaux

Nous avons entrepris l'étude théorique des réactions de Diels – Alder entre des phosphinines comportant des groupements phosphinosulfides et le DMAD ou l'octyne afin d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur les réactions de Diels – Alder avec des phosphinines substituées par des groupements $-\text{PPh}_2=\text{S}$.^[14]

Dans le cas de l'utilisation du DMAD, la réaction est plus facile lorsque le « diène » utilisé est la phosphinine **SPS** (phosphinine comprenant deux groupements phosphinosulfides) où la réaction est complète en 12 h à 80 °C alors que lorsqu'il s'agit de la phosphinine **SP** (phosphinine comprenant un groupement phosphinosulfide unique) où la réaction est complète en 18 h à 90 °C (Schéma 13).

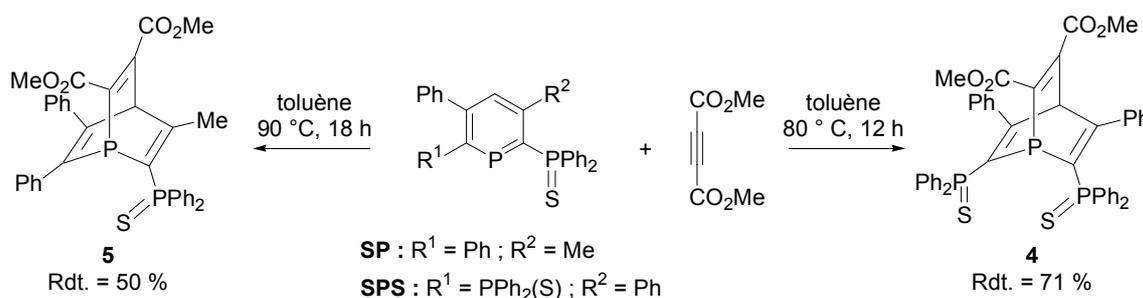


Schéma 13 : réaction entre les phosphinines **SP** et **SPS** et le DMAD

Dans le cas de l'utilisation de l'octyne nous n'observons pas de réaction, que l'on utilise la phosphinine **SP** ou **SPS**.

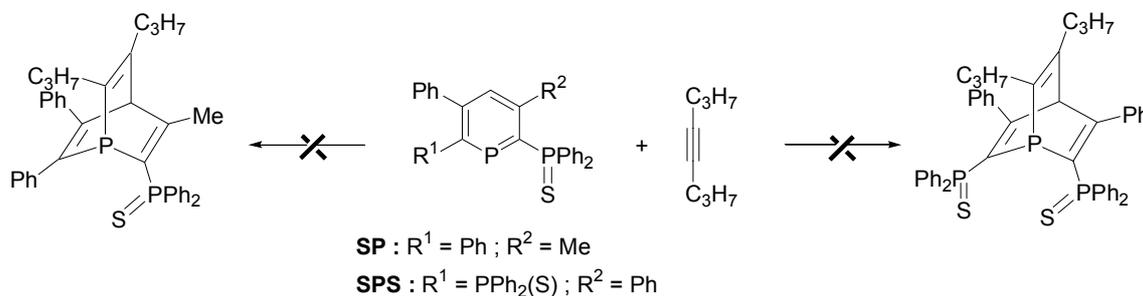


Schéma 14 : réaction entre les phosphinines **SP** et **SPS** et l'octyne

Ces résultats expérimentaux sont assez surprenants dans le sens où la phosphinine **SPS** est appauvrie en électrons par rapport à la phosphinine **SP** et qu'elle réagit mieux avec un alcyne lui

aussi appauvrit en électrons. D'autre part aucune de ces deux phosphinines appauvries en électrons ne réagit avec l'octyne.

III.1.b. Modélisation

Pour simplifier le problème et permettre la réalisation de calculs théoriques avec de bons niveaux de précision, nous avons modélisé les phosphinines en remplaçant les groupements phényles et le groupe méthyle par des hydrogènes, nous avons en outre inclus dans notre discussion la phosphinine parente C_5H_5P . Les réactions faisant intervenir la phosphinine parente seront indiquées par un indice a, celles faisant intervenir la phosphinine **SP-H** par un indice b et par un indice c pour la phosphinine **SPS-H** (Schéma 15).

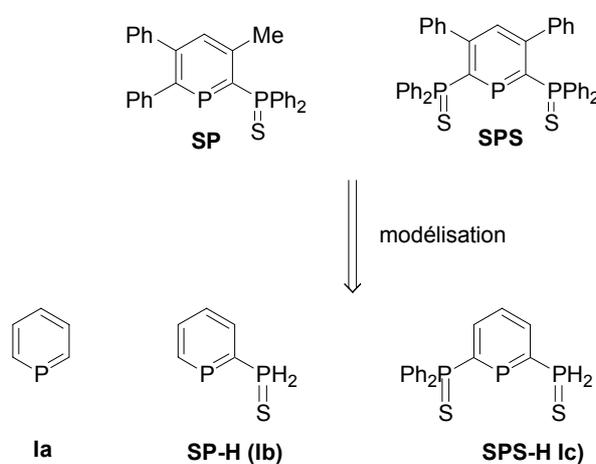


Schéma 15 : modélisation des phosphinines

Nous avons d'autre part modélisé l'octyne par le but-2-yne ainsi que le DMAD par le diacide correspondant (noté DMAD-H), et inclus l'acétylène dans nos discussions (Schéma 16).

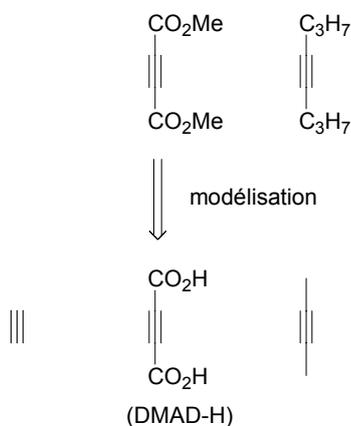


Schéma 16 : modélisation des alcynes

Cette étude théorique a été réalisée au niveau de calcul B3LYP^[15-17] /6-311+G(d,p) qu'il s'agisse des optimisations de géométries, des calculs d'énergies et de fréquences. Les énergies présentées sont les énergies corrigées ZPE.

III.2. Réactivités des phosphinines vis-à-vis de l'acétylène

III.2.a. Etude orbitale

Nous avons étudié dans un premier temps la réaction de Diels-Alder entre les différentes phosphinines (la phosphinine parente, la phosphinine **SP-H**, la phosphinine **SPS-H**) et l'acétylène.

Une étude orbitale préliminaire montre que dans tout les cas, l'interaction $HO_{\text{acétylène}} BV_{\text{phosphinine}}$ est prépondérante (Figure 1, Tableau 1). Cette interaction correspond à une réaction de Diels-Alder à demande inverse. La réaction devrait être d'autant plus favorisée que la BV de la phosphinine est basse, ce qui correspond donc à une réaction favorisée dans le cas de la phosphinine **SPS-H**.

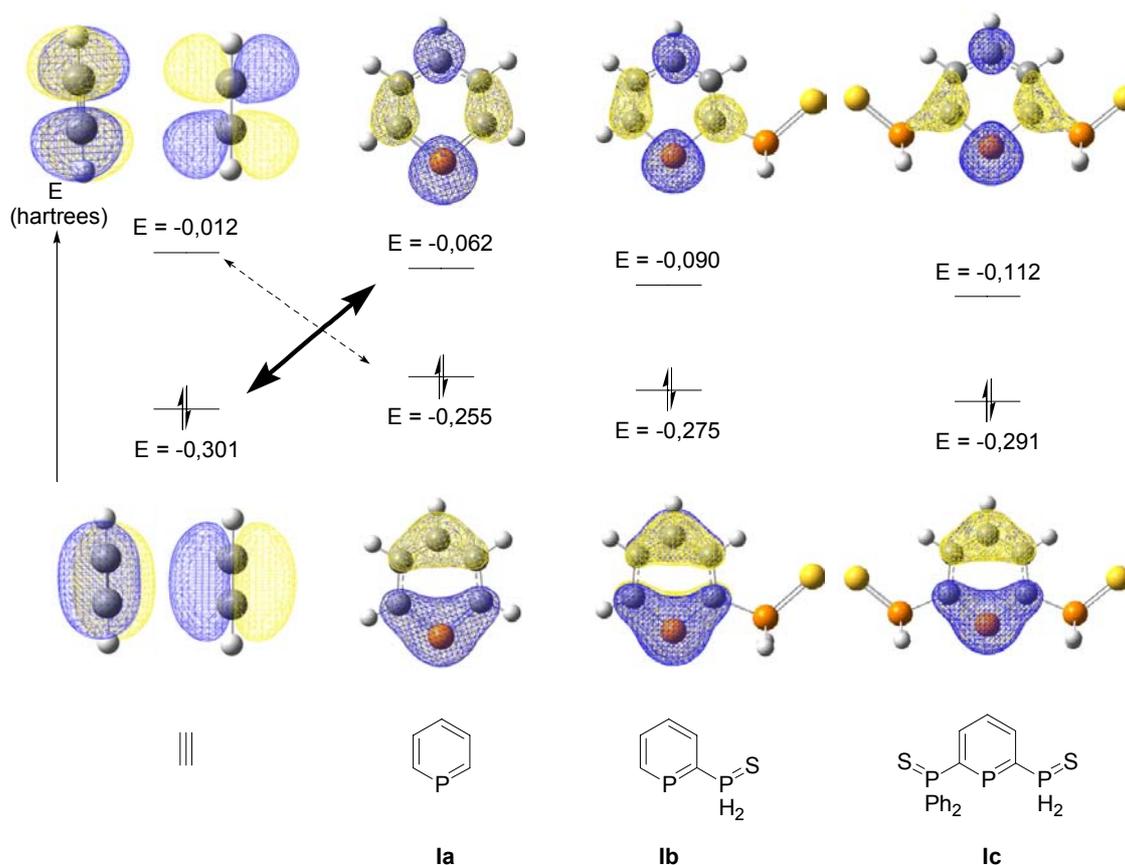


Figure 1 : comparaison des interactions entre orbitales frontières lors de la réaction entre l'acétylène et les différentes phosphinines

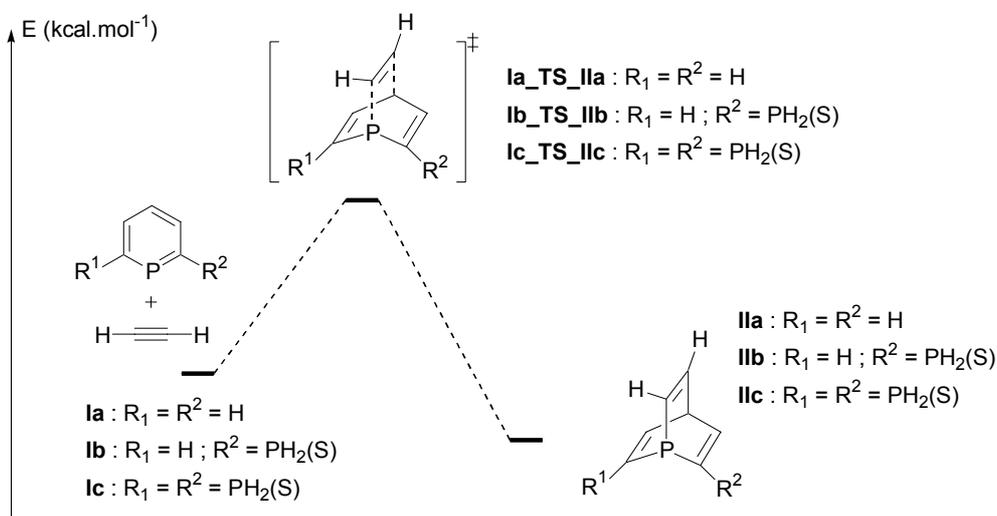
Tableau 1 : comparaison des interactions entre orbitales frontières lors de la réaction entre l'acétylène et les différentes phosphinines, les énergies sont données en eV

ΔE Orbitales frontières	Ia	Ib	Ic
ΔE HO _{acétylène} BV _{phosphinine} Demande inverse	6,50	5,74	5,14
ΔE BV _{acétylène} HO _{phosphinine} Demande normale	6,61	7,15	7,6

III.2.b. Etude énergétique

L'étude du profil énergétique de cette réaction (Schéma 17, Tableau 2) confirme bien cette réactivité attendue. La cinétique de la réaction est favorisée par la présence de groupement phosphinosulfides, en effet, l'énergie d'activation varie de $\Delta E^\ddagger = 31,7$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine parente à $\Delta E^\ddagger = 28,7$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine **SP-H** et $\Delta E^\ddagger = 25,7$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine **SPS-H**. Cette tendance est aussi observée concernant la thermodynamique de la réaction ($\Delta E = -2,8$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine parente à $\Delta E = -6,7$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine **SP-H** et $\Delta E^\ddagger = -10,5$ kcal.mol⁻¹ pour la phosphinine **SPS-H**).

Nous pouvons en outre remarquer que la réaction entre l'acétylène et la phosphinine parente C₅H₅P est faiblement exothermique (-2,8 kcal.mol⁻¹), ce qui rend bien compte du fait que les phosphinines ne réagissent pas en règle générale avec les alcynes d'autant plus que cette réaction est entropiquement défavorable.

**Schéma 17** : profil réactionnel de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et l'acétylène**Tableau 2** : profil énergétique de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et l'acétylène, les énergies sont données en kcal.mol⁻¹

	Transformation	I	I_TS_II	II
Phosphinine parente	Ia ⇌ IIa	0,0	31,7	-2,8
Phosphinine SP	Ib ⇌ IIb	0,0	28,7	-6,7
Phosphinine SPS	Ic ⇌ IIc	0,0	25,7	-10,5

III.3. Réactivités des phosphinines vis-à-vis du DMAD-H et du but-2-yne

Il est à noter que la modélisation du DMAD par le DMAD-H permet la formation de liaison hydrogène dans les phosphabarrélènes formés. En effet, lorsque l'on considère le barrélène **II**, deux minima peuvent être localisés (Figure 2), les minima choisis dans toute l'étude présentée ne comportent pas de liaisons hydrogènes car il s'agit d'un « artefact de modélisation ».

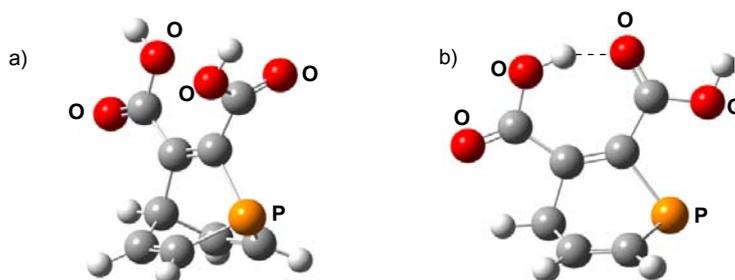


Figure 2 : formation de liaison hydrogènes dans les phosphabarrélènes modèles

III.3.a. Etude orbitale

La présence de groupement électroattracteurs dans le DAMD-H conduit à un abaissement de la BV de ce composé par rapport à l'acétylène. Sa HO par contre reste à peu près au même niveau énergétique car une interaction antiliante entre les oxygènes et le système π de la liaison triple limite cet effet. Dans le cas du but-2-yne, la présence des groupements méthyles induit une élévation des niveaux énergétiques de la BV et de la HO par rapport à l'acétylène (Figure 3).

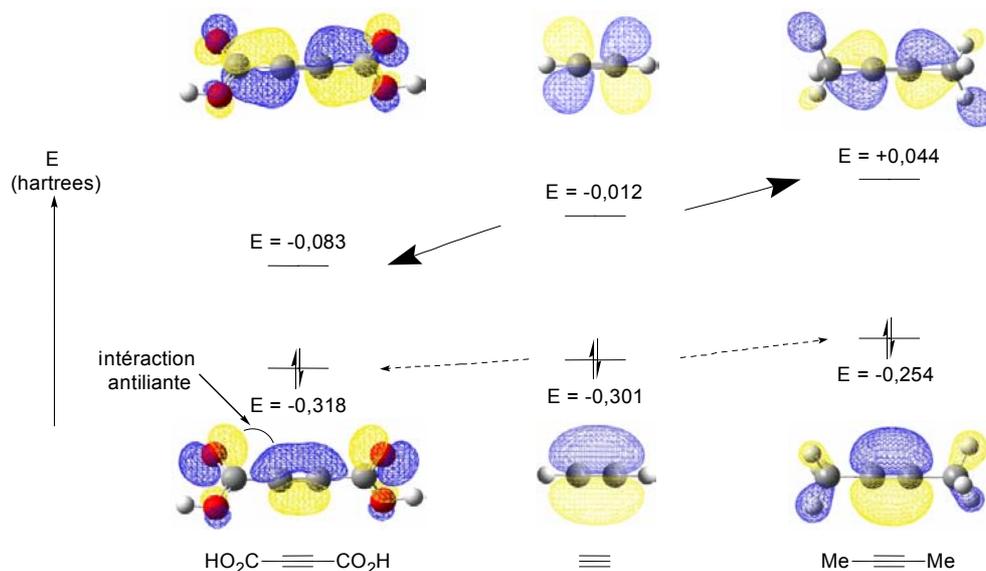


Figure 3 : comparaison des orbitales frontières de l'acétylène, du **DMAD-H** et du but-2-yne

Ces modifications orbitales font que lorsque le but-2-yne est étudié, la réaction de Diels-Alder reste à demande inverse compte tenu de l'élévation des orbitales frontières de l'alcyne. Par contre dans le cas du **DMAD-H**, le type de demande est beaucoup moins net et correspondrait plutôt à une demande normale pour la phosphinine parente ainsi que pour la phosphinine **SP-H** et à une interaction faisant intervenir les deux interaction entre les orbitales frontières de manière équivalente dans le cas de la phosphinine **SPS-H**. Nous nous attendons donc à une diminution des barrières d'activations lorsque des groupements P=S sont rajoutés sur la phosphinine dans le cas de l'utilisation de but-2-yne, mais des prédictions basées sur les différences d'énergies HO-BV sont plus hasardeuses dans le cas de l'utilisation du **DMAD-H** comme alcyne.

Tableau 3 : Comparaison des écarts $HO_{\text{phosphinines}}-BV_{\text{alcyne}}$ et $BV_{\text{phosphinine}}-HO_{\text{alcyne}}$ entre le **DMAD-H**, le but-2-yne et les différentes phosphinines, les énergies sont données en eV

ΔE Orbitales frontières	Ia	Ib	Ic
ΔE $HO_{\text{DMADC-H}}-BV_{\text{phosphinine}}$ Demande inverse	6,97	6,20	5,60
ΔE $BV_{\text{DMADC-H}}-HO_{\text{phosphinine}}$ Demande normale	4,68	5,22	5,66
ΔE $HO_{\text{butyne}}-BV_{\text{phosphinine}}$ Demande inverse	5,23	4,46	3,86
ΔE $BV_{\text{butyne}}-HO_{\text{phosphinine}}$ Demande normale	8,13	8,68	9,11

III.3.b. Profil énergétique avec l'utilisation de but-2-yne

L'utilisation du but-2-yne conduit à des cinétiques et des thermodynamiques moins favorables que lorsque l'acétylène était considéré. L'ordre de réactivité phosphinine parente < phosphinine **SP-H** < phosphinine **SPS-H** attendu est observé (Schéma 18, Tableau 4). Malgré cela, même dans le cas le plus favorable (phosphinine **SPS-H**) la réaction reste coûteuse en énergie ($\Delta E^\ddagger = 30,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est faiblement exothermique. ($\Delta E = -4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ceci rend bien compte de la non-observation de réaction entre l'octyne et les différentes phosphinines.

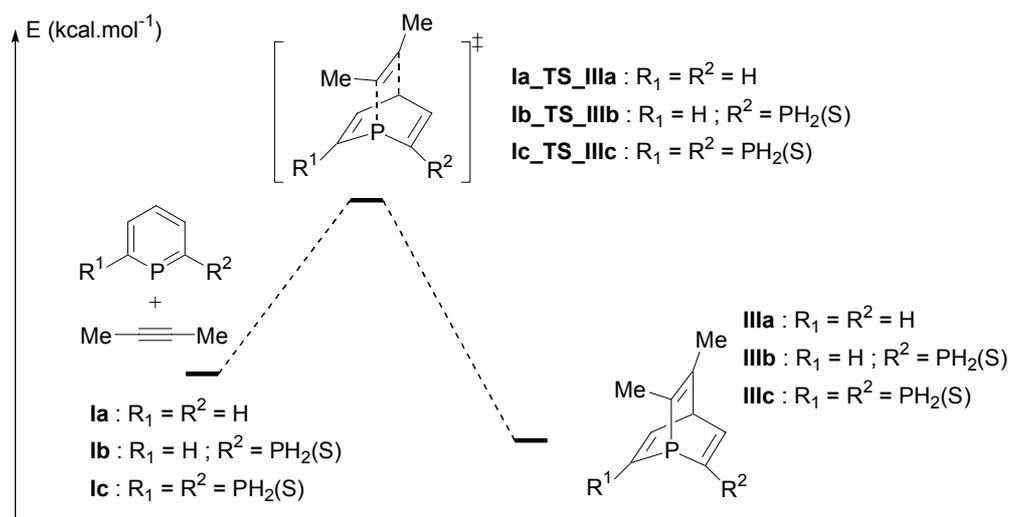


Schéma 18 : profil réactionnel de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et le but-2-yne

Tableau 4 : profil énergétique de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et le but-2-yne, les énergies sont données en kcal.mol⁻¹

	Transformation	I	I_TS_III	IV
Phosphinine parente	Ia ⇌ IVa	0,0	37,9	4,3
Phosphinine SP-H	Ib ⇌ IVb	0,0	34,1	0,1
Phosphinine SPS-H	Ic ⇌ IVc	0,0	30,2	-4,3

III.3.c. Profil énergétique avec l'utilisation de DMAD-H

Les énergies mises en jeu lors de la réaction des différentes phosphinines avec le **DMAD-H** sont toutes plus favorables que dans le cas de l'utilisation des deux autres alcynes. La réactivité phosphinine parente < phosphinine **SP-H** < phosphinine **SPS-H** est là aussi observée alors que l'étude orbitaire ne nous permettait pas de conclure sur ce point (Schéma 19, Tableau 5). Ces résultats théoriques concordent tout à fait avec la réactivité observée.

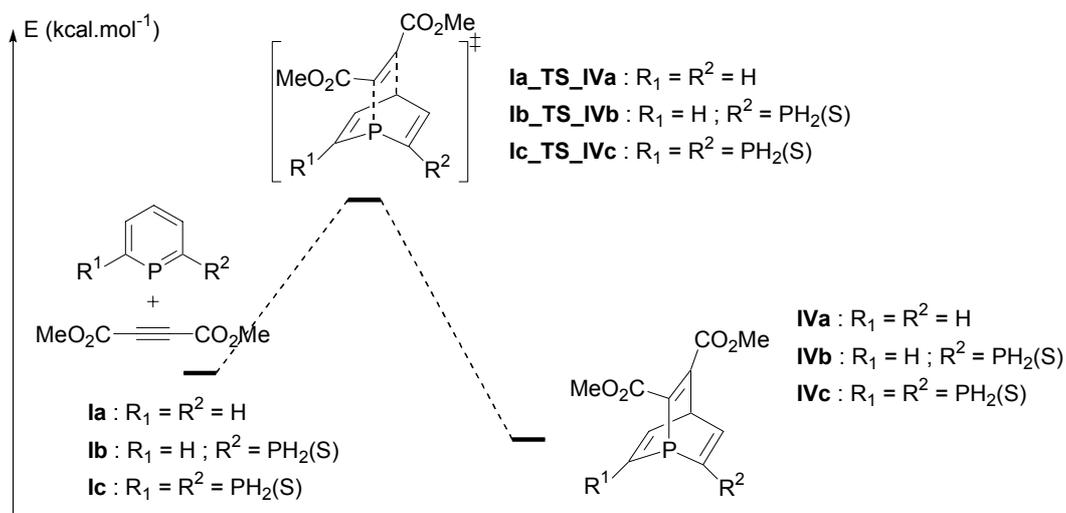
Schéma 19 : profil réactionnel de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et le **DMAD-H**

Tableau 5 : profil énergétique de la réaction de Diels-Alder entre les phosphinines et le **DMAD-H**, les énergies sont données en kcal.mol⁻¹

Transformation	I	I TS IV	IV
Phosphinine parente Ia ⇌ IVa	0 (0)	26,3	-7,9
Phosphinine SP-H Ib ⇌ IVb	0 (0)	25,2	-10,4
Phosphinine SPS-H Ic ⇌ IVc	0 (0)	23,9	-13,0

III.4. Conclusion

Les résultats théoriques obtenus concordent tout à fait avec la réactivité observée qui reste tout de même surprenante. Cela montre bien que l'approche intuitive que l'on peut avoir des réactions de Diels – Alder a ses limites.

IV. ETUDE DES COMPLEXES DU PHOSPHABARRELENE 1

IV.1. Coordination

Nous nous sommes intéressés à la complexation du phosphabarréline **1** avec des précurseurs d'or(I), de palladium(II), et de platine(II) dans l'optique de les utiliser ensuite en catalyse.

IV.1.a. Formation de complexes de palladium(II)

Le complexe de palladium(II) **6** a été formé par réaction du phosphabarréline **1** avec le précurseur [PdCl₂(COD)] dans le dichlorométhane, il se forme quantitativement en quelques minutes (Schéma 20).

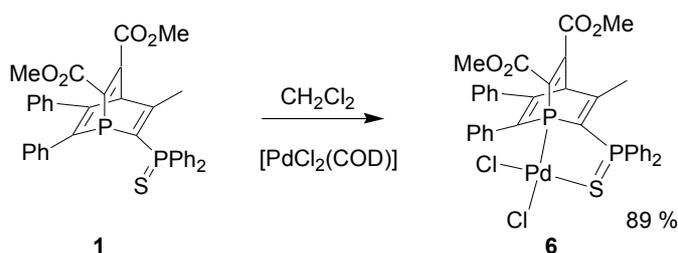


Schéma 20 : formation du complexe **6**

Des cristaux du complexe **6** permettant une étude par diffractions des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **6** dans le dichlorométhane à température ambiante. Il s'agit bien du complexe plan carré attendu (Figure 4). Une comparaison intéressante peut être faite entre ce complexe et des complexes analogues possédant un substituant phosphinosulfide. Dans le complexe **6**, les deux liaisons Pd–Cl sont différentes, reflétant la différence de caractère σ -donneur du phosphore et du soufre. Ainsi la liaison Pd–Cl(1) (*trans* au phosphore) est plus longue que la liaison Pd–Cl(2) (2,3570(8) Å *vs* 2,3158(8) Å). Cette

caractéristique est courante dans les complexes possédant un phosphore hybridé sp^3 . Par exemple, dans le complexe $[\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2=\text{S})\text{PdCl}_2]$, la liaison *trans* au phosphore est là aussi plus longue que la distance *trans* au soufre (2,3696(7) Å par rapport à 2,3160(7) Å).^[18]

Une comparaison intéressante peut être faite par rapport aux complexes décrits par Ito et Yoshifuji qui possèdent un phosphorène et un substituant phosphinosulfide.^[19, 20] En effet, les phosphorènes sont considérés comme de mauvais σ -donneurs et d'excellents π -accepteurs. Il n'est donc pas surprenant d'observer une liaison Pd–Cl *trans* au phosphore relativement courte (2,319(3) Å). La comparaison du complexe **6** et des complexes décrits ci-dessus d'Ito et de Yoshifuji montre que dans les deux cas, la distance P–Pd est courte (2,1753(8) Å et 2,186(3) Å respectivement *vs* 2,23 Å en moyenne). Ceci suggère que le phosphabarréline **1** possède une capacité π -acceptrice importante.

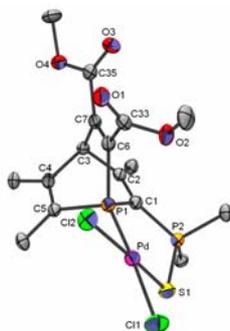


Figure 4 : structure du complexe **6**, les hydrogènes ainsi que les phényles portés par les atomes C4, C5 et P2 sont omis par soucis de clarté, distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd1-P1 2,1753(8) ; Pd1-S1 2,3070(8) ; Pd1-Cl2 2,3158(8) ; Pd1-Cl1 2,3570(8) ; S1-P2 2,026(1) ; P1-C1 1,823(3) ; P1-C6 1,825(3) ; P1-C5 1,831(3) ; P2-C1 1,790(3) ; C2-C3 1,533(4) ; C3-C7 1,522(4) ; C3-C4 1,547(4) ; C4-C5 1,355(4) ; C6-C7 1,328(4) ; P1-Pd1-S1 90,67(3) ; P1-Pd1-Cl2 83,33(3) ; S1-Pd1-Cl1 88,47(3) ; Cl2-Pd1-Cl1 97,26(3)

Les complexes **7** et **8** ont ensuite été synthétisés par réaction entre le phosphabarréline **1**, le dimère $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyle})_2]$ et un sel d'argent (AgOTf et AgNTf_2 pour la formation de **7** et **8**, respectivement) dans le dichlorométhane à température ambiante (Schéma 21). Les formations sont quantitatives en quelques minutes. L'ajout d'un sel d'argent est nécessaire car le complexe formé par réaction entre le phosphabarréline **1** et le dimère $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyle})_2]$ n'est pas stable à température ambiante et se décompose en quelques heures dans tous les solvants utilisés (sa formation peut cependant être observée par RMN ^{31}P). Le complexe dont le contre ion est TfO^- se présente sous forme de deux diastéréoisomères qui correspondent aux deux orientations que peut prendre le ligand allyle. Des cristaux permettant une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **7**. Les deux diastéréoisomères cocrystallisent avec un rapport 2 / 1, différent du rapport observé en solution (1 / 1 environ). Une vue d'un des deux diastéroisomère du complexe cationique **7** est présentée Figure 5.

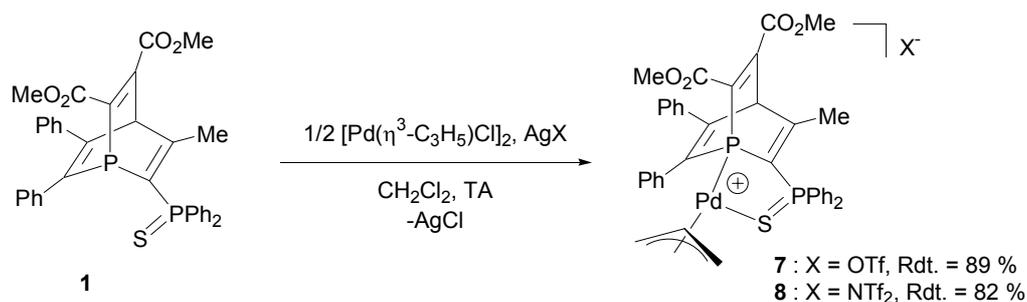


Schéma 21 : formation des complexes 7 et 8

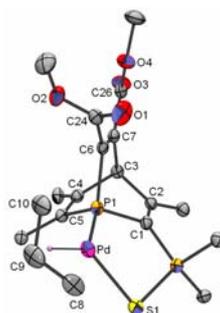


Figure 5 : structure du complexe 7, les hydrogènes ainsi que les phényles portés par les atomes C4, C5 et P2 sont omis par soucis de clarté, distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd1-C8 2,229(7), Pd1-C9 2,128(3) ; Pd1-C10 2,13(1) ; Pd1-P1 2,2541(5) ; Pd1-S1 2,3877(5) ; S1-P2 2,0090(6) ; P1-C1 1,826(2) ; P1-C6 1,828(2) ; P1-C5 1,842(2) ; P2-C1 1,793(2) ; C1-C2 1,338(2) ; C2-C3 1,541(2) ; C3-C7 1,523(3) ; C3-C4 1,545(2) ; C4-C5 1,346(2) ; C6-C7 1,336(2) ; C8-C9 1,441(7) ; C9-C10 1,45(1) ; P1-Pd1-S1 89,70(2) ; C10-Pd1-P1 102,5(3)

IV.1.b. Formation de complexes d'or(I) et de platine(II)

Les complexes **9** et **10** ont été obtenus par réaction du phosphabarréline **1** avec les précurseurs métalliques d'or(I) [AuCl(SMe₂)] et de platine(II) [PtCl₂(COD)] respectivement (Schéma 22). Des structures obtenues par diffraction des rayons X de ces deux complexes ont été obtenues à partir de diffusions d'hexanes dans des solutions saturées de **9** et **10** dans le dichlorométhane. Ces structures sont présentées Figure 6.

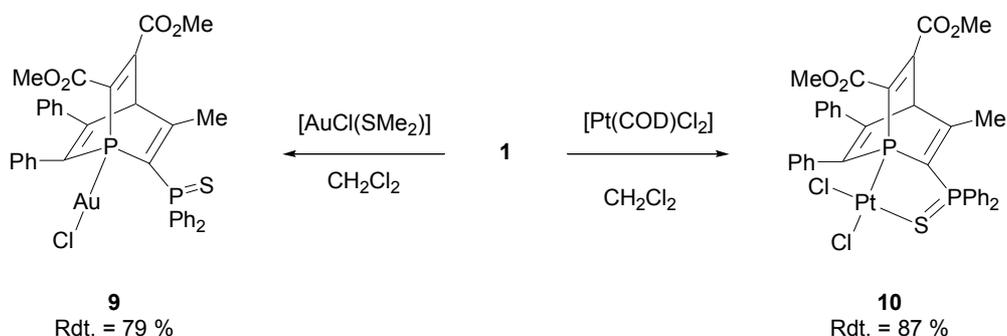


Schéma 22 : formation de complexes d'or(I) de platine(II) à partir du phosphabarréline 1

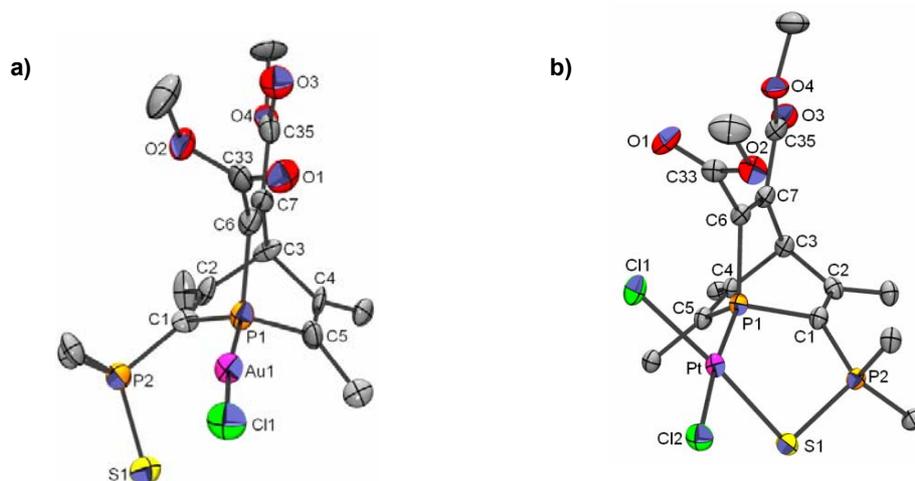


Figure 6 : les hydrogènes ainsi que les phényles portés par les atomes C4, C5 et P2 sont omis par soucis de clarté a) Structure du complexe **9**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Au1-P1 2,210(3) ; Au1-Cl1 2,270(3) ; S1-P2 1,953(4) ; P1-Cl1 1,83(1) ; P1-C6 1,83(1) ; P1-C5 1,76(2) ; P2-Cl1 1,79(1) ; C2-C3 1,58(2) ; C3-C7 1,51(2) ; C3-C4 1,56(1) ; C4-C5 1,33(2) ; C6-C7 1,31(2) ; P1-Au1-Cl1 172,6(1) b) Structure du complexe **10**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt-P1 2,184(1) ; Pt-S1 2,313(1) ; Pt-Cl1 2,334(1) ; Pt-Cl1 2,310(1) ; S1-P2 2,020(1) ; P1-Cl1 1,840(4) ; P1-C6 1,843(4) ; P1-C5 1,845(4) ; P2-Cl1 1,784(4) ; C2-C3 1,548(5) ; C3-C7 1,518(5) ; C3-C4 1,549(5) ; C4-C5 1,331(5) ; C6-C7 1,331(5) ; P1-Pt-S1 88,84(3) ; P1-Pt-Cl1 174,31(3) ; S1-Pt-Cl1 91,71(3) ; S1-Pt-Cl1 175,76(4) ; Cl2-Pt-Cl1 91,34(4)

IV.2. Application en catalyse

IV.2.a. Réaction d'allylation des amines

La réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques catalysée par des complexes de palladium(II) portant un ligand bidenté phosphaalcène-phosphinosulfide (P-P=S) a été décrite par Yoshifuji *et coll.* en 2004 (Schéma 23).^[20] Etant donné l'importance de cette réaction (nous y reviendrons en détail dans le chapitre suivant) et les ressemblances structurales dont nous avons discuté précédemment entre leur complexe et les complexes **7** et **8**, nous avons testé ces complexes dans cette réaction d'allylation.

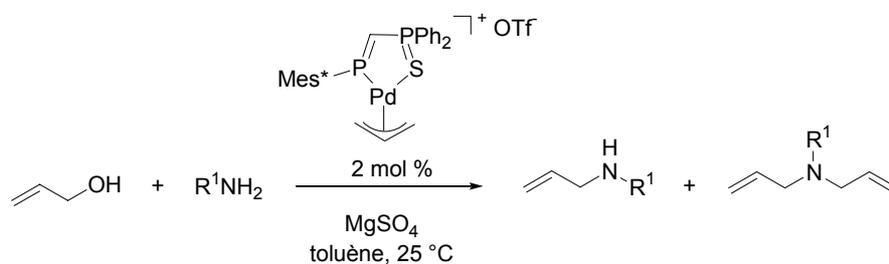


Schéma 23 : allylation catalytique de l'aniline par l'alcool allylique

Les premiers tests catalytiques ont été réalisés sur le couplage entre l'aniline et l'alcool allylique dans le THF comme solvant. Dans un premier temps, le complexe **7** a été utilisé comme catalyseur (Schéma 24).

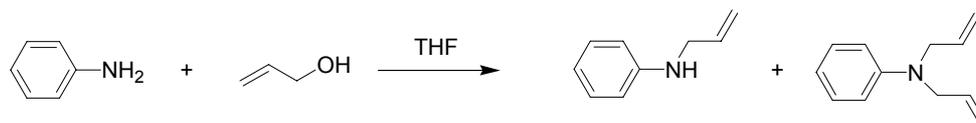
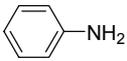
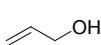


Schéma 24 : allylation de l'aniline

Tableau 6 : résultats des tests catalytiques sur l'aniline

		Catalyseur (7)	Temps	T°	Monoallylation ^a	Bis-allylation ^a
1	3	2 mol %	24 h	20 °C	60 %	5 %
1	3	2 mol %	24 h	45 °C	65 %	30 %

^a Les conversions sont déterminées par analyse par GC du mélange réactionnel

Les activités catalytiques observées étaient moins importantes que celles observées dans la littérature,^[20-22] mais ces premiers tests montraient que ce catalyseur permettait d'obtenir la bis-allylation de l'aniline (Tableau 6). Ce résultat était particulièrement intéressant car un unique exemple d'allylation directe d'amine secondaire était présent dans la littérature au moment de cette étude.^[23]

Des tests catalytiques sur différentes amines secondaires ont été réalisés, en utilisant comme catalyseurs les complexes **7** et **8** (Tableau 7).

Tableau 7 : résultats des catalyses d'allylation d'amines secondaires

Entrée	Substrat	Catalyseur	Conversion (GC)
1	N-méthylaniline	7	85 %
2	N,N-dibenzylamine	7	57 %
3	N,N-dibenzylamine	8	52 %
4	morpholine	7	96 %
5	morpholine	8	99 %

Temps de réaction : 24 h. Ratio alcool / amine / catalyseur : 2 / 1 / 0,02

Une bonne conversion des amines secondaires testées est observée. Dans le meilleur des cas (morpholine) le rendement est quantitatif en 24 h à 70 °C avec 2 mol % de catalyseur (Tableau 7, entrée 4 et 5) tandis que les catalyses avec la N-méthylaniline et la N,N-dibenzylamine présentent des rendements supérieurs à 50 % dans les mêmes conditions expérimentales. L'échange du contre ion du complexe palladium(allyle) n'a que très peu d'effet sur les conversions obtenues (comparer les entrées 2 et 3 et les entrées 4 et 5).

IV.2.b. Réaction de Suzuki - Miyaura

Il s'agit du couplage entre un dérivé halogéné aromatique et l'acide phénylboronique. Cette réaction a été réalisée dans le toluène à 110 °C en présence de carbonate de potassium comme base (Schéma 25). Nous avons choisi de tester cette réaction catalytique car il est généralement admis que ce type de réaction nécessite des ligands possédant un caractère σ -donneur marqué ainsi que des propriétés π -acceptrices.

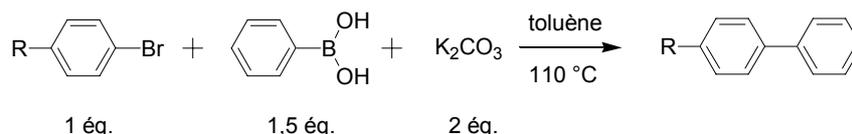


Schéma 25 : réaction de Suzuki - Miyaura

Nous avons employé les complexes **7** et **8** comme catalyseurs de cette réaction. De très bons TON (*Turn Over Number*) ont été obtenus avec différents substrats (Tableau 8).

Tableau 8 : utilisation des complexes **7** et **8** comme catalyseurs de la réaction de Suzuki - Miyaura

Substrat	Complexe	Cat. (mol %)	Temps (h)	Conversion (GC)	TON
	7	10 ⁻³	24	95 %	9,5.10 ⁴
	8	10 ⁻⁴	24	96 %	9,6.10 ⁵
	7	10 ⁻⁵	24	70 %	7,0.10 ⁶
	8	10 ⁻⁵	24	1 %	1.10 ⁵
	7	10 ⁻³	24	84 %	8,4.10 ⁴
	7	10 ⁻⁴	24	24 %	2,4.10 ⁵
	8	10 ⁻⁴	24	19 %	1,9.10 ⁵
	7	10 ⁻³	24	97 %	9,7.10 ⁴
	7	10 ⁻⁴	24	62 %	6,2.10 ⁵
	8	10 ⁻⁴	24	2 %	2.10 ⁴

Cette réaction catalytique donne des TON très élevés, qui sont de l'ordre du million. Le TON maximum a été obtenu avec le bromobenzène comme réactif, il est de 7 millions. Nous pouvons remarquer que dans certains cas, le changement du contre ion modifie les propriétés catalytiques, mais les TON restent du même ordre de grandeur.

Nous avons d'autre part considéré la transformation de dérivés chlorés, mais nous n'avons pas observé de produit de couplage.

IV.2.c. Conclusion

Nous avons obtenus de très bons résultats en catalyse. L'utilisation des complexes **7** et **8** permet d'obtenir d'excellent TON pour la réaction de Suzuki lorsque des dérivés bromés sont utilisés. Ces complexes permettent d'autre part de réaliser l'allylation directe d'amines secondaires à partir de l'alcool allylique. Cette réaction est *a priori* difficile à réaliser car les alcools allyliques possèdent un mauvais groupe partant.

V. COMPARAISON AVEC LE COMPLEXE DE PALLADIUM(II) DU MONO SULFURE DE LA DPPM

Afin de déterminer si l'activité du complexe de palladium était dû à la structure particulière du phosphabarréline ou bien à l'enchaînement phosphinine – phosphinosulfide, le dérivé de palladium(allyle) du monosulfure de la dppm (diphénylphosphinométhane) a été synthétisé afin de réaliser les mêmes réactions catalytiques.

Le monosulfure de la DPPM **11** réagit avec un demi équivalent du dimère $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyle})]_2$ en présence d'AgOTf comme abstracteur de chlore pour former le complexe **12** (Schéma 26).

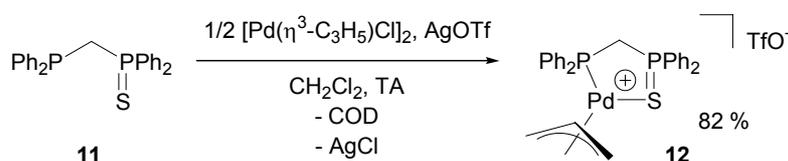


Schéma 26 : formation du complexe **12** à partir du monosulfure de la dppm

Des cristaux permettant une étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **12** dans le THF. L'étude des distances dans cette structure met à nouveau en avant l'influence *trans* de la phosphine sur la longueur des liaisons Pd-C : la distance Pd-C4 (*trans* au phosphore P) est plus longue que Pd-C2 (*trans* au groupement P=S) (2.192(3) vs 2.115(3) Å) (Figure 7).



Figure 7 : structure du complexe **12**, les hydrogènes ainsi que les phényles sur les atomes de phosphores ont été omis par soucis de clarté, distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd1-C2 2,115(3) ; Pd1-C3 2,155(4) ; Pd1-C4 2,192(3) ; Pd1-P1 2,2828(8) ; Pd1-S1 2,364(1) ; S1-P2 2,005(1) ; P1-C1 1,854(3) ; P2-C1 1,805(1) ; P1-Pd1-S1 95,74(3) ; C2-Pd1-C4 67,9(2) ; C2-Pd1-P1 98,3(1) ; C4-Pd1-S1 97,1(1)

Le complexe **12** a été ensuite testé pour les deux réactions catalytiques mentionnées précédemment. Pour le couplage de Suzuki - Miyaura, la réaction du bromobenzène et de l'acide phénylboronique conduit exclusivement à la formation de benzène (70 % de conversion en 24 h à 110 °C avec un taux de catalyseur **12** de 0,5 mol %). De plus, aucun produit de couplage ne se forme lors de l'allylation d'amines primaires ou secondaires avec les amines considérées précédemment. Ces deux exemples montrent à quel point la nature électronique du phosphore en tête de pont du phosphabarrélène et la rigidité du système sont des facteurs importants en catalyse.

VI. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons donc synthétisé le phosphabarrélène **1** possédant un substituant phosphinosulfide. La réactivité des phosphinines vis-à-vis des alcynes a été étudiée en détail par calculs DFT et les résultats expérimentaux obtenus concernant la synthèse de phosphabarrélènes ont pu être rationalisés dans leur intégralité. Des complexes d'or(I), de palladium(II) de platine(II) incorporant le phosphabarrélène **1** ont été formés et caractérisés.

Nous nous sommes ensuite focalisé sur l'utilisation en catalyse des complexes de palladium(allyle) **7** et **8**. Ces complexes se sont révélés être extrêmement efficaces dans la réaction de Suzuki-Miyaura avec des aryales bromés, réaction pour laquelle nous avons obtenus des nombres de tours par unité de catalyseur extrêmement importants. Ces résultats catalytiques se comparent aux meilleurs catalyseurs présentés dans la littérature pour le couplage d'aryales bromés avec l'acide phénylboronique.

Le second résultat catalytique obtenu est l'utilisation de ces complexes pour l'allylation d'amines secondaires à partir d'alcools allyliques. Ce résultat est en lui-même intéressant car très peu d'exemples d'allylation d'amines secondaires à partir d'alcool allylique étaient présents dans la littérature au moment de l'étude. Mais ce qui est peut-être le plus important dans ce résultat c'est *qu'il nous a conduits à nous intéresser aux réactions d'allylation d'amines à partir d'alcool allyliques en détail aussi bien au niveau expérimental que théorique*. Ces études seront présentées dans les chapitres suivants.

Afin de préciser la spécificité du phosphabarrélène **1** nous avons synthétisé un complexe de palladium(allyle) du monosulfure de la DPPM. Cette étude montre sans équivoque que l'enchaînement phosphine – phosphinosulfide n'explique pas à lui seul la réactivité des complexes **7** et **8** et que la structure électronique et géométrique particulière du phosphabarrélène est responsable des résultats catalytiques obtenus.

Compte tenu du faible nombre d'exemples de phosphabarrélènes présents dans la littérature, il serait en outre intéressant d'étudier la synthèse d'autres composés de ce type à partir des phosphinines. En effet, l'accès à des phosphinines tétrasubstituées à partir de la diazaphosphinine

3 permet la formation d'une grande variété de fonctionnalisation. Dans cette optique, l'utilisation de précurseurs de benzyne comme alcynes (proposés en particulier par Breit et coll.)^[8, 9] peut s'avérer très intéressante compte tenu de la réactivité de ces espèces. En effet, nous avons montré que les réactions de Diels – Alder avec des phosphinines « non –activées » étaient relativement difficiles, l'utilisation d'un réactif comme le benzyne devrait néanmoins permettre la formation de toutes sortes de phosphabarrélènes sans nécessairement de limitation au niveau des phosphinines utilisées (Schéma 27).

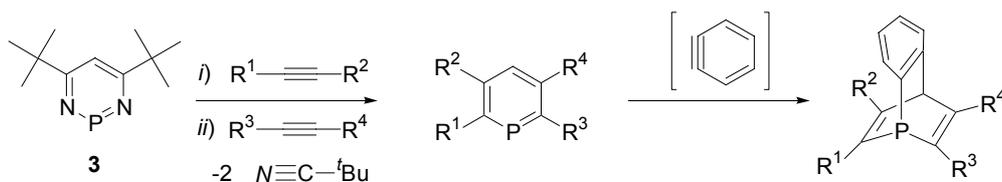


Schéma 27 : utilisation de benzyne conduisant à la formation de phosphabarrélènes

VII. REFERENCES

- [1] G. Markl, F. Lieb, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, 7, 733.
- [2] A. J. Ashe, M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7596.
- [3] J. M. Alcaraz, F. Mathey, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, 508.
- [4] J. M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 207.
- [5] G. Markl, H. J. Beckh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3475.
- [6] S. Welfele, N. Mezailles, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1264.
- [7] N. Mezailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2233.
- [8] E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 6930.
- [9] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694.
- [10] M. J. Baker, M. F. Giles, A. G. Orpen, M. J. Taylor, R. J. Watt, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 197.
- [11] G. P. Suranna, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, W. Keim, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 151.
- [12] N. Avarvari, P. LeFloch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11978.
- [13] M. Dochnahl, M. Doux, E. Faillard, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 125.
- [14] M. Doux, "Nouveaux ligands mixtes phosphore soufre : coordination, catalyse et étude théorique", Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2005**.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [16] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [17] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [18] R. Broussier, E. Bentabet, M. Laly, P. Richard, L. G. Kuz'mina, P. Serp, N. Wheatley, P. Kalck, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 77.
- [19] S. Ito, H. Z. Liang, M. Yoshifuji, *Chem. Commun.* **2003**, 398.
- [20] H. Z. Liang, S. Ito, M. Yoshifuji, *Org. Lett.* **2004**, 6, 425.
- [21] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10968.
- [22] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, *Organometallics* **2004**, 23, 1698.
- [23] H. Bricout, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1998**, 136, 243.

CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA REACTION D'ALLYLATION D'AMINES PAR DES ALCOOLS ALLYLIQUES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE PALLADIUM

I. INTRODUCTION

I.1 Historique de la réaction

L'équipe de Tsuji a rapporté en 1965 une nouvelle méthode de formation de liaison C-C par réaction stœchiométrique du dimère $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyle})]_2$ avec des nucléophiles carbonés comme des malonates, des acétoacétates et des énamines.^[1, 2] Cette nouvelle voie de synthèse a ensuite été explorée principalement par l'équipe de Trost^[3-6] qui a mis en évidence la réaction de certains composés allyliques, comme les acétates allyliques, avec des complexes de palladium(0) pour former *in situ* des complexes η^3 -allyle de palladium qui réagissent ensuite avec des nucléophiles carbonés. Ces études ont conduit à la proposition du procédé catalytique présenté Schéma 1 en 1973.^[7] Par ailleurs, la gamme des substrats pouvant être utilisés pour ces alkylations allyliques a été étendue à de nombreux composés autres que les esters allyliques comme des dérivés allyliques d'éthers, de phosphates, d'amines, de nitro, de sulfones, d'halogénures, de carbonates...^[8, 9]

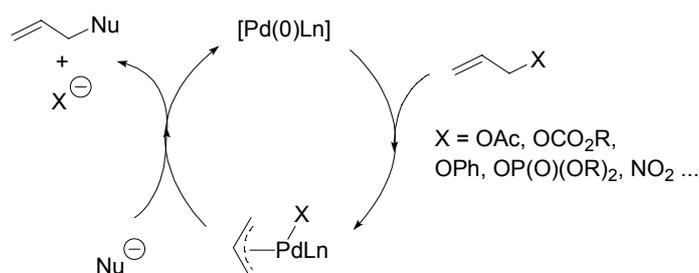


Schéma 1 : *substitution allylique catalysée au palladium*

La version énantiosélective de ce procédé a été rapidement proposée^[10, 11] et a fait l'objet de nombreuses études.^[12-22] Le métal le plus courant pour ces catalyses est le palladium, même si d'autres métaux ont également été utilisés comme le molybdène,^[23-29] le tungstène,^[30-32] le ruthénium,^[33] le fer,^[34] l'iridium,^[35-39, 40, 41] le rhodium,^[42, 43] le cobalt,^[44] le platine^[45, 46] et le nickel.^[47-50] Parmi ces métaux, le molybdène comme l'iridium sont particulièrement intéressants car ils donnent une régiosélectivité complémentaire de celle obtenue avec le palladium.

Cette réaction ouvre la voie à la formation de liaisons C-Hétéroatome^[12, 47] et permet en particulier la formation de liaisons C-N par l'utilisation de nucléophiles azotés (azides, imides,

amines).^[15] Cette réaction permet donc l'accès à l'allylation d'amines primaires^[51-53] qui sont des entités de synthèse essentielles en chimie organique, leur formation représentant un intérêt synthétique et industriel important.^[54]

I.2. Catalyse d'allylation d'amine par des complexes de métaux de transition : utilisation d'alcools allyliques.

Le groupement hydroxyde étant un mauvais groupe partant, l'utilisation d'alcools allyliques est moins répandue que celle des carbonates, carboxylates ou aryléthers correspondants. Cependant, les alcools allyliques sont facilement accessibles et leur couplage donnerait de l'eau comme seul sous produit. Par conséquent, dans un contexte de chimie verte et d'économie d'atome,^[55] la synthèse de catalyseurs efficaces pour la conversion directe des alcools allyliques reste un défi majeur dans les allylations catalysées.^[56] Des méthodes d'activations des alcools allyliques ont été proposées dans la littérature ainsi que des catalyseurs à base de palladium, de nickel ou de platine. Nous détaillons ci-dessous l'ensemble de ces approches.

I.2.a. Ajout d'additifs / activation de l'alcool

Dans l'optique de promouvoir l'utilisation d'alcool allyliques, de nombreuses études se sont penchées sur l'ajout d'additifs (en général des acides de Lewis). Masuyama et coll.^[57] ont utilisé le dichlorure d'étain et réalisent le couplage de l'alcool allylique avec la dibenzylamine en présence de palladium(0) et de triéthylamine dans le THF à 50 °C (Schéma 2).

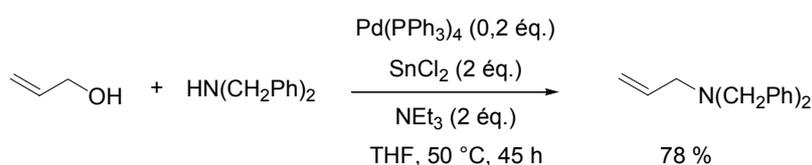


Schéma 2 : réaction avec SnCl_2 comme additif

Yang et coll. ont développé l'utilisation de tétraisopropoxide de titane pour réaliser le couplage catalysé au palladium^[58-61] ou au platine^[62] (Schéma 3). Ils proposent la formation d'un titanate allylique par réaction d'échange entre $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ et l'alcool allylique, celui-ci permettrait la formation du complexe η^3 -allyle de palladium intermédiaire.^[63, 64]

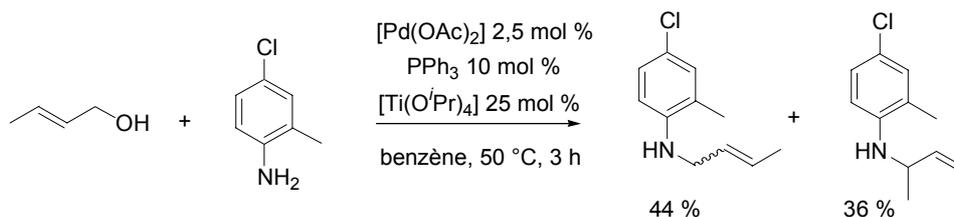


Schéma 3 : utilisation de tétraisopropoxide de titane

Tamaru et coll.^[65, 66] proposent un protocole utilisant une quantité catalytique de triéthylborane pour la réaction entre des amines primaires et secondaires et l'alcool allylique catalysée par $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ dans le THF à température ambiante (Schéma 4).^[67, 68]

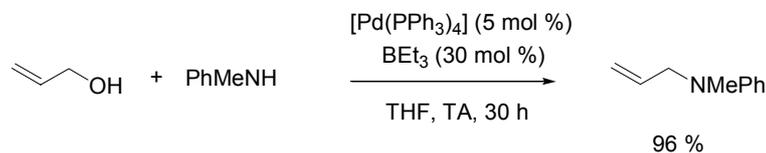


Schéma 4 : ajout de triéthylborane.

Oshima et coll.^[69] utilisent un mélange eau/AcOEt comme solvant pour le couplage de l'alcool allylique avec des amines primaires et secondaires (Schéma 5). Le système catalytique utilisé est constitué d'un complexe à base de palladium(0) et de la phosphine hydrosoluble *tppts* (tris(*m*-sulfonatophényl)phosphine). Cette étude a été complétée par des calculs théoriques qui ont permis de justifier le rôle de l'eau. La présence d'une couche de solvation facilite le départ de l'ion hydroxyde.

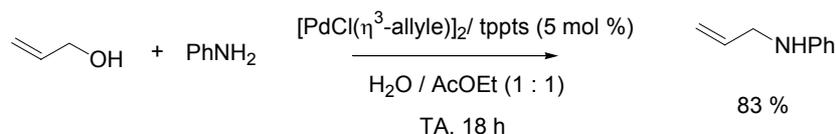


Schéma 5 : utilisation de phosphine hydrosoluble

Hartwig et coll. ont montré récemment que l'ajout d'une quantité catalytique de BPh_3 à une solution catalytique du précurseur d'iridium $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ et d'un ligand phosphoramidate énantiopur permettait de réaliser des réactions de couplage entre des amines aromatiques et l'alcool cinnamylique avec de très bons excès énantiomériques. Cette catalyse à l'iridium est particulièrement intéressante car elle est régiosélective en produit branché (Schéma 6).^[41]

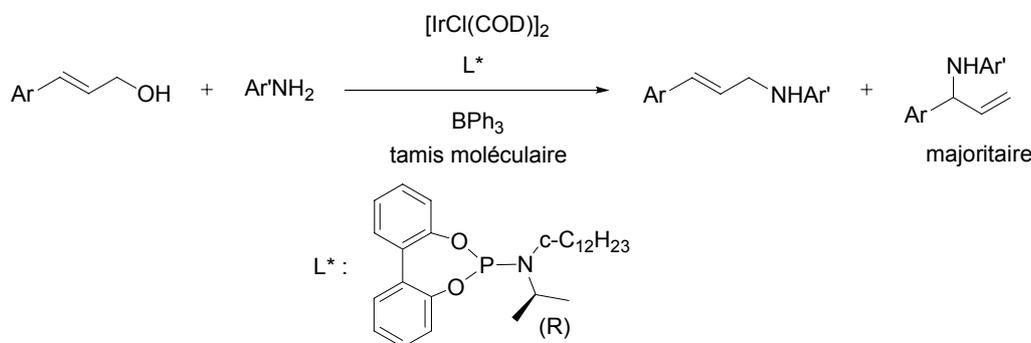


Schéma 6 : catalyse énanti- et régio-sélective à l'aide d'un catalyseur d'iridium et de BPh_3

I.2.b. Complexes de palladium(0) et de nickel(0)

Dès 1970, Atkins et coll.^[70] rapportent le couplage d'alcools allyliques avec des amines primaires et secondaires sans base ni solvant à 50-85 °C catalysé par des complexes de palladium(0). En particulier, le couplage de l'alcool allylique avec la diéthylamine donne 95 % de produit d'allylation en présence de palladium acétylacétonate (0,5 % mol) et de triphénylphosphine (0,5 mol %) à 50 °C en 30 minutes. Cette procédure est ensuite utilisée par Moreno-Mañas et coll.^[71] Cependant, les équipes de Bäckvall^[72] et de Mortreux^[73] rapportent la non reproductibilité de ces résultats catalytiques avec la diéthylamine.

En modifiant la procédure originelle d'Atkins, Mortreux et coll.^[73] obtiennent jusqu'à 46 % de conversion dans l'allylation de la diéthylamine catalysée au palladium (0,5 mol %) en utilisant le système catalytique $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] / \text{dppb} : 1 / 2$ à 80 °C dans le toluène en 15 h. De meilleurs résultats sont obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec le système catalytique $[\text{Ni}(\text{COD})_2 / \text{dppb} : 1 / 2]$ (Schéma 7).

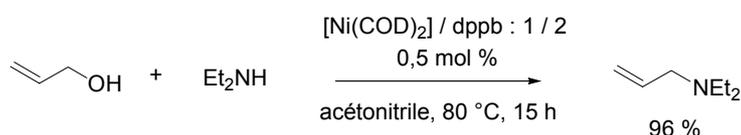
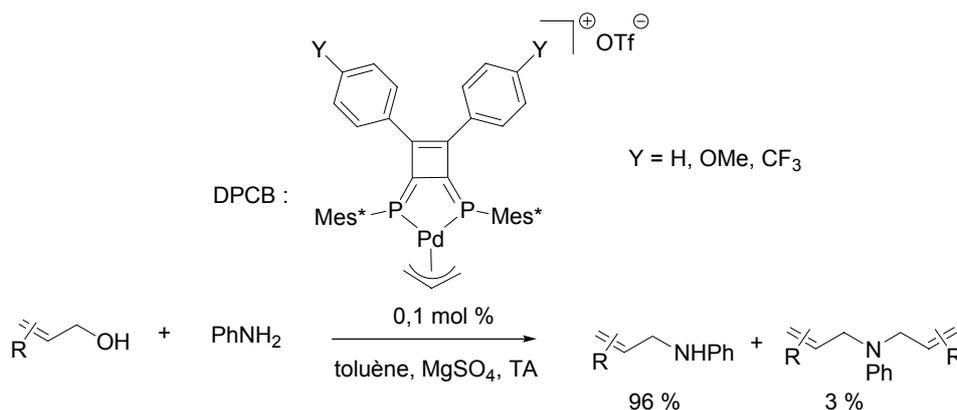


Schéma 7 : allylation de la diéthylamine catalysée par un complexe de nickel(0)

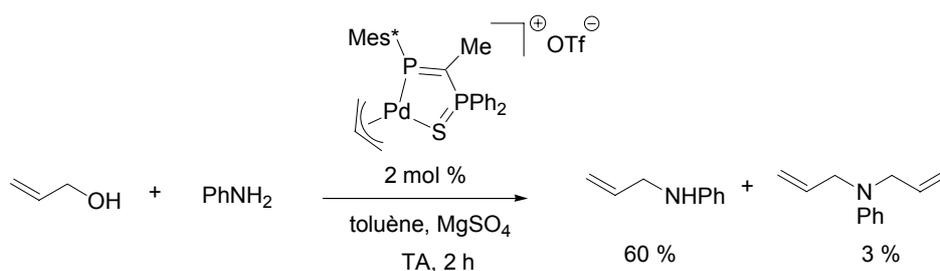
Ikariya et coll. ont également rapporté l'utilisation de complexes de palladium(0) incorporant des phosphites.^[74] L'alcool allylique (2 éq.) réagit avec l'aniline (1 éq.) en présence de $[\text{Pd}(\text{P}(\text{OPh})_3)_4]$ (0,01 mol %) à 80 °C en 4 heures pour donner le produit résultant de la bis-allylation avec un rendement de 84 %.

I.2.c. Complexes cationiques η^3 -allyle de palladium

Ozawa et Yoshifuji^[75-77] réalisent le couplage d'alcools allyliques avec l'aniline en utilisant des complexes cationiques η^3 -allyle de palladium à base de ligand diphosphinocyclobutène (DPCB) (Schéma 8). La réaction entre l'aniline et l'alcool allylique donne le produit résultant de la mono-allylation avec une bonne sélectivité (96 % *vs* 3 % de produit de bis-allylation) en 2 heures à température ambiante.

Schéma 8 : utilisation d'un complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPCB})]$

Yoshifuji et coll. ont également proposé un complexe cationique présentant un ligand mixte PS (phosphaalcène, sulfure de phosphine)^[78] qui catalyse lui aussi ce couplage (Schéma 9). C'est d'ailleurs cette réaction catalytique qui nous avait poussé à nous pencher sur l'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques avec des complexes de palladium(allyle) d'un 1-phosphabarrèlène présentés dans le préambule de cette partie.

Schéma 9 : utilisation d'un complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{P}=\text{P}=\text{S})]$

I.2.d. Catalyse au platine

Récemment, l'équipe de Ohshima, Mashima et coll. a reporté l'allylation d'une large gamme d'amine par des complexes du platine de la DPEphos et du Xantphos dans le reflux du dioxane (Ligand : 2 mol %, $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$: 1 mol %, 18 h).^[46] Ce résultat est particulièrement intéressant car l'utilisation d'amines non-aromatiques dans les réactions d'allylation d'amine par des d'alcools allyliques est rare. Nous reviendrons sur cette étude plus en détail dans le chapitre III de cette partie (Schéma 10).

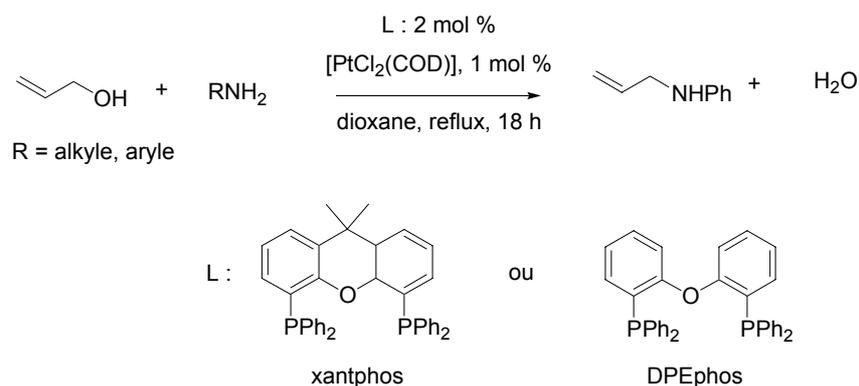


Schéma 10 : allylation d'amines catalysées par des complexes du platine

I.3. Objectifs de l'étude

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la réaction de couplage entre l'aniline et l'alcool allylique catalysée par des complexes η^3 -allyle de palladium. Il s'agira de déterminer, à l'aide d'une étude théorique et de constatations expérimentales, un mécanisme précis pour cette transformation. Une fois ce mécanisme déterminé, nous chercherons à l'exploiter pour proposer de nouveaux catalyseurs efficaces dans cette transformation.

Notre étude théorique s'appuiera sur deux études expérimentales réalisées précédemment.

I.3.a. Etude de la réactivité de différents complexes η^3 -allyle de palladium

Une étude portant sur l'activité de différents complexes η^3 -allyle de palladium dans la réaction d'allylation de l'aniline à partir de l'alcool allylique (Schéma 11) a été réalisée au laboratoire.^[79, 80]

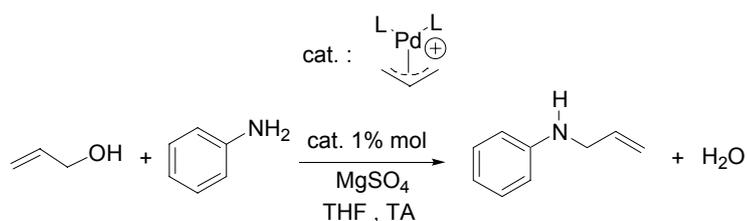


Schéma 11 : allylation de l'aniline par l'alcool allylique

Cette étude avait pour objectif de déterminer expérimentalement quel type de complexe était le plus efficace pour cette réaction catalytique. Pour cela, une sélection représentative de ligand a été choisie, incluant des ligands plus ou moins donneurs ainsi que des ligands monodentes et bidentes. La conclusion de cette étude est que *i)* les ligands accepteurs favorisent cette réaction *ii)* les ligands monodentes sont plus efficaces que les ligands bidentes (Schéma 12).

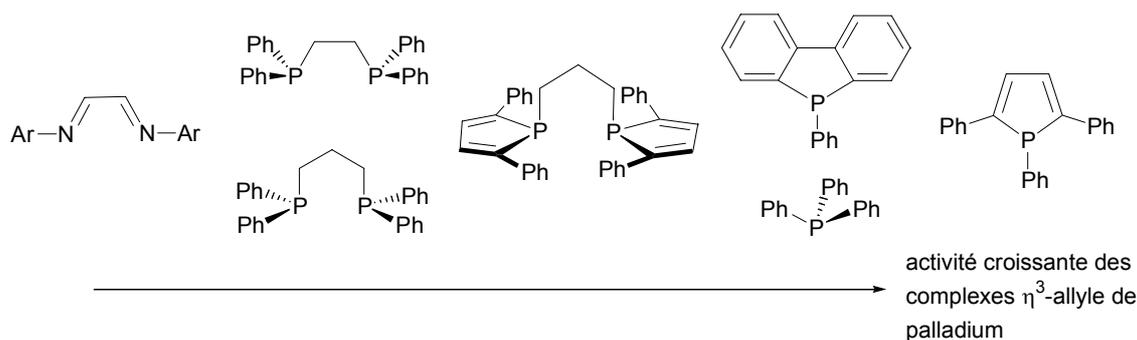


Schéma 12 : ordre de réactivité des complexes incluant les ligands présentés

I.3.b. Résultats du groupe de Yoshifuji et Ozawa

Le groupe de Yoshifuji et Ozawa a proposé un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrure de palladium (Schéma 13). Ils suggèrent que le fort pouvoir π -accepteur de leur ligand facilite le transfert de proton du complexe hydrido $[\text{Pd}(\text{DPCB})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})\text{H}][\text{OTf}]$ **3** en stabilisant le complexe $[\text{Pd}(\text{DPCB})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}_2)][\text{OTf}]$ **4**.^[76, 81]

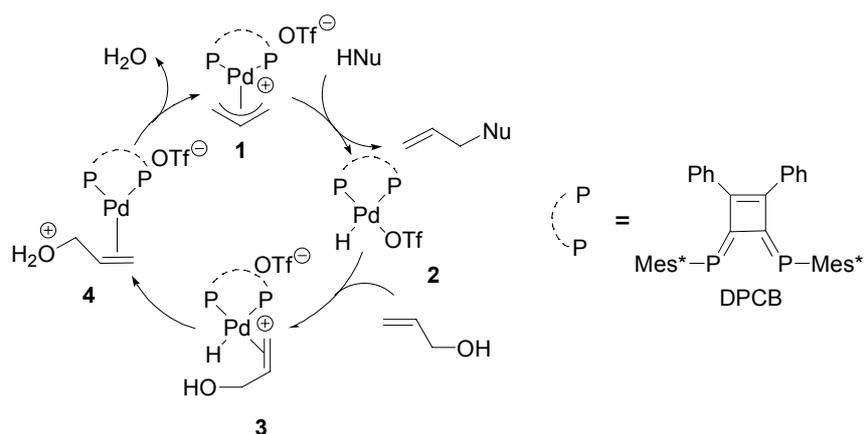


Schéma 13 : mécanisme faisant intervenir des espèces hydrure de palladium

Cette proposition mécanistique s'appuie principalement sur deux constatations expérimentales :

- ✓ Les complexes $[\text{M}(\text{DPCB})\text{MeOTf}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) réagissent avec HSiMe_2Ph en présence d'alcool allylique pour former des complexes η^3 -allyle de palladium **1a,b** (Schéma 14). Cette réaction prouverait que les hydrures de platine et de palladium réagissent avec l'alcool allylique pour former des complexes η^3 -allyle de palladium car la réaction des complexes $[\text{M}(\text{DPCB})\text{MeOTf}]$ avec HSiMe_2Ph et H_2O permet la formation de ces complexes hydrures (alors que cette formation est supposée dans le cas du palladium, l'isolation du complexe **7b** dans le cas du platine montre bien la formation d'espèces hydrures). Il s'agit de l'étape de régénération de l'espèce catalytique.

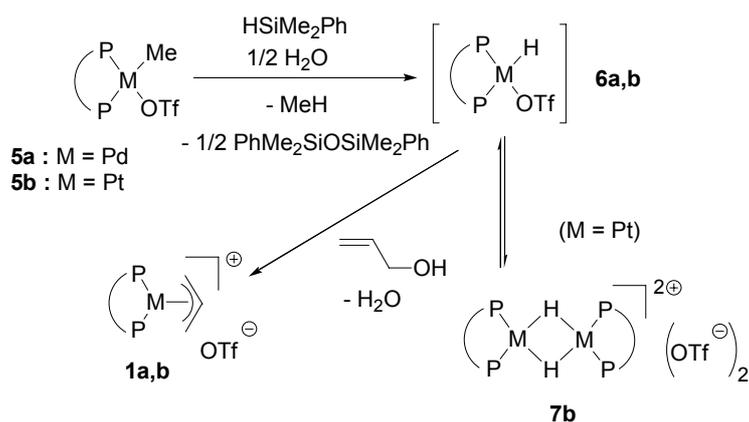


Schéma 14 : réaction de complexes hydrures de platine et hydrure de palladium avec l'alcool allylique

- ✓ De plus, l'isolation dans le cas de complexes de platine, du composé cyclique **8b** par réaction du complexe η^3 -allyle de palladium du DPCB **1b** avec l'aniline dans le benzène à 50 °C a été réalisée (Schéma 15). Cette réaction est, selon Yoshifuji et Ozawa, caractéristique de la formation d'hydrures de platine (**2b** en l'occurrence). Cette réaction extrapolée aux complexes de palladium constituerait une preuve de l'accessibilité des espèces hydrures de palladium.

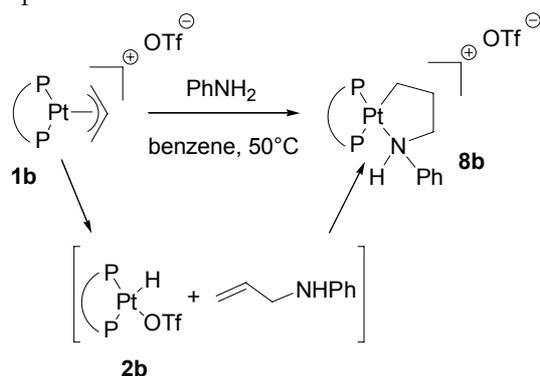


Schéma 15 : formation du composé cyclique X

Ces deux arguments mis bout à bout leur permet de conclure sur l'existence d'un cycle catalytique novateur permettant d'expliquer l'activité particulière de leur catalyseur. En effet, la seconde expérience présentée montrerait que des hydrures de palladium sont accessibles à partir de complexes η^3 -allyle de palladium mis en présence d'amines (première étape de leur cycle catalytique), tandis que la première montrerait que ces hydrures de palladium reforment des complexes η^3 -allyle de palladium en réagissant avec des alcools allyliques (étape finale du cycle catalytique).

I.3.c. Objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est de déterminer par des calculs DFT un cycle catalytique cohérent avec les données expérimentales présentées pour ensuite proposer des catalyseurs efficaces dans cette réaction. Les données expérimentales sur lesquelles nous nous appuyerons sont donc :

- ✓ Des ligands accepteurs favorisent la réaction
- ✓ Des ligands monodents favorisent la réaction
- ✓ La réaction d'hydrures de palladium avec l'alcool allylique permet la formation de complexes η^3 -allyle de palladium
- ✓ La réaction d'une amine avec un complexe η^3 -allyle de platine permet la formation d'espèce cyclique du type du composé **8b**

Pour ce faire, nous allons dans un premier temps nous pencher sur le cycle catalytique faisant intervenir des espèces hydrure de palladium, proposé par le groupe de Yoshifuji et Ozawa.

I.3.d. Modélisation théorique

Le ligand DPCP a été modélisé par le ligand DPCB-H qui possède des hydrogènes en place des groupements phényles et Mes*. L'aniline a été modélisée par la méthylamine (Schéma 16).

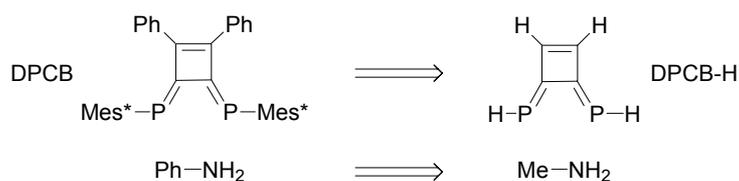


Schéma 16 : modélisation du ligand DPCB et de l'aniline

Le fonctionnelle B3PW91^[82, 83] a été utilisée pour tous les calculs théoriques. Hormis les métaux, la base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes, les métaux sont décrits par la base associée au pseudo-potentiels de Hay et Wadt (441s/2111p/311d) pour le Pd et 441s/2111p/21d pour le Pt),^[84] complétée par des fonctions de polarisation f (exposant 1,472 pour le Pd et 0,993 pour le Pt).^[85] Enfin, pour tenir compte des effets du solvant, l'énergie de tous les points stationnaires (minima, états de transition) optimisés en phase gazeuse a été recalculée en utilisant le modèle PCM (Polarized Continuum Model)^[86-89] en considérant le THF comme solvant.

II. ETUDE THEORIQUE D'UN MECANISME FAISANT INTERVENIR DES ESPECES HYDRURE DE PALLADIUM

II.1. Première étape : attaque nucléophile de l'amine

L'attaque nucléophile de l'amine sur un carbone terminal de l'allyle du complexe de départ **I** $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPCB-H})]^+$ a été envisagée (Schéma 17). La référence ($E_{\text{PCM}} = 0$) a été prise pour l'état initial « **I** + réactifs de départ ». Cette étape requiert une faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et la formation du complexe cationique de palladium(0) **II** est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -15,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'état de transition correspondant est représenté sur la Figure 1.

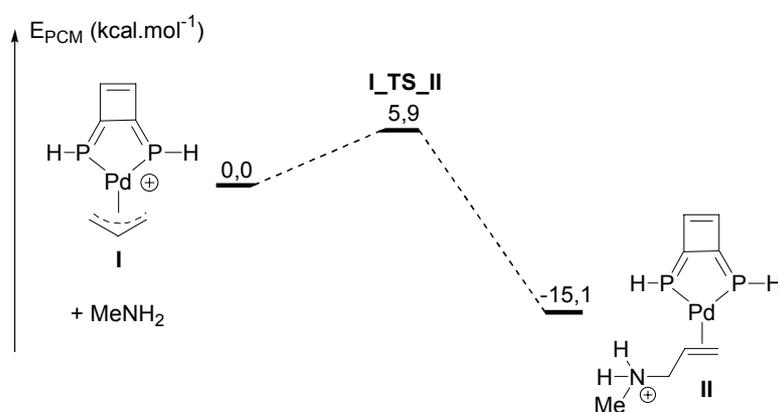


Schéma 17 : première étape, attaque de l'amine

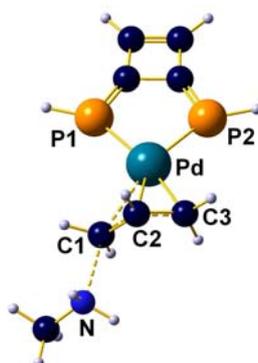


Figure 1 : vue de l'état de transition **I_TS_II** reliant les structures **I** et **II** obtenu par calculs DFT. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) significatifs : Pd-P1 : 2,40 ; Pd-P2 : 2,36 ; Pd-C1 : 2,55 ; Pd-C2 : 2,18 ; Pd-C3 : 2,13 ; C1-N : 2,20 ; P1-Pd-P2 : 84,6

II.2. Deuxième étape : formation des espèces hydrures de palladium

Différentes structures de complexes hydrures de palladium **III-V** ont ensuite été envisagées (Schéma 18) :

- ✓ Le complexe **III** provient d'une protonation intramoléculaire du palladium, l'amine est décoordinée
- ✓ Le complexe **III'** correspond à la forme stabilisée de **III** par l'anion triflate qui se coordine par l'atome d'oxygène
- ✓ Les complexes **IV** et **IV'** sont les formes stabilisées de **III** où l'allylamine est restée coordonnée par l'oléfine. Deux structures sont envisageables : soit l'oléfine se positionne dans le plan du complexe (**IV**), soit perpendiculairement au plan (**IV'**)
- ✓ Le complexe **V** résulte formellement d'une addition oxydante du fragment $[\text{Pd}^0(\text{DPCB-H})]$ dans une liaison N-H de l'allylammonium et l'allylamine résultante reste coordonnée par l'atome d'azote

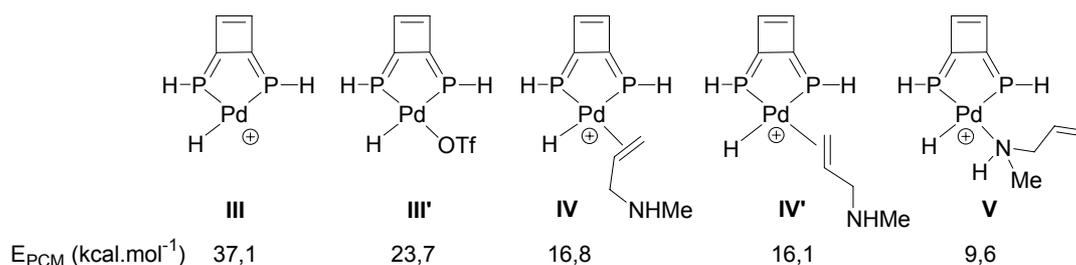


Schéma 18 : complexes hydrures de palladium envisagés

Une analyse énergétique de ces structures montre que la formation des hydrures de palladium **III-V** est endothermique. En particulier, le complexe insaturé **III** est très défavorisé énergétiquement ($E_{\text{PCM}} = 37,1$ kcal.mol⁻¹).

Parmi les autres complexes, le plus accessible est **V** ($E_{\text{PCM}} = 9,6$ kcal.mol⁻¹) puis viennent **IV** ($E_{\text{PCM}} = 16,8$ kcal.mol⁻¹) et **IV'** ($E_{\text{PCM}} = 16,1$ kcal.mol⁻¹), et **III'** est le plus défavorisé ($E_{\text{PCM}} = 23,7$ kcal.mol⁻¹). Par conséquent, nous nous sommes intéressés aux transformations du complexe **II** en **IV** (ou **IV'**) ou **V**. Deux mécanismes ont été considérés, soit le transfert direct d'un proton de l'allylammonium vers le palladium (protonation intramoléculaire) pour former **IV** soit l'addition oxydante du fragment tricoordiné de palladium(0) dans une des liaisons N-H pour former **V** (Schéma 19).

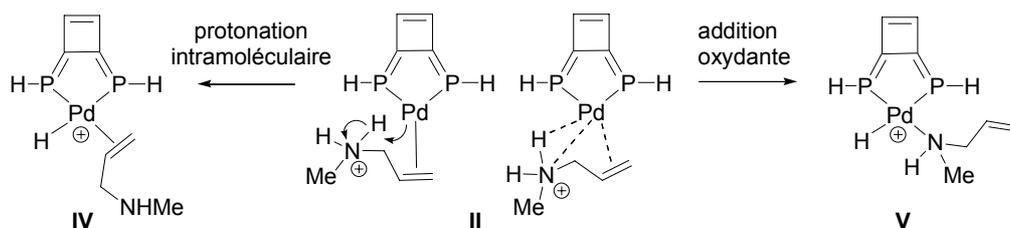


Schéma 19 : mécanisme de formation d'hydrures de palladium envisagés

Nous ne sommes pas parvenu à caractériser des états de transition correspondant à ces transformations. En revanche, un état de transition connectant **II** à un complexe alkenyl **VI** a été localisé (Schéma 20). Ce complexe est un complexe cationique qui présente une liaison agostique entre l'hydrogène porté par le carbone β et l'atome de palladium (distance Pd-H = 1,85 Å).

Cette transformation correspond à une migration sigmatropique (1,3) d'un proton de l'ammonium sur le carbone C_β de l'oléfine assistée par le palladium (Figure 2). Ce réarrangement est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 20,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et nécessite une énergie d'activation $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 29,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Il est à noter que la formation de ce complexe est très certainement la première étape d'un mécanisme conduisant à la formation du complexe cyclique **VII**, analogue de palladium du complexe de platine **8b**, isolé expérimentalement. Nous n'avons pas cherché à préciser le mécanisme exact de cette transformation qui correspond à un échange intramoléculaire de ligand (Pd-H remplacé par Pd-N, Schéma 20).¹

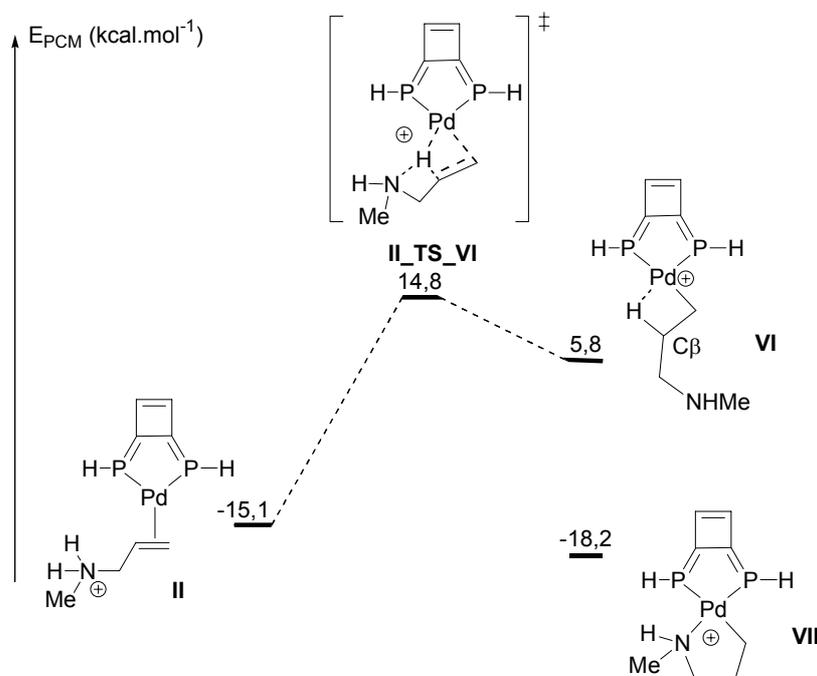


Schéma 20 : formation des complexes VI et VII

¹ Nous reviendrons sur cette transformation avec des complexes du platine dans le chapitre III de cette partie.

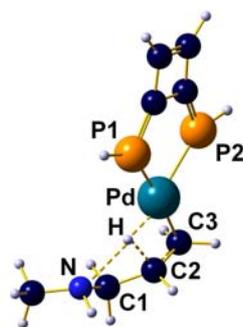


Figure 2 : vue de l'état de transition **II_TS_IV** reliant les structures **II** et **IV**. Distances (Å) et angles (°) significatifs: Pd-P1: 2,35 ; Pd-P2: 2,41 ; Pd-H: 1,63 ; Pd-C3: 2,15 ; C3-C2: 1,41 ; C2-H: 1,69 ; H-N: 2,04 ; P1-Pd-P2: 84,1 ; Pd-C3-C2: 76,8 ; C3-C2-H: 111,0

Des transformations similaires ont déjà été rapportées dans la littérature par Senn et coll. en 2000 lors d'une étude théorique sur l'hydroamination d'alcène avec des catalyseurs à base de Co, Rh, Ni, Pd et de Pt.^[90] Dans leur étude, la première étape correspond à l'attaque nucléophile de l'amine sur l'éthylène du complexe de départ, conduit à des complexes $[M(PH_3)_2(CH_2CH_2NH_3)Cl]^{n+}$. Ils ont montré que ces derniers se réarrangent en complexes $[M(PH_3)_2(Cl)]^{n+}$ avec libération d'une molécule d'éthylamine et que le mécanisme diffère selon le métal (Schéma 21). Dans le cas des métaux du groupe 10, la protonolyse de la liaison métal-carbone est observée et fait intervenir un état de transition M-(μ -H)-C où le proton est pontant. Ce mécanisme est favorisé dans le cas des métaux du groupe 10 alors que la réaction procède en deux temps *via* des intermédiaires de type hydrures dans le cas des métaux du groupe 9. Le réarrangement peut également être intermoléculaire, une molécule d'amine servant au transfert de proton.

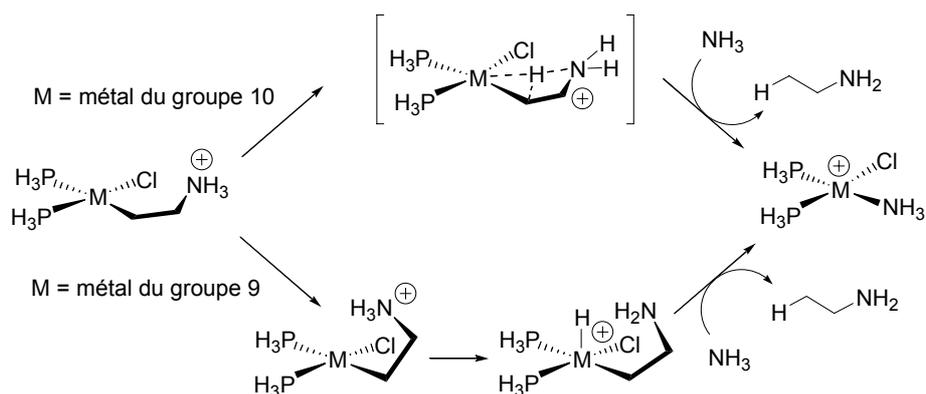


Schéma 21 : clivage de la liaison M-C pour les métaux des groupes 9 et 10

A partir de **VI**, une bêta-élimination permet de former les complexes hydrures **IV** et **IV'** (Schéma 22). L'état de transition **VI_TS_IV** trouvé est très proche énergétiquement de **IV** ($\Delta E_{PCM}^\ddagger = 11,0$ kcal.mol⁻¹). Les complexes **IV** et **IV'** sont reliés par un état de transition qui nécessite une très faible énergie d'activation ($\Delta E_{PCM}^\ddagger = 0,8$ kcal.mol⁻¹) (Schéma 22). Par souci de clarté, nous ne considérerons que le composé **IV** dans la suite de l'étude.

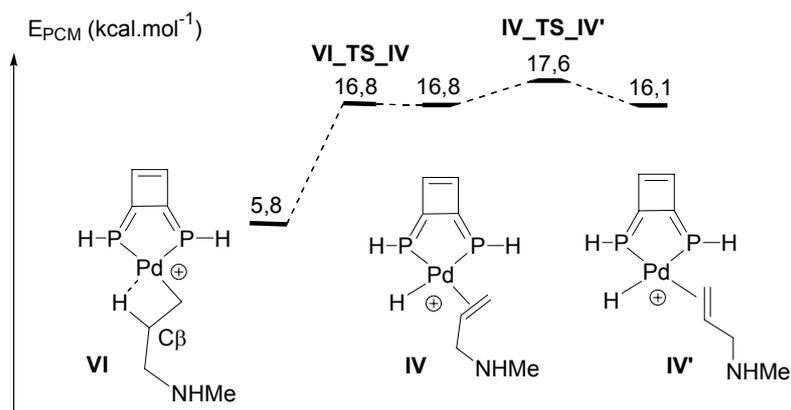


Schéma 22 : formation des complexes hydrures IV et IV'

II.3. Echange de ligands

Nous avons ensuite considéré l'échange de l'allylamine par l'alcool allylique. Le mécanisme de cet échange peut être soit associatif soit dissociatif.

- ✓ Le mécanisme dissociatif correspond à la formation du complexe hydrure **III** calculé précédemment. Ce complexe est très haut en énergie ($E_{PCM} = 37,1$ kcal.mol⁻¹), ce qui exclut ce type de mécanisme pour cette transformation.
- ✓ Toutes les tentatives de caractérisation d'un état de transition reliant les complexes hydrures **IV** et **IX** ont conduit à un complexe hydrure pentacoordiné **VIII** (Schéma 23). La transformation de **IV** en **IX** est légèrement endothermique ($\Delta E_{PCM} = 2,1$ kcal.mol⁻¹). Il est à noter que nous ne sommes pas parvenus à localiser d'états de transitions intermédiaires correspondants à cette transformation.

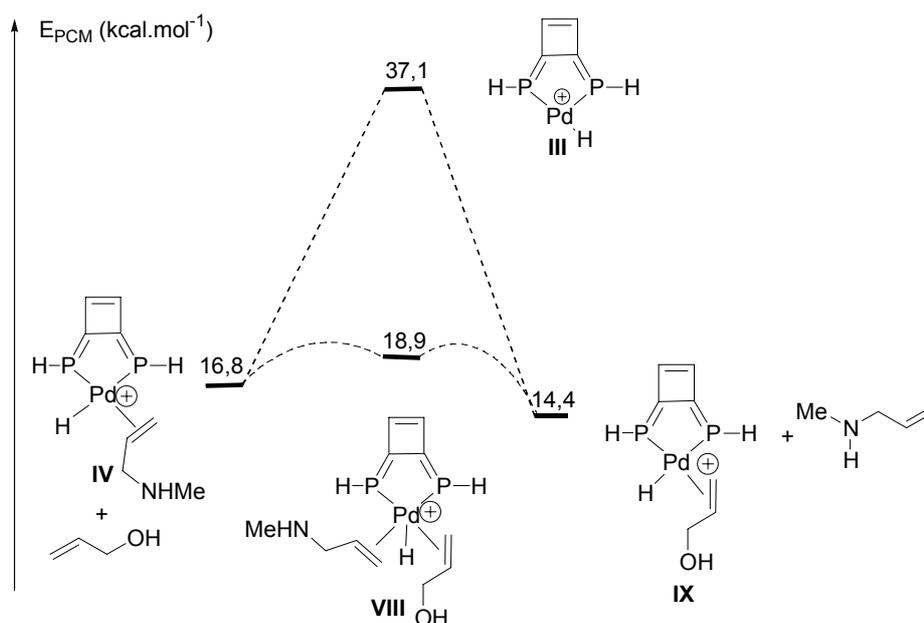


Schéma 23 : mécanisme d'échange de ligands

II.4. Dernière étape : régénération du complexe η^3 -allyle de palladium I

Un mécanisme en deux étapes est proposé avec la formation intermédiaire du complexe **X** qui résulte de la protonation intramoléculaire de la fonction OH de l'alcool allylique coordonné. L'énergie d'activation de ce transfert de proton est faible ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 5,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) tout comme l'élimination d'eau à partir de **X** pour régénérer le complexe allyle de départ **I** ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 5,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Schéma 24).

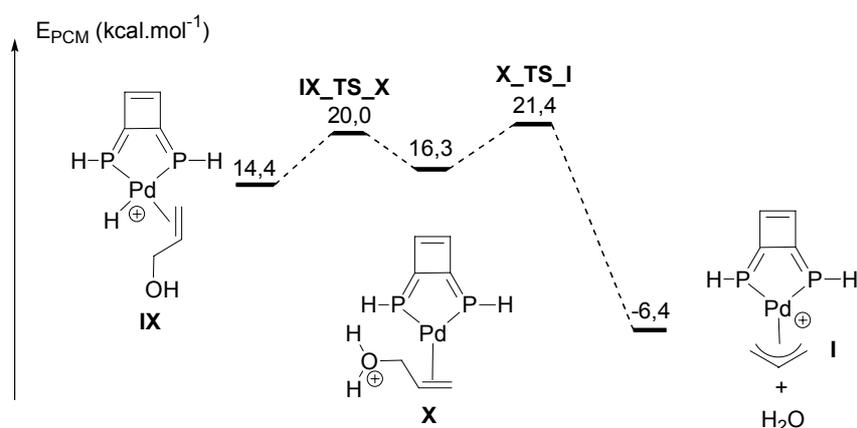


Schéma 24 : transfert de proton et élimination d'eau

Il est intéressant de noter que ce schéma réactionnel (Schéma 24) permet de rendre compte de la formation de complexes allyles à partir de complexes hydrures et d'alcool allylique observée par Yoshifuji et Ozawa.

II.5. Conclusion

Nous avons complètement caractérisé un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures, il est présenté sur le Schéma 25. L'énergie d'activation globale du procédé est toutefois importante ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 36,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et difficilement compatible avec un couplage réalisé à température ambiante. De plus, de nombreuses espèces sont hautes en énergie et ces énergies sont probablement sous évaluées car l'encombrement stérique apporté par les groupements Mes^* portés par les atomes de phosphore du ligand DPCB n'a pas été pris en compte, en particulier dans le cas du complexe pentacoordiné **VIII**. Toutes ces constatations nous ont amené à explorer un deuxième mécanisme pour cette réaction qui se rapproche du mécanisme communément admis pour les substitutions allyliques.

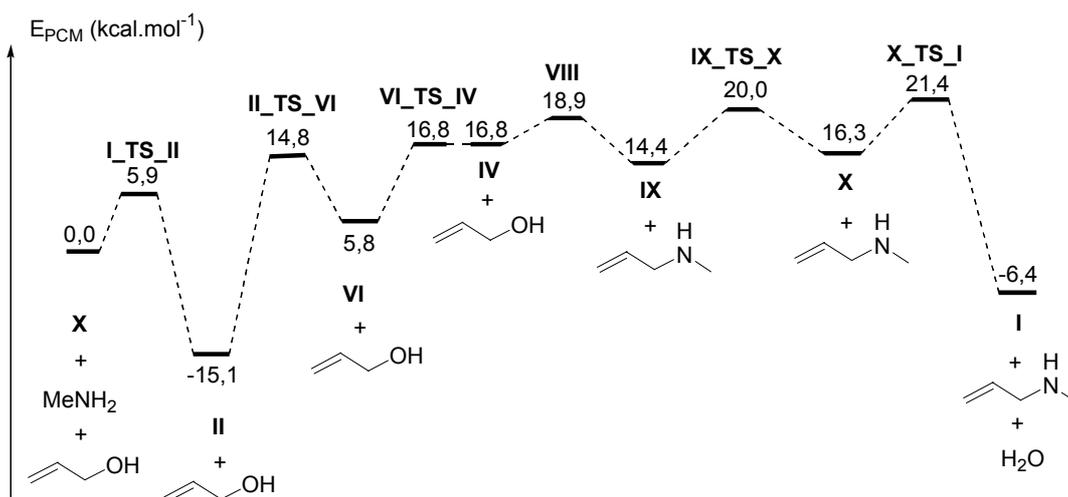


Schéma 25 : mécanisme catalytique faisant intervenir des espèces hydrures de palladium

III. MECANISME IMPLIQUANT DES ESPECES DE PALLADIUM(0)

Le mécanisme communément admis pour les substitutions allyliques est rappelé dans le Schéma 26. L'anion hydroxyde est connu pour être un mauvais groupe partant, ceci explique probablement pourquoi ce mécanisme n'a pas été considéré auparavant.

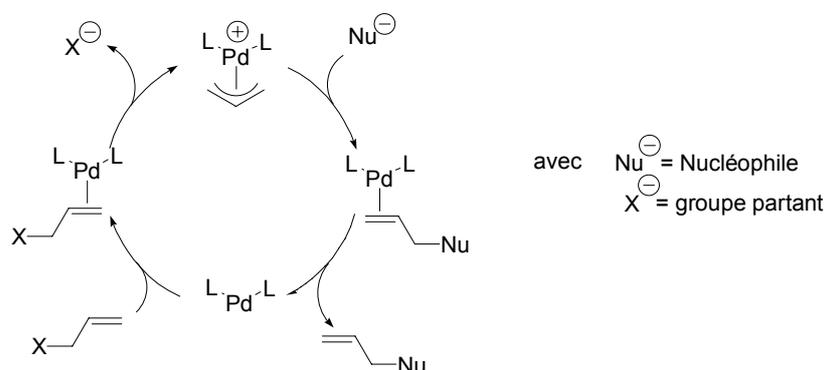


Schéma 26 : mécanisme des substitutions allyliques

La première étape est commune aux deux mécanismes. Il s'agit d'une attaque nucléophile de l'amine sur un carbone allylique du complexe de départ **I** pour former le complexe **II**. Ensuite, la décoordination de l'allylammonium pour former transitoirement le complexe à 14 électrons dicoordiné de palladium(0) **XI** a été envisagée, suivie d'une coordination de l'alcool allylique pour former le complexe tricoordiné **XII** (Schéma 27).

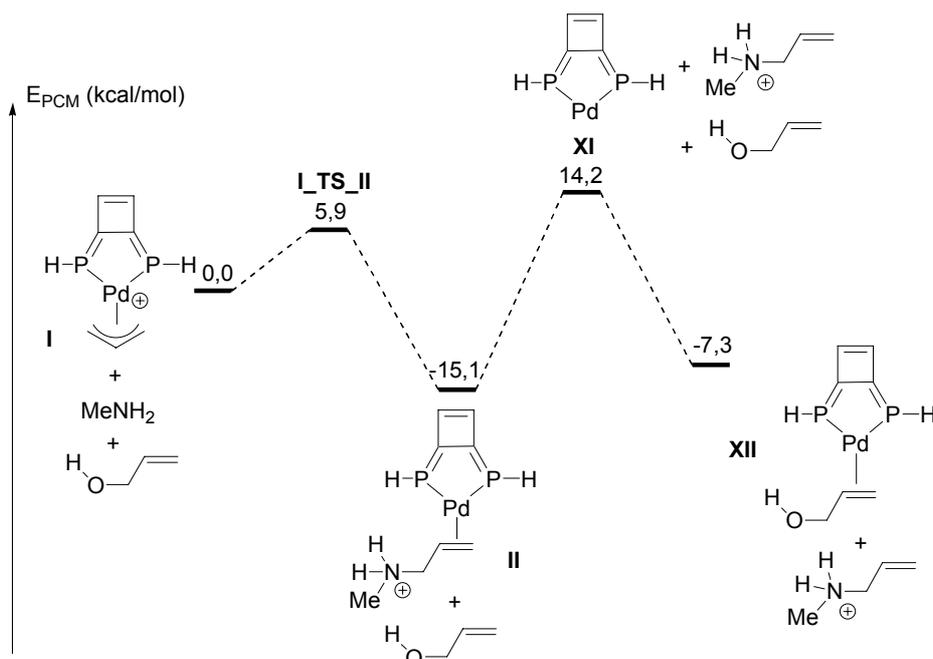


Schéma 27 : premières étapes du mécanisme Pd(0)

Le complexe **XI** se situe à l'énergie $E_{\text{PCM}} = 14,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, sa formation requiert une énergie équivalente à celle de la deuxième étape du premier mécanisme ($\Delta E_{\text{PCM}} = 29,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $\Delta E_{\text{PCM}} = 29,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **II_TS_VI**). La formation du complexe **XII** à partir de **XI** est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -21,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), contrairement à la formation des espèces hydrures du premier mécanisme.

Par ailleurs, lors d'une étude sur l'hydroamination d'oléfine, Hartwig et coll. ont montré qu'un complexe cationique η^3 -allyle de palladium pouvait conduire en présence d'aniline à la formation transitoire d'une espèce dicoordiné de palladium(0) à 14 électrons.^[91] Une preuve a été fournie par l'observation, en présence de diphénylacétylène, du complexe $[\text{PdL}_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$ qui proviendrait du piégeage du fragment à 14 électrons $[\text{PdL}_2]$ (Schéma 28).

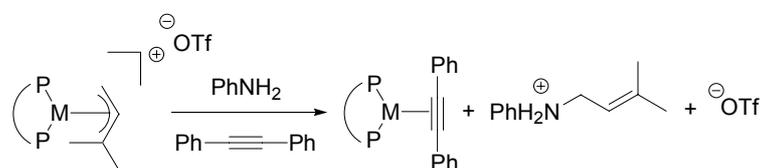


Schéma 28 : piégeage d'un complexe de palladium(0) à 14 électrons

Etant donné que l'ion hydroxyde est un mauvais groupe partant, nous avons considéré l'assistance d'un ammonium présent dans le milieu pour réaliser son élimination. En présence du complexe **XII**, le méthylallylammonium qui a été libéré, peut former un adduit **XIII** ($\Delta E_{\text{PCM}} = -8,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) stabilisé par une liaison hydrogène entre l'oxygène de l'alcool et un proton du méthylammonium (Schéma 29). Cet adduit peut subir l'élimination d'eau assistée par le

méthylallylammmonium pour régénérer le complexe de départ **I**, de l'eau et la méthylallylamine. Cette transformation est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 8,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est caractérisée par une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 21,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'état de transition de cette transformation est présenté Figure 3.

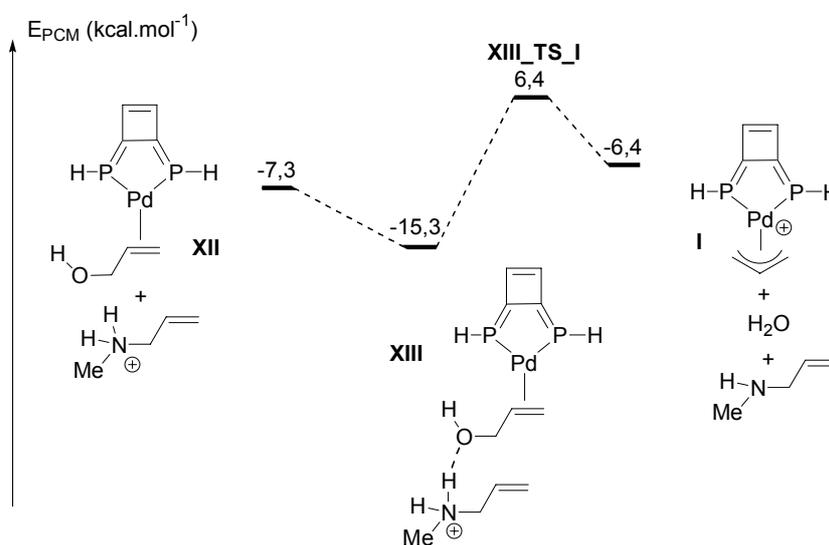


Schéma 29 : élimination d'eau assistée par l'allylammmonium

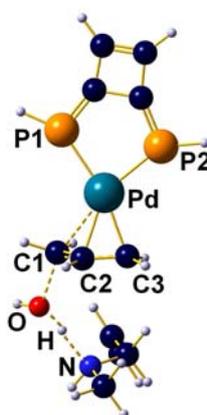


Figure 3 : vue de l'état de transition **XIII_TS_I** reliant les structures **XIII** et **I**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-P1 : 2,40 ; Pd-P2 : 2,37 ; Pd-C1 : 2,70 ; Pd-C2 : 2,18 ; Pd-C3 : 2,12 ; C1-O : 1,90 ; O-H : 1,09 ; H-N : 1,49 ; P1-Pd-P2 : 84,5

Le méthylallylammmonium libéré transitoirement est en équilibre avec la méthylamine, qui est en excès, pour former de la méthylallylamine et du méthylammmonium. Il convient donc de considérer également la formation d'un adduit **XIII'** avec un méthylammmonium susceptible de régénérer le complexe de départ **I** (Schéma 30).

Cette modification de la dernière étape ne modifie que faiblement les énergies mises en jeu ($E_{\text{PCM}} = -18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la transformation de **XIII'** en **I** vs E_{PCM}

$= -15,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 21,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour celle de **XIII** en **I**), par souci de simplification, seule l'assistance par le méthylallylammonium (adduit **XIII**) sera considérée par la suite.

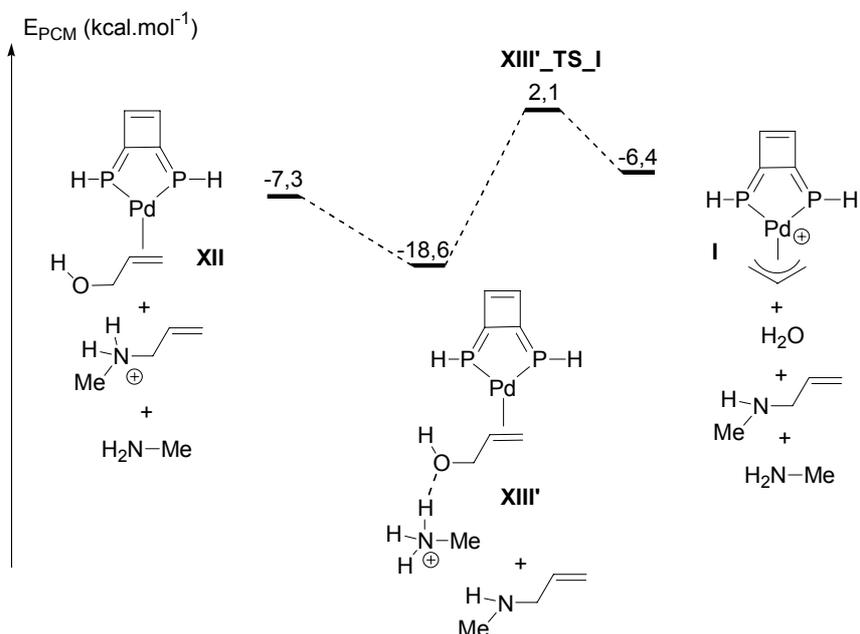


Schéma 30 : élimination d'eau assistée par le méthylammonium

Cette dernière transformation est probablement à considérer dans le cas du mécanisme hydrure calculé précédemment. En effet, si l'on considère les basicités respectives des alcools et des amines primaires, le complexe **X** devrait également former l'adduit **XIII** au lieu de subir l'élimination directe d'eau. L'étape finale des deux mécanismes est donc identique.

IV. COMPARAISON DES DEUX MECANISMES

Les deux mécanismes sont superposés sur le Schéma 31. Lorsque seuls les états de plus haute et plus basse énergie sont considérés, le premier mécanisme requiert une énergie d'activation globale plus importante que le deuxième de $5,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($E_{\text{PCM}} = 20,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **IX_TS_X** vs $E_{\text{PCM}} = 14,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **XI**). Il faut en outre noter que le mécanisme impliquant des espèces de palladium(0) est entropiquement favorisé par rapport au « mécanisme hydrure ».

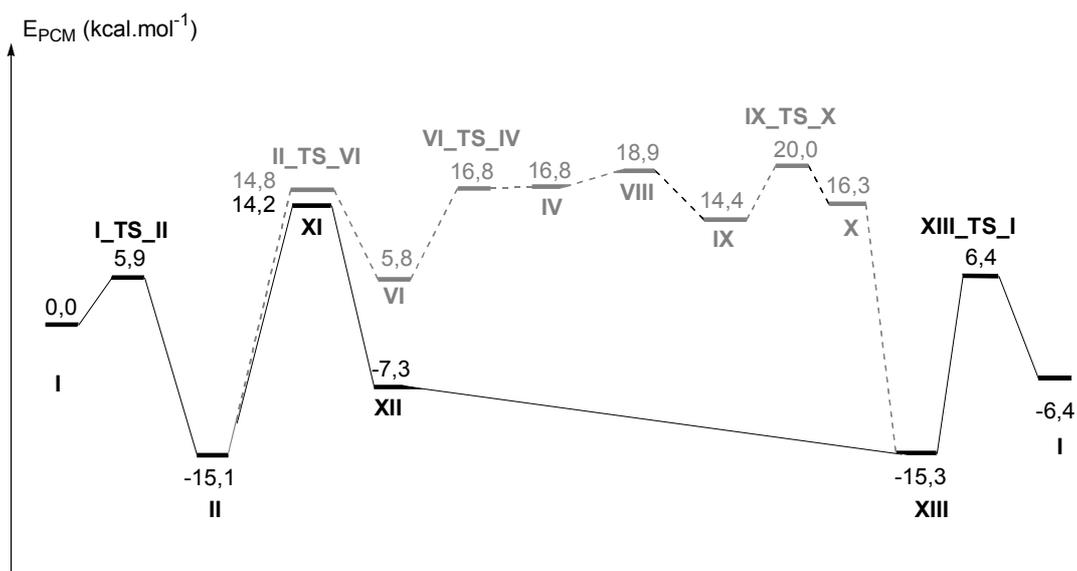


Schéma 31 : comparaison des deux mécanismes calculés

Le complexe **VIII** est un complexe pentacoordiné alors que les deux substituants Mes* présent sur les phosphorènes encombrant la sphère de coordination du métal. Nous avons cherché à estimer cet effet qui devrait être en faveur du mécanisme « classique ». Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode hybride ONIOM^[92] pour modéliser les complexes **VIII** et **XI** dans leur intégralité afin de comparer une nouvelle fois les deux mécanismes. Les groupements phényles portés par le cyclobutène ont été considérés en mécanique moléculaire ainsi que les groupements 'Bu des Mes* (champ de force : UFF^[93]) le reste des complexes est traité au même niveau de calcul que précédemment. Les optimisations de géométrie réalisées par la méthode ONIOM sont complétées par des calculs « simple point » PCM en « tout quantique ». Nous obtenons une différence en énergie de $\Delta E_{\text{PCM}} = 14,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre ces deux complexes, ce qui montre que le mécanisme hydrure est très fortement défavorisé par rapport au mécanisme impliquant des espèces de palladium(0).

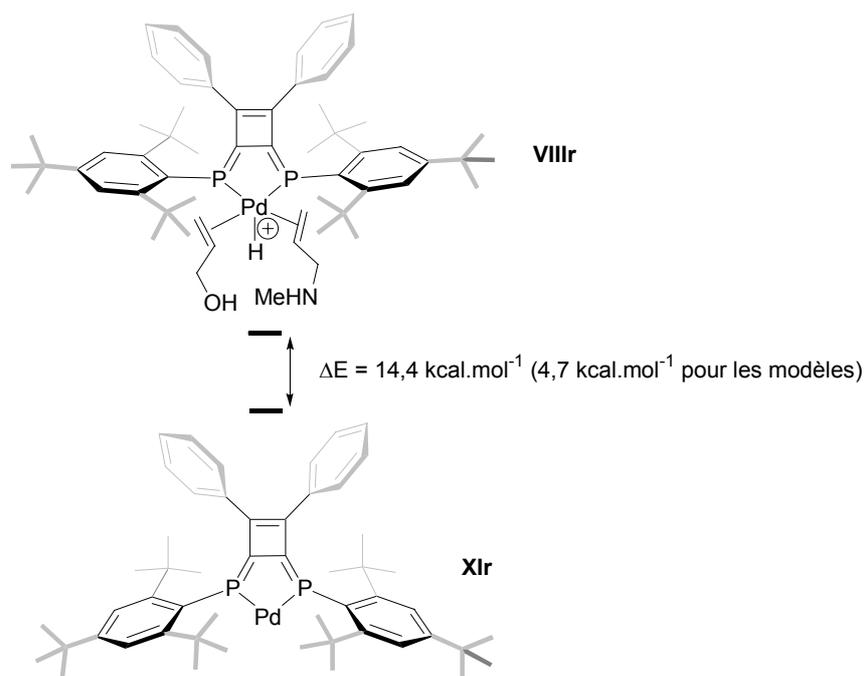


Schéma 32 : différence d'énergie entre les complexes **XI_r** et **VIII_r** optimisés par la méthode ONIOM (les parties grisées sont considérées en mécanique moléculaire)

Ces arguments mis bout-à-bout montrent que le « mécanisme hydruure » peut être éliminé en faveur du second mécanisme calculé.

V. COMPARAISON THEORIE / EXPERIENCE

V.1. Choix et modélisation des ligands

L'étude théorique précédente nous a permis de déterminer un mécanisme raisonnable pour cette transformation. Il nous reste encore à expliquer les résultats expérimentaux obtenus précédemment, à savoir :

- ✓ Les ligands accepteurs favorisent cette réaction
- ✓ Les complexes incluant des ligands monodentes sont plus actifs que ceux incluant des ligands bidentes

Nous nous proposons donc de calculer ce mécanisme avec différents modèles pour les comparer à des expériences catalytiques, et ainsi confirmer / infirmer le mécanisme proposé.

Pour ce faire nous avons choisi quatre ligands représentatifs (Schéma 33) :

- ✓ Nous gardons le ligand DPCB comme exemple d'un ligand bidenté fortement accepteur
- ✓ Nous considérerons un diazadiène comme modèle d'un ligand bidenté donneur
- ✓ Nous considérerons la DPPE comme exemple d'un ligand phosphine bidenté
- ✓ Nous considérerons finalement la triphénylphosphine comme exemple d'un ligand phosphoré monodente

Chacun de ces ligands est modélisé en remplaçant les groupements aryles par des hydrogènes (Schéma 33), ces ligands seront respectivement notés DPCB-H (modèle du DPCB, indice a), DAD-H (modèle du diazadiène, indice b), DPPE-H (modèle de la DPPE, indice c) et PH_3 (modèle de la triphénylphosphine, indice d).

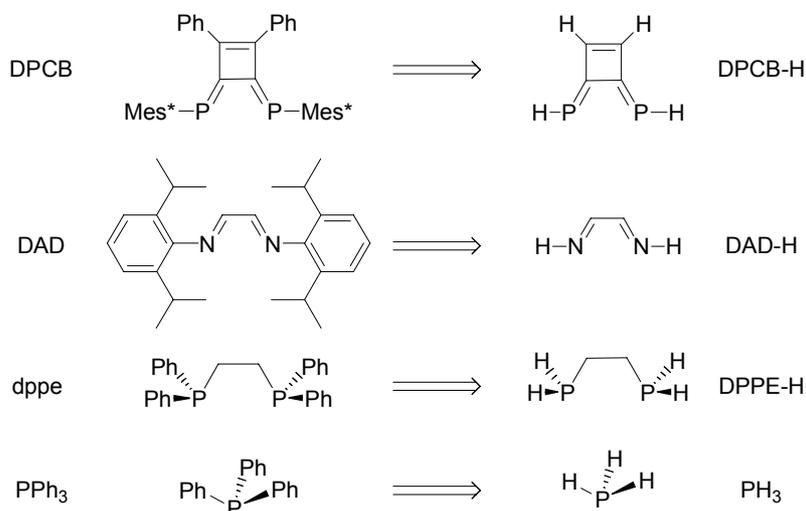


Schéma 33 : modélisation des ligands

V.2. Calcul du cycle catalytique avec les différents ligands

Le cycle catalytique a donc été calculé à nouveau avec ces différents ligands, le Schéma 34 présente ces résultats.

Il ressort de cette étude que l'étape de décoordination de l'allylammonium est l'étape déterminante à plusieurs niveaux : c'est d'une part l'étape cinétiquement déterminante et d'autre part l'étape dont l'énergie varie le plus en fonction des ligands. Cette étape étant favorisée par des ligands accepteurs dans le cas des ligands bidentes, avec l'ordre de réactivité DPCB-H ($\Delta E_{\text{PCM}} = 29,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) > DPPE-H ($\Delta E_{\text{PCM}} = 33,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) > DAD-H ($\Delta E_{\text{PCM}} = 49,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$); l'inclusion d'un ligand monodente (PH_3) favorise cette étape ($\Delta E_{\text{PCM}} = 19,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

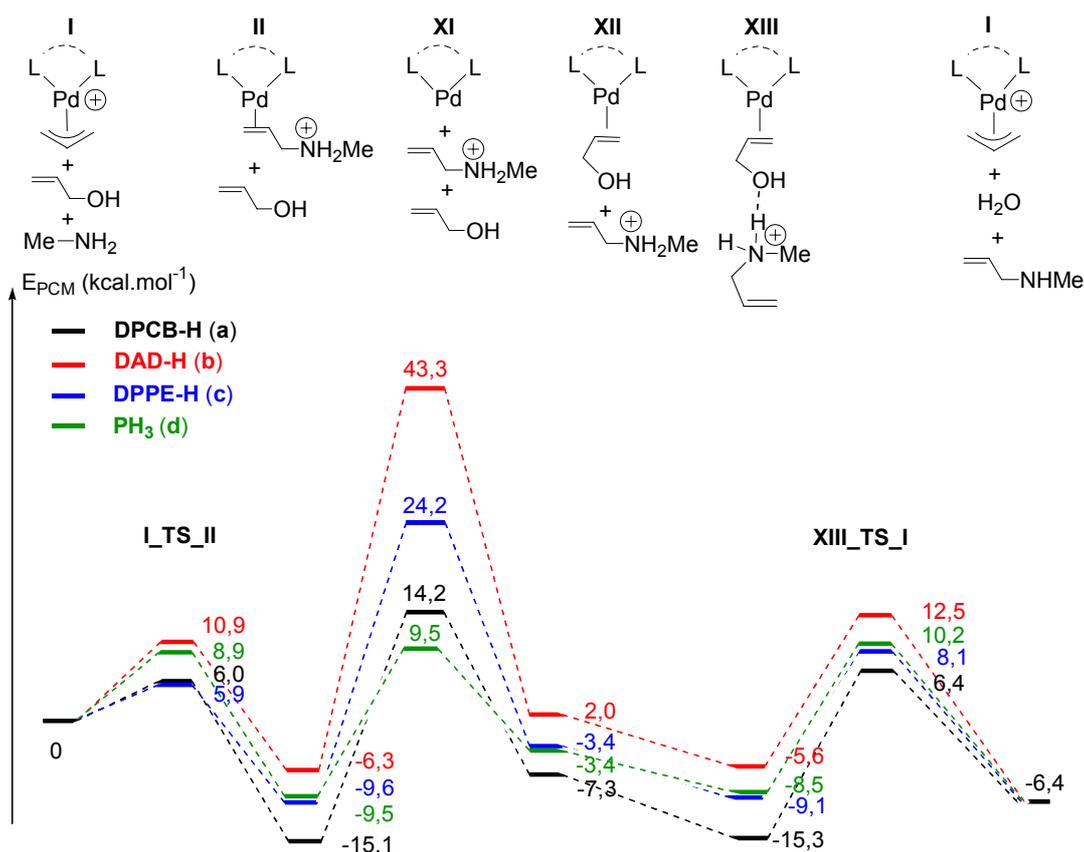
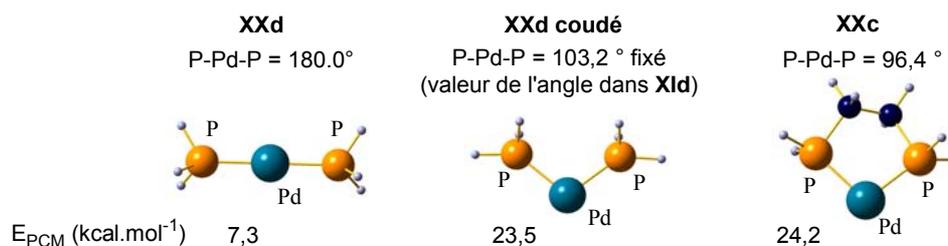


Schéma 34 : cycle catalytique calculé pour les différents ligands

Il est à noter que, lorsque PH_3 est considéré comme ligand, le cycle catalytique calculé est très proche énergétiquement de celui impliquant des complexes de la DPPE-H si l'on ne considère pas l'étape de décoordination de l'allylammonium. Cette différence majeure au niveau de l'énergie de décoordination peut s'expliquer par la géométrie linéaire adoptée par le complexe incluant deux ligands PH_3 . En effet, cette géométrie est favorisée dans le cas de complexes du palladium(0) et n'est permise que dans le cas de ligands monodentes.

Si le complexe de palladium(0) incluant deux ligands (**XId**) PH_3 est optimisé en contraignant l'angle P-Pd-P à sa valeur dans le complexe **IId** ($103,2^\circ$) nous obtenons le même ordre d'énergie pour l'étape de décoordination dans ce cas que dans le cas des complexes incluant le ligand DPPE-H (Schéma 35).


 Schéma 35 : géométries optimisées des complexes **XIc**, **XId** et **XId coudé**

Cette étude nous permet donc de rendre compte sur des complexes modèles des tendances observées expérimentalement (caractère accepteur des ligands et différences observées entre ligands monodentes et bidentes), l'étape de décoordination de l'allylammonium étant cinétiquement déterminante.

V.3. Quantification des propriétés acceptrices des ligands

V.3.a. Sur les complexes modèles

Etant donné que l'étape clé du mécanisme proposé est l'étape de dissociation de l'allylammonium, nous avons étudié la liaison Pd-oléfine en détail car l'énergie associée à la dissociation de l'oléfine est directement lié à la force de cette liaison.

Pour ce faire, nous avons réalisé des calculs CDA^[94] sur les différents complexes **IIa-d**. Ces calculs nous permettent de quantifier les termes de donation et de rétrodonation propres à cette liaison selon le modèle de Dewar - Chatt - Duncanson. En particulier, une rétrodonation importante sera caractéristique d'une liaison Pd-oléfine forte.

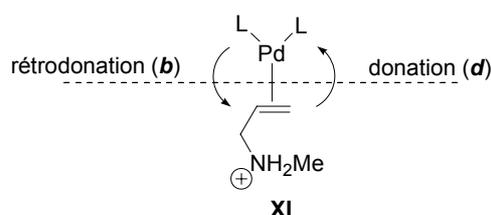


Schéma 36 : modèle Dewar - Chatt - Duncanson appliqué à la liaison Pd-oléfine

Ces calculs ont été réalisés à l'aide du programme AOMIX (version 6.23)^[95, 96] développé par Gorelsky, ils sont présentés Tableau 1. Ils sont réalisés sur les géométries optimisée en DFT, avec la fonctionnelle B3PW91, la bases lanl2dz associée à son pseudo potentiel est utilisée pour le métal et les autres atomes sont décrits par la base 6-31G*.

Tableau 1 : analyse CDA des complexes **IIa-d** (d : donation (en e), b : rétrodonation (en e), r : terme de répulsion, Δ : terme résiduel (en e), la distance C=C est donnée en Å)

Complexes	d	b	b/d	$b/d+b$	r	Δ	$d(C=C)$
XIa : DPCB-H	0,453	0,370	0,82	45,0 %	-0,161	-0,004	1,417
XIb : DAD-H	0,496	0,468	0,94	48,5 %	-0,160	-0,019	1,436
XIc : DPPE-H	0,474	0,401	0,85	45,8 %	-0,161	-0,007	1,425
XId : PH ₃	0,461	0,390	0,85	45,9 %	-0,167	-0,004	1,419

La faible valeur des termes résiduels (Δ) montre que l'analyse selon un modèle de Dewar - Chatt - Duncanson est pertinente. Ces résultats montrent que le fragment $[\text{Pd}(\text{DAD-H})]$ est le fragment le plus donneur ($b/d = 0,94$) suivi des fragments $[\text{Pd}(\text{DPPE-H})]$ ($b/d = 0,85$) et $[\text{Pd}(\text{PH}_3)_2]$ ($b/d = 0,85$) et du fragment $[\text{Pd}(\text{DPCB-H})]$ ($b/d = 0,82$). Ces résultats confirment bien le classement des ligands accepteurs / donneurs considéré initialement, et sont à mettre en relation avec les énergies de décooordination observées sur les modèles, l'accord est excellent.

Cette étude nous montre qu'un simple calcul CDA sur un complexe $[\text{Pd}(\text{ligand})(\text{oléfine})]$ nous permettrait d'avoir une idée relativement précise de l'énergie de décooordination associée à ce complexe et donc de son activité catalytique (tant que l'étape de décooordination de l'oléfine reste l'étape cinétiquement déterminante et que le catalyseur ne se dégrade pas). Nous allons donc réaliser ces calculs sur les complexes utilisés en catalyse pour pouvoir nous confronter plus précisément à l'expérience.

V.3.b. Sur les complexes réels

Nous avons optimisé dans un premier temps les géométries des complexes en prenant en compte les substituants sur les ligands. L'indice **r**, signifiant complexe réel, est ajouté dans la dénomination des complexes. Nous avons utilisé la méthode hybride ONIOM^[92] pour DPCBr (**IIa,r**) et DADr (**IIb,r**), les substituants phényles directement portés par les phosphores et azotes ont été traités en mécanique quantique (même niveau de calcul que précédemment), les substituants ^tBu et ⁱPr ainsi que les groupements phényles portés par le cyclobutène ont été considérés en mécanique moléculaire (champ de force : UFF^[93]) (Schéma 37). DPPEr (**XIc,r**) et PPh_3 r (**XId,r**) ont été traités intégralement en mécanique quantique.

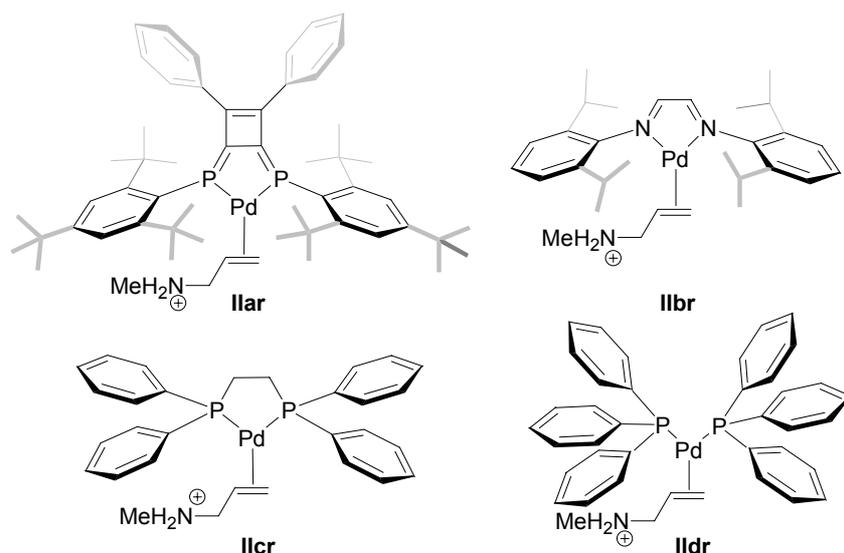


Schéma 37 : optimisation ONIOM des complexes présentant leurs schéma de substitution complet

Les résultats des calculs CDA sont rapportés dans le Tableau 2 ainsi que les longueurs des liaisons C=C de l'allylammonium coordonné. Des différences entre ces valeurs et celles obtenues pour les complexes modèles sont observées. Il faut donc être prudent vis-à-vis des simplifications faites en remplaçant des substituants aryles ou alkyles par des atomes d'hydrogène.

Tableau 2 : analyse CDA des complexes **IIa-d,r** (*d* : donation (en e), *r* : rétro-donation (en e), Δ : terme résiduel (en e), la distance C=C est donnée en Å)

Complexes	<i>d</i>	<i>B</i>	<i>b/d</i>	<i>b/d+b</i>	<i>r</i>	Δ	<i>d</i> (C=C)
IIa,r : DPCBr	0,521	0,408	0,78	43,9 %	-0,180	0,000	1,422
IIb,r : DADr	0,555	0,459	0,83	45,3 %	-0,179	-0,011	1,435
IIc,r : DPPEr	0,497	0,422	0,85	45,9 %	-0,171	-0,004	1,433
II d,r : PPh ₃ r	0,536	0,442	0,82	45,2 %	-0,198	0,001	1,424

Les ligands peuvent être séparés en deux groupes, d'un côté DPCBr (**IIa,r** ; $b/d = 0,78$) qui s'avère plus accepteur que son modèle ($b/d = 0,82$) et de l'autre DADr (**IIb,r** ; $b/d = 0,83$), DPPEr (**IIc,r** ; $b/d = 0,85$) et PPh₃ (**II d,r** ; $b/d = 0,82$) dont les fragments [Pd(ligand)] possèdent des propriétés électroniques similaires.

La différence la plus significative par rapport aux modèles étudiés précédemment apparaît pour DADr qui est beaucoup moins donneur qu'initialement supposé. En effet, nous avons choisi ce complexe comme un modèle de complexe comportant des ligands donneurs non actif dans la catalyse. Or, d'après ces résultats, les activités des complexes incluant les ligands dppe et DAD devraient être comparables, alors que nous observons 5 % de conversion pour le complexe de palladium(allyle) de la dppe (complexe **10**) et aucune conversion pour le complexe palladium(allyle) du DAD (complexe **11**) en 24 h dans des conditions catalytiques standard.^[79] Cette différence d'activité est faible, nous avons donc réalisé ces mêmes expériences catalytiques mais en augmentant la température à 50 °C. En bon accord avec les résultats théoriques, des conversions similaires de 20 % ont alors été obtenues avec les complexes η^3 -allyle de palladium des ligands DAD et dppe en 24 h (Schéma 38).

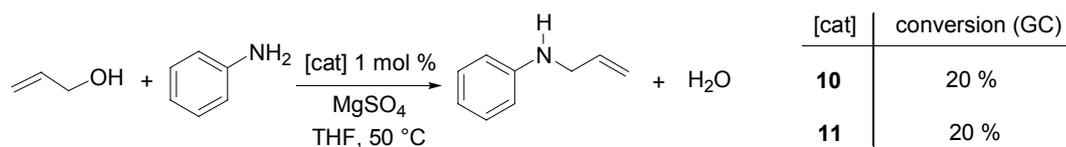


Schéma 38 : couplage avec les catalyseurs de palladium(allyle) incluant les ligands DPPE et DAD

Nous avons donc montré qu'il existe une très bonne corrélation entre les propriétés électroniques du fragment [Pd(ligand)] étudiées par des calculs CDA et les tendances expérimentales. En effet, les calculs CDA effectués sur les complexes utilisés expérimentalement reflètent très bien les activités catalytiques observées. Ils pourraient donc donner de façon prédictive une première approximation de l'activité d'autres complexes.

V.4. Proposition d'un nouveau ligand

L'utilisation de phosphite comme ligand dans les substitutions allyliques classiques catalysées au palladium a déjà été rapporté dans la littérature.^[97, 98] Le complexe [Pd(P(OPh)₃)₄] a également été proposé pour coupler l'alcool allylique avec l'aniline dans le toluène à 80°C.^[74, 99] Nous nous sommes donc interrogés sur la possibilité d'utiliser un complexe cationique η³-allyle de palladium avec des phosphites comme ligands en employant nos conditions expérimentales (température ambiante), car les ligands phosphites sont connus pour leurs propriétés acceptrices.

V.4.a. Quantification des propriétés électroniques

Dans un premier temps, les géométries des complexes incorporant le triphénylphosphite et le triméthylphosphite comme ligand ont été optimisées au même niveau de calcul que précédemment. Les groupements phényles qui ne sont pas directement liés aux atomes de phosphore ont été traités en mécanique moléculaire (champ de force : UFF) et le reste en mécanique quantique (B3PW91) (Schéma 39). Des calculs CDA sur ces géométries optimisées ont ensuite été réalisés (Tableau 3). Les résultats montrent que le triphénylphosphite est un bon π-accepteur à l'inverse du triméthylphosphite et par conséquent le complexe de triphénylphosphite (**IIe,r**) devrait conduire à de bonnes conversions alors que celui de triméthylphosphite (**IIf,r**) devrait donner de plus faibles conversions, comparables à celles des complexes avec PPh₃ (**IIId,r**).

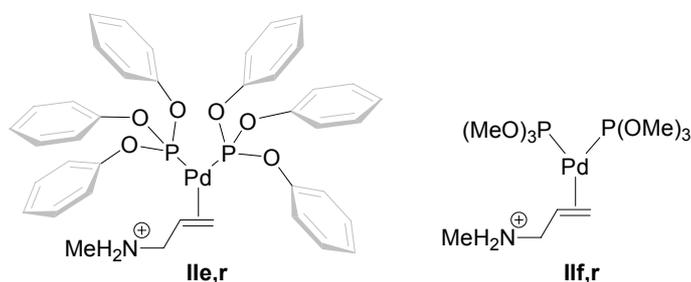


Schéma 39 : complexes **IIe,r** et **IIf,r** optimisés pour les calculs CDA (la méthode ONIOM a été utilisée pour **IIe,r**)

Tableau 3 : Analyse CDA des complexes **IIe,r** et **IIf,r** (*d* : donation (en e), *r* : rétro-donation (en e), Δ : terme résiduel (en e), la distance C=C est donnée en Å)

Complexes	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>b/d</i>	<i>b/d+b</i>	<i>r</i>	Δ	<i>d</i> (C=C)
IIe,r : P(OPh) ₃	0,527	0,397	0,75	43,0 %	-0,187	0,001	1,412
IIf,r : P(OMe) ₃	0,487	0,415	0,85	46,0 %	-0,174	-0,001	1,425

V.4.b. Résultats expérimentaux

Le complexe [Pd(η^3 -allyle)(P(OPh)₃)₂][OTf] (**12a**) a été synthétisé^[100] et obtenu sous la forme d'une poudre blanche qui se dégrade rapidement (quelques jours en schlenk fermé). Nous avons essayé de changer la nature du contre ion et utilisé BF₄⁻ qui conduit à un complexe (**12b**) plus robuste (pas de dégradation observée en plusieurs semaines). Ce complexe a été caractérisé par RMN (¹H, ¹³C et ³¹P) et des cristaux analysables par diffractions des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **12b** dans du dichlorométhane (Figure 4). La synthèse de [Pd(η^3 -allyle)(P(OMe)₃)₂][BF₄] (**13**) s'est avérée plus difficile à réaliser et toutes les tentatives ont conduit à une huile de couleur claire qui devient très rapidement marron (quelques minutes) avec formation d'un précipité. Nous n'avons donc pas testé ce complexe en catalyse.

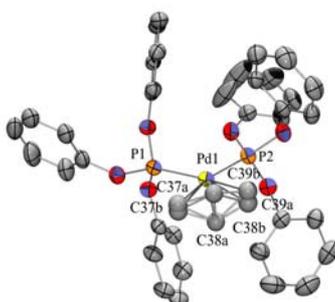


Figure 4 : cation du complexe **12b**. Sélection de distances (Å) et angles (°): P1-Pd1 : 2,2693(7), P2-Pd2 : 2,2684(7) ; Pd1-C37a : 2,18(1) ; Pd1-C37b : 2,186(8) ; Pd1-C38a : 2,192(5) ; Pd1-C38b : 2,198(7) ; Pd1-C39a : 2,210(7) ; Pd1-C39b : 2,214(7) ; P2-Pd1-P1 : 100,96(2) ; C39a-C38a-C37a : 126,8(6) ; C39b-C38b-C37b : 133,1(6)

Les complexes **12a** et **12b** ont été testés dans le couplage de l'aniline (2 éq.) avec l'alcool allylique (1 éq.) dans le THF (1 mL) en présence de MgSO₄. En 1 heure à température ambiante avec 1 mol % de catalyseur, de bonnes conversions ont effectivement été obtenues (76 % dans les deux cas).

V.4.c. Conclusion sur l'utilisation du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$

Un très bon accord entre théorie et expérience est observé. Les calculs CDA ont permis, dans un premier temps, d'estimer le pouvoir π -accepteur du triphénylphosphite et la bonne activité attendue du complexe de palladium correspondant a été confirmée par des expériences réalisées *a posteriori*.

VI. INFLUENCE DU METAL

Il nous reste à expliquer les résultats expérimentaux qui prouvaient, selon Yoshifuji et Ozawa, que les espèces hydrure de palladium étaient accessibles.

Le complexe dimère hydrure **7b** et le composé cyclique **8b** n'ont été isolés expérimentalement que dans le cas du platine alors que les réactions ont été réalisées avec le palladium. Il est donc naturel de s'interroger sur le rôle de la nature du centre métallique sur le mécanisme réactionnel. Certains intermédiaires ont été calculés dans le cas du platine, ils sont présentés Schéma 40.

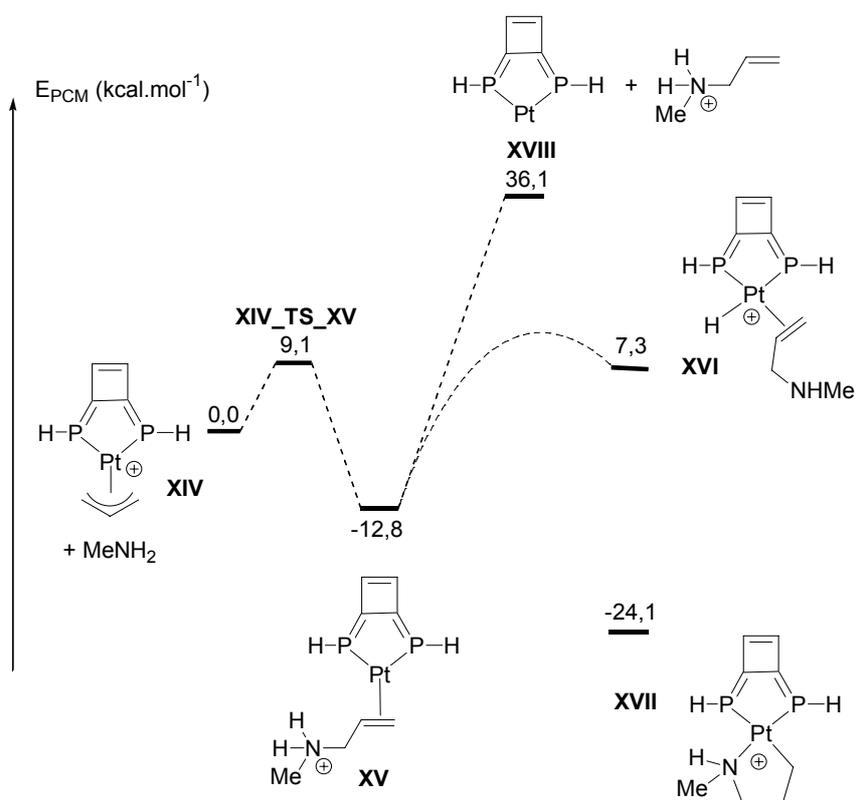


Schéma 40 : étude sur les complexes du platine

Le profil énergétique de l'attaque nucléophile de l'amine est similaire à ce qui a été observé dans le cas du palladium. Par contre nous pouvons noter deux différences majeures : i) la

décoordination de l'oléfine est beaucoup plus difficile dans le cas du platine ($\Delta E_{\text{PCM}} = 48,9$ kcal.mol⁻¹ vs $\Delta E_{\text{PCM}} = 29,3$ kcal.mol⁻¹ pour le palladium) *ii*) les hydrures de platines sont nettement plus accessibles que les hydrures de palladium ($E_{\text{PCM}}(\text{XVI}) - E_{\text{PCM}}(\text{XV}) = 20,1$ kcal.mol⁻¹ vs $E_{\text{PCM}}(\text{IV}) - E_{\text{PCM}}(\text{II}) = 31,9$ kcal.mol⁻¹ pour IV). Par ailleurs, le complexe aminopropyle **XVIII**, analogue calculé du complexe isolé expérimentalement **8b**, est thermodynamiquement favorisé par rapport à son analogue palladium **VII** ($E_{\text{PCM}} = -24,1$ kcal.mol⁻¹ vs $E_{\text{PCM}} = -18,2$ kcal.mol⁻¹).

L'énergie de dissociation obtenue dans le cas du platine est en accord avec le fait que les liaisons métal-ligand impliquant le platine sont plus fortes que celles impliquant le palladium.^{2, [101, 102]}

Ces calculs permettent donc de justifier l'isolation expérimentale de l'intermédiaire cyclique **XVIII** dans le cas du platine et non dans le cas du palladium. La nature du centre métallique joue donc un rôle important sur le mécanisme réactionnel. Nous reviendrons plus en détail sur les complexes de platine et les mécanismes mis en jeu dans ce cas dans le chapitre III de cette partie.

VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au mécanisme de la réaction de couplage entre l'alcool allylique et la méthylamine. A l'aide de calculs théoriques, nous avons caractérisé deux mécanismes pour cette transformation.

Le premier mécanisme implique des espèces hydrure de palladium (Schéma 41). Un processus en deux étapes passant par un complexe alcényle de palladium a été proposé pour rationaliser la formation des espèces hydrures de palladium en faisant intervenir une étape intéressante de migration sigmatropique 1,3 de proton assistée par le palladium.

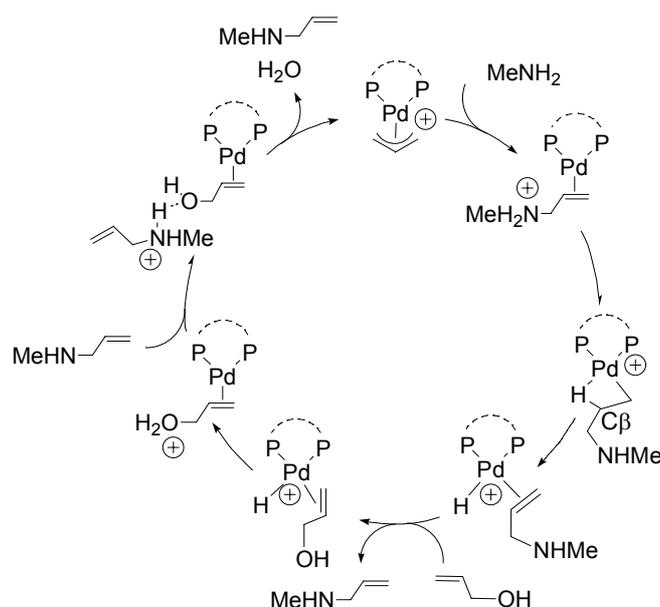


Schéma 41 : mécanisme faisant intervenir des espèces hydrure de palladium

² Un calcul CDA sur le complexe **XV** donne un ratio b / d de 1,2. Ceci montre que la rétrodonation est plus forte dans le cas du platine

Un deuxième mécanisme qui implique la formation d'une espèce à 14 électrons de palladium(0) a également été caractérisé (Schéma 42). Ce mécanisme est analogue à celui proposé pour les substitutions allyliques classiques. L'assistance d'une molécule d'allylammonium a été considérée dans la dernière étape.

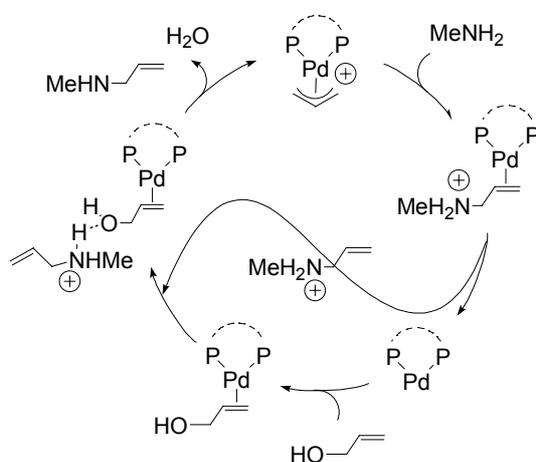


Schéma 42 : mécanisme faisant intervenir des intermédiaires palladium(0)

Une comparaison des profils énergétiques de ces deux mécanismes favorise très nettement le second. Nous avons modifié la nature des ligands *in silico* et montré que nous parvenions à expliquer les effets observés expérimentalement. En effet, l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique correspond à la décoordination de l'oléfine, cette décoordination est favorisée lorsque des ligands accepteurs ainsi que des ligands monodentes sont utilisés. Cette étude a conduit à la proposition de l'utilisation du complexe $[Pd(\eta^3\text{-allyle})(P(O\text{Ph})_3)_2][BF_4]$ en catalyse, ce complexe est effectivement efficace dans cette réaction catalytique.

Même si le mécanisme proposé diffère de celui avancé par le groupe de Yoshifuji et Ozawa, notre étude théorique reste cependant en parfait accord avec les données expérimentales présentées par ce groupe. En effet, nous avons montré que la réaction de complexes hydrures de palladium avec l'alcool allylique pour former des complexes η^3 -allyle de palladium était très peu coûteuse en énergie et très favorisée thermodynamiquement. Nous avons également montré que la nature du centre métallique joue un rôle sur le mécanisme réactionnel et nous avons justifié la possible formation du composé cyclique **8b** dans le cas du platine.

Une interprétation légèrement différente de nos conclusions sur le type de ligand nécessaire pour obtenir des catalyseurs efficaces peut être faite. En effet, nous concluons que des catalyseurs incluant des ligands monodentes devraient être les plus efficaces car ils favorisent la géométrie linéaire de l'espèce dicoordinée. Au lieu de considérer des ligands monodentes, nous pourrions aussi considérer des ligands bidentes à grand angle de morsure qui favoriseraient, eux-aussi, la formation de l'espèce dicoordinée de la même manière. Ceci a été réalisé au laboratoire, avec

l'utilisation d'un complexe de palladium(allyle) du ligand DPP-Xantphos (Schéma 43) dans cette catalyse, les résultats catalytiques obtenus sont excellents.^[103]

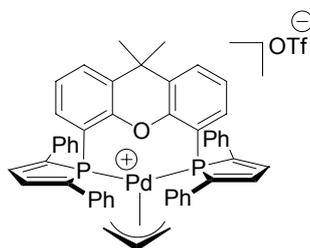


Schéma 43 : complexe de palladium(allyle) du DPP-Xantphos

Une autre amélioration de la catalyse peut consister en l'ajout d'un acide de Brønsted pour favoriser la dernière étape. En effet, nous avons montré que l'assistance d'un ammonium permet la régénération du catalyseur à partir de complexes de l'alcool allylique. L'ajout d'un acide conduirait à la protonation des amines présentes dans le milieu et donc à une plus grande concentration en ammonium, ce qui favoriserait cinétiquement la dernière étape du cycle catalytique. Il est à noter cependant que cette méthode n'est intéressante que si l'amine n'est pas un produit « cher » car les amines protonnées ne peuvent plus attaquer le palladium(allyle) de départ.

Finalement, la présence de groupements protiques en seconde sphère de coordination du métal pourrait elle aussi favoriser l'étape de régénération du catalyseur. Citons par exemple le travail de Breit et coll. sur l'utilisation de complexes de palladium autoassemblés dans l'allylation d'hétérocycles azotés à partir d'alcools allyliques (Schéma 44).^[104] Ce catalyseur est cependant assez peu efficace dans la réaction d'allylation de l'aniline par l'alcool cinnamylique, la réaction devant être conduite pendant 8 heures à 90 °C avec un système catalytique constitué de 0,5 mol % $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{COD})]$ et de 1 mol % du ligand présenté. Ce concept pourrait cependant être étendu à des ligands accepteurs et monodentes / bidentes à grand angle de morsure pour réaliser cette réaction dans des conditions catalytiques plus douces.

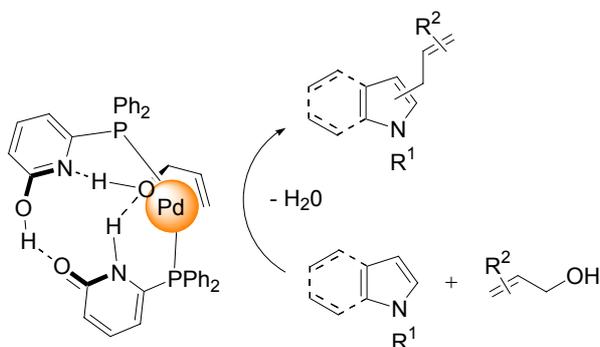


Schéma 44 : utilisation de groupements protiques dans la seconde sphère de coordination du métal

VIII. REFERENCES

- [1] J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387.
- [2] J. Tsuji, *Accounts Chem. Res.* **1969**, 2, 144.
- [3] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 385.
- [4] B. M. Trost, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2615.
- [5] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4730.
- [6] B. M. Trost, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 263.
- [7] B. M. Trost, Fullerton, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 292.
- [8] J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, Y. Ohashi, T. Sugiura, K. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1523.
- [9] J. Tsuji, I. Minami, *Accounts Chem. Res.* **1987**, 20, 140.
- [10] B. M. Trost, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8200.
- [11] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649.
- [12] B. M. Trost, D. L. VanVranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [13] B. M. Trost, A. C. Krueger, R. C. Bunt, J. Zambrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6520.
- [14] B. M. Trost, M. J. Krische, R. Radinov, G. Zanoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6297.
- [15] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921.
- [16] P. Vonmatt, G. C. Lloydjones, A. B. E. Minidis, A. Pfaltz, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 265.
- [17] Y. Mata, M. Dieguez, O. Pamies, C. Claver, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1943.
- [18] M. P. A. Lyle, A. A. Narine, P. D. Wilson, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5060.
- [19] M. Kollmar, B. Goldfuss, M. Reggelin, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 4913.
- [20] M. Kollmar, H. Steinhagen, J. P. Janssen, B. Goldfuss, S. A. Malinovskaya, J. Vazquez, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3103.
- [21] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 336.
- [22] C. Amatore, A. A. Bahsoun, A. Jutand, L. Mensah, G. Meyer, L. Ricard, **2005**, 24, 1569.
- [23] F. Glorius, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3178.
- [24] M. Palucki, J. M. Um, D. A. Conlon, N. Yasuda, D. L. Hughes, B. Mao, J. Wang, P. J. Reider, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 46.
- [25] S. W. Krska, D. L. Hughes, R. A. Reamer, D. J. Mathre, Y. Sun, B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12656.
- [26] B. M. Trost, K. Dogra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7256.
- [27] B. M. Trost, K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes, S. Krska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, 41, 1929.
- [28] D. L. Hughes, M. Palucki, N. Yasuda, R. A. Reamer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2762.
- [29] M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, 3, 887.
- [30] D. Enders, M. Finkam, *Synlett* **1993**, 401.
- [31] B. M. Trost, M. H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7757.
- [32] G. C. Lloydjones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, 34, 462.
- [33] B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2067.
- [34] G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, 5, 2117.
- [35] R. Takeuchi, M. Kashio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8647.
- [36] J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8025.
- [37] B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741.
- [38] B. Bartels, C. Garcia-Yebra, F. Rominger, G. Helmchen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2569.
- [39] C. Garcia-Yebra, J. P. Janssen, F. Rominger, G. Helmchen, *Organometallics* **2004**, 23, 5459.
- [40] F. Lopez, T. Ohmura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3426.
- [41] Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, **2007**, 129, 7508.
- [42] D. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5581.
- [43] R. Takeuchi, N. Kitamura, *New J. Chem.* **1998**, 22, 659.
- [44] B. Bhatia, M. M. Reddy, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6301.
- [45] J. M. Brown, J. E. Macintyre, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1985**, 961.
- [46] M. Utsunomiya, Y. Miyamoto, J. Ipposhi, T. Ohshima, K. Mashima, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3371.

- [47] G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257.
- [48] H. Bricout, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6105.
- [49] E. Gomez-Bengoa, N. M. Heron, M. T. Didiuk, C. A. Luchaco, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7649.
- [50] T. Hiyama, N. Wakasa, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3259.
- [51] B. M. Trost, D. L. VanVranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
- [52] B. M. Trost, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1989**, *28*, 1173.
- [53] S. A. Godleski, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, pp. 585.
- [54] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689.
- [55] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [56] J. Muzart, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4179.
- [57] Y. Masuyama, M. Kagawa, Y. Kurusu, *Chem. Lett.* **1995**, 1121.
- [58] S. C. Yang, C. W. Hung, *Synthesis* **1999**, 1747.
- [59] S. C. Yang, C. L. Yu, Y. C. Tsai, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7097.
- [60] S. C. Yang, W. H. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 953.
- [61] S. C. Yang, C. W. Hung, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5000.
- [62] S. C. Yang, Y. C. Tsai, Y. J. Shue, *Organometallics* **2001**, *20*, 5326.
- [63] S. C. Yang, Y. J. Shue, P. C. Liu, *Organometallics* **2002**, *21*, 2013.
- [64] S. C. Yang, Y. C. Tsai, *Organometallics* **2001**, *20*, 763.
- [65] Y. Tamaru, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2647.
- [66] M. Kimura, M. Futamata, K. Shibata, Y. Tamaru, *Chem. Commun.* **2003**, 234.
- [67] M. Kimura, R. Mukai, N. Tanigawa, S. Tanaka, Y. Tamaru, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7767.
- [68] Y. Tamaru, Y. Horino, M. Araki, S. Tanaka, M. Kimura, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5705.
- [69] H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4085.
- [70] K. E. Atkins, W. E. Walker, R. M. Manyik, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3821.
- [71] M. Morenomanas, A. Trius, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3009.
- [72] J. E. Backvall, R. E. Nordberg, J. E. Nystrom, T. Hogberg, B. Ulf, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3479.
- [73] H. Bricout, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *136*, 243.
- [74] Y. Kayaki, T. Koda, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2595.
- [75] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
- [76] F. Ozawa, M. Yoshifuji, *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 747.
- [77] F. Ozawa, S. Kawagishi, T. Ishiyama, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2004**, *23*, 1325.
- [78] H. Z. Liang, S. Ito, M. Yoshifuji, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 425.
- [79] C. Thoumazet, "Nouveaux ligands phospholes : coordination, catalyse et étude théorique", Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2006**.
- [80] C. Thoumazet, H. Grutzmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911.
- [81] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
- [82] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [83] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [84] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [85] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- [86] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [87] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- [88] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.
- [89] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [90] H. M. Senn, P. E. Blochl, A. Togni, **2000**, *122*, 4098.
- [91] A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, **2006**, *128*, 1828.
- [92] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, **1996**, *100*, 19357.
- [93] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, **1992**, *114*, 10024.
- [94] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.

- [95] S. I. Gorelsky, *AOMIX: Program for Molecular Orbital Analysis*, <http://www.sg-chem.net/>, York University: Toronto, Canada, **1997**.
- [96] S. I. Gorelsky, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- [97] O. Kuhn, H. Mayr, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 343.
- [98] B. Akermark, G. Akermark, L. S. Hegedus, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3037.
- [99] A. M. Trzeciak, Z. Ciunik, J. J. Ziolkowski, *Organometallics* **2002**, *21*, 132.
- [100] B. Akermark, B. Krakenberger, S. Hansson, A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, *6*, 620.
- [101] A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543.
- [102] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [103] G. Mora, B. Deschamps, S. van Zutphen, X. F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2007**, *26*, 1846.
- [104] L. Usui, S. Schmidt, M. Keller, B. Breit, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1207.

CHAPITRE II : DEALLYLATION D'ETHERS D'ALLYLES CATALYSEE PAR UN COMPLEXE DE PALLADIUM DPP-XANTPHOS

I. INTRODUCTION

I.1. Protection / déprotection de groupes fonctionnels par la fonction allyle

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'intérêt que peuvent avoir les réactions d'allylation pour former des liaisons carbone - hétéroatome (C-N en particulier). Ces allylations sont aussi des voies de protection de groupes fonctionnels tels que les alcools, les amines ou les acides. L'utilisation de ce type de protection est due d'une part à un accès facile à ce type de composé par les réactions catalytiques présentées précédemment, mais aussi à l'inertie des composés allyliques ainsi formés à des conditions expérimentales variées.

Historiquement, Tsuji et coll. ont proposé le premier exemple de protection / déprotection d'une fonctionnalité acide carboxylique par un groupement allyle en 1979. La déprotection repose sur l'utilisation du formiate d'ammonium ainsi que d'un complexe de palladium(0) en quantités catalytiques (Schéma 1).^[1]

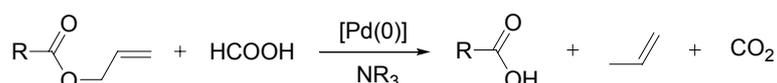


Schéma 1 : déprotection par une combinaison formiate d'ammonium / catalyse au palladium

Cette méthode de déprotection a été étendue à la déprotection de carbonates^[2-5] et de carbamates.^[4, 6, 7] Le mécanisme proposé pour cette réaction initialement par Tsuji en 1986 fait intervenir des complexes hydrures de palladium (Schéma 2).^[8]

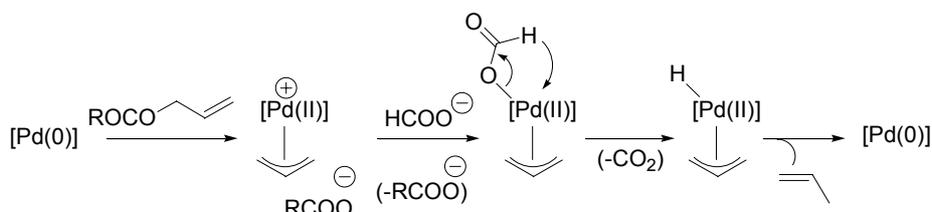


Schéma 2 : mécanisme de la déprotection proposée par Tsuji et coll. en 1986

Dans une étude plus récente, Tsuji et coll. proposent un mécanisme réactionnel alternatif reposant sur un état de transition concerté conduisant à l'élimination de propène et de CO₂, il est intéressant de noter que ce mécanisme ne fait pas intervenir de complexes hydrures de palladium (Schéma 3).^[9]

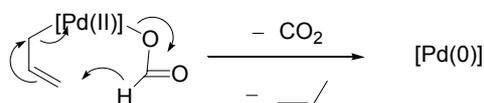


Schéma 3 : étape clé du mécanisme concerté d'hydrogénolyse proposé par Tsuji et coll.

Cette méthode de déprotection ne permet cependant pas la déprotection d'alkyléthers allyliques. La protection - déprotection d'alcools requiert donc en général l'utilisation de fonctions carbonates intermédiaires. Les alcools protégés par le groupement fonctionnel alloc (allyloxycarbonate) sont ensuite facilement hydrogénolysables (Schéma 4).^[5, 8, 10, 11]

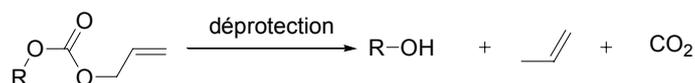


Schéma 4 : déprotection d'alcools protégés par le groupement alloc

I.2. Déprotection d'éthers allyliques

Notons dans un premier temps que la déprotection d'aryléthers est possible selon la méthode d'hydrogénolyse proposée précédemment (le formiate d'ammonium, Bu₃SnH ou NaBH₄ ont par exemple été proposés pour cette transformation).^[10, 12-14]

Thayumanavan et coll. proposent la déprotection d'éthers allyliques dans le méthanol en présence de K₂CO₃ catalysée par le complexe [Pd(PPh₃)₄].^[15] Chandrasekhar et coll. proposent l'utilisation d'un système basé sur l'utilisation de ZnCl₂ et du complexe [Pd(PPh₃)₄] en quantités catalytiques ainsi que de polyméthylhydrosiloxane (2 éq.).^[16] L'utilisation d'acides barbituriques a également été reportée dans des catalyses de déprotection au palladium.^[17, 18]

La méthode qui nous intéresse plus particulièrement dans ce chapitre est l'utilisation de nucléophiles azotés permettant la déallylation catalysée au palladium de divers alkyl- et aryl-éthers proposés par Ozawa et coll. en 2004. La déprotection de divers alkyl- et aryl-éthers est réalisée dans l'aniline à 50 °C à l'aide du catalyseur [Pd(η³-allyle)(DPCB)][OTf] présenté dans le chapitre précédent.^[19]

Compte tenu des excellents résultats catalytiques obtenus dans la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcool allylique avec le complexe [Pd(η³-allyle)(DPP-Xantphos)][OTf] présenté en conclusion du chapitre précédent, nous nous sommes tournés vers cette réaction de déallylation des allyléthers dans l'aniline (Schéma 5).

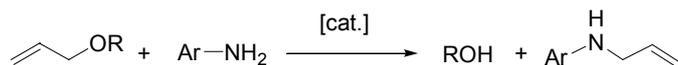


Schéma 5 : déallylation catalytique d'allyles éthers catalysée par des complexes de palladium

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Etude catalytique

Trois complexes de palladium allyle ont été synthétisés pour être testés dans la réaction de déallylation (Schéma 6). La réaction catalytique considérée consiste en la réaction d'éthers d'allyles substitués par des groupements alkyles ou phényles avec l'aniline en présence d'un complexe de palladium (**1a**, **2**, **3**) en quantité catalytique pour former les allyles amines et les alcools correspondant.

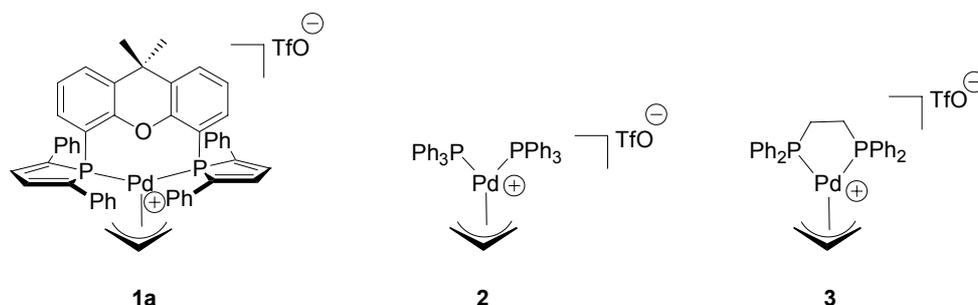


Schéma 6 : catalyseurs de la réaction de déallylation d'éthers allyliques

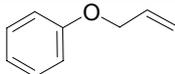
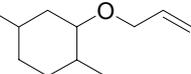
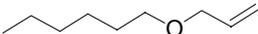
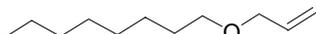
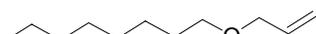
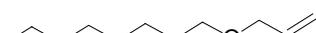
Les réactions catalytiques ont été réalisées en utilisant l'aniline en très large excès et en absence de solvant (l'aniline est le solvant, 10 éq. d'aniline / éthers). Cet excès favorise fortement la réaction. Ainsi, avec une charge de catalyseur et une température de réaction identique (1 mol % de catalyseur **1a**, 50 °C), la déallylation de l'hexyléther d'allyle dans le THF comme solvant avec deux équivalents d'aniline nécessite un temps de réaction de 12 h pour atteindre une conversion quantitative, tandis qu'un temps de réaction de seulement 1 h est nécessaire lorsque l'aniline est utilisée comme solvant (Tableau 1, entrée 2).

Les résultats catalytiques sont présentés dans le Tableau 1. Notons tout d'abord que la déallylation d'un éther de phényle est beaucoup plus rapide que celle de dérivés alkyles. Par exemple, la réaction du phényléther d'allyle est réalisée en 40 minutes à 30 °C avec 0,1 mol % du catalyseur **1a** tandis que la conversion du 2,5-diméthyl-cyclohexyléther d'allyle nécessite une température de 50 °C et une charge en catalyseur dix fois supérieure pour être quantitative dans un temps similaire (1 h, Tableau 1 entrée 1 et 2).

Les activités des différents complexes allyles se sont révélées très différentes. Le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})][\text{OTf}]$ **3** étant inefficace lors de la déallylation de l'hexyléther d'allyle tandis

que le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2][\text{OTf}]$ **2** permet d'obtenir une conversion de 45 % de l'éther en 24 h ; le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{DPP-Xantphos})][\text{OTf}]$ **1a** étant le catalyseur le plus efficace de cette réaction (95 % de rdt. en 4 h, Tableau 1, entrées 4, 5 et 6). Cet ordre de réactivité correspond à celui observé lors de la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcool allyliques.

Tableau 1 : déallylation d'éthers d'allyles

Entrée	Catalyseur (mol %)	Substrat	Temp.(°C)	Temps	Rdt.
1	1a (0,1 mol %)		30	40 min	98 %
2	1a (1 mol %)		50	1 h	95 %
3	1a (1 mol %)		50	1 h	98 %
4	1a (1 mol %)		50	4 h	95 %
5	2 (2 mol %)		50	24 h	45 %
6	3 (2 mol %)		50	24 h	0 %

Conditions catalytiques : 0,5 mmol de ROC_3H_5 , 5 mmol d'aniline, catalyseur

II.2. Isolation d'intermédiaires catalytiques

II.2.a. Réaction du complexe dimérique $[\text{Pd}(\text{DPP-Xantphos})_2]$ avec le phényléther d'allyle

Afin de déterminer le mécanisme de cette réaction, nous avons cherché à isoler des intermédiaires de cette réaction catalytique. Le complexe dimérique de (DPP-Xantphos)palladium(0) **1b** a été mis en présence de phényléther d'allyle dans l'acétonitrile à 50 °C, l'objectif étant de former un complexe η^2 -allyle de palladium(0). Cette réaction conduit à la formation d'un nouveau complexe noté **1c** (Schéma 7), formation mise en évidence par le changement de couleur de la solution qui passe d'une solution trouble orangée à une solution jaune clair. La RMN ^{31}P met aussi en évidence la formation de ce nouveau complexe par l'apparition d'un singulet aux alentours de 0 ppm (le complexe **1b** étant silencieux en RMN du fait de son insolubilité).

Cependant, malgré de nombreuses tentatives de purification, le complexe **1c** n'a pas pu être caractérisée structurellement ou spectroscopiquement. En effet, toutes les tentatives de cristallisation ou de purification conduisent à la reformation du complexe dimérique **1b**. Ceci est certainement dû à la labilité de l'allyle coordonné (la décoordination étant d'autant plus favorable

que l'angle de morsure du ligand DPP-Xantphos est important comme nous l'avons vu précédemment), ainsi qu'à l'insolubilité du complexe **1b** qui tire la réaction vers sa formation.

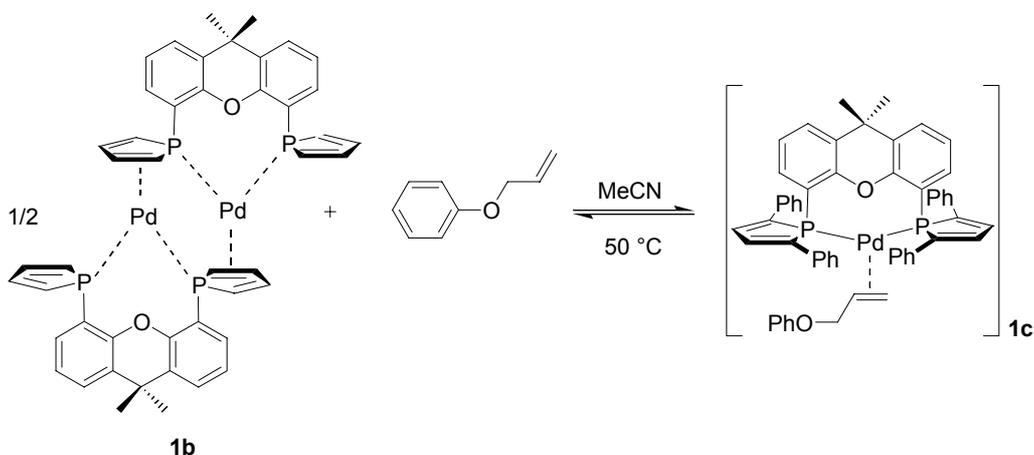


Schéma 7 : formation du complexe **1c** à partir du complexe dimère **1b** et de phényléther d'allyle

II.2.b. Réaction du complexe **1c** formé avec NH_4PF_6

Une information indirecte de la structure du complexe **1c** a été obtenue en le mettant en présence d'une source de proton (NH_4PF_6). En effet, cette réaction conduit à la formation du complexe cationique de palladium allyle **1d** qui correspond au complexe **1a** avec PF_6^- comme contre ion (Schéma 8). Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie RMN, analyse élémentaire et sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X après obtention de cristaux par diffusion d'hexanes dans une solution saturée du complexe dans le dichlorométhane. Il est intéressant de noter que lorsque le complexe **1d** a été cristallisé à partir du mélange réactionnel, le cristal résolu par diffraction des rayons X contient une demi-molécule de phénol par maille (résultant de la déallylation du phényléther d'allyle).

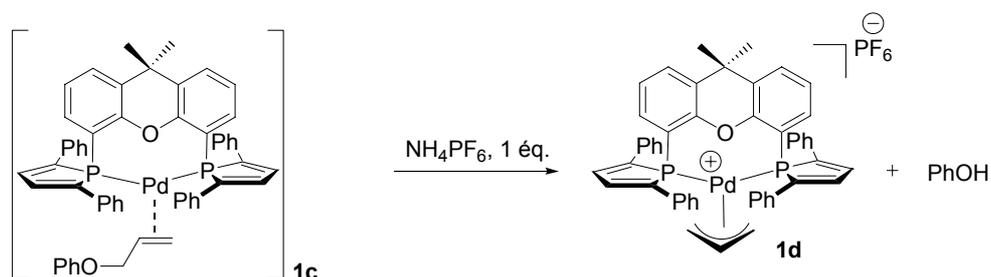


Schéma 8 : formation du complexe allyle **1d** à partir du complexe **1c**

La formation du complexe **1d** à partir du complexe **1c** montre que le clivage de la liaison $\text{C}_{\text{allyle}}-\text{O}_{\text{éther}}$ peut être assisté par une source de proton (NH_4PF_6 en l'occurrence). Ceci est à mettre en relation avec le mécanisme proposé pour la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools

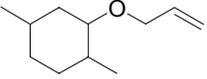
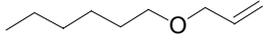
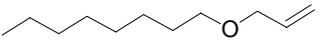
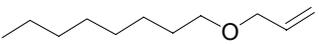
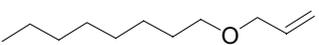
allyliques où l'étape de régénération de l'espèce catalytique est assistée par l'allylammonium présent en solution en protonant le groupement alcool.

II.2.c. Expériences catalytiques avec l'ajout d'une source de proton quantité catalytique

Nous avons montré précédemment que l'ajout d'une source de proton permettait le clivage de la liaison C_{allyle}-O_{éther} et de régénérer l'espèce catalytique. Nous avons donc procédé à de nouveaux tests catalytiques en incluant NH₄PF₆ comme additif.

Cet ajout permet d'obtenir des conversions quantitatives à température ambiante sur les différents substrats testés (2,5-diméthylcyclohexyléther d'allyle, hexyléther d'allyle et *n*-octyléther d'allyle) avec le complexe **1a** comme catalyseur (Tableau 2, entrées 1 à 3, à comparer aux entrées 2 à 4 du Tableau 1). Cet additif permet donc une accélération notable de la réaction catalytique, alors que l'aniline est diluée dans le milieu réactionnel car l'acétonitrile est ajouté comme solvant pour permettre une bonne solubilité des sels. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'ajout de NH₄PF₆ permet d'obtenir une conversion quantitative du *n*-octyléther d'allyle en 8 h à température ambiante alors que sans cette ajout la conversion est de 23 % dans les mêmes conditions expérimentales (Tableau 2, entrée 3).

Tableau 2 : déallylation d'éthers d'allyles dans l'acétonitrile par les complexes **1a**, **2** et **3**. NH₄PF₆ est ajouté comme additif

Entrée	Catalyseur (mol %)	Substrat	Temp.(°C)	Temps	Rdt.
1	1a (1mol %)		RT	4 h	99 %
2	1a (1mol %)		RT	6 h	94 %
3	1a (1mol %)		RT	8 h	97 % (23 %) ^a
4	2 (2 mol %)		50	24 h	73 %
5	3 (2 mol %)		50	24 h	0 %

Conditions catalytiques : 0,5 mmol de ROC₃H₅, 5 mmol d'aniline, catalyseur (0,1 mol % / ROC₃H₅) et NH₄PF₆ (20 mol % / ROC₃H₅) dans 1 mL d'acétonitrile. ^a Sans l'ajout de NH₄PF₆

III. ETUDE THEORIQUE

Une étude DFT a été réalisée concernant le mécanisme de cette réaction catalytique. Il s'agit en particulier de déterminer si le mécanisme est similaire à celui qui a été proposé pour la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques.

III.1. Modélisation

Cette étude vise à déterminer si la présence d'un éther d'allyle à la place d'un alcool allylique change de manière importante le profil énergétique de la réaction catalytique. Nous avons donc choisi un modèle extrêmement simple pour étudier la comparaison des deux mécanismes. Le complexe catalytique considéré est le complexe **I** $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]^+$ et les substrats sont d'une part l'alcool allylique et d'autre part le méthyléther d'allyle (Schéma 9).

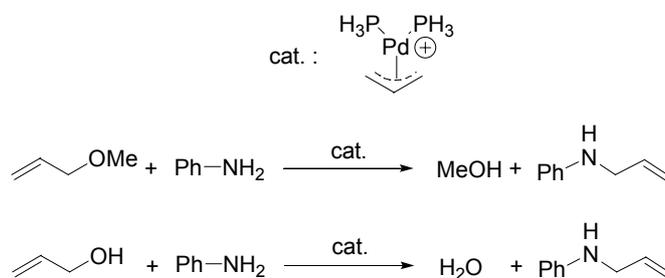


Schéma 9 : réactions catalytiques considérées théoriquement

Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle B3PW91,^[20, 21] la base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes hors métal (H, C, O, P, N) et la potentiel de cœur de Hay-Wadt^[22] associé à une base de valence double- ζ (441s/2111p/311d) avec une polarisation f (exponentiel 1,472)^[23] a été choisie pour le métal. Les énergies présentées sont les énergies libres obtenues en phase gazeuse.

III.2. Calculs des deux cycles catalytiques

Le mécanisme de déallylation du méthyléther d'allyle a été entièrement calculé ainsi que celui de l'allylation de l'alcool allylique par l'aniline. Les résultats obtenus sont présentés Schéma 10.

Nous pouvons voir sur ce schéma que les deux mécanismes ne diffèrent que par l'énergie de coordination de l'allyle (alcool allylique *vs* méthyléther d'allyle), coordination qui est plus favorable de 3,8 kcal.mol⁻¹ dans le cas de l'alcool allylique. La cinétique ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 11,2$ kcal.mol⁻¹ pour **IVa_TS_Ia** *vs* $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 11,0$ kcal.mol⁻¹ pour **IVb_TS_Ib**) ainsi que la thermodynamique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -15,0$ kcal.mol⁻¹ pour **IVa_TS_Ia** *vs* $\Delta E_{\text{PCM}} = -15,1$ kcal.mol⁻¹ pour **IVb_TS_Ib**) de la réaction d'élimination sont comparables. L'état de transition **IVa_TS_Ia** est présenté Figure 1, accompagné de distances et angles significatifs.

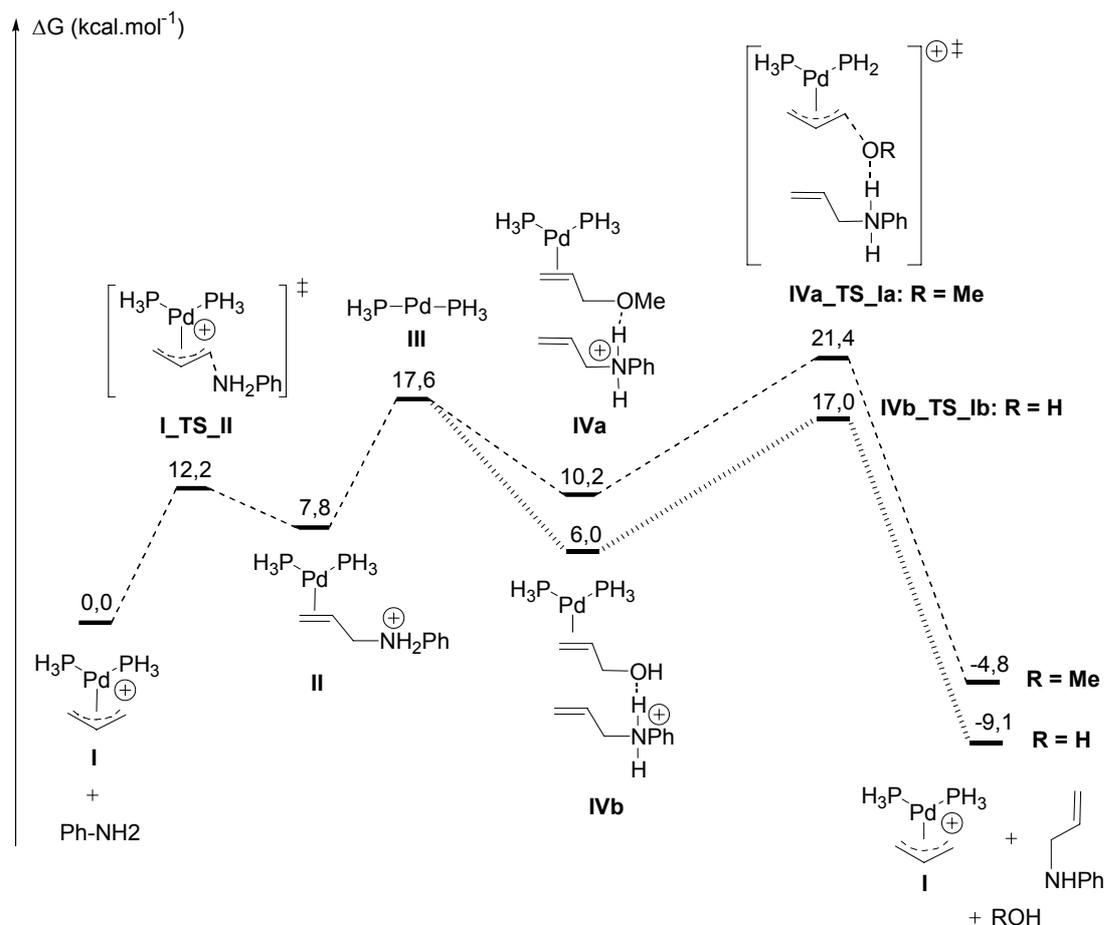


Schéma 10 : comparaison des profils énergétiques des réactions d'allylation de l'aniline à partir de l'alcool allylique et de la déallylation du méthyléther d'allyle

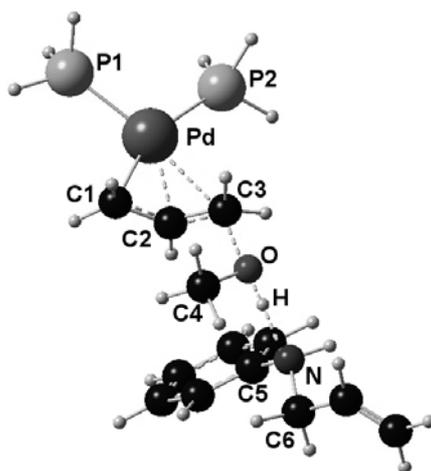


Figure 1 : vue de l'état de transition IVa_TS_Ia obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (deg.) significatifs : Pd-P1 : 2,334 ; Pd-P2 : 2,363 ; Pd-C1 : 2,111 ; Pd-C2 : 2,184 ; Pd-C3 : 2,783 ; C3-O : 1,844 ; O-C4 : 1,431 ; O-H : 1,037 ; H-N : 1,640 ; N-C5 : 1,433 ; N-C6 : 1,488 ; P1-Pd-P2 : 103,0 ; C3-O-H : 109,7 ; O-H-N : 177,2

Il ressort clairement de cette étude que les profils énergétiques observés sont très similaires et que le mécanisme de la déallylation d'éther d'allyle par l'aniline est semblable à celui proposé pour la réaction d'allylation d'amines par les alcools allyliques. Notons tout de même que la réaction de

déallylation devrait être légèrement défavorisée par rapport à la réaction d'allylation et nécessiterait donc des conditions expérimentales légèrement plus dures pour être réalisée (température, concentration des réactifs, charge en catalyseur...), c'est ce qui est observé expérimentalement.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude nous a permis de déterminer un système catalytique efficace pour la réaction de déallylation d'éthers d'allyle concomitante à la formation d'allylamine. Ce système catalytique combine l'activité du complexe de palladium allyle du DPP-Xantphos **1a** à l'ajout d'une source de proton en quantité catalytique (NH_4PF_6) (Schéma 11)

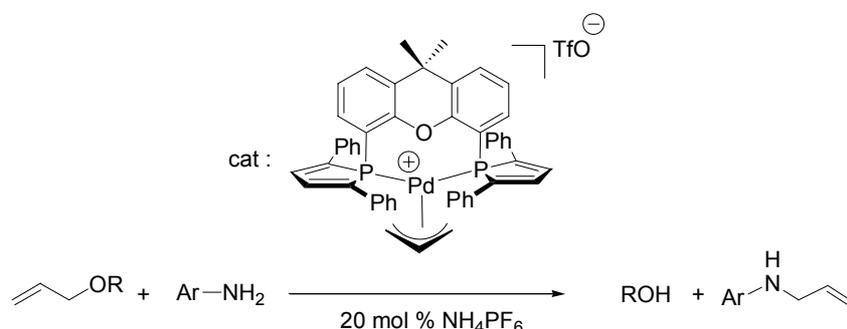


Schéma 11 : système catalytique proposé pour la déallylation d'éthers d'allyle

Le mécanisme de cette réaction a été déterminé, il est analogue à celui proposé dans la réaction d'allylation d'amines à partir d'alcools allyliques (Schéma 12).

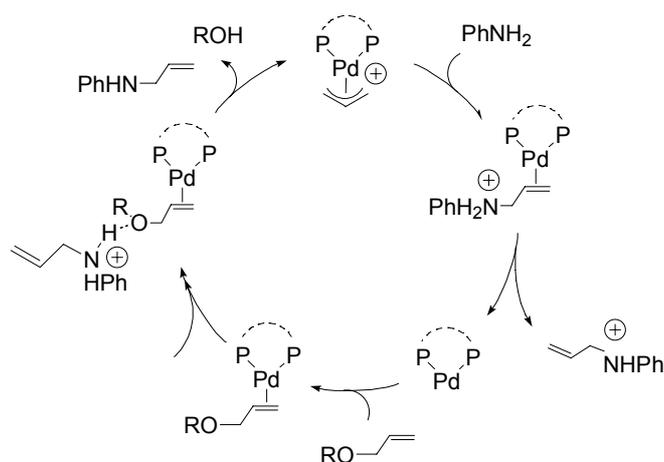


Schéma 12 : mécanisme proposé pour la réaction de déallylation d'éthers allyliques

Il peut aussi être intéressant de noter que la procédure « d'hydrogénolyse » proposée par Tsuji en 1979^[1] est basée sur l'utilisation du formiate d'ammonium. Etant donné que cette procédure fait

intervenir une source de proton (NH_4^+), un mécanisme incluant un clivage de la liaison C-O_{éther} par protonation de l'allyléther coordonné pourrait être envisagé. Le formiate interviendrait dans une seconde étape pour former un complexe de $[\text{Pd}(\eta^2\text{-propène})(\text{L})_2]$ à partir du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{L})_2]$ (Schéma 13).

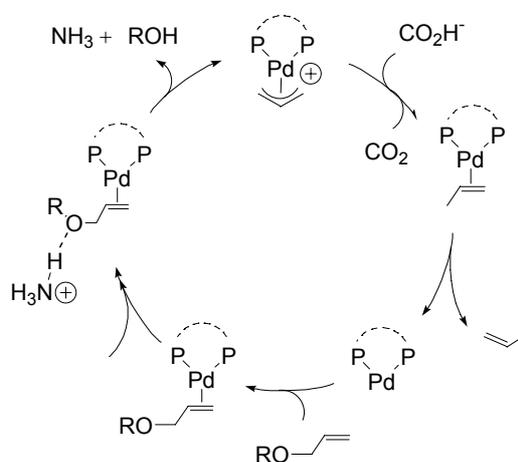


Schéma 13 : cycle catalytique « alternatif » de la réaction d'hydrogénolyse par le formiate d'ammonium

Nous avons fait quelques calculs pour valider cette hypothèse. L'étape de clivage de la liaison C-O_{éther} (**IV_TS_I**) assistée par NH_4^+ devrait être similaire de celle calculée précédemment. Le profil énergétique du transfert d'un hydrure du formiate vers le complexe palladium(allyle) **I** est présenté Schéma 14. Nous pouvons remarquer que ce transfert est accessible énergétiquement ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 10,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et très exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = -19,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) en plus de conduire à la formation de CO_2 et de propène qui sont gazeux. Ce mécanisme paraît donc tout à fait acceptable.¹

¹ Compte tenu de la forte charge de l'ion formiate, nous présentons les énergies obtenues par calculs « simple point » PCM^[24-27] sur les géométries obtenues en DFT en considérant le THF comme solvant.

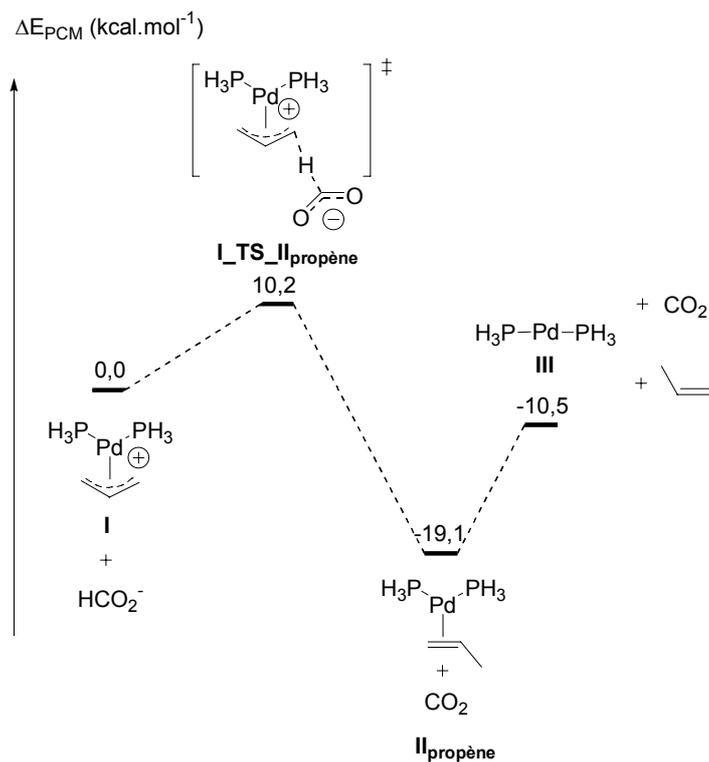


Schéma 14 : étapes du cycle catalytique présenté Schéma 13 impliquant l'ion formiate

De plus, l'assistance acide du clivage de la liaison C-O_{éther} est cohérente avec les résultats de Tsukamoto et de Kondo^[17] qui montrent que le clivage d'un éther d'allyle est dépendant du pKa de l'additif utilisé (Schéma 15,

Tableau 3). En effet, l'utilisation de l'acide diméthylbarbiturique comme additif est la plus efficace car son pKa est inférieur à celui des autres additifs considérés par les auteurs.

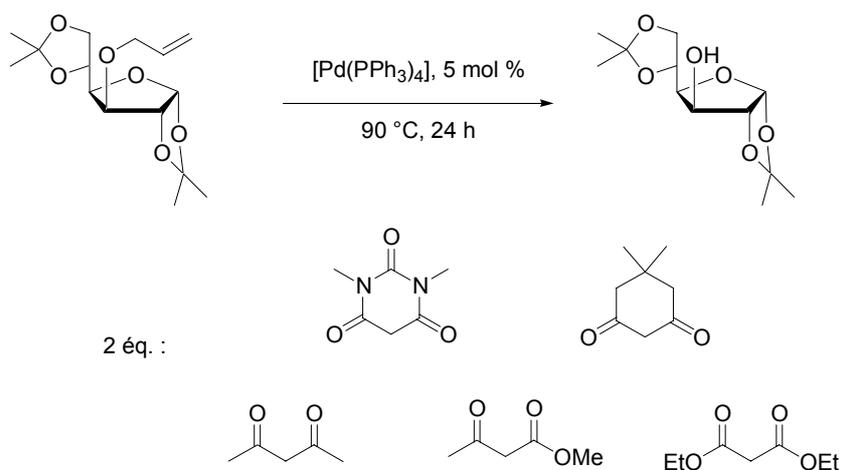
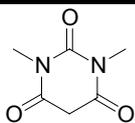
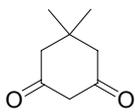
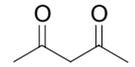
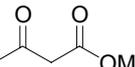
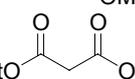


Schéma 15 : déprotection d'un éther d'allyle par catalyse au palladium

Tableau 3 : résultats de la réaction de déallylation présentée Schéma 15

Entrée	Additif	pKa	Rdt.
1		4,7	99 %
2		5,2	97 %
3		9	41 %
4		11	29 %
5		13	23 %

V. REFERENCES

- [1] J. Tsuji, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 613.
- [2] D. Romo, S. D. Meyer, D. D. Johnson, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7906.
- [3] T. J. Matray, M. M. Greenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6931.
- [4] Y. Hayakawa, H. Kato, M. Uchiyama, H. Kajino, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2400.
- [5] F. Guibe, Y. Saintmleux, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3591.
- [6] Y. Hayakawa, S. Wakabayashi, H. Kato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1691.
- [7] M. M. Greenberg, J. L. Gilmore, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 746.
- [8] J. Tsuji, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361.
- [9] T. Mandai, T. Matsumoto, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 475.
- [10] F. Guibe, A. M. Zigna, G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 257.
- [11] J. Tsuji, T. Mandai, *Synthesis* **1996**, 1.
- [12] R. Beugelmans, S. Bourdet, A. Bigot, J. P. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4349.
- [13] D. A. Evans, J. A. Ellman, K. M. Devries, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8912.
- [14] P. Four, F. Guibe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1825.
- [15] D. R. Vutukuri, P. Bharathi, Z. Y. Yu, K. Rajasekaran, M. H. Tran, S. Thayumanavan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1146.
- [16] S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, R. J. Rao, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3435.
- [17] H. Tsukamoto, Y. Kondo, *Synlett* **2003**, 1061.
- [18] H. Tsukamoto, T. Suzuki, Y. Kondo, *Synlett* **2003**, 1105.
- [19] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4482.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [22] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [23] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- [24] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [25] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [26] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- [27] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.

CHAPITRE III : ETUDE DE LA REACTION CATALYTIQUE D'ALLYLATION D'AMINES PAR DES ALCOOLS ALLYLIQUES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE PLATINE

I. INTRODUCTION

I.1. Résultats du groupe de Mashima et Ohshima

Fin 2007, Ohshima, Mashima et coll. ont rapporté l'allylation d'une grande variété d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de platine (Schéma 1).^[1] Cette réaction nous a paru intéressante à plusieurs niveaux. Le premier point important est que les systèmes catalytiques proposés dans la littérature pour l'allylation des amines par les alcools allyliques ne permettent que très rarement la conversion d'alkylamine et le système proposé dans cette étude apparaît comme extrêmement efficace de ce point de vue, même si les conditions restent relativement dures (reflux du dioxane).

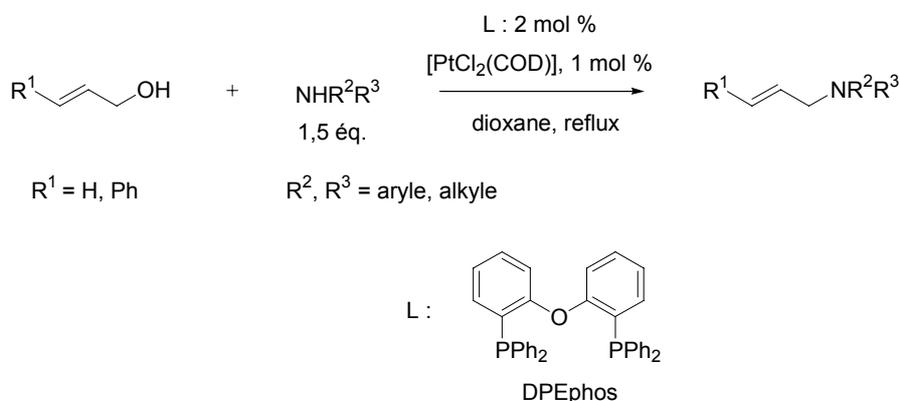


Schéma 1 : allylation d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de platine

De plus, cette étude fait écho à notre étude précédente sur les réactions d'allylation d'amines catalysées par des complexes de palladium (chapitre I de cette partie). En effet, Ohshima et Mashima ont montré durant leur étude qu'un intermédiaire de type η^3 -allyle de palladium intervenait dans cette réaction et proposent naturellement que le cycle catalytique de la transformation fait intervenir des espèces de type palladium(0).

Cette proposition est surprenante car nous avons montré dans le premier chapitre de cette partie que la décooordination des oléfines était très défavorisée énergétiquement dans le cas de complexes $[\text{Pt}(\eta^2\text{-oléfine})(\text{L})_2]$ et que les complexes hydrures de platine étaient plus accessibles

que dans le cas du palladium. Ces arguments montrent qu'un mécanisme différent doit certainement être considéré dans le cas de la catalyse au platine par rapport à celle au palladium. Finalement, Ohshima et Mashima ont montré dans cette étude que l'angle de morsure des ligands utilisés a un effet très important sur l'activité du système catalytique, les systèmes catalytiques incluant des ligands à grand angle de morsure sont les plus efficaces (Tableau 1).

Tableau 1 : allylation de l'aniline par une combinaison $[PtCl_2(COD)]$ / ligand

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} + \text{PhNH}_2 \xrightarrow[\text{4 h}]{\text{[PtCl}_2(\text{COD})] \text{ (1,0 mol \%)} \atop \text{ligand (x mol \%)} \atop \text{dioxane, reflux}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{NHPh}$			
		1,5 éq.	
Entrée	Ligand (x)	Angle de morsure	Rdt.
1	-		0 %
2	PPh_3 (4,0)		11 %
3	P(OPh)_3 (4,0)		7 %
4	P(2-furyl)_3 (4,0)		36 %
5	dppe (2,0)	85 °	0 %
6	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (4,0)		1 %
7	dppp (2,0)	90 °	0 %
8	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2$ (2,0)		9 %
9	dppf (2,0)	90 °	29 %
10	BINAP (2,0)	93 °	4 %
11	DPEphos (2,0)	104 °	91 %
12	Xantphos (2,0)	108 °	86 %

I.2. Objectifs de l'étude

Les objectifs de cette étude sont multiples. Le premier objectif est de déterminer un mécanisme pour cette réaction cohérent avec ce qui a été observé précédemment au niveau des différences de réactivité entre les complexes de palladium et de platine, et qui permet d'expliquer l'effet de l'angle de morsure des ligands sur l'activité catalytique observée. Cette étude mécanistique s'appuiera sur des expériences réalisées sur des complexes de platine de deux ligands représentatifs : la dppe comme exemple de ligand à faible angle de morsure et le DPP-Xantphos comme exemple de ligand à grand angle de morsure. Ces expériences seront mises en parallèle de calculs théoriques pour déterminer le mécanisme de cette réaction catalytique. Nous chercherons finalement à développer un système catalytique plus efficace que celui proposé par Ohshima et Mashima.

II. ETUDE MECANISTIQUE EXPERIMENTALE

II.1. Choix des ligands et étude de l'activité catalytique des complexes [PtCl₂(L)]

II.1.a. Ligand à angle de morsure faible : la dppe

La dppe a été choisie comme exemple de ligand à faible angle de morsure. Les tests catalytiques ayant été effectués par simple combinaison *in situ* de [PtCl₂(COD)] (1 mol %) et dppe (2 mol %), la synthèse du complexe [PtCl₂(dppe)] **1** a été entreprise, et son activité en allylation évaluée (Schéma 2). Ce complexe, tout comme la combinaison [PtCl₂(COD)] / dppe utilisée par Ohshima et Mashima, s'est révélé inactif, qu'il s'agisse de l'allylation de l'aniline ou de la benzylamine par l'alcool allylique.

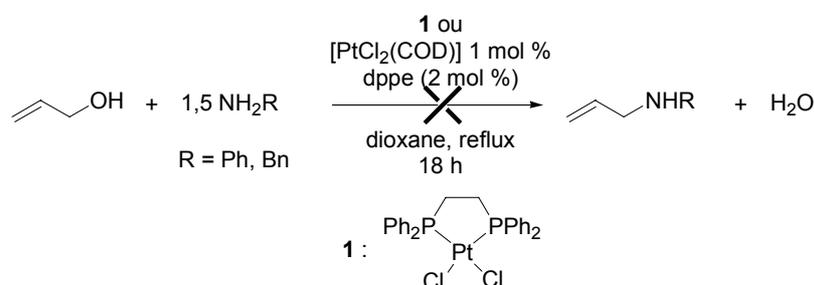


Schéma 2 : tests catalytiques de complexes de platine(dppe) en allylation

Le ligand dppe sera donc étudié en tant que ligand à angle de morsure standard et ne conférant aucune activité aux complexes de platine dichlorés pour l'allylation des amines.

II.1.b. Ligand à grand angle de morsure : le DPP-Xantphos

Il a été montré que dans le cas de complexes de palladium(allyle), le DPP-Xantphos possède un angle de morsure plus important que le Xantphos (116,1° *vs* 108,1°).^[2] Le DPP-Xantphos est donc un excellent choix de ligand à grand angle de morsure. Le complexe [PtCl₂(DPP-Xantphos)] **2** a été synthétisé par réaction du précurseur [PtCl₂(COD)] et d'un équivalent de DPP-Xantphos dans le toluène à 100 °C (Schéma 3).

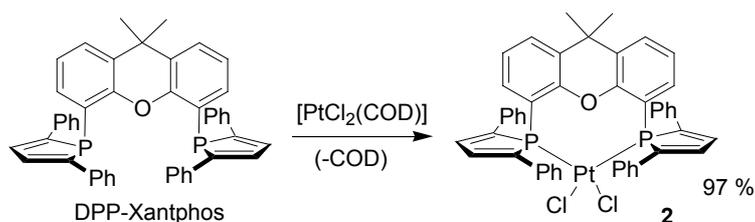


Schéma 3 : synthèse du complexe [PtCl₂(DPP-Xantphos)] **2**

Ce complexe a été caractérisé par RMN (^{31}P , ^{13}C et ^1H). Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **2** dans le dichlorométhane à 4 °C a conduit à l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X. La structure du complexe **2** est présentée Figure 1. L'angle de morsure du DPP-Xantphos sur ce complexe de platine est, comme prévu, très grand : 113,4 °.

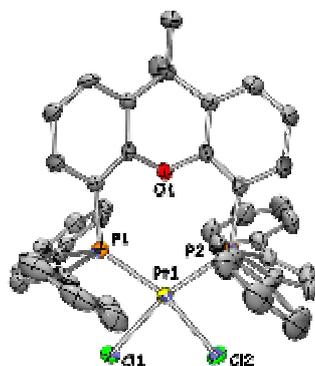


Figure 1 : structure du complexe $[\text{PtCl}_2(\text{DPP-Xantphos})]$ **2**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(2) : 2,292(1) ; Pt(1)-P(1) : 2,2933(8) ; Pt(1)-Cl(1) : 2,3234(8) ; Pt(1)-Cl(2) : 2,3274(8) ; P(2)-Pt(1)-P(1) : 113,39(3) ; Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) : 85,54(3)

Les activités du système $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ / DPP-Xantphos et du complexe **2** isolé ont été évaluées en allylation de l'aniline dans les conditions opératoires utilisées par Ohshima et Mashima (Tableau 2, entrées 2 et 3), et comparées à l'activité du système catalytique proposé par leur groupe (Tableau 2, entrée 1). Les conversions obtenues avec les complexes de platine(DPP-Xantphos) sont tout à fait comparables à celles obtenues avec le système $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ / DPEphos. L'activité du complexe **2** a également été évaluée en allylation de la benzylamine par l'alcool allylique (Tableau 2, entrée 4), et a permis d'obtenir une conversion de 89 % après 18 h au reflux du dioxane.

Tableau 2 : activité catalytique de complexes de platine(DPP-Xantphos) en allylation^a

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + 1,5 \text{NH}_2\text{R} \xrightarrow[\text{dioxane, reflux}]{\text{cat.}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NHR} + \text{H}_2\text{O}$				
Entrée	Catalyseur	Amine	Temps	Conversion ^b
1 ^c	$[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ (1 mol %) DPEphos (2 mol %)		4 h	91 %
2	$[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ (1 mol %) DPP-Xantphos (2 mol %)		4 h	93 %
3	2 (1 mol %)		4 h	93 %
4	2 (1 mol %)		18 h	89 %

^a 2 mmol de $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$, 3 mmol de RNH_2 dans 2 mL de dioxane. ^b Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine déterminée par RMN ^1H du produit brut. ^c Résultat catalytique reporté par Ohshima et Mashima^[1]

Lors de leur étude, Ohshima et Mashima ont démontré que l'espèce active du cycle catalytique est le complexe de platine allylique formé *in situ* dans le milieu réactionnel. Nous nous sommes donc intéressé à la synthèse et à l'étude de la réactivité des complexes cationiques $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})]$ et $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})]$, afin de nous concentrer sur les étapes du cycle catalytique et non sur la formation des complexes de platine(allyle) à partir des complexes de platine bis-chlorés.

II.2. Formation et réactivité du complexe $[\text{Pt}(\text{allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$

II.2.a. Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\text{allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$

Le complexe **3** a été synthétisé par réaction du complexe $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ **1** avec l'allyl(tri-*n*-butyl)étain dans le THF en présence d'un équivalent de triflate d'argent à température ambiante (Schéma 4).

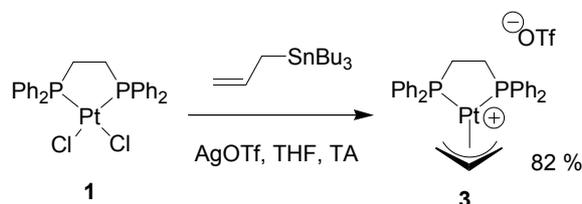


Schéma 4 : synthèse du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$ **3**.

Ce complexe a été entièrement caractérisé par RMN (^{31}P , ^{13}C et ^1H) et analyse élémentaire. Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **3** dans le dichlorométhane à 4 °C a généré des cristaux qui ont permis de caractériser **3** par diffraction des rayons X. Sa structure est présentée Figure 2.

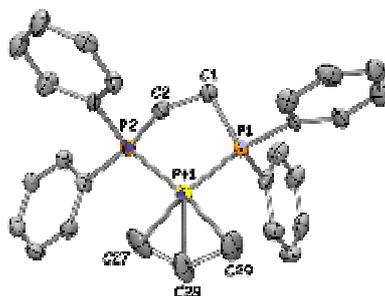


Figure 2 : structure du cation du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$ **3**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : $\text{Pt}(1)\text{-P}(1)$: 2,262(2) ; $\text{Pt}(1)\text{-P}(2)$: 2,264(2) ; $\text{P}(1)\text{-C}(1)$: 1,85(1) ; $\text{C}(1)\text{-C}(2)$: 1,53(1) ; $\text{P}(2)\text{-C}(2)$: 1,87(1) ; $\text{Pt}(1)\text{-C}(27\text{A})$: 2,18(1) ; $\text{Pt}(1)\text{-C}(28\text{A})$: 2,18(1) ; $\text{Pt}(1)\text{-C}(29\text{A})$: 2,18(1) ; $\text{C}(27\text{A})\text{-C}(28\text{A})$: 1,30(2) ; $\text{C}(28\text{A})\text{-C}(29\text{A})$: 1,36(2) ; $\text{P}(1)\text{-Pt}(1)\text{-P}(2)$: 86,80(8) ; $\text{C}(27\text{A})\text{-Pt}(1)\text{-C}(29\text{A})$: 66,4(4)

Comme prévu, l'angle de morsure de la dppe sur le complexe **3** est tout à fait standard avec une valeur de 86,8 °.

II.2.b. Réactivité du complexe [Pt(allyle)(dppe)][OTf] vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique

La réactivité du complexe [Pt(η^3 -allyle)(dppe)][OTf] **3** vis-à-vis des amines primaires et secondaires a été explorée. Lorsque 10 équivalents de *n*-butylamine, d'aniline, de benzylamine, ou encore de méthylbenzylamine sont ajoutés à température ambiante à une solution du complexe **3** dans le toluène, aucune réaction n'est observée. Par contre, le chauffage du même mélange à 50 °C conduit à l'obtention d'une solution homogène avec formation d'un nouveau complexe caractérisé par RMN ^{31}P par deux atomes de phosphores non équivalents et couplant de manière très différente avec le platine.

Le spectre RMN ^{31}P obtenu dans le cas d'addition de benzylamine est présenté Figure 3. Pour les quatre amines testées, les spectres RMN ^{31}P sont très semblables, les déplacements chimiques variant de moins d'1 ppm d'une amine à l'autre et les constantes de couplage de moins de 1 %.

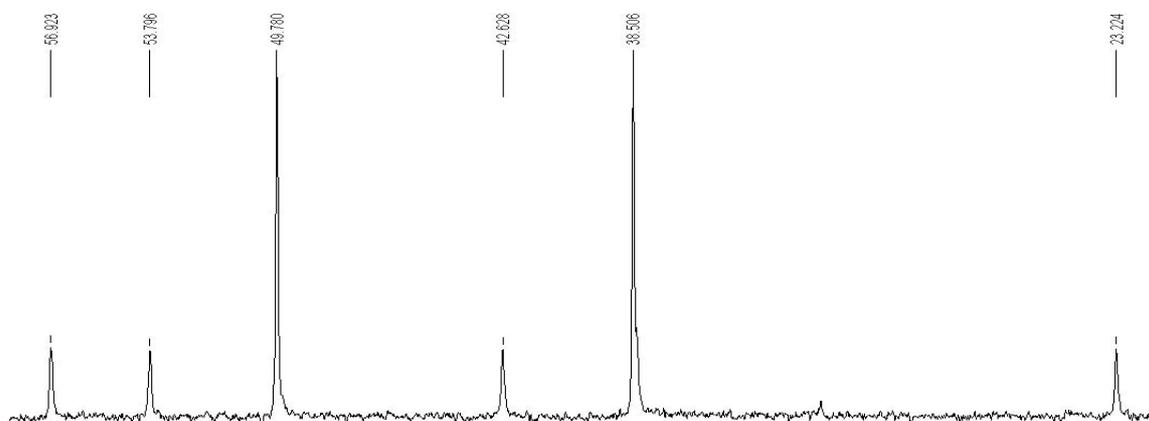


Figure 3 : spectre RMN ^{31}P après addition à 50 °C de benzylamine sur le complexe [Pt(η^3 -allyle)(dppe)][OTf] **3** : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (toluène) : 38,5 (s+sat, $^1J_{\text{PtP}} = 3714$ Hz, P trans à N), 49,8 (s+sat, $^1J_{\text{PtP}} = 1737$ Hz, P trans à CH_2)

Le complexé **4** ainsi formé par addition de benzylamine a pu être isolé et caractérisé par RMN (^{31}P , ^{13}C et ^1H) et analyse élémentaire. Dans un premier temps, l'obtention du complexe de platine(0) à 16 électrons [Pt(η^2 -benzylammonium)(dppe)] résultant de l'attaque nucléophile de l'amine sur le fragment allyle a été envisagée. Cette hypothèse est cependant contredite par deux données RMN. Tout d'abord, la grande différence des couplages $^1J_{\text{PtP}}$ montre que les deux phosphores sont localisés en *trans* de ligands électroniquement très différents. De plus, l'absence de protons vinyliques dans le spectre ^1H indique l'absence de double liaison ou de fragment allyle. La formulation du complexe **4** a pu être établie par diffraction des rayons X à partir de cristaux obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **4** dans le dichlorométhane à 4 °C (Figure 4).

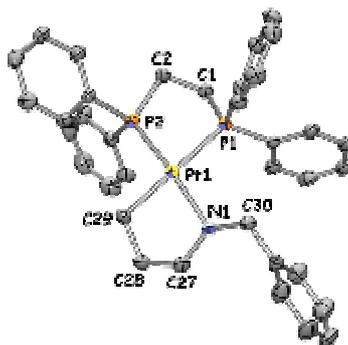


Figure 4 : structure RX du cation du complexe $[Pt(CH_2CH_2CH_2NHBn-\kappa-C,N)(dppe)][OTf]$ **4**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1) : 2,3052(8) ; Pt(1)-P(2) : 2,2308(8) ; P(1)-C(1) : 1,830(3) ; C(1)-C(2) : 1,540(4) ; P(2)-C(2) : 1,836(3) ; Pt(1)-N(1) : 2,136(2) ; N(1)-C(30) : 1,491(4) ; N(1)-C(27) : 1,507(4) ; C(27)-C(28) : 1,510(4) ; C(28)-C(29) : 1,525(4) ; Pt(1)-C(29) : 2,096(3) ; P(2)-Pt(1)-P(1) : 85,62(3) ; C(27)-N(1)-Pt(1) : 108,6(2) ; N(1)-C(27)-C(28) : 107,3(2) ; C(27)-C(28)-C(29) : 108,6(3) ; C(28)-C(29)-Pt(1) : 106,6(2) ; C(29)-Pt(1)-N(1) : 82,9(1)

Le complexe **4** s'est avéré être l'analogue du complexe métallacyclique obtenu par Ozawa après addition d'un excès d'aniline sur le complexe cationique $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(DPCB)]$.^[3] Sa formation peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'un complexe cationique hydruure de platine $[PtH(\eta^2\text{-allylamine})(dppe)]$ qui subit ensuite un transfert de proton en β avec coordination de l'amine.

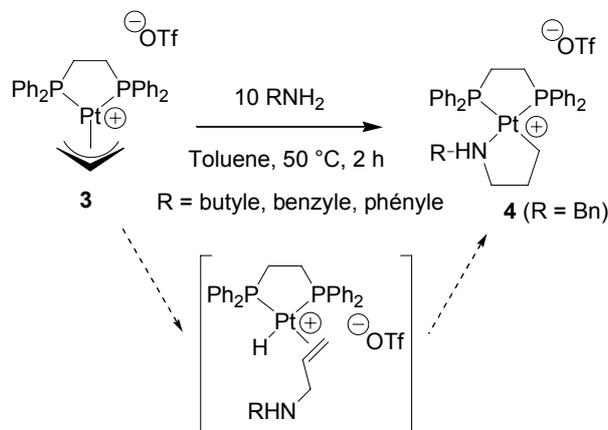
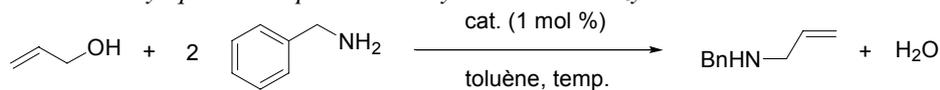


Schéma 5 : synthèse du complexe $[Pt(CH_2CH_2CH_2NHBn-\kappa-C,N)(dppe)][OTf]$ **4**

L'ajout de dix équivalents d'alcool allylique au mélange précédent du complexe **3** et de dix équivalents d'amine ne provoque aucun changement dans le spectre RMN ^{31}P , le complexe métallacyclique **4** étant le seul produit observé en solution.

II.2.c. Activité catalytique du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(dppe)][OTf]$

Malgré l'absence d'activité catalytique du complexe $[PtCl_2(dppe)]$ **1**, nous avons tout de même testé le complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(dppe)][OTf]$ **3** en catalyse d'allylation de la benzylamine par l'alcool allylique (Tableau 3).

Tableau 3 : activité catalytique du complexe **3** en allylation de la benzylamine ^a

Entrée	Catalyseur	Temp.	Temps	Conversion ^b
1	3	50 °C	2 h	10 %
2	3	50 °C	24 h	15 %
3	3	50 °C	96 h	18 %
4	3	100 °C	24 h	47 %
5	4	50 °C	24 h	0 %
6	4	100 °C	24 h	9 %

^a 2 mmol de C₃H₅OH, 4 mmol de BnNH₂ dans 2 ml de toluène. ^b Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine déterminée par RMN ¹H du produit brut.

Il apparaît que le complexe **3** est actif pour cette catalyse puisqu'une conversion de 10 % est observée après 2 h à 50 °C (entrée 1). Cependant, seulement 15 % d'allylamine sont formés après 24 h (entrée 2), et 18 % après 96 h (entrée 3). Le complexe catalytique **3** se désactive donc au cours de la catalyse. Lorsque la même expérience est conduite à 100 °C, 47 % de conversion sont atteints après 24 h de réaction (entrée 4). Quel que soit le temps de réaction ou la température choisie, seul le complexe métallacyclique **4** peut être observé en solution par RMN ³¹P.

Ce dernier a donc été testé comme catalyseur à 1 mol %. Contrairement aux expériences conduites avec le complexe **3**, à 50 °C, aucune formation d'allylamine n'est observée après 24 h (entrée 5), et une conversion de 9 % est obtenue après chauffage à 100 °C pendant 24 h (entrée 6). Le complexe **4** est donc une forme désactivée du complexe actif **3**.

II.3. Formation et réactivité du complexe [Pt(allyle)(DPP-Xantphos)][PF₆]

II.3.a. Synthèse du complexe [Pt(η³-allyle)(DPP-Xantphos)][PF₆]

Le complexe cationique actif [Pt(η³-allyle)(DPP-Xantphos)] a été synthétisé à partir du complexe [PtCl₂(DPP-Xantphos)] **2** et d'allyl(tri-*n*-butyl)étain en présence d'hexafluorophosphate d'argent (Schéma 6).

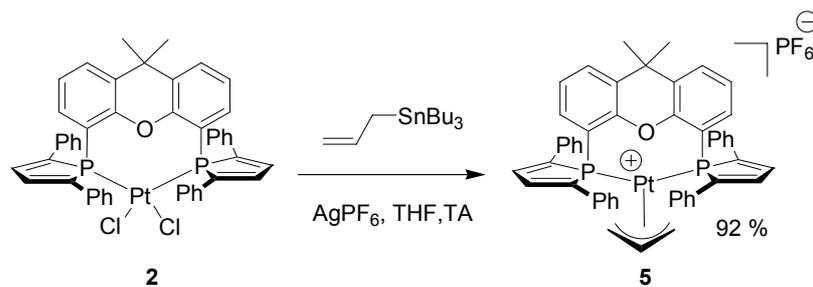


Schéma 6 : synthèse du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ **5**

Le complexe **5** a été caractérisé par RMN (^{31}P , ^{13}C et ^1H) et analyse élémentaire. Une diffusion d'hexanes dans une solution de **5** dans le dichlorométhane à 4 °C a conduit à l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X. Sa structure est présentée Figure 5.

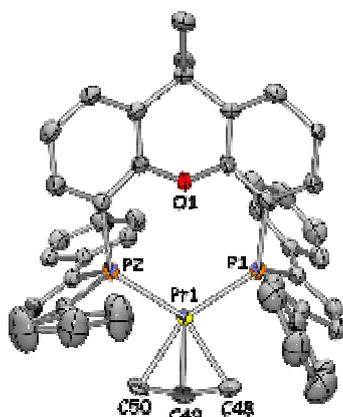


Figure 5 : structure du cation du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ **5**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : $Pt(1)-C(49)$: 2,153(5) ; $Pt(1)-C(50)$: 2,161(5) ; $Pt(1)-C(48)$: 2,182(4) ; $Pt(1)-P(2)$: 2,304(1) ; $Pt(1)-P(1)$: 2,310(1) ; $C(48)-C(49)$: 1,372(8) ; $C(49)-C(50)$: 1,323(7) ; $P(2)-Pt(1)-P(1)$: 115,98(4) ; $C(49)-Pt(1)-P(2)$: 119,9(2) ; $C(49)-Pt(1)-P(1)$: 123,4(2)

L'angle de morsure du ligand DPP-Xantphos dans le complexe **5** est de 116,0 °, ce qui est supérieur de près de 30 ° à l'angle de morsure du complexe de platine allylique équivalent de la dppe (86,8 °). Etant donné que l'angle de morsure est un facteur clé de ce processus,^[1] le complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ **5** devrait présenter une réactivité vis-à-vis des amines et / ou de l'alcool allylique tout à fait différente du complexe **3** précédemment étudié.

II.3.b. Réactivité du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ **5** vis-à-vis des amines et de l'alcool allylique vis-à-vis des amines

De la même manière qu'avec le complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})][OTf]$ **3**, la réactivité du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ **5** vis-à-vis des amines primaires et secondaires a été explorée.

Ces expériences nous permettent d'étudier indépendamment la première étape du cycle catalytique.

Quatre amines ont été testées : butylamine, hexylamine, benzylamine et benzylméthylamine. 10 équivalents de chacune d'entre elles ont été introduits dans une solution du complexe **5** dans le toluène (Schéma 7). Dans chaque cas, le mélange jaune et hétérogène en raison de l'insolubilité du complexe **5** dans le toluène, devient instantanément rouge et homogène. L'examen du spectre RMN ^{31}P révèle l'apparition de deux doublets, variant très peu d'une amine à l'autre. Dans le cas de l'addition de benzylamine, le complexe **6** formé se caractérise par deux doublets à $\delta = 14,1$ ppm (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3292$ Hz) et $16,4$ (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3580$ Hz) (Figure 6).

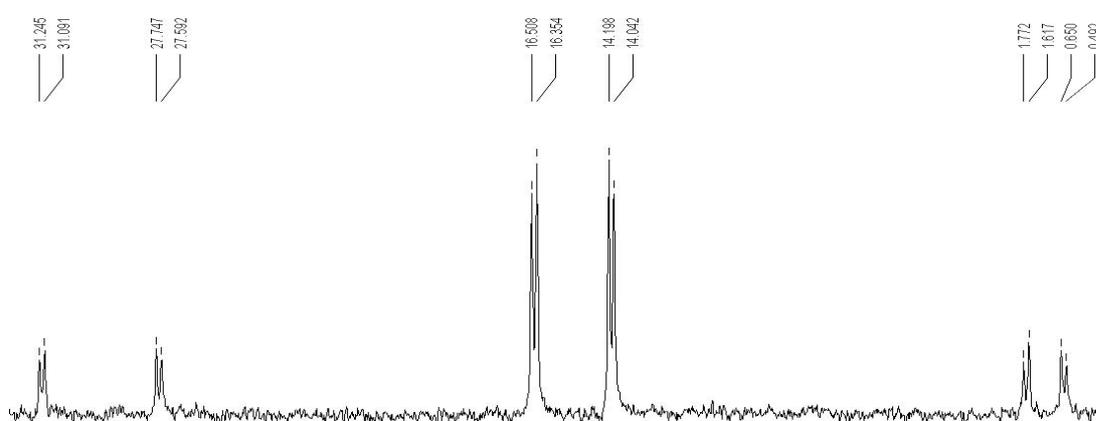


Figure 6 : spectre RMN ^{31}P après addition à température ambiante de benzylamine sur le complexe $[\text{Pt}(\text{allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (toluène): $14,1$ (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3292$ Hz) et $16,4$ (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3580$ Hz)

Le spectre RMN ^{31}P révèle la présence de deux atomes de phosphore différents couplant entre eux, mais ayant des déplacements chimiques très proches et des constantes de couplages avec le platine du même ordre de grandeur. Ceci suggère qu'ils sont localisés en *trans* de ligands ayant des propriétés électroniques similaires. Le complexe **6** ainsi formé dans le cas de l'addition de benzylamine n'est donc pas un complexe aminopropyle métallacyclique (analogue du complexe **4**), mais très probablement le complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylbenzylammonium})(\text{DPP-Xantphos})]$ résultant de l'attaque nucléophile de l'amine sur le fragment allyle du complexe **5** (Schéma 7).

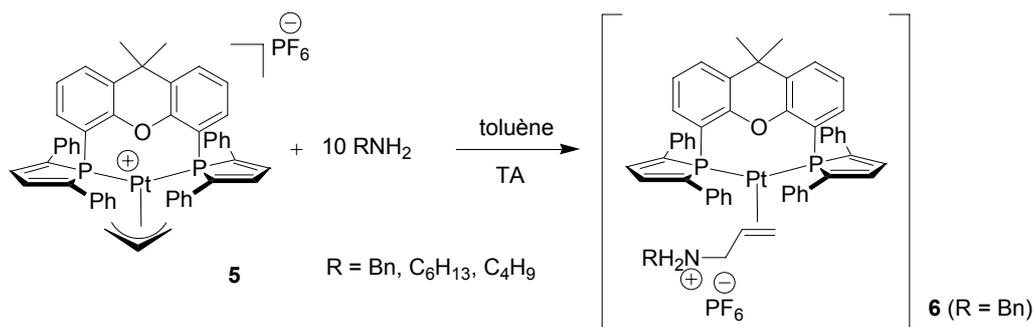


Schéma 7 : réactivité du complexe 5 vis-à-vis des amines

Sa formulation est de plus cohérente avec les couplages $^1J_{\text{PtP}}$ reportés dans la littérature pour les complexes de platine(0) à 16 électrons $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-olefine})]$.^[4-6] Notons de plus l'absence de couplage $^2J_{\text{PH}}$ caractéristiques des complexes hydrures de platine. Malheureusement, le complexe 6 n'a pu être isolé ou purifié, ce qui a empêché toute tentative de caractérisation. Les diverses tentatives d'élimination de l'excès d'amine ont conduit à la précipitation d'une poudre rouge et à la disparition du signal RMN ^{31}P du complexe 6. Diverses tentatives de cristallisation ont été conduites, et ont mené à la formation systématique de cristaux rouges du complexe 7 analysables par diffraction des rayons X. Sa structure est représentée Figure 7.

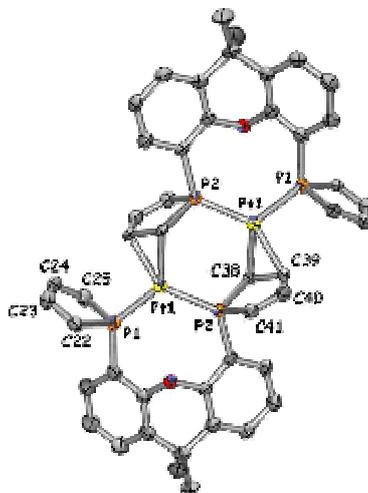


Figure 7 : structure du complexe $[\text{Pt}(\text{DPP-Xantphos})]_2$ 7. Les groupes phényles des cycles phosphores ont été omis par souci de clarté. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1) : 2,263(1) ; Pt(1)-P(2) : 2,292(1) ; Pt(1)-C(39) : 2,114(4) ; Pt(1)-C(38) : 2,187(4) ; P(1)-C(25) : 1,822(5) ; P(1)-C(22) : 1,833(5) ; C(22)-C(23) : 1,372(7) ; C(23)-C(24) : 1,435(7) ; C(24)-C(25) : 1,359(7) ; P(2)-C(38) : 1,834(5) ; P(2)-C(41) : 1,841(4) ; C(38)-C(39) : 1,443(6) ; C(39)-C(40) : 1,448(7) ; C(40)-C(41) : 1,348(7) ; P(1)-Pt(1)-P(2) : 120,3(4)

Le complexe 7 formé est le complexe dimérique de platine(0) du DPP-Xantphos. Cette structure apporte la preuve que la formation d'un fragment de platine(0) $[\text{Pt}(\text{DPP-Xantphos})]$ est possible à partir des complexes de $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylammonium})(\text{DPP-Xantphos})]$ (Schéma 8), malgré l'important coût énergétique de la décooordination du ligand $\eta^2\text{-allylammonium}$ dans le cas du platine (Chapitre I, III).

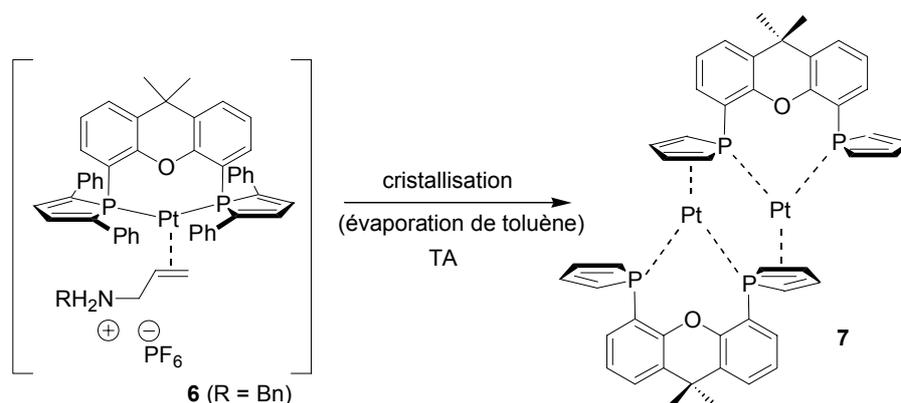


Schéma 8 : formation du complexe dimérique de platine(0) $[Pt(DPP-Xantphos)]_2$ **7**. Les groupes phényles des cycles phospholes ont été omis par souci de clarté.

Cette évolution du complexe **6** est par ailleurs cohérente avec la formulation $[Pt(\eta^2\text{-allylbenzylammonium})(DPP-Xantphos)]$ proposée pour le complexe **6**.

II.2.c. Ajout d'alcool allylique

Afin d'étudier et de comprendre les étapes de la suite du cycle catalytique, dix équivalents d'alcool allylique sont ajoutés au mélange précédent contenant le complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(DPP-Xantphos)][PF_6]$ **5** et dix équivalents de benzylamine. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le spectre RMN ^{31}P révèle un léger déplacement du système de doublets correspondants au complexe **6** (δ 14,4 et 16,9 au lieu de δ 14,1 et 16,4), mais surtout l'apparition d'un nouveau système de doublets à δ 14,2 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,3$ Hz, $^1J_{PtP} = 3195$ Hz) et 15,6 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,3$ Hz, $^1J_{PtP} = 3464$ Hz) (Figure 8).

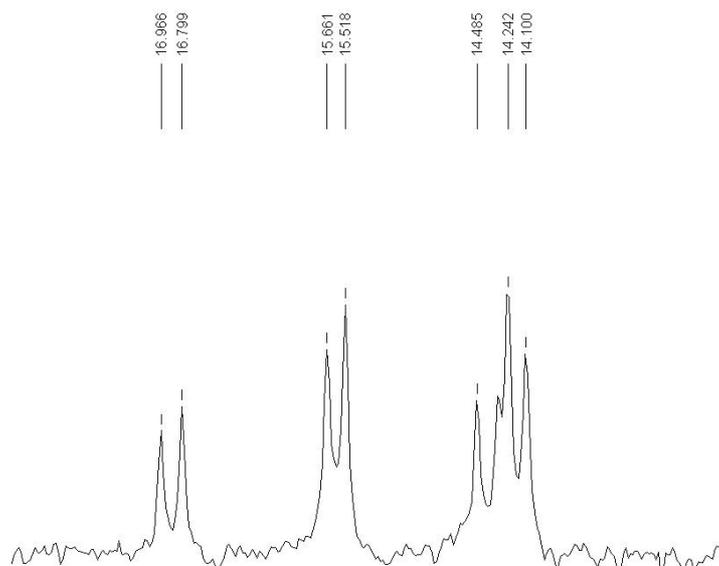


Figure 8 : spectre RMN ^{31}P du mélange du complexe **5**, de 10 équivalents de benzylamine et de 10 équivalents d'alcool allylique. Par souci de clarté, les satellites de platine ont été exclus de la figure.

Les deux espèces présentes sont en équilibre, l'ajout de 30 équivalents supplémentaires d'alcool allylique fait disparaître le signal du complexe **6**. La forte similarité entre ces deux systèmes de doublets nous indique que le nouveau complexe formé (**8**) est très certainement le complexe de platine(0) à 16 électrons $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP\text{-}Xantphos)]$, l'alcool allylique ayant substitué l'allylammonium.

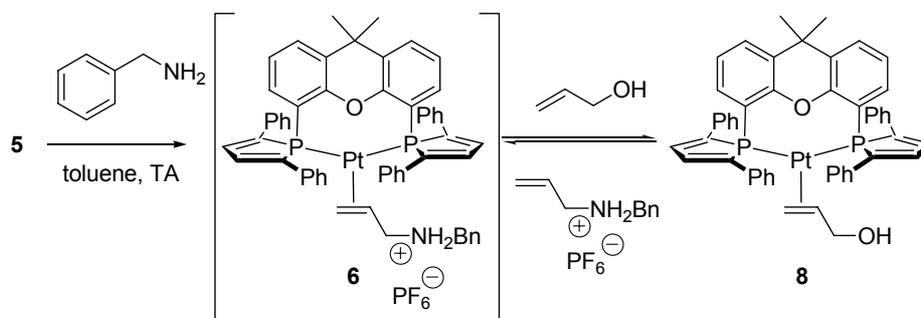


Schéma 9 : équilibre entre les complexes de platine(0) à 16 électrons $[Pt(\eta^2\text{-allylammonium})(DPP\text{-}Xantphos)]$ **6** et $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP\text{-}Xantphos)]$ **8**

Malheureusement, aucune tentative de cristallisation du complexe **8** n'a permis de déterminer sa structure cristallographique. Aussi, afin de confirmer notre hypothèse, le complexe $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP\text{-}Xantphos)]$ **8** a été synthétisé selon une autre procédure. La réduction par $NaBH_4$ du complexe $[PtCl_2(DPP\text{-}Xantphos)]$ **2** en présence d'alcool allylique a en effet permis d'isoler le complexe **8** avec un rendement de 94 % (Schéma 10).

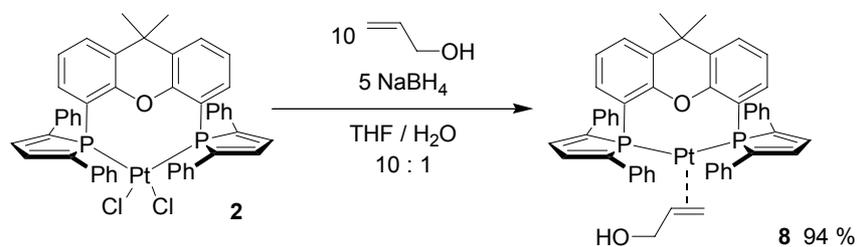


Schéma 10 : synthèse du complexe $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP\text{-}Xantphos)]$ **8**

Son spectre RMN ^{31}P (Figure 9) présente un système de deux doublets à δ 13,9 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,2$ Hz, $^1J_{PtP} = 3234$ Hz) et 15,7 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,2$ Hz, $^1J_{PtP} = 3580$ Hz), très proche du système apparu lors de l'expérience précédente.

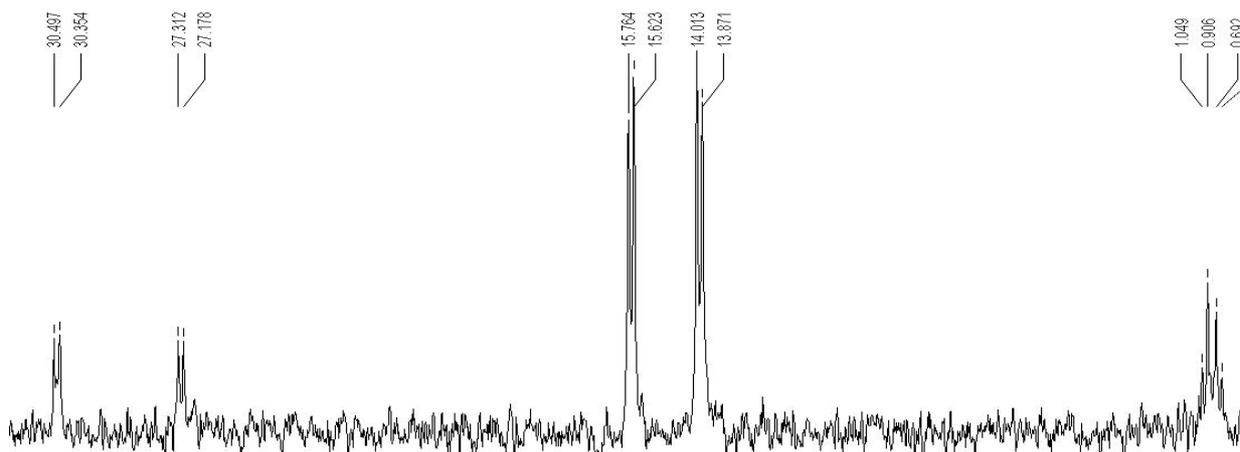


Figure 9 : spectre RMN ^{31}P du complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8** : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CH_2Cl_2) : 13,9 (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 17,2$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3234$ Hz) et 15,7 (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 17,2$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3580$ Hz).

Les faibles déplacements des signaux RMN ^{31}P des complexes **6** et **8** selon qu'ils sont synthétisés seuls ou non peuvent s'expliquer par l'utilisation de solvants différents, mais aussi par la création de liaisons hydrogène entre l'allylammonium libre et l'alcool allylique coordonné du complexe **8** lorsque les deux sont présents dans le mélange (Figure 8, à comparer aux Figure 6 et Figure 9).

Tout comme le complexe **6**, une lente décomposition en solution du complexe **8** en complexe $[\text{Pt}(\text{DPP-Xantphos})]_2$ **7** est observée. Cependant, contrairement au complexe **6** qui, dilué dans le dichlorométhane, reforme instantanément le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5**, le complexe **8** est caractérisé par une certaine stabilité et une grande solubilité dans le dichlorométhane. Il a ainsi pu être caractérisé par RMN (^{31}P , ^1H et ^{13}C) et par structure des rayons X, des cristaux de **8** ayant pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée du complexe **8** dans le dichlorométhane à 4 °C. Sa structure cristallographique est présentée Figure 10.

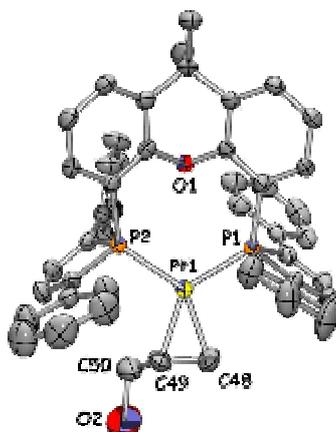


Figure 10 : structure RX du complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8**. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pt(1)-P(1) : 2,268(1) ; Pt(1)-P(2) : 2,2679(8) ; Pt(1)-C(48) : 2,116(4) ; Pt(1)-C(49) : 2,121(2) ; C(48)-C(49) : 1,430(5) ; P(1)-Pt(1)-P(2) : 116,96(3)

Les espèces observées par RMN ^{31}P lors du mélange du complexe **5**, de benzylamine et d'alcool allylique suggèrent donc que le mécanisme catalytique ne fait intervenir comme intermédiaires que des complexes de platine(0), le complexe **8** ainsi isolé étant potentiellement le dernier intermédiaire précédant la formation du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5**. En effet, tout comme dans le cas des complexes de palladium (*cf.* chapitre II de cette partie), l'ajout d'une source de proton (NH_4PF_6 , 1 équivalent dans une solution du complexe **8** dans un mélange acétonitrile / THF 1 : 1) permet d'assister le départ de l'ion hydroxyde et la formation avec un rendement de 89 % du complexe catalytique **5** (Schéma 11).

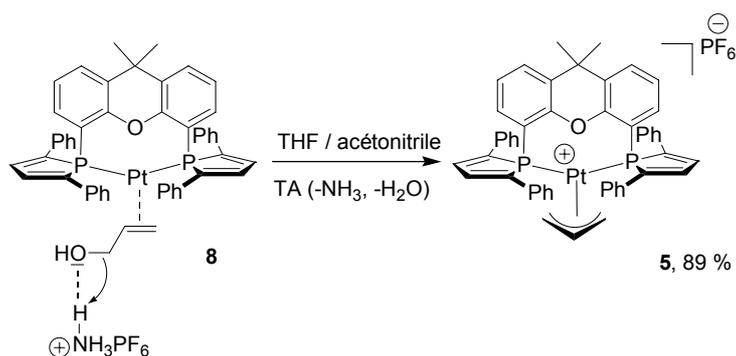


Schéma 11 : synthèse du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** par addition d'un équivalent de NH_4PF_6 sur le complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8**

Nous nous sommes finalement intéressés à la régénération du complexe **5** dans des conditions catalytiques, avec en particulier la présence de l'allylammonium formé *in situ* et susceptible de promouvoir le départ du groupe HO^- . Le mélange de complexe **5** et de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique a donc été reproduit, et la solution, agitée à température ambiante. Après 2 h, la présence du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** peut être observée par RMN ^{31}P , elle est caractéristique d'un équilibre avec les deux complexes de platine(0) à 16 électrons, qui apparaissent donc être des intermédiaires réactionnels (Schéma 12).

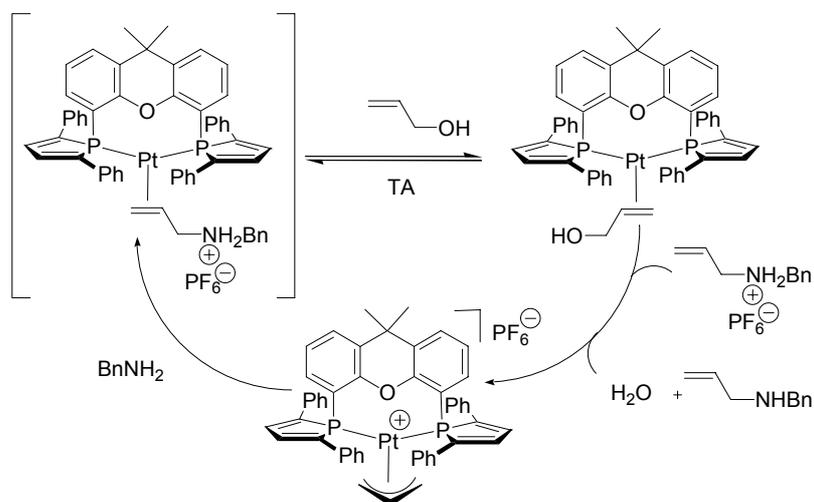


Schéma 12 : présentation d'un cycle catalytique simplifié représentant les intermédiaires visibles par RMN ^{31}P

Après 6 h d'agitation à température ambiante, l'analyse par RMN ^1H du mélange brut révèle le couplage quantitatif de l'alcool allylique et de la benzylamine.

Afin de comparer directement les activités des complexes **3** et **5**, une expérience catalytique est conduite avec 2 équivalents de benzylamine pour 1 équivalent d'alcool allylique dans le toluène à 50 °C, avec 1 mol % de complexe **5**. Une conversion quantitative est observée après 18 h de réaction (*vs* 18 % de conversion après 96 h pour l'expérience conduite avec 1 mol % de complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$ **3**).

II.4. Conclusion

Deux séries d'expériences ont été conduites. Une première avec un ligand à faible angle de morsure (la dppe), et une seconde avec un ligand à grand angle de morsure (le DPP-Xantphos). Les deux complexes allyliques $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{dppe})][\text{OTf}]$ **3** et $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** ont été synthétisés, et leur réactivité vis-à-vis des amines a été étudiée. Alors que l'ajout d'un excès d'amine sur le complexe **3** conduit à la formation d'un complexe métallacyclique aminopropyle **4**, l'ajout d'un excès d'amine et d'alcool allylique sur le complexe **5** révèle un équilibre entre deux espèces de platine(0) à 16 électrons, les complexes $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylammonium})(\text{DPP-Xantphos})]$ **6** et $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8**. De plus, le complexe **4** formé dans le cas de la dppe s'est révélé être une forme désactivée du complexe actif **3**, alors que les deux complexes **6** et **8** sont apparus en équilibre avec le complexe actif **5** et sont donc très certainement des intermédiaires réactionnels du cycle catalytique.

Ces expériences témoignent donc d'un mécanisme réactionnel fondé sur des intermédiaires de type platine(0), et du fait que l'accessibilité des espèces hydrides dans le cas des complexes de platine est une voie de désactivation de la catalyse. Le mélange de $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** et de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique a de plus montré que la réaction peut s'opérer à température ambiante, ce qui contraste avec les conditions expérimentales employées par Ohshima et Mashima ($[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ 1 mol % + DPEphos 2 mol %, reflux du dioxane). Le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** s'est enfin avéré extrêmement actif pour l'allylation de la benzylamine par l'alcool allylique.

Nous avons entrepris une étude théorique pour détailler les mécanismes réactionnels observés dans cette étude expérimentale. Il s'agira en particulier de : *i*) déterminer un mécanisme catalytique pour cette réaction d'allylation catalysée au platine *ii*) détailler la formation de l'espèce métallacyclique observée dans le cas de l'utilisation de la dppe comme ligand *iii*) Comprendre le rôle de l'angle de morsure du ligand utilisé.

III. ETUDE THEORIQUE

III.1. Modélisation

La fonctionnelle B3PW91^[7, 8] a été utilisée pour tous les calculs théoriques. Hormis le métal, la base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes, le platine est décrit par la base de valence (441s/2111p/21d) associée au pseudo-potentiels de Hay et Wadt^[9] complétée par une fonction de polarisation f (exposant = 0,993).^[10] Les énergies présentées sont les énergies PCM^[11-14] obtenues par calculs « simple point » sur les géométrie optimisée en phase gazeuse, le solvant considéré étant le toluène.

La réaction considérée durant toute cette étude théorique est le couplage entre la méthylamine et l'alcool allylique. Dans un premier temps, nous considérerons un modèle de la dpe (noté DPPE-H) pour tous les calculs, les groupements phényles de la dpe sont remplacés par des hydrogènes (Schéma 13).

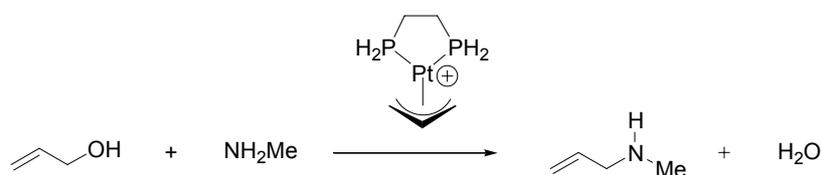


Schéma 13 : réaction modèle considérée pour l'étude théorique

III.2. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à un mécanisme faisant intervenir des complexes hydrures de platine car nous avons vu lors du premier chapitre de cette partie que ces complexes sont bien plus accessibles dans le cas du platine que dans le cas du palladium (ceci est en particulier mis en évidence par l'isolement expérimental du complexe métallacyclique 4).

III.2.a. Première étape : attaque de l'amine

Cette première étape est très légèrement exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'état de transition correspondant est très proche géométriquement de celui trouvé dans le cas du palladium (Schéma 14).

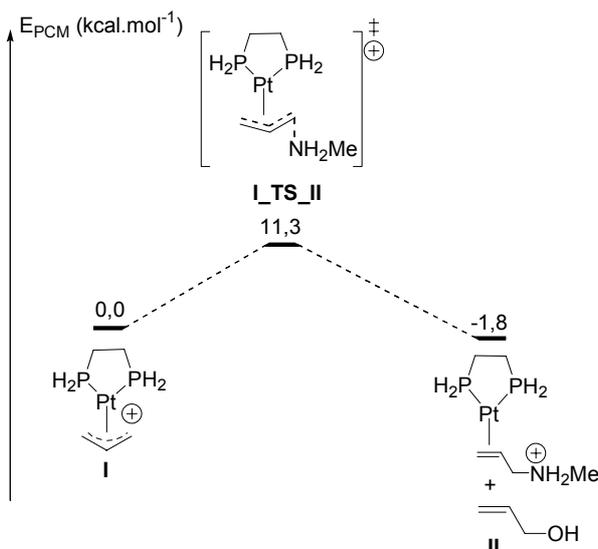


Schéma 14 : profil énergétique de l'attaque de la méthylamine sur le complexe I

III.2.b. Deuxième étape : formation du complexe hydrure de platine III

Nous nous sommes à nouveau penchés sur la formation d'hydrures de platine à partir d'un complexe de platine(0) $[Pt(\eta^2\text{-allylammonium})(L)]^+$. Après un examen précis de la surface d'énergie potentielle, nous avons observé que le transfert d'hydrogène (1,3) observé dans le cas du palladium n'est plus pertinent lorsque des complexes de platine sont considérés.

Un état de transition connectant directement le complexe II au complexe hydrure III a été localisé. Cette étape est endothermique ($\Delta E_{PCM} = 11,1$ kcal.mol⁻¹) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 14,4$ kcal.mol⁻¹. L'état de transition de cette transformation est présenté Figure 11, sa géométrie est proche d'une structure en T (P1-Pt-C1 : 96,8 °, P1-Pt-P2 : 85,2 ° et P2-Pt-C1 : 178,0 °), le proton transféré occupant le site vacant de cette géométrie (Pt-H : 1,75 Å, H-N : 1,56 Å).

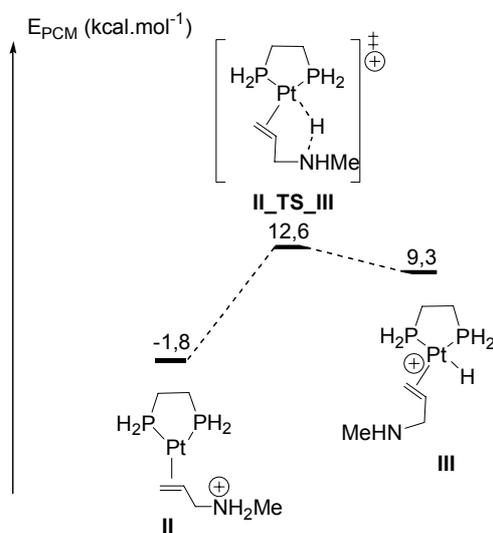


Schéma 15 : formation du complexe hydrure III à partir du complexe II

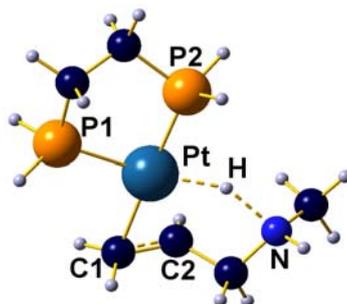
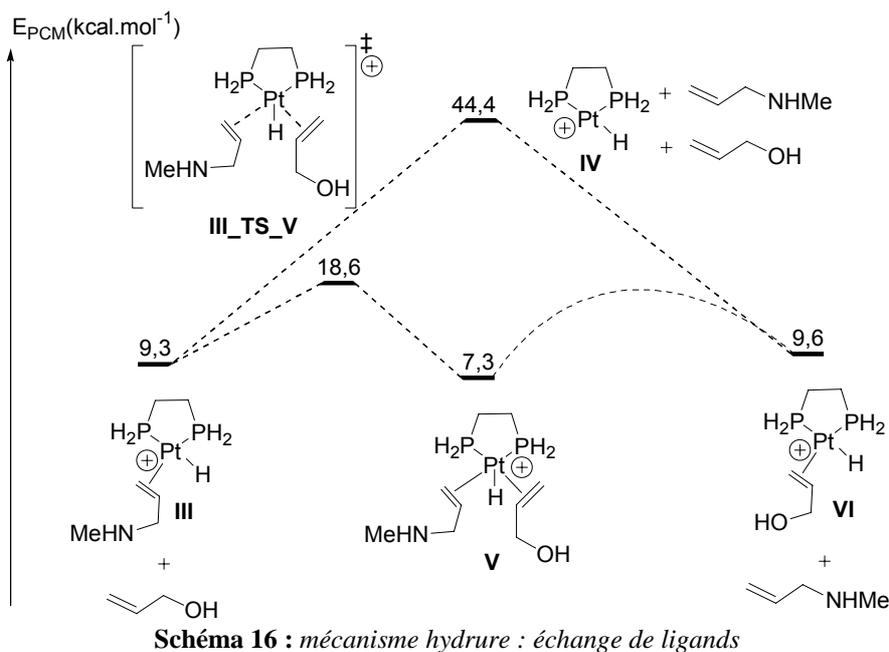


Figure 11 : vue de l'état de transition **II_TS_III** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : P1-Pt : 2,37 ; P2-Pt : 2,28 ; Pt-C1 : 2,18 ; Pt-C2 : 2,20 ; C1-C2 : 1,41 ; Pt-H : 1,75 ; H-N : 1,56 ; P1-Pt-P2 : 85,2 ; P1-Pt-C1 : 96,8 ; P2-Pt-C1 : 178,0 ; Pt-H-N : 148,2

III.2.c. Echange de ligands

Nous pouvons envisager deux types de mécanismes pour cet échange : un mécanisme associatif et un mécanisme dissociatif. Ces deux mécanismes sont présentés Schéma 16.

- ✓ Le mécanisme dissociatif, passe par la formation d'un complexe à 14 électrons de valence **IV** et est, tout comme dans le cas du palladium, très demandeur en énergie ($\Delta E_{\text{PCM}} = 35,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la formation de **IV** à partir de **III**).
- ✓ Le mécanisme associatif est lui beaucoup plus accessible, il passe par la formation d'un complexe hydrure à 18 électrons de valence **V**. Les deux étapes de ce mécanisme sont athermiques ou presque ($\Delta E_{\text{PCM}} = -2,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre **III** et **V** et $\Delta E_{\text{PCM}} = 2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre **V** et **VI**). La première étape élémentaire de ce mécanisme requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 9,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Nous n'avons pas pu localiser d'état de transition pour la seconde étape de ce mécanisme, mais son profil énergétique devrait être similaire à la première étape car il s'agit du même type de réaction (coordination d'un alcène pour former une espèce à 18 électrons de valence), les complexes **III** et **VI** étant de surcroît très proches en énergie.



III.2.d. Elimination d'eau et reformation du catalyseur

Contrairement aux calculs réalisés dans le cas du palladium, nous n'avons pas pu localiser de complexe $[\text{Pt}(\text{dpppe})(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{-OH}_2^+)]$ résultant du transfert du proton sur le groupement alcool de l'alcool allylique coordonné dans le complexe **VI**. Toutes les tentatives d'optimisation ont conduit à la « reformation » du complexe **VI**. Ceci est certainement dû à la plus grande stabilité des hydrures de platine par rapport aux hydrures de palladium.

L'élimination d'eau conduisant à la régénération du catalyseur à partir du complexe **VI** a été calculée et est présentée sur le Schéma 17. Cette élimination requiert une importante énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 21,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -13,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Il est intéressant de noter que cet état de transition (Figure 12) est très proche géométriquement de celui observé dans le cas de l'élimination d'eau à partir du complexe $[\text{Pd}(\text{DPCB-H})(\text{C}_3\text{H}_5\text{-OH}_2^+)]$ mais une étude de la surface d'énergie potentielle par IRC montre bien qu'il conduit au complexe **VI**.

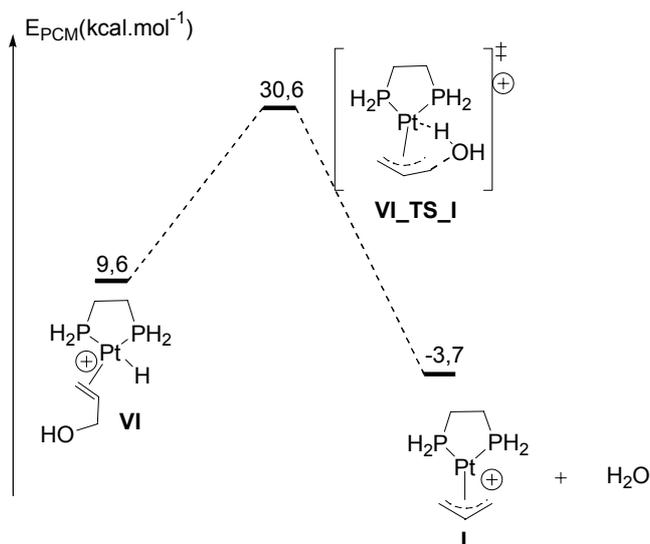


Schéma 17 : élimination d'eau à partir du complexe VI

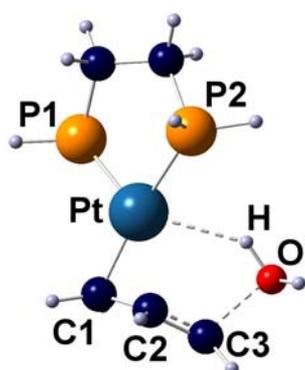


Figure 12 : vue de l'état de transition VI_TS_I obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles ($^{\circ}$) significatifs :
 Pt-P1 : 2,28 ; Pt-P2 : 2,33 ; Pt-C1 : 2,07 ; Pt-C2 : 2,20 ; Pt-H : 2,42 ; C1-C2 : 1,46 ; C2-C3 : 1,42 ; C3-O : 1,90 ; O-H : 0,99 ; P1-Pt-P2 : 85,5

Compte tenu de l'énergie d'activation mise en jeu dans cette réaction, il est probable qu'un échange acido-basique entre le proton porté par le platine et l'amine présente dans le milieu ait lieu. Cet équilibre permettrait ensuite l'élimination concertée d'allylamine et d'eau conduisant à la reformation du complexe initial **I** (XI_TS_I , *vide infra*). Cependant, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas trouvé d'état de transition correspondant à cet échange de proton. Cette étape clot un cycle catalytique faisant intervenir des espèces hydrures de platine. La formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **4** observé expérimentalement avec la dpep comme ligand n'a cependant pas encore été explicitée, une voie d'évolution du complexe hydruire de platine **III** différente du cycle calculé permet d'expliquer la formation du complexe aminopropyle **VIII** (analogue théorique du complexe **4**).

III.2.e. Formation du complexe bis-cyclique aminopropyle VIII

La formation du complexe bis-cyclique aminopropyle a été envisagée à partir du complexe **III**. Une première étape conduit à la formation du complexe **VII** présentant une liaison agostique

entre le platine et un hydrogène en position β . Cette première étape est athermique et requiert une très faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Une seconde étape permet la formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII**. La cinétique de cette étape est encore très favorable ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$), tout comme sa thermodynamique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -32,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

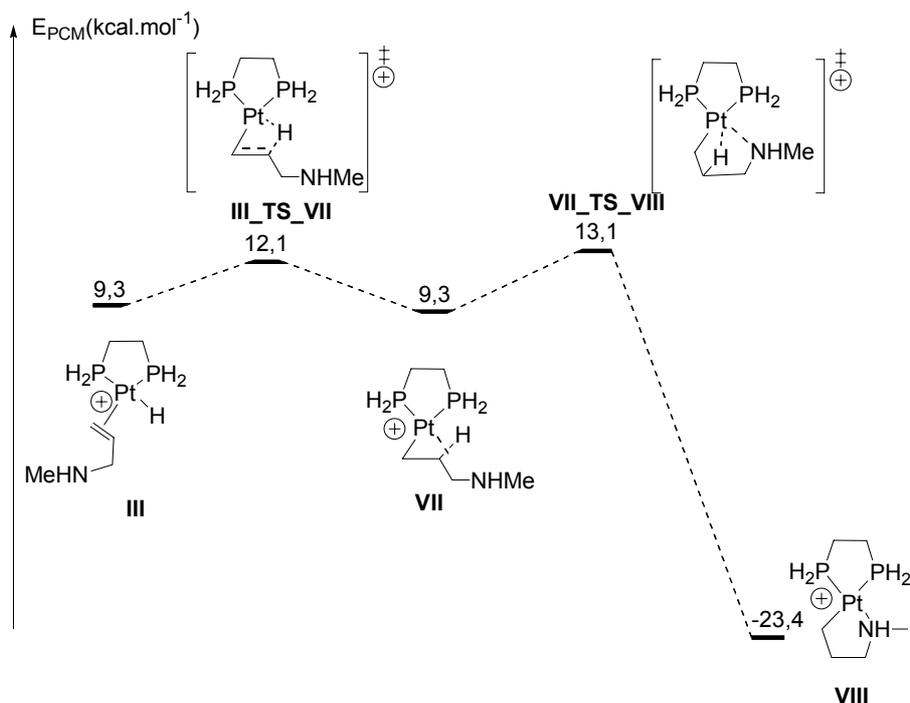


Schéma 18 : formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII**

III.2.f. Bilan des calculs théoriques sur un mécanisme faisant intervenir des espèces hydrures de platine

Tous les calculs présentés jusqu'à présent sont réunis sur le Schéma 19. Il ressort de ce profil énergétique que cette transformation est limitée par la dernière étape d'élimination d'eau. Le deuxième point important est que la formation du complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII** (analogue du complexe **4** isolé expérimentalement) est très exothermique. Ceci est hautement problématique pour la réaction catalytique, car la formation de ce complexe est extrêmement facile, cinétiquement parlant, depuis l'espèce hydruire **III**. Cette formation est même favorisée par rapport à la formation du complexe à 18 électrons de valence **V**.

Ces résultats théoriques sont donc parfaitement en accord avec les expériences réalisées avec la dppe, qui montraient que le complexe **4** était un complexe de désactivation de la catalyse car le complexe **VIII** est un puits thermodynamique. La formation favorisée de ce puits thermodynamique rend l'intervention de complexes hydrures de platine dans un mécanisme catalytique obsolète.

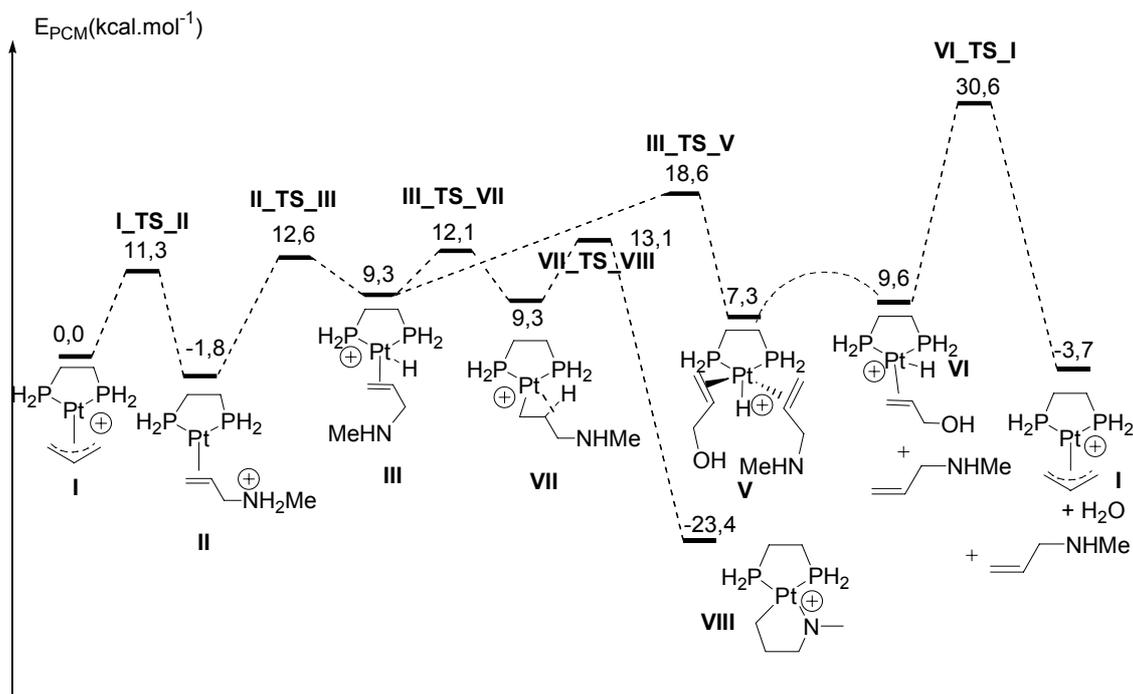


Schéma 19 : bilan énergétique des calculs sur le « mécanisme hydruure »

Aussi nous sommes à nouveau tournés vers un mécanisme « plus classique » faisant intervenir des complexes de platine(0) car les résultats expérimentaux obtenus avec le DPP-Xantphos comme ligand montraient que ce type de mécanisme était concevable.

III.3. Etude théorique d'un mécanisme faisant intervenir comme seuls intermédiaires des complexes de platine(0)

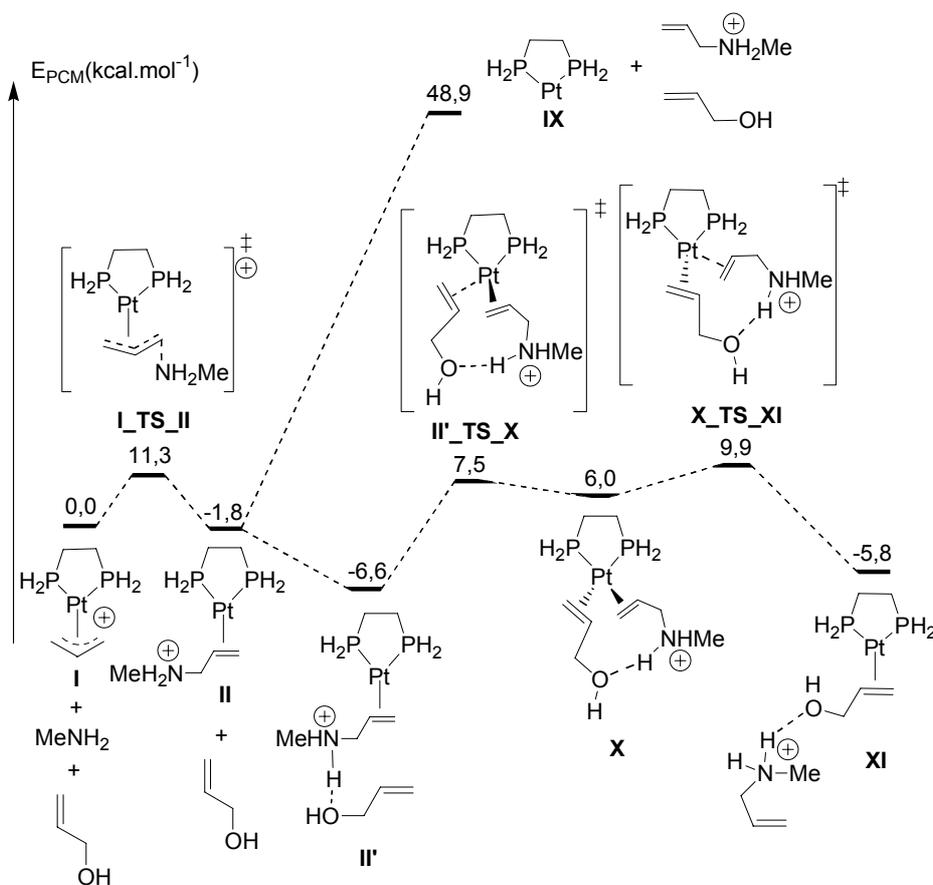
III.3.a. Echange de ligands

La première étape de ce mécanisme est à nouveau l'attaque nucléophile de l'amine sur le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPPE-H})]$ **I**. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'échange de ligands entre l'allylammonium coordonné dans le complexe **II** et l'alcool allylique.

Nous avons dans un premier temps considéré un mécanisme dissociatif qui est couramment admis dans le cas du palladium (Schéma 20). Ce mécanisme est effectivement très demandeur en énergie ($\Delta E_{\text{PCM}} = 50,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et donc totalement inconcevable au vu des conditions expérimentales. Ce résultat est cohérent avec l'importante rétrodonation observée entre le platine et l'oléfine dans le cas d'un complexe $[\text{Pt}(\text{DPCB})(\text{oléfine})]$ dans le premier chapitre de cette partie.

Nous nous sommes ensuite logiquement intéressés à un mécanisme associatif. Ce dernier est bien plus favorable que le mécanisme dissociatif (Schéma 20). Ce mécanisme peut se décomposer en trois étapes élémentaires.

- ✓ Dans un premier temps, l'alcool allylique se coordine par liaison hydrogène au groupement ammonium du complexe **II**. Ceci conduit à la formation de l'adduit **II'**, plus stable que **II** ($\Delta E_{\text{PCM}} = 4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$).
- ✓ Ensuite, un état de transition conduit à la formation du complexe tétracoordiné à 18 électrons de valence **X**. Cette étape est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 12,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$.
- ✓ Finalement, la décoordination de l'allylammonium conduit à la formation du complexe **XI**. Cette étape requiert une faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 3,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -11,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



III.3.b. Régénération du catalyseur

L'étape de fin de cycle consiste en l'élimination simultanée d'eau et de l'allylamine afin de régénérer le complexe initial **I**. Cette étape est similaire de celle observée dans le cas du palladium, elle est légèrement endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 2,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 17,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Schéma 21).

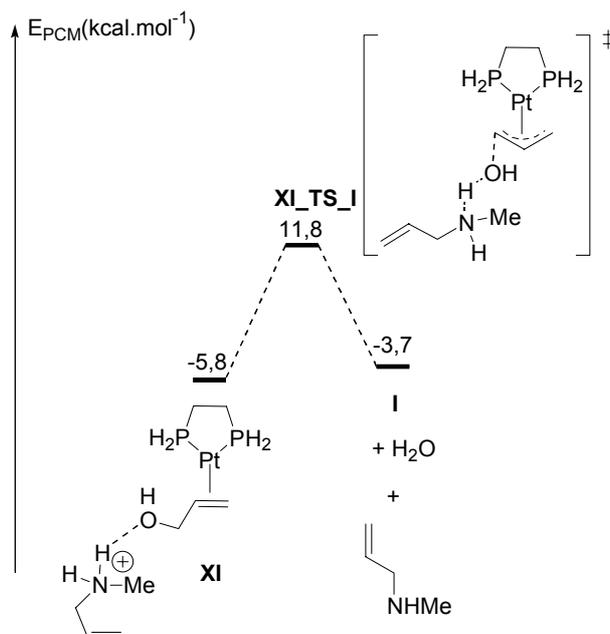


Schéma 21 : régénération du complexe I

III.3.c. Bilan du mécanisme faisant intervenir comme intermédiaires des complexes de platine(0)

Le mécanisme platine(0) associatif apparaît finalement comme tout à fait raisonnable au vu des conditions expérimentales employées, aucune étape n'étant inaccessible énergétiquement (Schéma 22). Il permet en outre d'expliquer l'observation par RMN ^{31}P des complexes $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylammonium})(\text{DPP-Xantphos})]$ **6** et $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8**, dont les analogues théoriques **II'** et **XI** apparaissent comme les complexes les plus stables du profil énergétique. De plus, le mécanisme d'échange de ligand associatif proposé permet de rationaliser la formation du dimère de platine(0) observé expérimentalement (complexe **7**). Nous pouvons d'autre part noter que la non-observation expérimentale du complexe tetracoordiné **X** est cohérente avec le profil énergétique proposé, car sa formation est endothermique que l'on parte des intermédiaires **II'** ou **XI**.

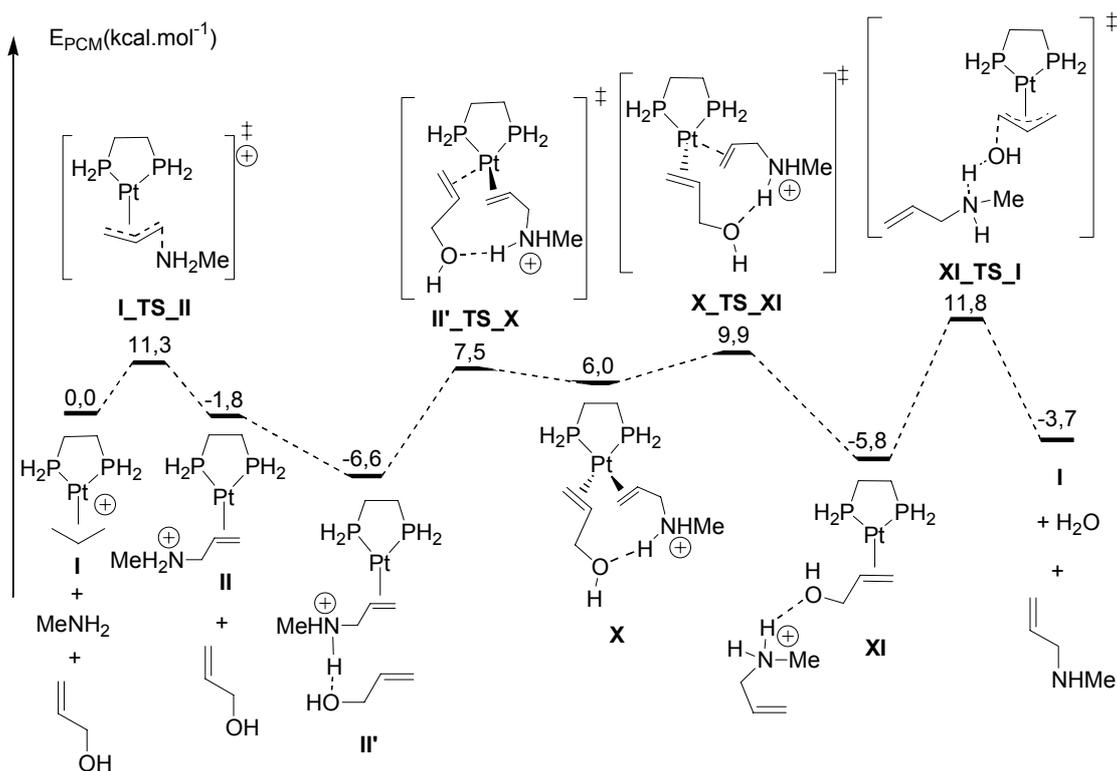


Schéma 22 : bilan du « mécanisme platine(0) »

III.4. Comparaison des différents mécanismes

Les deux mécanismes calculés avec la DPPE-H comme ligand sont regroupés sur le Schéma 23. De cette comparaison apparaît tout d'abord que le mécanisme passant par des complexes intermédiaires de platine(0) est plus favorable que le mécanisme faisant intervenir des complexes de platine hydrures, les états de transition conduisant à **V** et **I** étant particulièrement hauts en énergie ($E_{\text{PCM}} = 18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **III_TS_V**, $E_{\text{PCM}} = 30,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VI_TS_I**).

De plus, il apparaît qu'une fois le complexe **III** formé, la formation du complexe **VIII** ne peut être évitée, posant nécessairement problème au niveau catalytique car il s'agit d'un puits thermodynamique. Cet argument de poids nous a permis d'éliminer définitivement le mécanisme catalytique faisant intervenir des complexes hydrures de platine, celui-ci ne pouvant s'affranchir de l'inactivation du catalyseur par la formation du complexe **VIII**.

Dans ce modèle, la formation du complexe **VIII** est compétitive avec le cycle catalytique. Ces calculs sont donc tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux obtenus lorsque la dppe est utilisée comme ligand, car nous observons à la fois une conversion catalytique modeste et l'inactivation concomitante du catalyseur par la formation du complexe **4**.

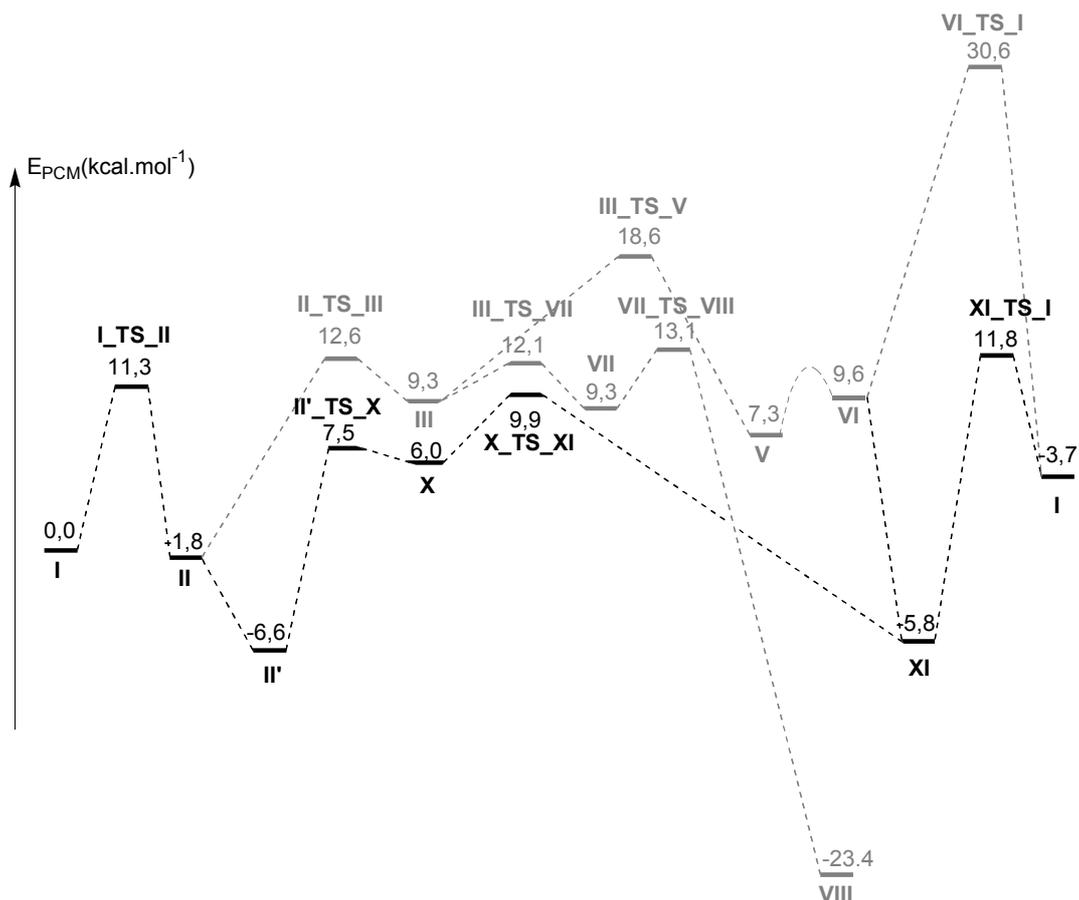


Schéma 23 : comparaison des différents mécanismes proposés

De façon plus générale, l'étude théorique conduite avec le modèle DPPE-H rend parfaitement compte des expériences catalytiques réalisées avec les complexes de platine, exception faite de la non formation du complexe bis-cyclique aminopropyle dans le cas du DPP-Xantphos.

Les conclusions générales de cette étude sont que : *i*) Le cycle catalytique ne fait intervenir que des complexes de platine(0) (Schéma 24) *ii*) La formation de complexes hydrures conduit à l'inactivation du catalyseur

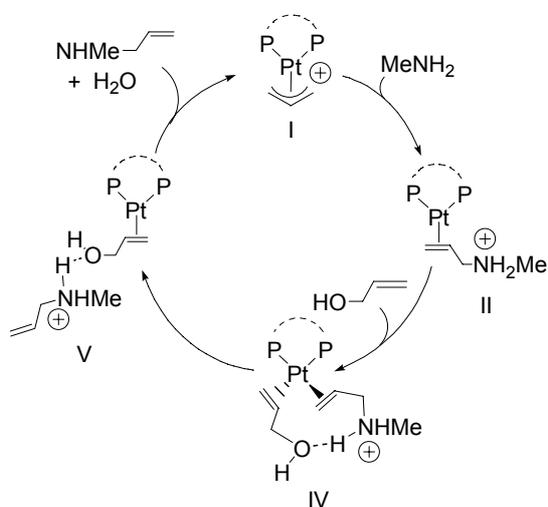


Schéma 24 : cycle catalytique proposé

Qu'en est-il du rôle de l'angle de morsure ? Une double constatation peut être faite : tout d'abord, Ohshima et Mashima ont montré que les complexes de platine coordonnés par des ligands à grand angle de morsure sont particulièrement adaptés à cette réaction catalytique ; de plus il est important de noter qu'aucun analogue du complexe **VIII** n'a pu être isolé ou observé dans le cas où le DPP-Xantphos est utilisé comme ligand. Il est donc envisageable de penser que ces ligands permettent de défavoriser la formation d'espèces platine hydrures, l'inactivation du catalyseur étant ainsi évitée, et son activité accrue. Nous allons nous attacher à démontrer la validité d'une telle hypothèse.

III.5. Prise en compte de l'angle de morsure des ligands

III.5.a. Effet de l'angle de morsure sur la formation de complexes hydrures de platine

Une étude orbitalaire de la géométrie de l'état de transition **II_TS_III** conduisant à la formation du complexe de platine hydruire **III** peut nous apporter des informations intéressantes. En effet, nous avons montré que la géométrie de cet état de transition est celle d'un complexe en T, l'attaque du proton ne peut avoir lieu que du côté vacant de cette géométrie (Figure 11). Or, pour les complexes ML_3 d^{10} adoptant une telle géométrie, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est une orbitale dx^2-y^2 polarisée et principalement développée vers l'unique direction vacante. Le fait que cette orbitale est antiliante entre les paires libres des ligands et l'orbitale d du métal, permet sa stabilisation lorsque l'angle de morsure adopté par le ligand augmente. Le système est donc caractérisé par une moins grande réactivité vis-à-vis d'attaques d'électrophiles (de H^+ par exemple) (Schéma 25).

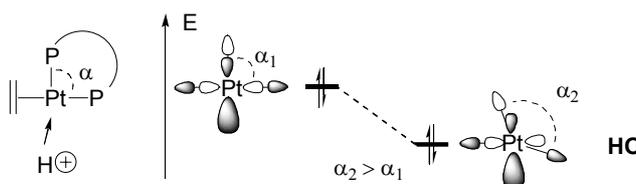


Schéma 25 : diagramme qualitatif montrant la stabilisation de la HO d'un complexe en ML_3 d^{10} en T lors de l'augmentation de l'angle entre deux ligands voisins

Ajouté à l'étude théorique précédente, cet argument permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés. Nous avons cependant cherché à obtenir des arguments quantitatifs sur l'effet que peut avoir l'angle de morsure des ligands utilisés sur le profil énergétique des différents mécanismes (mécanisme catalytique vs inactivation du catalyseur).

III.5.b. Modélisation du DPP-Xantphos

Pour étudier l'effet de l'angle de morsure du ligand sur les profils énergétiques des mécanismes précédemment calculés, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à un modèle du DPP-Xantphos. Nous avons modélisé ce ligand en remplaçant les phospholes et les méthyles par des hydrogènes (Schéma 26).



Schéma 26 : modélisation du DPP-Xantphos

Dès les premiers calculs, cette modélisation est apparue comme médiocre, car elle ne reproduit pas le très grand angle de morsure du DPP-Xantphos. Par exemple, dans le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$, l'angle P-Pt-P est de $115,98(4)^\circ$ alors que cet angle n'est que de $99,5^\circ$ dans le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{Xantphos-H})]$ optimisé. Ce modèle ne reproduit donc pas la caractéristique essentielle du DPP-Xantphos. Ceci est dû au fait que lorsque des hydrogènes sont considérés à la place des groupements phospholes, le métal sort du plan des atomes P-O-P. En effet, l'angle dièdre Θ (C3-P1-P2-Pt) formé par les deux plans P1 et P2 est de $175,0^\circ$ dans le complexe **5** et de $117,9^\circ$ dans le complexe modèle $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{Xantphos-H})]^+$ (Schéma 27). Cette déformation diminue l'angle de morsure.

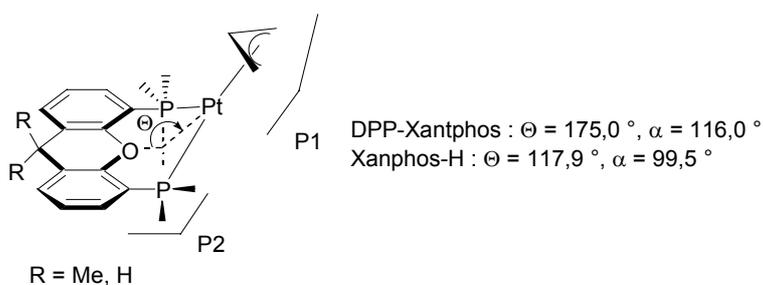


Schéma 27 : problème de modélisation du DPP-Xantphos

L'angle de morsure du modèle ($99,5^\circ$) étant toutefois plus important que celui du complexe DPPE-H ($85,8^\circ$), le calcul de tous les extrema présentés avec le modèle précédent a été entrepris, un indice **b** indique qu'il s'agit d'un modèle basé sur le ligand Xantphos-H (seuls les états de transition **IIIb_TS_Vb** et **Vb_TS_VIb** n'ont pu être localisés, et le complexe de platine hydrure à 14 électrons de valence **IVb** n'a pas été optimisé). Les résultats obtenus sont présentés Schéma 28 et Schéma 29.

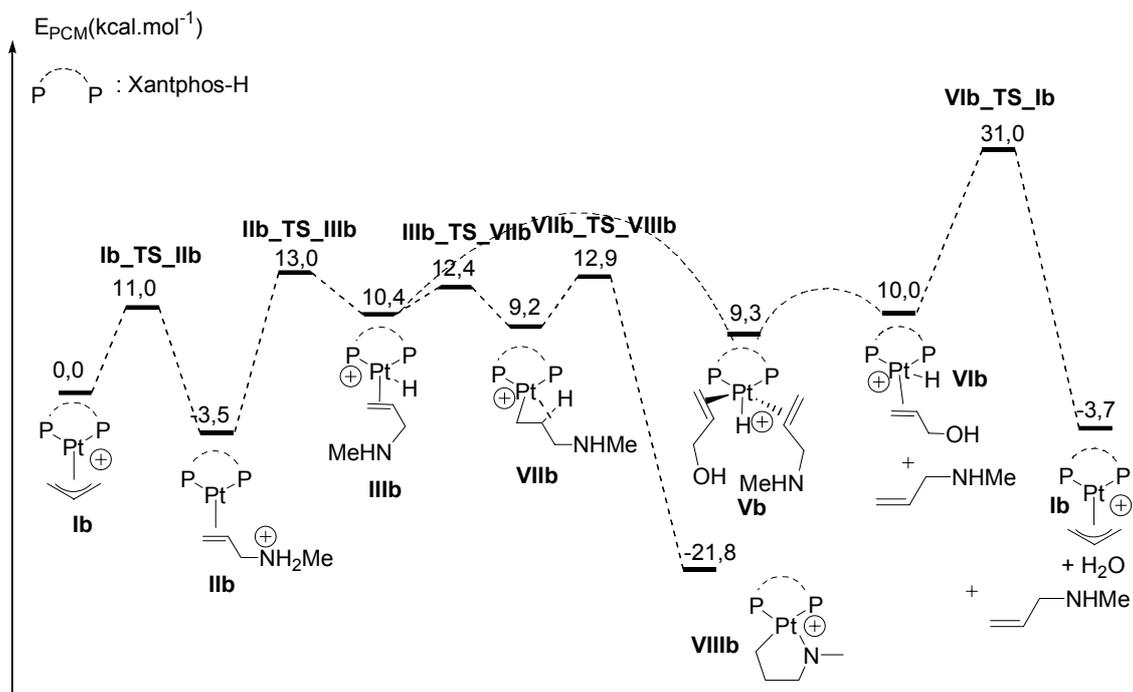


Schéma 28 : profil énergétique du « mécanisme hydrure » avec le modèle Xantphos-H

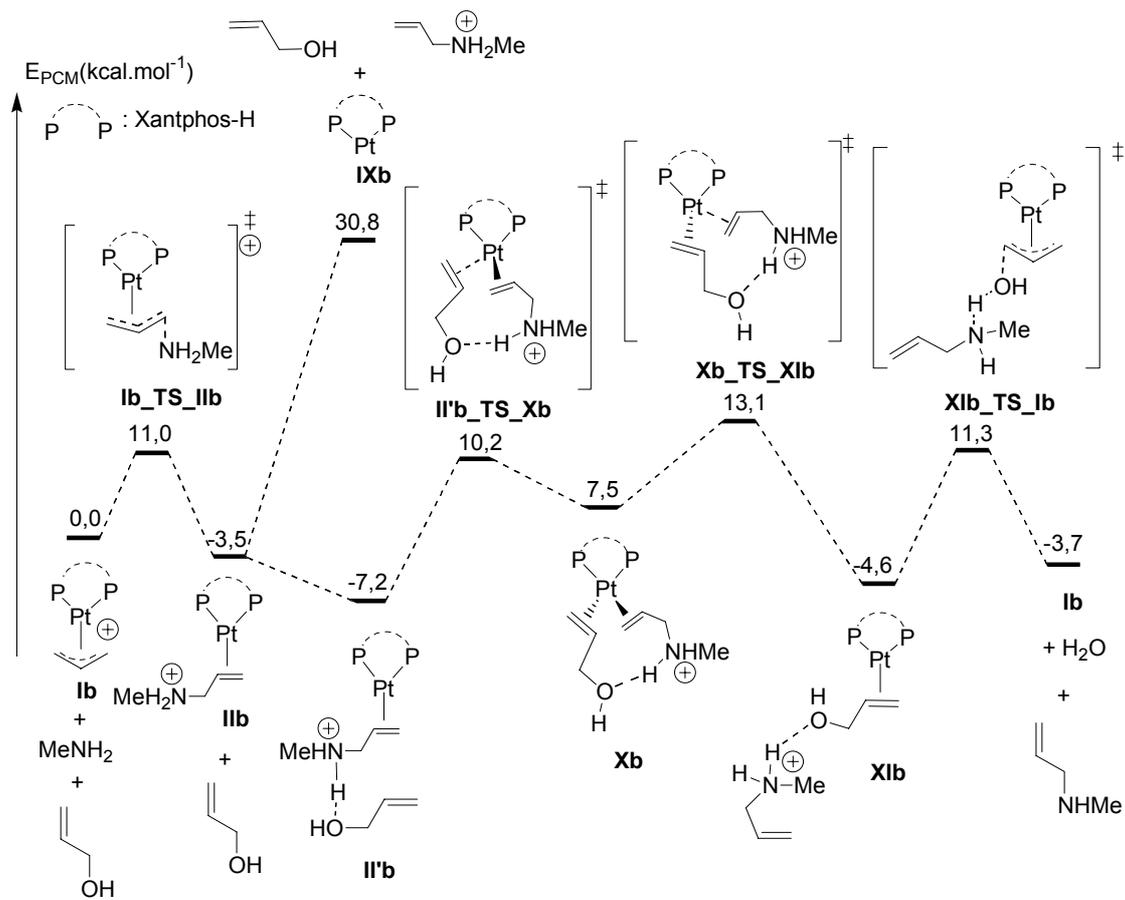


Schéma 29 : profil énergétique du « mécanisme platine(0) » avec le modèle Xantphos-H

Nous pouvons constater qu'avec ce modèle, à la fois le mécanisme catalytique et celui de désactivation du catalyseur sont défavorisés par rapport au modèle précédent. En effet, la formation du complexe hydrure **IIIb** requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 16,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (*vs* $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 14,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **II_TS_III**), et l'entrée dans le cycle catalytique par la formation du complexe **X** requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 13,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (*vs* $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 9,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **II_TS_X**).

Comme nous pouvions nous y attendre au vu de la mauvaise qualité de reproduction de l'angle de morsure, ce modèle ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux. Nous nous sommes donc tournés vers un autre modèle permettant de comprendre l'effet de l'angle de morsure des ligands sur l'activité des catalyseurs.

III.5.c. Modification de l'angle de morsure sur le fragment

[Pt(PH₃)₂]

Afin de rendre compte de la grande différence de comportement des ligands selon leur angle de morsure, deux étapes clés ont été considérées : la formation du complexe hydrure **III** initiant la formation du complexe de désactivation de la catalyse (**VIII**), et la formation du complexe tétracoordiné à 18 électrons de valence **X**, initiant l'échange de ligand dans le mécanisme catalytique. Pour étudier ces étapes, le fragment [Pt(PH₃)₂] a été considéré, et l'angle P-Pt-P α a été fixé à différentes valeurs ($\alpha = \{90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ\}$). Ce modèle nous permet ainsi de ne prendre en compte que l'effet de l'ouverture de l'angle α , indépendamment d'effets électroniques observés lorsque l'on change de ligands modèles.

Etudions dans un premier temps la transformation du complexe **II_{PH₃}** en **III_{PH₃}**. Il apparaît que ce transfert de proton est fortement perturbé par l'augmentation de l'angle α (Schéma 30). En effet, la thermodynamique de l'étape évolue de $+15,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à $+19,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ lorsque l'angle passe de 90° à 120° . L'énergie d'activation de l'étape augmente également avec l'angle, évoluant de $16,8$ à $19,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

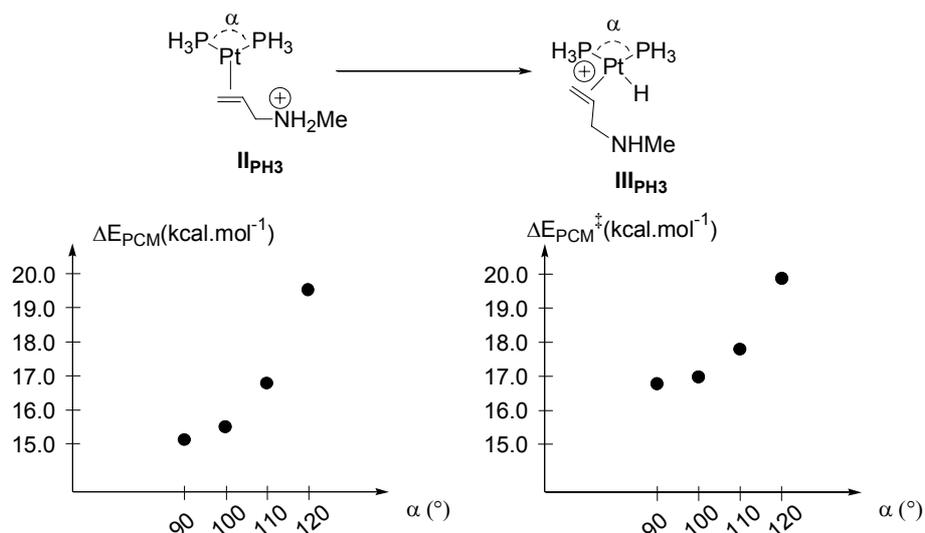


Schéma 30 : effet de l'ouverture de l'angle sur la cinétique et la thermodynamique du transfert de proton $\text{II}_{\text{PH}_3_TS_III_{\text{PH}_3}}$

Ces résultats sont en accord avec l'étude orbitalaire qualitative présentée précédemment (Schéma 25) qui montrait qu'une attaque électrophile est d'autant plus difficile que l'angle de morsure α est grand. La stabilisation de la HO d'un complexe en T lorsque l'angle de morsure du ligand augmente peut d'ailleurs être observée en considérant la géométrie de « $\text{III}_{\text{PH}_3} - \text{H}^+$ » qui correspond à la géométrie du complexe **III** dans laquelle un proton a été retiré (sans optimisation de géométrie) (Schéma 31). En effet, la HO du système est stabilisée lorsque l'angle α augmente de 90° à 120° ($-4,49 \text{ eV}$ pour $\alpha = 120^\circ$ vs $-4,22 \text{ eV}$ pour $\alpha = 90^\circ$ pour « $\text{III}_{\text{PH}_3} - \text{H}^+$ »).

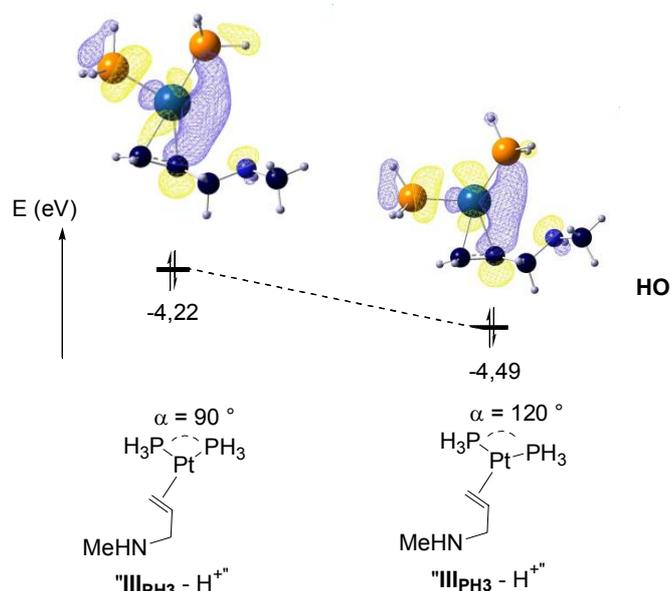


Schéma 31 : effet de l'ouverture de l'angle sur la HO du complexe « $\text{III}_{\text{PH}_3} - \text{H}^+$ »

Cette étude illustre le fait que la formation du complexe hydrure de platine **III** et par conséquent de l'espèce métallacyclique est rendue plus difficile par la coordination du métal à un ligand à grand angle de morsure, ce qui apparaissait par comparaison des calculs menés avec les modèles

Xantphos-H et DPPE-H. Cependant, le modèle Xantphos-H rendait également compte d'un mécanisme catalytique défavorisé par comparaison au modèle DPPE-H, ce qui empêchait toute conclusion quant à l'influence de l'angle de morsure.

Nous avons donc également étudié, avec le modèle $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$, l'entrée dans le cycle catalytique, qui correspond à la transformation de II_{PH_3} en X_{PH_3} pour différents angles α ($\alpha = \{90^\circ, 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ\}$). Le complexe II' n'a pas été pris en compte par souci de clarté. Les résultats sont présentés sur le Schéma 32. Il apparaît cette fois que l'augmentation de l'angle α n'a pas d'effet énergétique notable sur la formation du complexe de platine(0) à 18 électrons de valence, correspondant à l'entrée dans le cycle catalytique.

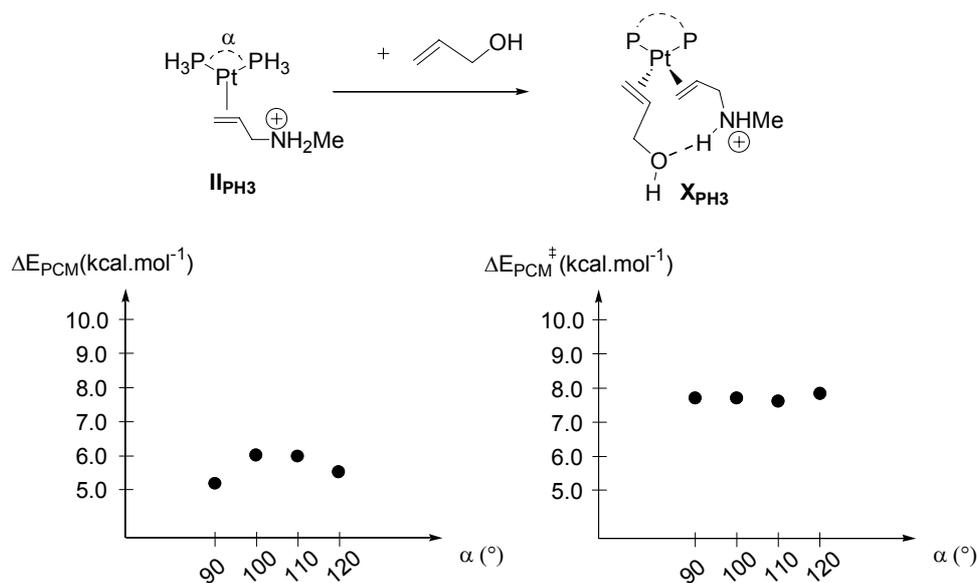


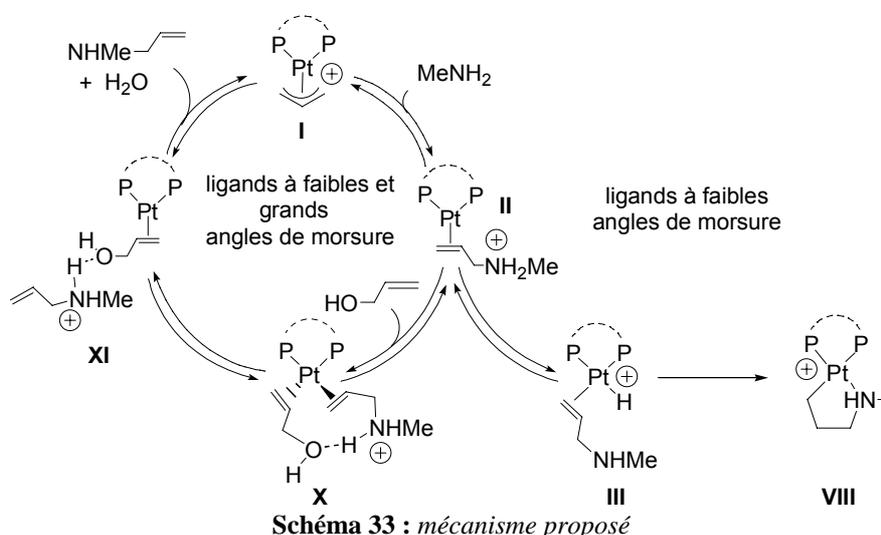
Schéma 32 : effet de l'ouverture de l'angle sur la thermodynamique et la cinétique de la transformation de **II** en **X**

Ces résultats obtenus sur le fragment $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$ en faisant varier l'angle P-Pt-P α , nous permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus : l'ouverture de cet angle défavorise la formation du complexe hydrure de platine **III** et conduit donc à la suppression de la voie d'inactivation du catalyseur. Les ligands à grand angle de morsure permettent ainsi aux complexes correspondants de n'évoluer que sur le seul profil énergétique du mécanisme réactionnel, les rendant très efficaces pour cette réaction.

III.6. Bilan de l'étude théorique

Cette étude théorique nous a donc permis de déterminer un cycle catalytique pour cette transformation. Il s'agit d'un mécanisme proche du mécanisme proposé pour les complexes de palladium, mais qui diffère notablement par l'étape d'échange de ligand. Cette étape fait intervenir, dans le cas du platine, un mécanisme associatif.¹

Nous avons d'autre part montré que la formation d'hydrures de platine conduisait à l'inactivation du catalyseur avec la formation d'un complexe bis-cyclique aminopropyle **VIII** (analogue du complexe **4** isolé expérimentalement). Ce mécanisme de désactivation du catalyseur est défavorisé lorsque des ligands à grand angle de morsure sont utilisés. Un schéma résumant ces différentes conclusions mécanistiques est présenté Schéma 33.



Fort de ces études et de leurs conclusions, un nouveau système très performant a été élaboré pour la mono-allylation des amines primaires et secondaires, aliphatiques ou aromatiques.

IV. ETUDE CATALYTIQUE

IV.1. Optimisation du système catalytique

Pour favoriser la formation des produits de monoallylation, deux équivalents d'amine seront utilisés pour un équivalent d'alcool allylique.

¹ Nous pouvons tout de même noter que des mécanismes associatifs ont été aussi proposés pour des mécanismes d'échange d'alcène au palladium.^[15, 16]

IV.1.a. Solvant

Divers solvants ont été évalués lors de l'addition d'un excès d'amine sur le complexe **5**. Lorsque le complexe **5** est dilué dans le dichlorométhane ou l'acétonitrile, l'addition d'un excès de 10 équivalents de benzylamine ne provoque aucune réaction et le spectre RMN ^{31}P révèle la présence unique du complexe allylique de départ. A l'inverse, dans le THF, le toluène, ou un mélange toluène / acétonitrile, où ce catalyseur **5** est jaune et insoluble, l'addition de benzylamine provoque sa solubilisation immédiate et un virement au rouge de la solution alors homogène. Lorsque ces solvants sont évaporés et que du dichlorométhane est ajouté, la reformation du complexe **5** est observée par RMN ^{31}P (Schéma 34).

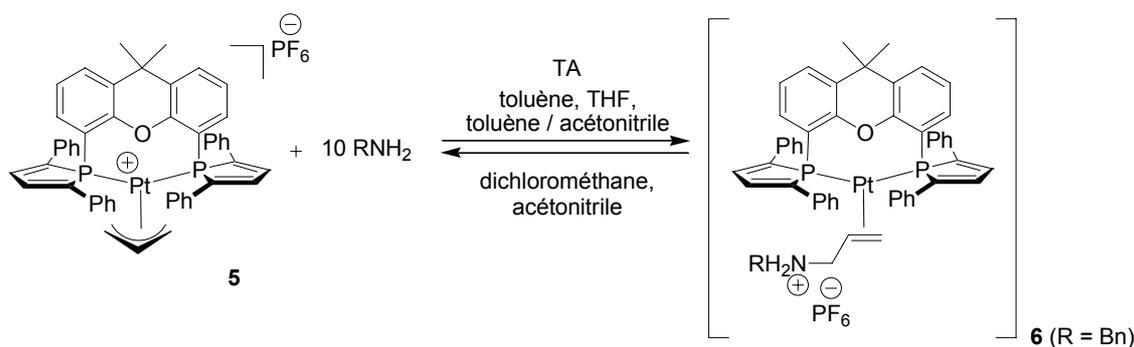


Schéma 34 : effets de solvant sur la 1^{ère} étape du cycle catalytique

L'étude DFT révèle que cette première étape est presque athermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$), il en résulte que le changement de solvant peut la rendre suffisamment endothermique pour que le produit de cette étape ne soit plus observable en solution. Ce constat n'a pas fait l'objet d'une étude expérimentale ou théorique plus approfondie. Le mélange toluène / acétonitrile a été sélectionné, l'acétonitrile étant nécessaire afin de solubiliser NH_4PF_6 , qui sera ajouté comme additif dans le toluène.

Les nombreuses alkylamines testées (butylamine, benzylméthylamine, hexylamine, morpholine) ont montré la même réactivité. Seule l'aniline a témoigné d'un comportement différent, aucune réaction n'ayant lieu après addition de 10 équivalents quel que soit le solvant. Cette observation peut être rationalisée par calculs DFT. En effet, l'addition de l'aniline sur le complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPPE-H})]$ **I** est endothermique avec l'aniline ($\Delta E_{\text{PCM}} = 10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) alors qu'elle était exothermique dans le cas de la méthylamine ($\Delta E_{\text{PCM}} = -1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Nous ne pouvons donc pas observer le complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylamomium})(\text{DPP-Xantphos})]$ dans ce cas.

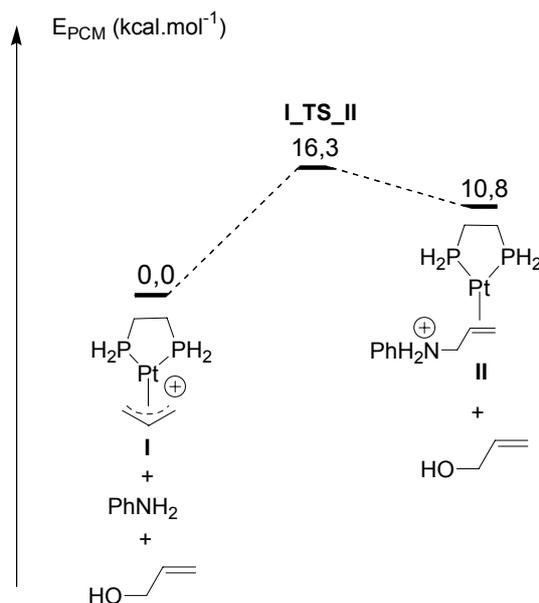


Schéma 35 : première étape du cycle catalytique avec l'aniline

IV.1.b. Additif

L'utilisation du catalyseur **5** sans additif permet la conversion d'amines en allylamine, mais les temps de réaction mis en jeu sont souvent importants (Tableau 4).

Tableau 4 : allylation d'alkylamines par l'alcool allylique catalysée par le complexe **5** sans additif

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} + 2 \text{R}^1\text{R}^2\text{NH} \xrightarrow[\text{toluène / acétonitrile 1 : 1}]{\text{cat. = 5, 1 mol \%}, 50^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}^1\text{R}^2$$

(-H₂O)

Entrée	Amine	Temps	Rdt. ^b
1		18 h	97 %
2		36 h	91 %
3		48 h	91 %
4		6 h	96 %

^a Conditions réactionnelles : 2 mmol de C₃H₅OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1.

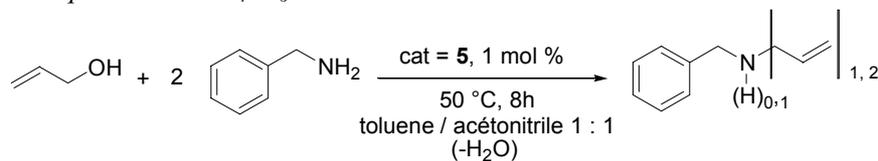
^b Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine, déterminée par RMN ¹H du produit brut.

Pour accélérer la cinétique de la réaction d'allylation, nous avons considéré l'addition d'une source de proton pour favoriser la dernière étape du cycle catalytique. Nous avons donc considéré, tout comme dans le chapitre précédent, l'ajout de NH₄PF₆.

L'ajout d'une certaine quantité de NH₄PF₆ (pK_a = 9) provoque la protonation d'autant d'amine de départ (pK_a > 10 pour les alkylamines), diminuant leur quantité en solution et donc le ratio

amine / alcool allylique. Ceci défavorise la réaction catalytique. Il est donc important d'évaluer le ratio NH_4PF_6 / amine permettant de promouvoir efficacement la reformation de l'espèce de platine allylique mais ne diminuant pas les conversions en allylamine. Plusieurs quantités de sels ont donc été testées (Tableau 5).

Tableau 5 : allylation de la benzylamine catalysée par le complexe $[\text{Pt}(\text{}^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** en présence de diverses quantités de NH_4PF_6



Entrée	NH_4PF_6	Conversion
1	0 mol %	56 %
2	10 mol %	89 %
3	20 mol %	98 %
4	50 mol %	81 %
5	100 mol %	45 %

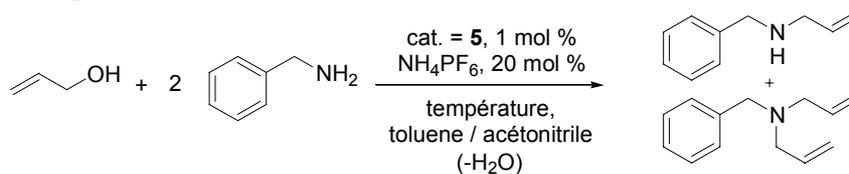
^a Conditions réactionnelles : 2 mmol de $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1.

^b Conversions globales incluant la formation de mono- et bis-allylamine, déterminée par RMN ^1H du produit brut.

Pour optimiser la quantité d'additif, les conversions observées lors de la réaction catalytique entre la benzylamine et l'alcool allylique ont été comparées (en 8 h à 50 °C avec 1 mol % de **5** et différentes quantités de NH_4PF_6) (Tableau 5). L'ajout de 10 mol % de sels d'ammonium permet d'obtenir une conversion de 89 % alors que seulement 56 % d'allylamine est formé en absence d'additif (entrées 1 et 2). L'ajout de 50 mol % de NH_4PF_6 conduit à une légère diminution de la conversion à 81 % par rapport à un ajout de 10 % (entrée 4). Finalement, l'ajout d'un équivalent de sels d'ammonium inhibe légèrement la réaction (entrée 5). L'ajout de 20 mol % de NH_4PF_6 sera retenu puisque que cela conduit à une conversion quantitative en 8 h à 50 °C.

IV.1.c. Température

Bien qu'il ait été mis en évidence au Chapitre II que toutes les étapes élémentaires du cycle catalytique peuvent s'opérer à température ambiante en présence de 10 équivalents de benzylamine et d'alcool allylique, l'abaissement de la charge catalytique à 1 mol % rend les expériences extrêmement longues (Tableau 6).

Tableau 6 : allylation de la benzylamine catalysée par le système $[Pt(\text{}^3\text{-allyle})(DPP\text{-}Xantphos)][PF_6]$ **5** / NH_4PF_6 à diverses températures

Entrée	Température	Temps	Rdt. ^b (bis) ^c
1	TA	48 h	90 % (4 %)
2	30	20 h	81 % (7 %)
3	50	8 h	66 % (16 %)
4	100	4 h	52 % (22 %)

^a Conditions réactionnelles : 2 mmol de C_3H_5OH , 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1 : 1. ^b Rendement en mono-allylamine isolée. ^c Rendement en bis-allylamine isolée.

L'allylation de la benzylamine par l'alcool allylique a été testée en présence de 1 mol % de catalyseur **5** et de 20 mol % de NH_4PF_6 dans le mélange toluène / acétonitrile à diverses températures. Alors que 48 h sont nécessaires pour obtenir un couplage quantitatif à température ambiante (entrée 1), l'augmentation de la température à 30 °C puis 50 °C permet d'accélérer le procédé puisque respectivement 20 h et 8 h sont nécessaires afin d'obtenir des conversions quantitatives (entrées 2 et 3). A 100 °C, la réaction est quantitative après seulement 4 h. Cependant, l'augmentation de la température s'accompagne également d'une diminution de la sélectivité en mono-allylamine. De plus, l'objectif étant de proposer un système catalytique permettant de réaliser l'allylation des amines dans des conditions douces (contrairement au reflux de dioxane employé par Ohshima et Mashima), seules les températures de 30 °C et 50 °C seront conservées comme compromis entre rapidité et sélectivité pour les expériences catalytiques d'allylation d'amines primaires.

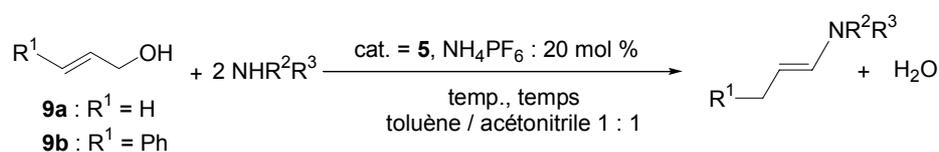
IV.2. Résultats catalytiques

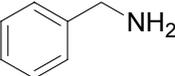
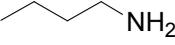
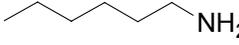
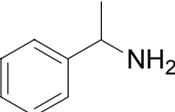
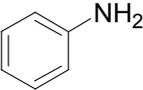
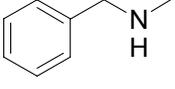
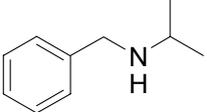
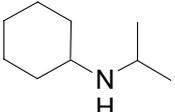
Un éventail d'amines primaires et secondaires a été testé en catalyse d'allylation par l'alcool allylique (Tableau 7). L'allylation de la butylamine et de la benzylamine à 50 °C conduit à la formation d'une quantité de produit bis-allylé supérieure à 10 %. La réalisation des catalyses à 30 °C permet de réduire la formation de bis-allylamine à 7 % pour la benzylamine (entrée 1) et à 4 % pour la butylamine (entrée 2). L'allylation des autres amines primaires s'est caractérisée par une grande sélectivité à 50 °C (entrées 3 à 5), même dans le cas de l'aniline nécessitant un chauffage à 80 °C. Une plus faible charge catalytique de 0,5 mol % a pu être employée pour l'allylation de la 1-phényléthylamine (entrée 4) et de l'aniline (entrée 5).

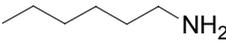
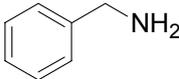
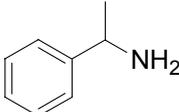
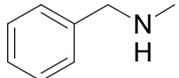
Les amines secondaires testées (entrées 6 à 9) ont formé les allylamine tertiaires correspondantes avec d'excellents rendements, des conversions quantitatives étant observées en moins de 12 h pour des charges catalytiques variant de 0,1 à 0,5 mol %.

Le système **5** / NH₄PF₆ permet également de catalyser régiosélectivement l'allylation des amines par l'alcool cinnamylique, le produit d'allylation branché n'étant jamais observé (entrée 10 à 13). L'activité du système n'est que peu affectée par le changement d'alcool allylique, les couplages ne nécessitant des temps réactionnels que légèrement plus longs. Une meilleure sélectivité en mono-allylamine est également observée pour les amines primaires (entrée 10 à 12), probablement due à l'encombrement stérique plus important de l'alcool cinnamylique par rapport à l'alcool allylique.

Tableau 7 : allylation catalytique d'alkyl- et d'arylamines par l'alcool allylique et l'alcool cinnamylique^a



Entrée	Catalyseur	Alcool	Amine	Temp.	Temps	Rdt. ^b (bis) ^c
1	5 (1 mol %)	9a		30	20 h	81 % (7 %)
2	5 (1 mol %)	9a		30	44 h	85 % (4 %)
3	5 (1 mol %)	9a		50	8 h	81 % (7 %)
4	5 (0,5 mol %)	9a		50	8 h	96 % (< 1 %)
5 ^d	5 (0,5 mol %)	9a		80	3 h	93 % (< 1 %)
6	5 (0,5 mol %)	9a		50	4 h	96 %
7	5 (0,1 mol %)	9a		50	4 h	98 %
8	5 (0.5 mol %)	9a		50	8 h	93 %
9	5 (0,5 mol %)	9a		80	12 h	96 %

10	5 (1 mol %)	9b		50	16 h	89 % 47 %
11	5 (0,5 mol %)	9b		50	12 h	73 % (12 %)
12	5 (0.5 mol %)	9b		50	12 h	98 % (<1 %)
13	5 (0,5 mol %)	9b		50	4 h	97 %

^a Conditions réactionnelles : 2 mmol de C₃H₅OH, 4 mmol de benzylamine dans 2 ml de toluène / acétonitrile 1:1. Après le temps indiqué, le mélange est évaporé, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait avec de l'éther. La phase organique est alors purifiée par colonne chromatographique flash. ^b Rendement en mono-allylamine isolée. ^c Rendement en bis-allylamine isolée. ^d Seulement du toluène comme solvant.

Les résultats présentés dans le Tableau 7 montrent que le système ainsi développé est le plus performant et le plus polyvalent existant à ce jour. Une large gamme d'amines a en effet pu être couplée à l'alcool allylique, le mono-couplage s'effectuant systématiquement avec une sélectivité supérieure à 80 %. Ohshima et Mashima n'avaient quant à eux reporté que le couplage sélectif d'alkylamines avec l'alcool cinnamylique à 100 °C dans le dioxane, l'alcool allylique n'ayant été couplé qu'aux amines aromatiques.

L'obtention de telles sélectivités a été rendue possible par l'élaboration d'un système permettant de réaliser les couplages entre amines et alcools allyliques à basse température (30 et 50 °C).

IV.3. Suivi RMN ³¹P d'une réaction catalytique

Nous avons montré au début de ce chapitre que des réactions stœchiométriques réalisées à partir du complexe [Pt(η³-allyle)(DPP-Xantphos)][PF₆]**5**, conduisait à la formation de deux intermédiaires catalytiques, à savoir les complexes [Pt(η²-allylammonium)(DPP-Xantphos)]**6** et [Pt(η²-alcool allylique)(DPP-Xantphos)]**8**. Il devrait donc être possible, dans les conditions catalytiques employées, de suivre leur formation par RMN ³¹P. Une nouvelle expérience d'allylation de la benzylamine a donc été conduite en tube RMN, avec 2 équivalents d'amine pour 1 équivalent d'alcool allylique, catalysée par le système **5** (1 mol %) / NH₄PF₆ (20 mol %) (Schéma 36). Pour limiter les cinétiques de réaction, l'expérience a été conduite à température ambiante.

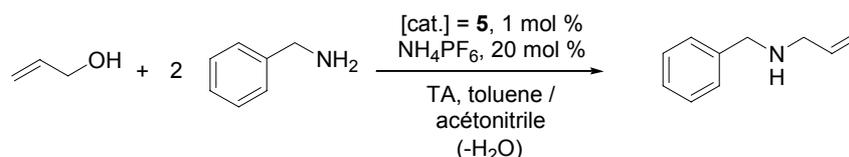


Schéma 36 : allylation de la benzylamine par l'alcool allylique.

Le premier spectre RMN ^{31}P a été enregistré alors que seul le complexe **5** était présent en solution. Nous observons en RMN ^{31}P un singulet accompagné de ses satellites (Figure 13).

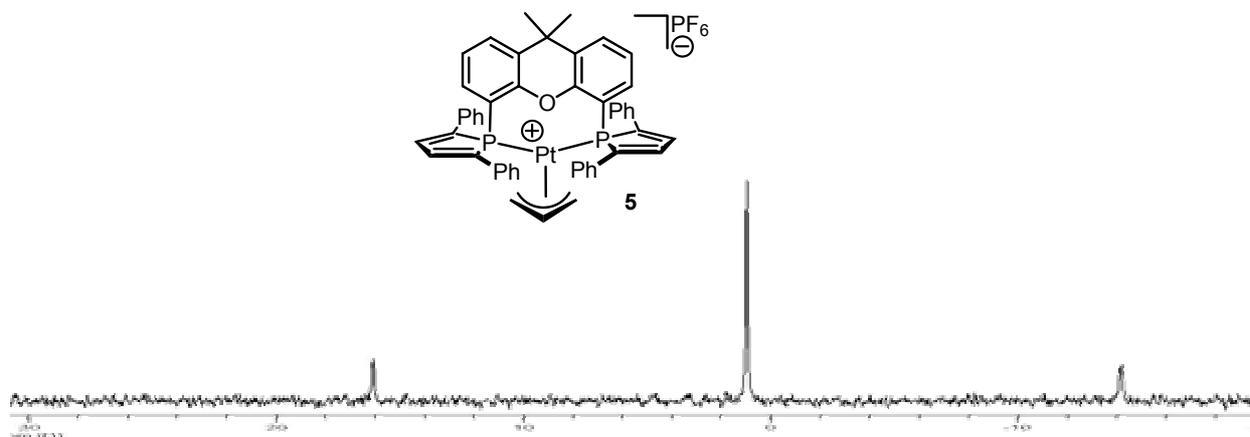


Figure 13 : spectre RMN ^{31}P de la solution avant introduction des réactifs, δ -0,4 (s+sat, $^1J_{\text{PtP}} = 4080$ Hz)

200 équivalents de benzylamine sont alors ajoutés à cette solution. La solution devient immédiatement rouge et homogène. Le spectre enregistré correspond logiquement à celui précédemment observé pour le complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-allylbenzylammonium})(\text{DPP-Xantphos})]$ **6**, le signal de **5** ayant totalement disparu (Figure 14).

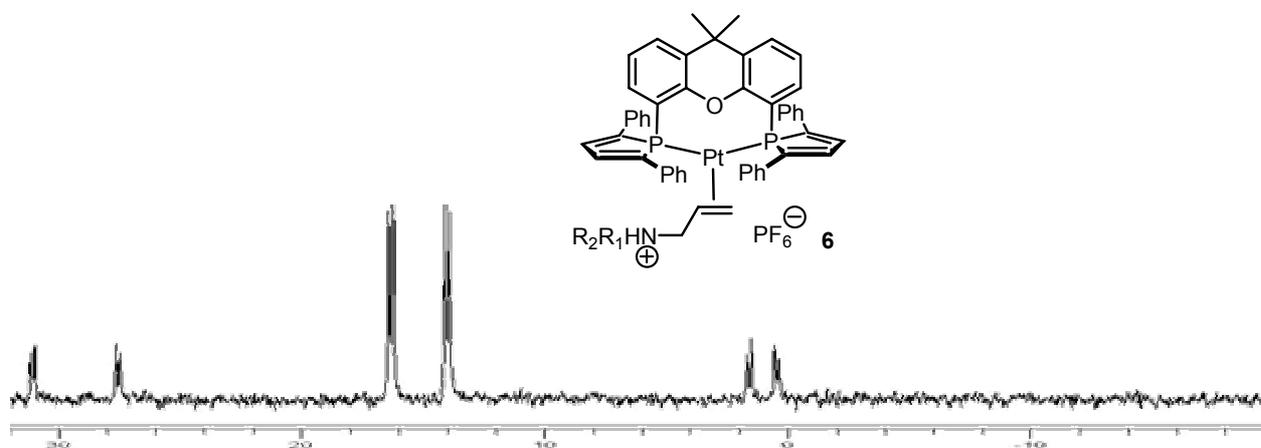


Figure 14 : spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de la benzylamine, δ 14,1 (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3292$ Hz) et 16,4 (d+sat, $^2J_{\text{PP}} = 18,8$ Hz, $^1J_{\text{PtP}} = 3580$ Hz).

100 équivalents d'alcool allyliques sont alors ajoutés. Le signal attribué au complexe **6** disparaît presque intégralement, l'équilibre entre les complexes **6** et **8** étant fortement à l'avantage de **8** en raison de l'excès d'alcool allylique par rapport à l'allylamine (Figure 15). Le signal correspondant au complexe **8** est donc largement majoritaire. Toutefois, deux signaux de type triplets virtuels apparaissent à 11 et 29 ppm, correspondant au complexe dimérique de platine(0) **7**.

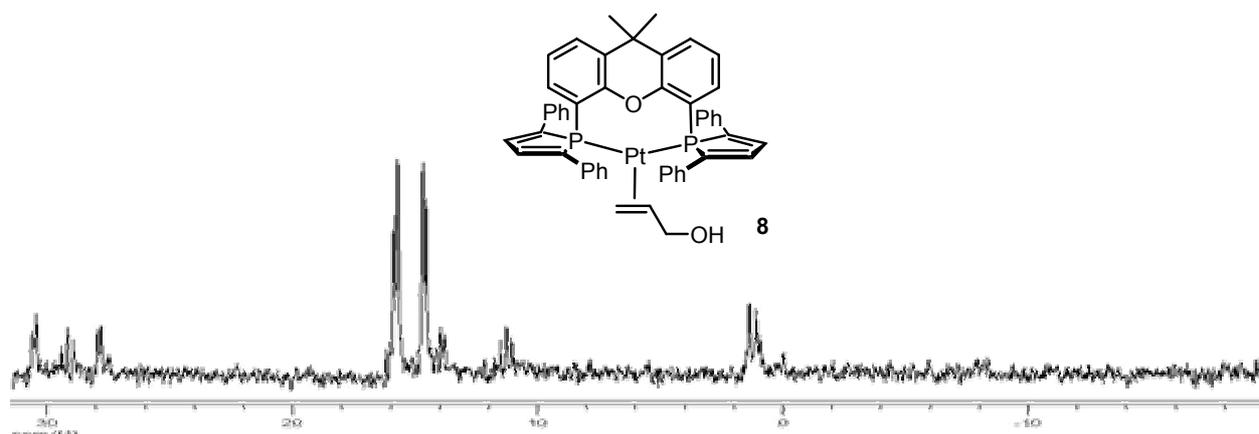


Figure 15 : spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de l'alcool allylique, 14,2 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,3 \text{ Hz}$, $^1J_{PtP} = 3234 \text{ Hz}$) et 15,6 (d+sat, $^2J_{PP} = 17,3 \text{ Hz}$, $^1J_{PtP} = 3580 \text{ Hz}$)

L'ajout final de NH_4PF_6 permet la régénération immédiate à température ambiante du précurseur **5** à partir du complexe **8**. Le complexe **5** étant immédiatement assujéti à l'attaque de l'amine, le complexe **6** est formé, en équilibre avec le complexe **8** *via* un complexe de platine(0) à 18 électrons qui n'est pas observé. Le spectre révèle donc un équilibre entre ces trois espèces.

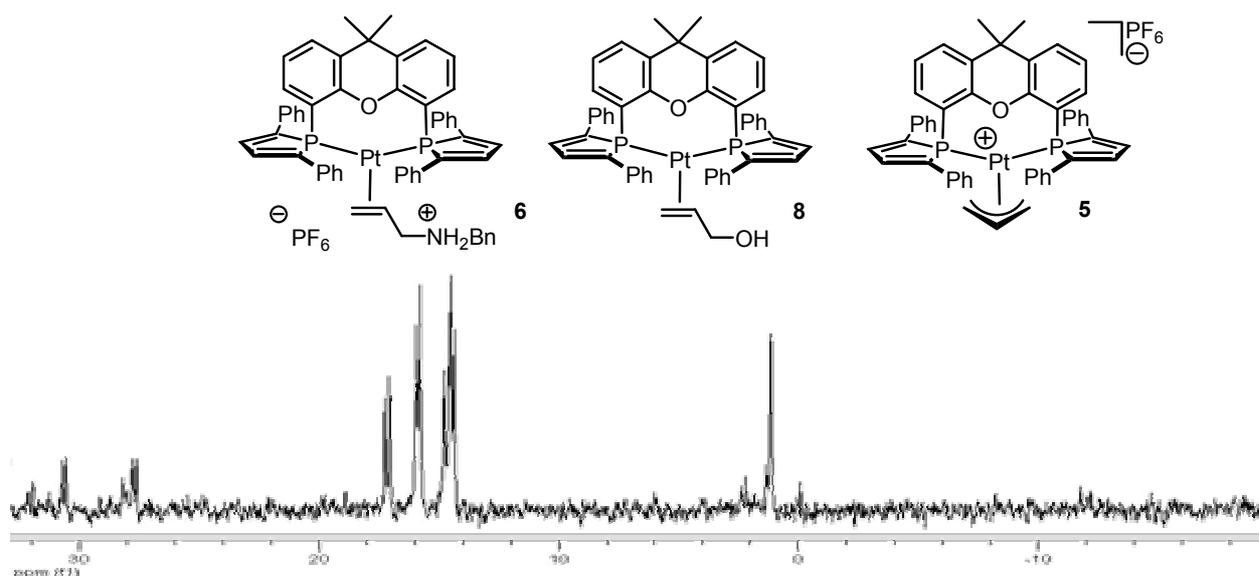


Figure 16 : spectre RMN ^{31}P de la solution après ajout de NH_4PF_6 , équilibre des 3 complexes précédemment formés

L'alcool allylique en défaut disparaît lorsqu'il a été quantitativement converti en allylamine. Le complexe **6** ne peut alors procéder à l'échange de ligand, et ne peut évoluer qu'en complexe dimérique de platine(0) $[\text{Pt}(\text{DPP-Xantphos})]_2$ **7**. Cette constatation est faite expérimentalement avec l'apparition d'une poudre rouge insoluble, toujours présente en fin de réaction. Cette forme dimérique peut être à nouveau dissociée par chauffage à 50 °C en présence d'alcool allylique, ceci nous conduit à penser que le catalyseur peut facilement être récupéré par filtration en fin de réaction.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous nous sommes intéressés à la fois expérimentalement et théoriquement à la réaction d'allylation d'amines par des alcools allyliques catalysée par des complexes de platine.

Nous avons pu montrer que deux mécanismes clés entrent en jeu : *i)* un mécanisme catalytique, impliquant des complexes de platine(0), l'échange d'oléfine étant associatif et non dissociatif comme proposé au palladium *ii)* un mécanisme d'inactivation du catalyseur qui fait intervenir un complexe hydrure de platine et conduit à la formation d'un complexe aminopropyle qui est un puits thermodynamique.

La géométrie des ligands utilisés influe directement sur le mécanisme d'inactivation du catalyseur en défavorisant la formation du complexe hydrure de platine **III**. Ceci permet d'expliquer la meilleure activité des ligands à grand angle de morsure par rapport aux ligands à faible angle de morsure.

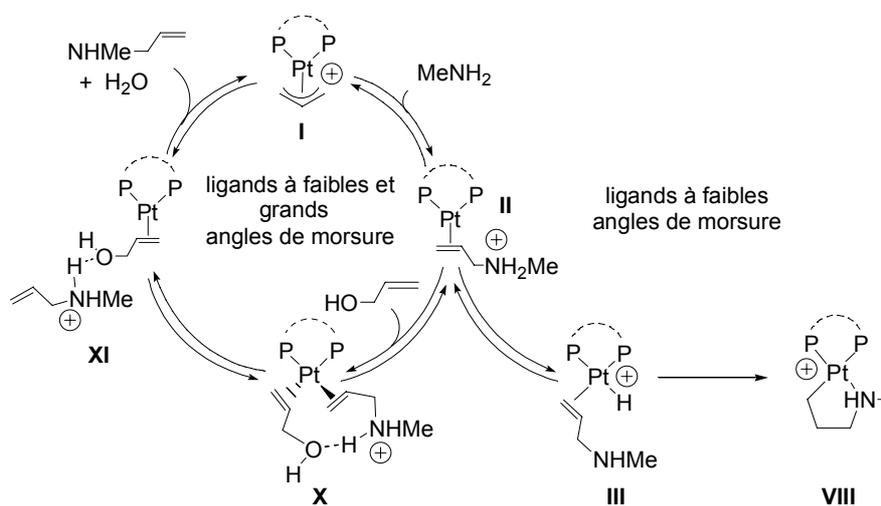


Schéma 37 : bilan de l'étude mécanistique

Nous avons en outre proposé un système catalytique efficace et polyvalent pour cette réaction catalytique. Ce système est basé sur l'utilisation du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][PF_6]$ et d'une quantité catalytique de NH_4PF_6 .

Au niveau du mécanisme de cette transformation, nous avons montré que la formation du complexe aminopropyle **4** était une voie de désactivation de la catalyse. Cette formation n'a pas été observée avec le DPP-Xantphos du fait de son très grand angle de morsure. Les calculs théoriques montrent que cette formation est défavorisée lorsque l'angle de morsure augmente, mais les différences d'énergies mises en jeu entre des ligands à faible angle de morsure et à grand angle de morsure est relativement faible.

Il serait donc intéressant d'étudier la formation de ce complexe aminopropyle avec un ligand présentant un grand angle de morsure mais moins important que celui du DPP-Xantphos. Nous

observations peut-être une formation plus lente que dans le cas de l'utilisation de la dppe comme ligand de ce complexe (Schéma 38).

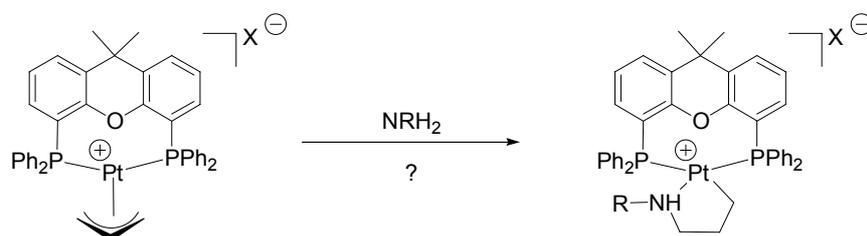


Schéma 38 : formation du complexe aminopropyle avec le Xantphos comme ligand

Maintenant que nous avons déterminé le mécanisme de cette transformation et étudié l'effet de la géométrie des ligands sur la formation du complexe hydrure de platine **III** et sur la formation de l'espèce tétracoordiné **X**, il serait intéressant de déterminer si « l'électronique » des ligands a un effet notable sur ces formations.

Une première comparaison intéressante pourrait être de calculer la formation du complexe hydrure ainsi que le cycle catalytique avec le ligand modèle DAD-H utilisé dans le premier chapitre de cette partie car nous avons montré que ce ligand modèle était fortement donneur. Les résultats obtenus, comparés aux calculs sur le modèle DPPE-H devraient permettre de déterminer si des ligands accepteurs ou donneurs sont souhaitables pour cette réaction.

Nous pourrions en outre réaliser des calculs à géométrie fixée (au niveau de l'angle α L-Pt-L) mais en faisant varier le type de ligand (Schéma 39) pour étudier la formation du complexe hydrure **III** et du complexe de platine(0) tétracoordiné **X**.

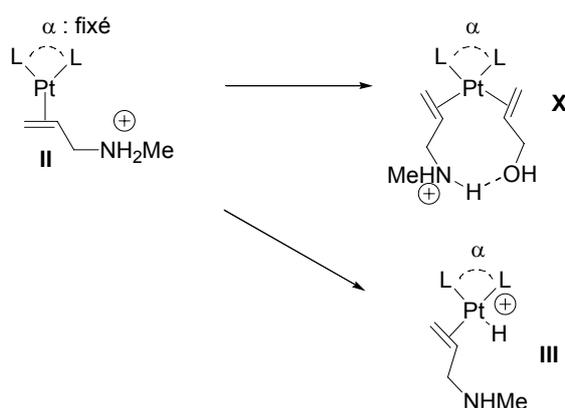


Schéma 39 : effet de l'électronique des ligands sur l'étape de formation du complexe hydrure et l'étape de formation du complexe de platine(0) tétracoordiné

Une fois ces études théoriques réalisées, nous pourrions orienter les études catalytiques vers l'utilisation de certains types de ligands. Les ligands utilisés devront cependant tous posséder de grands angles de morsures.

La dernière étape du cycle catalytique apparaît dans le cas du platine comme dans le cas du palladium comme une étape clé du mécanisme catalytique. L'utilisation de groupement protiques en seconde sphère de coordination de métal, proposée dans les perspectives du premier chapitre de cette partie est donc aussi pertinente pour les catalyses au platine. L'utilisation de groupements ammonium serait particulièrement intéressante car elle permettrait de combiner en un seul complexe le système catalytique présenté (« catalyseur + NH_4PF_6 ») (Schéma 40). Il est à noter que la basicité de l'amine convertie ne doit pas être plus importante que celle de l'amine « pendante » pour ne pas déprotoner l'ammonium.

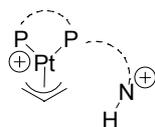


Schéma 40 : utilisation de groupements protiques dans la seconde sphère de coordination du métal

L'utilisation de ligands à grands espaces pourrait être une autre méthode pour obtenir des ligands à grand angle de morsure. Des ligands développés au laboratoire pourraient être particulièrement bien adaptés pour cette catalyse car l'espaceur possède une fonction amine (Schéma 41). Cette amine pourrait avoir le rôle d'une amine pendante présentée Schéma 40 même si elle est incluse dans la structure du ligand, elle est de plus tertiaire et devrait donc être plus basique que les amines employées dans les réactions d'allylation. Il serait donc intéressant d'étudier la protonation de ces ligands et la coordination des ligands protonés pour former des complexes de palladium(allyle) et de platine(allyle) pour les tester en catalyse (Schéma 41).

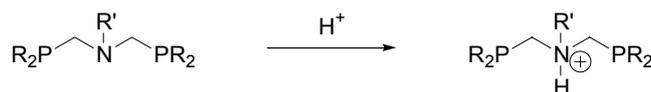


Schéma 41 : protonation de l'amine d'un ligand bis-phosphine

Une autre méthode pour favoriser cette étape pourrait être de réaliser cette réaction catalytique dans un solvant protique qui permettrait une meilleure solvataion de l'ion hydroxyde.^[17] L'utilisation de ligands hydrosolubles pourrait à ce titre être très intéressante, surtout s'ils possèdent des groupements protiques ancillaires. A ce titre, l'utilisation de la tris-(hydroxyméthyl)phosphine proposée par Ellis et coll. pourrait être intéressante (Schéma 42).^[18]

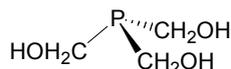


Schéma 42 : une phosphine hydrosoluble : la tris-(hydroxyméthyl)phosphine

L'utilisation d'autres métaux pourrait finalement être intéressante :

- ✓ Les catalyses à l'iridium permettent d'obtenir une régiosélectivité différente, l'allylamine branchée étant obtenue lors de catalyses avec ce métal de transition. Il serait donc intéressant d'étudier le mécanisme des réactions catalytiques d'allylation d'amines à l'iridium pour déterminer les raisons pour lesquelles cette régiosélectivité particulière est observée.
- ✓ Les métaux employés sont des métaux « chers » (palladium, platine, iridium...). A ce titre, l'utilisation de complexes de nickel pour catalyser les réactions d'allylation d'amines par des alcools allyliques serait particulièrement intéressante. Dans une étude précédente, Mortreux et coll. montrent que la diéthylamine et l'alcool allylique peuvent être couplés par des complexes de nickel de la dppb (Schéma 43).^[19] Ils montrent en outre qu'un produit d'inactivation du catalyseur se forme au cours de la catalyse (sûrement dû à la dégradation du ligand dppb). L'existence de ce produit d'inactivation peut peut-être expliquer le faible nombre d'exemples de catalyse au nickel présents dans la littérature. Il pourrait donc être intéressant d'isoler et de caractériser dans un premier temps ce produit et de déterminer le mécanisme de sa formation pour ensuite synthétiser des complexes de nickel efficaces dans cette transformation catalytique.

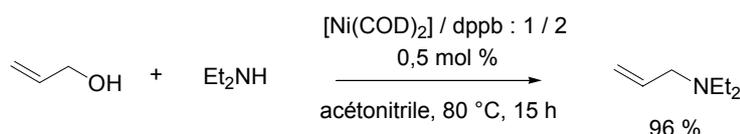


Schéma 43 : allylation de la diéthylamine catalysée par un complexe de nickel(0)

VI. REFERENCES

- [1] M. Utsunomiya, Y. Miyamoto, J. Ipposhi, T. Ohshima, K. Mashima, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3371.
- [2] G. Mora, B. Deschamps, S. van Zutphen, X. F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2007**, *26*, 1846.
- [3] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2004**, *23*, 1698.
- [4] T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2063.
- [5] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *Phosphorus and Carbon NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, **1979**.
- [6] M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, E. M. Leber, H. Rimml, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2263.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [8] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [9] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [10] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- [11] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [12] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- [13] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [14] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.
- [15] S. S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7188.
- [16] S. S. Stahl, J. L. Thorman, N. de Silva, I. A. Guzei, R. W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12.
- [17] H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4085.
- [18] J. W. Ellis, K. N. Harrison, P. A. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3026.
- [19] H. Bricout, E. Monflier, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1739.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ALLYLATION ELECTROPHILE DES ALDEHYDES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE PALLADIUM

I. INTRODUCTION

Nous avons étudié en détail dans les chapitres précédents l'utilisation de complexes η^3 -allyles de métaux de transition pour réaliser l'allylation de nucléophiles (les amines en particulier). Ces réactions présentent un intérêt synthétique extrêmement important. C'est pour cela que de nombreuses études mécanistiques ont été réalisées au cours de ces vingt dernières années.^[1-10]

Étant des intermédiaires clé de cette transformation, la synthèse et la réactivité des complexes allyliques de palladium ont été particulièrement étudiées.^[11-17] Suite à ces études, il a récemment été montré que les complexes η^1 -allyle de palladium possèdent un caractère nucléophile.^[18-24] Cette inversion de polarité (umpolung) du fragment allyle a attiré beaucoup d'attention car elle pourrait ouvrir un champ d'application nouveau pour les complexes allyliques de palladium avec l'allylation de substrats électrophiles. En pratique, les complexes nucléophiles η^1 -allyle palladium ont en particulier été proposés dans la littérature comme catalyseurs de l'allylation des aldéhydes et des imines.^[19-23] Le mécanisme proposé pour ces transformations est présenté Schéma 1, il est mis en parallèle du mécanisme d'allylation de nucléophile pour bien montrer l'intérêt de cette inversion de réactivité.

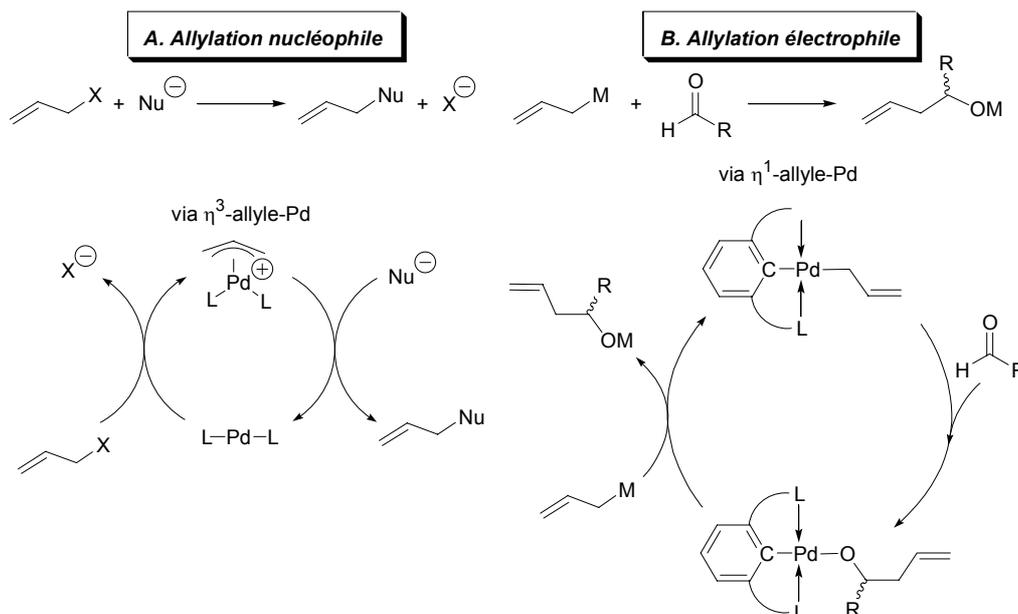


Schéma 1 : mécanisme général de la réaction de substitution nucléophile allylique catalysée par des complexes de palladium (A) et mécanisme proposé pour la réaction d'allylation électrophile (B)

En 2003, Szabó et coll. ont proposé l'utilisation de complexes pinceurs de palladium(II) comme catalyseurs de la réaction d'allylation des aldéhydes par des dérivés allyliques d'étain (Schéma 2).^[25] Ces ligands pinceurs tridentes ont été choisis car ils occupent trois des quatre sites de coordination de l'environnement plan carré du palladium(II). Ainsi, le ligand allylique ne peut adopter une hapticité de 3 comme observé généralement dans le cas de complexes de palladium(allyle). De plus, contrairement aux complexes bis-allyle de palladium, le complexe η^1 -allyle de palladium ainsi formé ne peut pas subir d'élimination réductrice qui conduirait à la perte du ligand allyle (couplage entre deux fragments allyliques).^[19] Ceci les rend plus robustes que les complexes bis- η^1 -allyle de palladium. Les auteurs ont proposé cette réaction comme une preuve de concept de l'utilisation de complexes η^1 -allyles de palladium. En effet, le mécanisme présenté Schéma 1 (B) pour l'allylation d'électrophile par des espèces η^1 -allyle de palladium est proposée pour cette transformation.^[25-29]

Récemment, différents complexes de palladium ont été testés dans l'allylation catalytique des aldéhydes avec l'allyltributylétain (Schéma 2). Ces complexes possèdent tous un ligand L~C~L basé sur un cycle benzénique orthométallé (L : ligand neutre donneur à deux électrons). Ces catalyseurs présentent différentes activités : tandis que les complexes les plus riches **4** et **5** (qui possèdent des ligands ancillaires fortement σ -donneurs) ont de faibles activités,^[26] les complexes **1**, **2**,^[26] **3**^[28] et **6**^[29] ont des propriétés électroniques adaptées et sont nettement plus efficaces. La version asymétrique de cette réaction a été décrite très récemment, elle repose sur l'emploi d'un ligand orthométallé avec deux bras phosphite chiraux (catalyseur **6**).^[29]

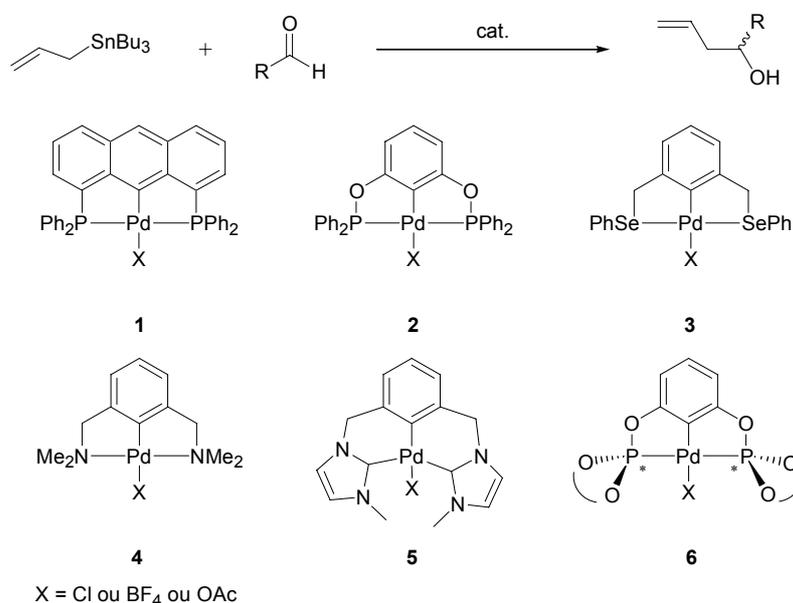


Schéma 2 : catalyseurs proposés pour la réaction d'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain

Bien que certaines étapes élémentaires de cette transformation aient fait l'objet d'études théoriques, aucun cycle catalytique complet n'a encore été explicité théoriquement.^[23, 24, 26] En particulier l'étape de transmétallation n'a pas été modélisée. Une compréhension précise de

l'ensemble de ce processus permettrait pourtant de comprendre quels sont les paramètres électroniques et géométriques les plus importants et d'exploiter ainsi plus largement le caractère nucléophile des complexes η^1 -allyle de palladium pour l'allylation d'autres substrats électrophiles. En nous basant sur le mécanisme proposé pour cette réaction (Schéma 1, **B**), nous pouvons nous attendre à un effet notable de la nature électronique du ligand central, situé en trans du fragment allylique. Ce point est d'autant plus intéressant qu'il n'a pas encore été étudié dans la littérature, tous les ligands pinceurs testés dans l'allylation catalytique des aldéhydes possédant un atome de carbone central hybridé sp^2 (Schéma 2).

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

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Résultats catalytiques

Afin de comparer les systèmes S~P~S et S~C~S, les tests catalytiques ont été réalisés avec les catalyseurs **7** et **8** (dont la synthèse a été décrite ailleurs).^[30, 31] Une série de dérivés para-substitués du benzaldéhyde a été sélectionnée, à savoir : le *p*-nitrobenzaldéhyde, le *p*-bromobenzaldéhyde, le benzaldéhyde et le *p*-tolualdéhyde. L'allyltributylétain a été choisi comme source de ligand allyle. Tous les tests catalytiques ont été réalisés dans le THF ou $CHCl_3$ et les conversions mesurées après 24 h de réaction. Ces conditions sont analogues à celles utilisées pour évaluer l'activité des catalyseurs **1-6**.^[26, 28, 29]

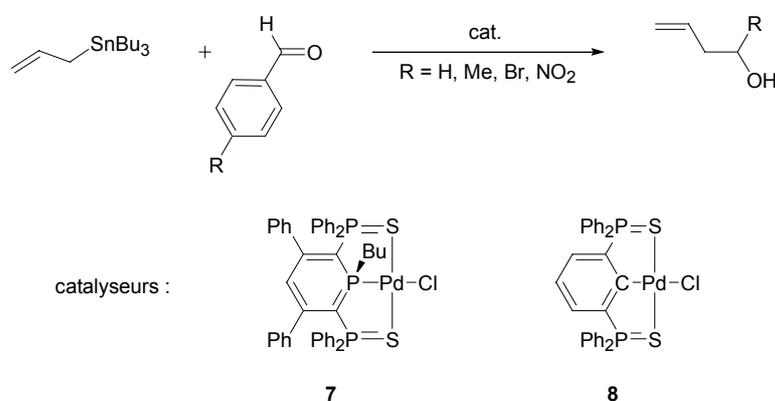


Schéma 3 : allylation catalytique des aldéhydes avec l'allyltributylétain

Tableau 1 : résultats catalytiques pour l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain.

Entrée	R-C ₆ H ₄ CHO	Catalyseur	Solvant	Température	Conversion
1	<i>p</i> NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	7	THF	TA	41 %
2	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	7	THF	50 °C	66 %
3	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	7	CHCl ₃	50 °C	57 %
4	C ₆ H ₄ CHO	7	CHCl ₃	50 °C	30 %
5	<i>p</i> Me-C ₆ H ₄ CHO	7	CHCl ₃	50 °C	17 %
6	<i>p</i> NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	8	THF	TA	49 %
7	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	8	CHCl ₃	50 °C	94 %
8	C ₆ H ₄ CHO	8	CHCl ₃	50 °C	82 %
9	<i>p</i> Me-C ₆ H ₄ CHO	8	CHCl ₃	50 °C	50 %

Toutes les réactions ont été réalisées avec 1 équivalent d'aldéhyde et 1,2 équivalent d'allyltributylétain.

Les complexes **7** et **8** sont tous deux très actifs pour cette réaction, avec une faible charge catalytique (1,0 mol %). Ces activités sont tout à fait comparables à celles rapportées dans la littérature avec des complexes pinceur de palladium possédant un ligand chlorure. Le complexe **8** présente une activité sensiblement plus importante que le complexe (S~P~S)-Pd **7**. Par exemple, le *p*-bromobenzaldéhyde est converti en alcool homoallylique avec un rendement de 94 % après 24 h à 50 °C lorsque **2** est utilisé comme catalyseur (1,0 mol %, entrée 7, Tableau 1). Dans les mêmes conditions, le complexe **1** ne permet d'obtenir le produit désiré qu'avec un rendement de 57 % (entrée 3). Comme cela a été observé auparavant, les aldéhydes les plus déficients en électrons sont les plus réactifs (Tableau 1, entrées 7- 9).

II.2. Etude de la réaction non catalysée

Cette réaction d'allylation ne nécessite pas nécessairement l'utilisation d'un catalyseur, elle peut être réalisée thermiquement (avec des températures > 100 °C) ou sous pression.^[32, 33] Nous avons donc réalisé la réaction directe entre le *p*-nitrobenzaldéhyde et l'allyltributylétain à température ambiante en 24 h. Nous obtenons l'alcool homoallylique correspondant avec un rendement modeste mais significatif de 8 %. Partant de ce résultat la réaction non-catalytique a été explorée plus en détail avec les aldéhydes considérés précédemment. L'allylation de plusieurs aldéhydes a été réalisée en faisant varier les conditions expérimentales (temps de réaction et température). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : résultats de la version non-catalytique de l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain

Entrée	R-C ₆ H ₄ CHO	Solvant	Température	Conversion
1	<i>p</i> NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	THF	TA	8 %
2	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	THF	TA	0 %
3	C ₆ H ₄ CHO	THF	TA	0 %
4	<i>p</i> Me-C ₆ H ₄ CHO	THF	TA	0 %
5	<i>p</i> NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	THF	50 °C	42 %
6	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	THF	50 °C	0 %
7	C ₆ H ₄ CHO	THF	50 °C	0 %
8	<i>p</i> Me-C ₆ H ₄ CHO	THF	50 °C	0 %
9	<i>p</i> NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	toluène	110 °C	100 %
10	<i>p</i> Br-C ₆ H ₄ CHO	toluène	110 °C	86 %
11	C ₆ H ₄ CHO	toluène	110 °C	73 %
12	<i>p</i> Me-C ₆ H ₄ CHO	toluène	110 °C	60 %

Toutes les réactions ont été réalisées avec 1 équivalent d'aldéhyde et 1,2 équivalent d'allyltributylétain

Ces résultats montrent qu'il est primordial de contrôler la réaction non-catalytique afin de déterminer correctement l'activité des catalyseurs testés, la compétition avec le processus non-catalytique étant la plus importante dans le cas des aldéhydes activés (*i.e.* *p*-nitrobenzaldéhyde). En effet, Yao et coll. ont montré que le complexe pinceur [(Se~C~Se)-Pd-OAc] (**3**) possédait une activité remarquable dans l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. Les auteurs ont obtenu une conversion de 79,5 % avec 0,005 mol % de catalyseur dans le DMF à 40 °C après 96 h de réaction.^[28] Dans les mêmes conditions et en l'absence de catalyseur, nous avons obtenu une conversion de 53 %.

L'ordre de réactivité des aldéhydes est cohérent avec une allylation nucléophile : les aldéhydes les plus déficients en électrons réagissent le plus vite. Par exemple, la conversion du *p*-nitrobenzaldéhyde en alcool homoallylique est quantitative après 24 h à 110 °C, elle n'est que de 60 % lorsque l'on utilise le *p*-tolualdéhyde. Finalement, on peut remarquer que les processus (catalytique et non-catalytique) requièrent la même nature électronique pour l'électrophile.

Ces résultats expérimentaux obtenus, nous nous sommes ensuite penchés sur le mécanisme de cette transformation par calculs DFT.

III. DETERMINATION DU MECANISME PAR CALCULS DFT

III.1. Détails théoriques

Les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle B3PW91^[34, 35] et la base 6-31+G* pour les éléments du groupe principal (H, C, N, O, P, S, Cl). La base LANL2DZ^[36] complétée d'une fonction de polarisation d a été utilisée pour l'étain (Sn)^[37] et la base développée par Hay-Wadt^[36] complétée par une fonction de polarisation f a été utilisée pour le palladium (Pd).^[38] Les calculs ont été réalisés sur des systèmes modèles dans lesquels le groupement tributylétain a été remplacé par le groupement triméthylétain et les substituants phényles des ligands S~P~S et S~C~S par des atomes d'hydrogène (Schéma 4).

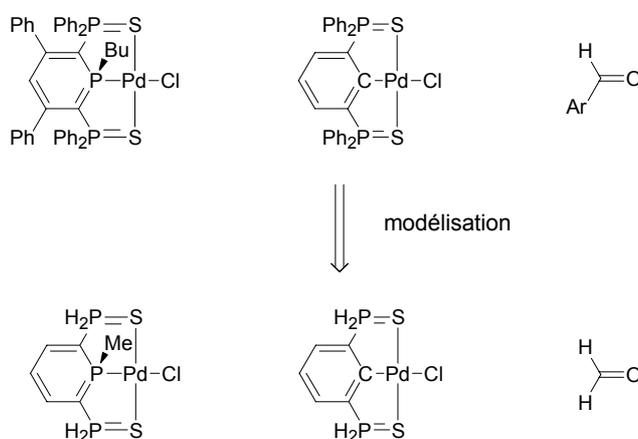


Schéma 4 : modélisation de l'aldéhyde et des complexes catalytiques

La géométrie des intermédiaires réactionnels et des états de transition a été optimisée sans contrainte de symétrie et caractérisée par un calcul des fréquences. L'influence du solvant a été prise en compte par des calculs « simple point » PCM en considérant le THF comme solvant.^[39-42] Nous avons inclus dans les énergies utilisées (notées ΔG , Équation 1) une correction entropique calculée en phase gazeuse, selon la méthode proposée par Maseras et coll.^[43] Notons que sans cette correction, l'entropie est sous-estimée par les énergies PCM mais que celle-ci conduit à une surestimation de l'entropie.

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

Équation 1 : inclusion d'un terme entropique en phase gazeuse aux énergies PCM

III.2. Mécanisme de la réaction non catalysée

III.2.a. Calculs sur le formaldéhyde

Suite aux résultats expérimentaux obtenus sur la version non-catalysée de l'allylation des aldéhydes par l'allyltributylétain, nous avons d'abord étudié le mécanisme de cette transformation. La réaction entre le formaldéhyde et l'allyltriméthylétain pour former l'éther d'étain désiré est un processus exergonique ($\Delta G = -18,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 5). Deux mécanismes peuvent être envisagés *a priori* selon que le carbone C_α ou le carbone C_γ du fragment allylique attaque le carbone de l'aldéhyde. L'attaque électrophile sur le carbone C_γ conduit à la formation d'un état de transition à six centres qui adopte une conformation de type chaise (TS_γ , $\Delta G^\ddagger = 18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cet état de transition possède une énergie bien plus basse que celle de l'état de transition à quatre centres résultant de l'attaque sur le carbone C_α (TS_α , $\Delta G^\ddagger = 50,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ces deux états de transition sont présentés Figure 1.

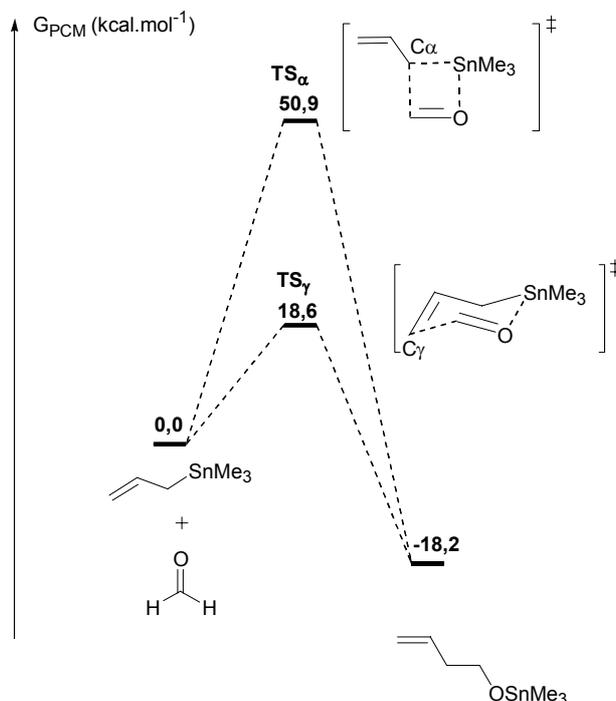


Schéma 5 : profil énergétique de la condensation de l'allyltriméthylétain avec le formaldéhyde

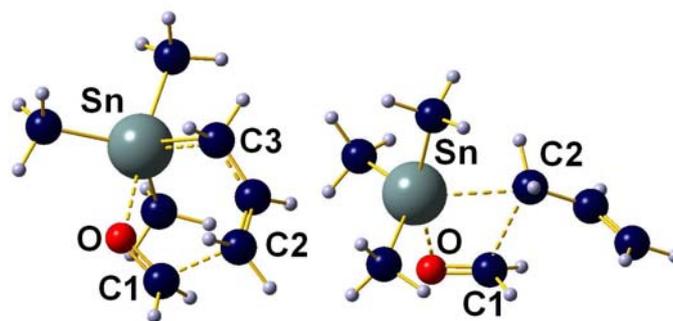


Figure 1 : vue des états de transitions TS_α (figure de gauche) et TS_γ (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : TS_γ : Sn-O : 2,37 ; Sn-C3 : 2,33 ; O-C1 : 1,26 ; C1-C2 : 2,21 ; O-Sn-C3 : 76,8. TS_α : Sn-O : 2,27 ; Sn-C2 : 2,53 ; O-C1 : 1,27 ; C1-C2 : 2,20 ; O-Sn-C2 : 77,0

III.2.b. Calculs sur les aldéhydes utilisés expérimentalement

Afin de valider ce mécanisme modèle, la réaction non-catalytique a été calculée avec différents aldéhydes : le *p*-nitrobenzaldéhyde, le *p*-bromobenzaldéhyde, le benzaldéhyde et le *p*-tolualdéhyde (Schéma 6). Les états de transition correspondants sont géométriquement très proches de la structure TS_γ obtenue avec le formaldéhyde. Cependant, les énergies relatives sont affectées par le schéma de substitution de l'aldéhyde. En effet, les groupements électro-attracteurs en position *para* favorisent à la fois le bilan cinétique et thermodynamique de la réaction. Les énergies obtenues fournissent l'échelle de réactivité suivante : *p*-nitrobenzaldéhyde \gg *p*-bromobenzaldéhyde $>$ benzaldéhyde \geq *p*-tolualdéhyde (où $>$ signifie « réagit plus vite que »). Cette échelle correspond tout à fait aux résultats expérimentaux (Tableau 2). De plus les barrières énergétiques obtenues sont cohérentes avec une réaction qui se déroule à la température ambiante ou avec un léger chauffage ($26,2 < \Delta G^\ddagger < 29,2$ kcal.mol⁻¹).

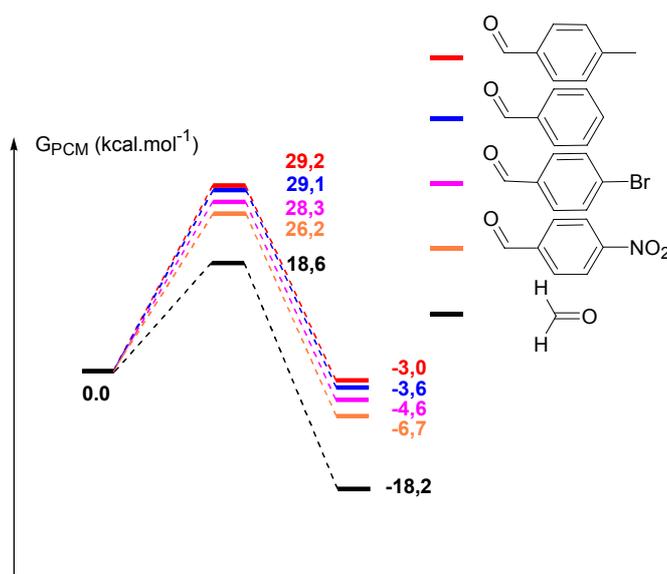


Schéma 6 : profil énergétique de la condensation de l'allyltriméthylétain avec différents benzaldéhydes substitués en position *para*

Ces énergies d'activation fixent (pour un substrat donné) la limite supérieure du processus catalytique. En effet, le mécanisme de la réaction est nécessairement plus favorable énergétiquement que celui de la réaction sans catalyseur. Le mécanisme catalytique devra donc présenter au maximum des énergies d'activation de $18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour être valable (pour le couplage du formaldéhyde avec l'allyltriméthylétain).

III.3. Mécanismes envisagés pour la réaction catalytique

Nous nous sommes ensuite focalisés sur le mécanisme de la réaction catalysée par des complexes pinceur de palladium. Les énergies correspondant aux systèmes S~P~S et S~C~S modélisés (Schéma 4) ont été indexés par les sigles SPS et SCS respectivement (ΔG_{SPS} , par exemple).

Deux mécanismes différents ont été étudiés : le premier mécanisme repose sur l'implication d'intermédiaires η^1 -allyle de palladium (Schéma 7, **A**). Ce mécanisme a été proposé par Szabó et coll. sur la base de résultats expérimentaux et théoriques.^[25, 26] Dans le second mécanisme, inspiré de la réaction non-catalytique, le fragment métallique sert d'acide de Lewis pour activer l'aldéhyde (Schéma 7, **B**). Ces deux mécanismes sont décrits dans le Schéma 7.

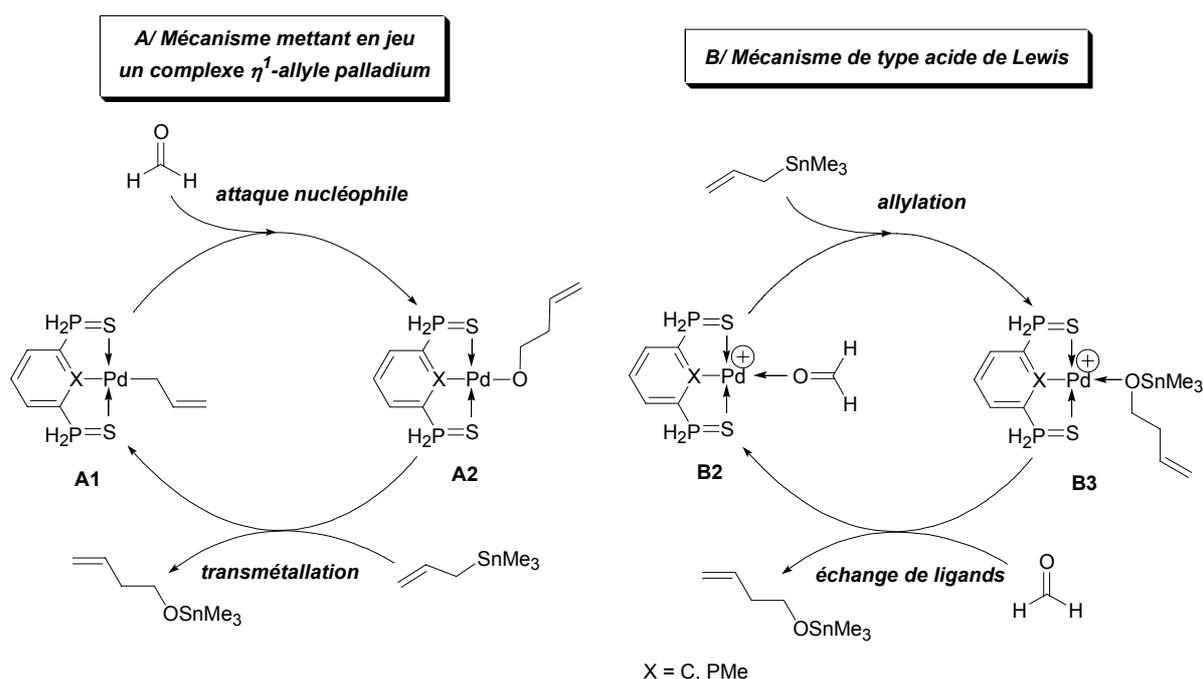


Schéma 7 : mécanismes envisagés pour la réaction d'allylation des aldéhydes avec allyltributylétain catalysée par des complexes pinceur de palladium

III.4. Mécanisme mettant en jeu un complexe η^1 -allyle palladium

Ce premier mécanisme met à profit le caractère nucléophile des complexes η^1 -allyle palladium et se déroule en deux étapes consécutives (Schéma 7, **A**) : une attaque nucléophile du ligand allylique sur l'aldéhyde précède une étape de transmétallation qui permet de régénérer le

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

III.4.a. Attaque nucléophile

L'attaque nucléophile du palladium(allyle) sur le formaldéhyde a lieu sur le carbone C_γ de l'allyle et permet de former l'alcoolate homoallylique qui reste coordonné au centre métallique (**II**, Schéma 8). Cette étape est exergonique ($\Delta G_{\text{SCS}} = -8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{SPS}} = -7,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le palladacycle à six chaînons Pd-C-C-C-C-O correspondant à **I_TS_II** adopte une conformation de type chaise, proche de celle observée pour **TS $_\gamma$** . L'atome de palladium(II) est situé dans un environnement pyramidal à base carrée dans lequel le ligand tridentate (S~X~S) et le ligand allyle forme la base (Figure 2). Pour les deux systèmes de ligands considérés (S~P~S et S~C~S), cette étape requiert une énergie d'activation supérieure d'au moins 4,0 kcal.mol⁻¹ à la transformation non-catalytique ($\Delta G_{\text{SCS}}^\ddagger = 22,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{SPS}}^\ddagger = 23,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $\Delta G_\gamma^\ddagger = 18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette première étape avait déjà été modélisée au niveau DFT par Szabó et coll. pour des complexes pinceur de palladium.^[26] Les énergies et géométries obtenues sont en accord avec celle rapportées. En revanche les barrières énergétiques n'avaient pas été comparées à celle du mécanisme sans catalyseur.

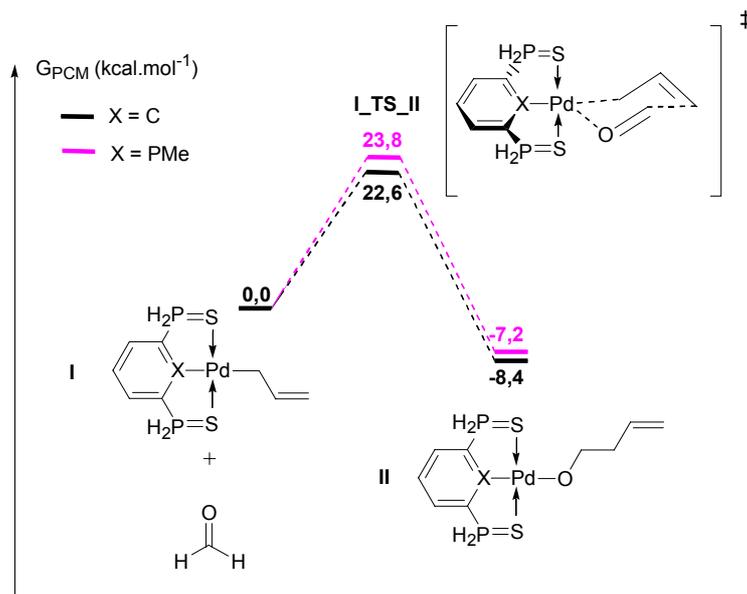


Schéma 8 : profil énergétique de l'attaque nucléophile du formaldéhyde par les complexes η^1 -allyle palladium

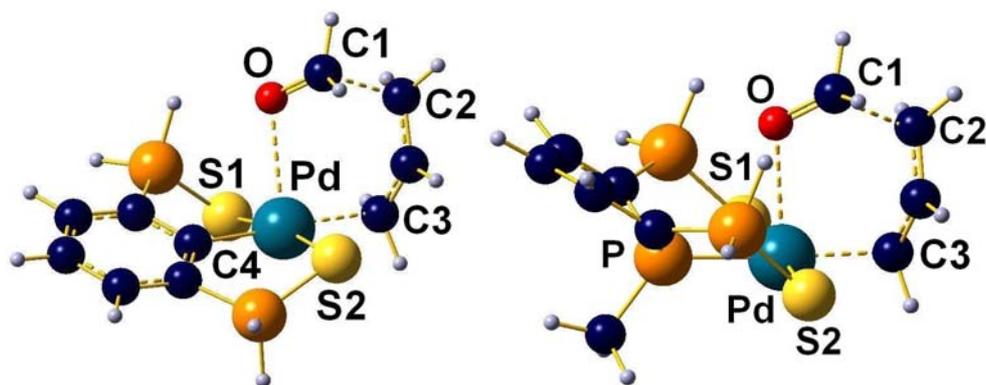
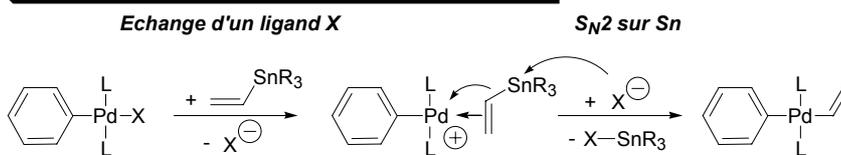
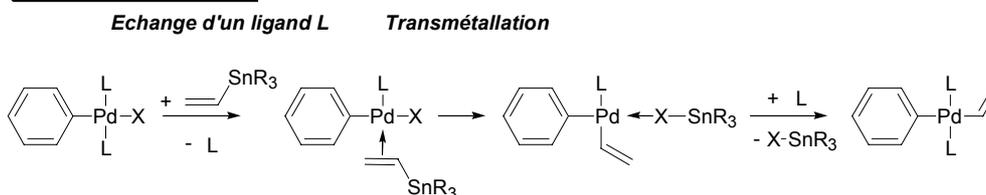


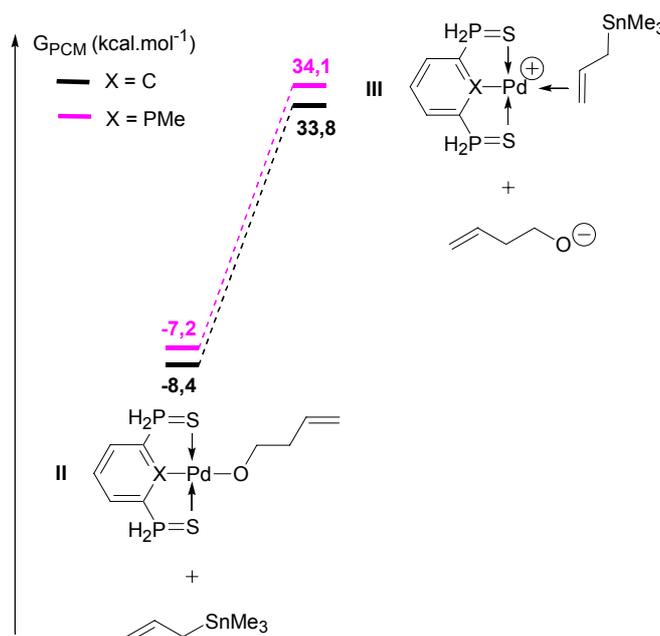
Figure 2 : vue des états de transition $I_{SCS_TS_II_{SCS}}$ (figure de gauche) et $I_{SPS_TS_II_{SPS}}$ (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : $I_{SCS_TS_II_{SCS}}$: C1-O : 1,27 ; C1-C2 : 1,91 ; Pd-O : 2,66 ; Pd-C3 : 2,22 ; Pd-C4 : 2,04 ; Pd-S1 : 2,42 ; Pd-S2 : 2,41 ; O-Pd-C3 : 87,6 ; C3-Pd-C4 : 177,4 ; S1-Pd-S2 : 170,8. $I_{SPS_TS_II_{SPS}}$: C1-O : 1,27 ; C1-C2 : 1,92 ; Pd-O : 2,66 ; Pd-C3 : 2,18 ; Pd-P : 2,31 ; Pd-S1 : 2,40 ; Pd-S2 : 2,41 ; O-Pd-C3 : 94,4 ; C3-Pd-P : 177,0 ; S1-Pd-S2 : 174,9

III.4.b. Etape de transmétallation

La seconde étape de ce premier mécanisme est une transmétallation qui permet de reformer le complexe η^1 -allyle **I** et de libérer le produit de couplage. La transmétallation d'un fragment organique de l'étain au palladium est un processus élémentaire clé dans de nombreuses réactions catalytiques.^[18, 44-46] Par exemple, dans la réaction de Stille, un complexe de palladium catalyse le couplage entre un halogénoarène (ou un aryl-triflate) et un arylétain. Le mécanisme de cette transformation a été très largement étudié, il se déroule en trois étapes successives : *i*) addition oxydante du complexe de palladium(0) sur l'halogénoarène *ii*) transmétallation permettant de transférer le deuxième groupement arène de l'étain au palladium, *iii*) élimination réductrice permettant de former le produit de couplage (bis-arène) et de régénérer le complexe initial de palladium(0).^[18] Si les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice ont été établies et comprises très tôt, le mécanisme précis de la transmétallation a été l'objet de nombreux débats. Après de nombreuses études expérimentales et théoriques, seuls deux mécanismes ont été retenus : un mécanisme faisant intervenir un état de transition cyclique et un mécanisme reposant sur une S_N2 sur l'atome d'étain (Schéma 9).^[18, 47-51] Le mécanisme impliquant une S_N2 se déroule en deux étapes (Schéma 9, **A**) : le vinylétain déplace tout d'abord le ligand X dans la sphère de coordination du métal. Le transfert du groupement vinyle à proprement parler a lieu dans une deuxième étape, par attaque nucléophile de l'anion X⁻ sur l'atome d'étain (S_N2). Dans ce processus, l'étape cinétiquement déterminante est le départ du ligand X, un ligand X = triflate (au lieu de X = halogène) permet donc de favoriser ce mécanisme. Le second mécanisme de transmétallation nécessite l'échange d'un ligand L par le vinylétain (Schéma 9, **B**). L'étape de transmétallation consécutive implique un état de transition cyclique et contrôle la vitesse de la réaction.

A. Mécanisme mettant en jeu une S_N2 sur le centre Sn**B. Mécanisme cyclique****Schéma 9** : mécanismes de transmétallation de la réaction de Stille

A priori, deux mécanismes analogues peuvent être proposés pour l'étape de transmétallation permettant de passer de **II** à **I**. Le mécanisme par S_N2 nécessite l'échange du ligand alcoolate de **II** par l'allylétain. Quelque soit le mécanisme exact de cet échange (associatif ou dissociatif), cette étape est fortement endergonique, **III** étant au moins $41,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ au dessus de **II** (Schéma 10). La substitution nucléophile n'a donc pas été explorée.

**Schéma 10** : profil énergétique de l'échange alcoolate - allylétain

Le mécanisme de transmétallation alternatif a également été calculé. Cependant le mode de coordination κ^3 du ligand $\text{S}\sim\text{X}\sim\text{S}$ interdit l'échange de ligands L. Par conséquent ce mécanisme cyclique ne peut avoir lieu que d'une manière concertée *via* un centre palladium pentacoordiné. Un état de transition correspondant à cette étape de transmétallation a été calculé (**II_TS_I**), il adopte une conformation de type chaise et la géométrie autour du palladium est proche d'une bipyramide trigonale avec les deux atomes de soufre occupant les positions axiales (Figure 3).

Cette étape est exergonique ($\Delta G_{SCS} = -9,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{SPS} = -11,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mais elle nécessite une barrière d'activation très importante ($\Delta G_{SCS}^\ddagger = 42,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{SPS}^\ddagger = 43,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 11).

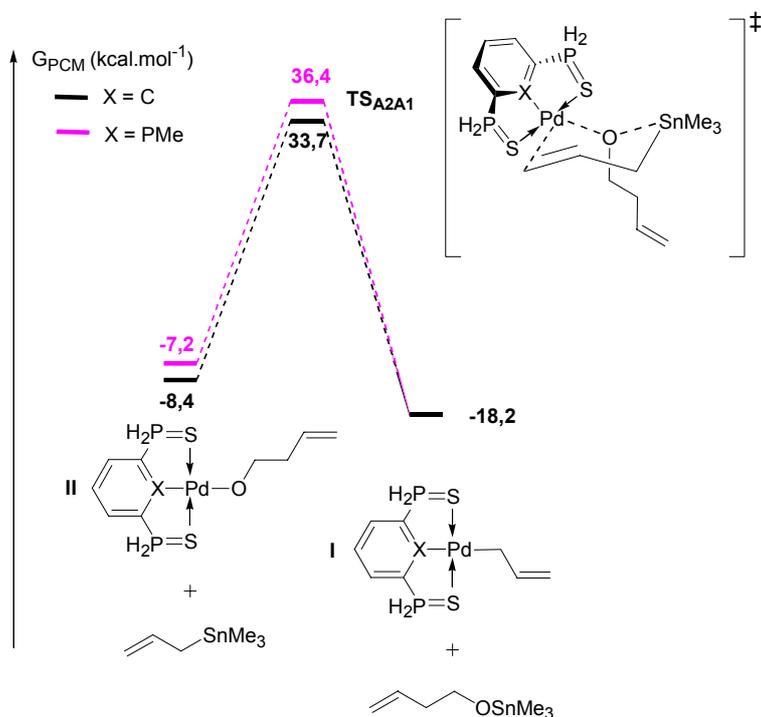


Schéma 11 : profil énergétique du mécanisme concerté de transmétallation

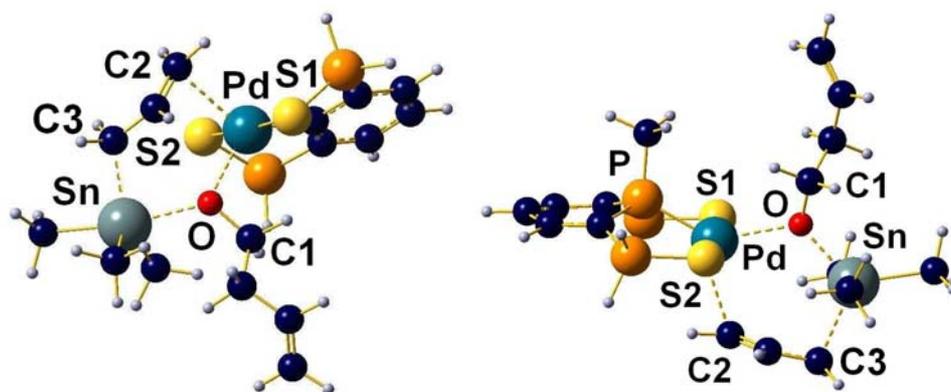


Figure 3 : vues des états de transition $II_{SCS_TS_I_{SCS}}$ (figure de gauche) et $II_{SPS_TS_I_{SPS}}$ (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : $II_{SCS_TS_I_{SCS}}$: Pd-O : 2,38 ; Pd-C2 : 2,54 ; Pd-S1 : 2,38 ; Pd-S2 : 2,39 ; C3-Sn : 2,23 ; Sn-O : 2,33 ; O-C1 : 1,39 ; C2-Pd-O : 96,7 ; S1-Pd-S2 : 176,1. $II_{SPS_TS_I_{SPS}}$: Pd-O : 2,36 ; Pd-C2 : 2,69 ; Pd-S1 : 2,39 ; Pd-S2 : 2,40 ; P-Pd : 2,23 ; C3-Sn : 2,34 ; Sn-O : 2,14 ; O-C1 : 1,41 ; C2-Pd-O : 92,6 ; S1-Pd-S2 : 175,4

Expérimentalement, Szabó et coll. ont montré que la réaction entre le complexe **2**-OCOCF₃ et un excès d'allyltriméthylétain conduisait au complexe η^1 -allyle palladium attendu par une réaction de transmétallation (Schéma 12).^[26] Ce résultat ne permet cependant pas de prouver que la réaction de transmétallation est compatible avec les conditions catalytiques car l'anion trifluoroacétate est un groupe partant bien meilleur qu'un alcoolate. À titre de comparaison la décoordination du ligand CF₃OCO⁻ nécessite moins de 20 kcal.mol⁻¹ contre 41 kcal.mol⁻¹ pour le passage de **II** à **III**.

Ces différences énergétiques sont directement liées à la différence de pKa qui existe entre ces deux systèmes acido-basiques (acide trifluoroacétique *vs* alcool).



Schéma 12 : formation d'un complexe η^1 -allyle de palladium à partir de 2-OCOCF₃ et d'allyltriméthylétain

III.4.c. Conclusion sur ce mécanisme

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

III.5. Mécanisme de type acide de Lewis

Un mécanisme dans lequel le catalyseur jouerait le rôle d'acide de Lewis a déjà été proposé dans la littérature pour l'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain. En outre un tel mécanisme expliquerait l'efficacité d'autres catalyseurs qui ne possèdent pas de centre palladium pour cette réaction (Zn, Zr, Ag ...).^[52-61] Dans le cas des complexes pinceur de palladium, l'entité acide de Lewis serait le fragment cationique PdL₃⁺. En effet, le ligand pinceur impose une géométrie en T pour le complexe PdL₃⁺ (**IV**) qui présente alors une orbitale vacante d_{x²-y²} basse en énergie sur le centre métallique (Figure 4). La coordination de l'aldéhyde sur le fragment en T PdL₃⁺ forme un complexe plan carré (**V**) où l'aldéhyde est activé, comme l'indique la diminution de l'indice de Wiberg pour la liaison C-O (1,78 dans **V**_{SCS}, 1,79 dans **V**_{SPS} et 1,93 dans le formaldéhyde libre) (Figure 4).

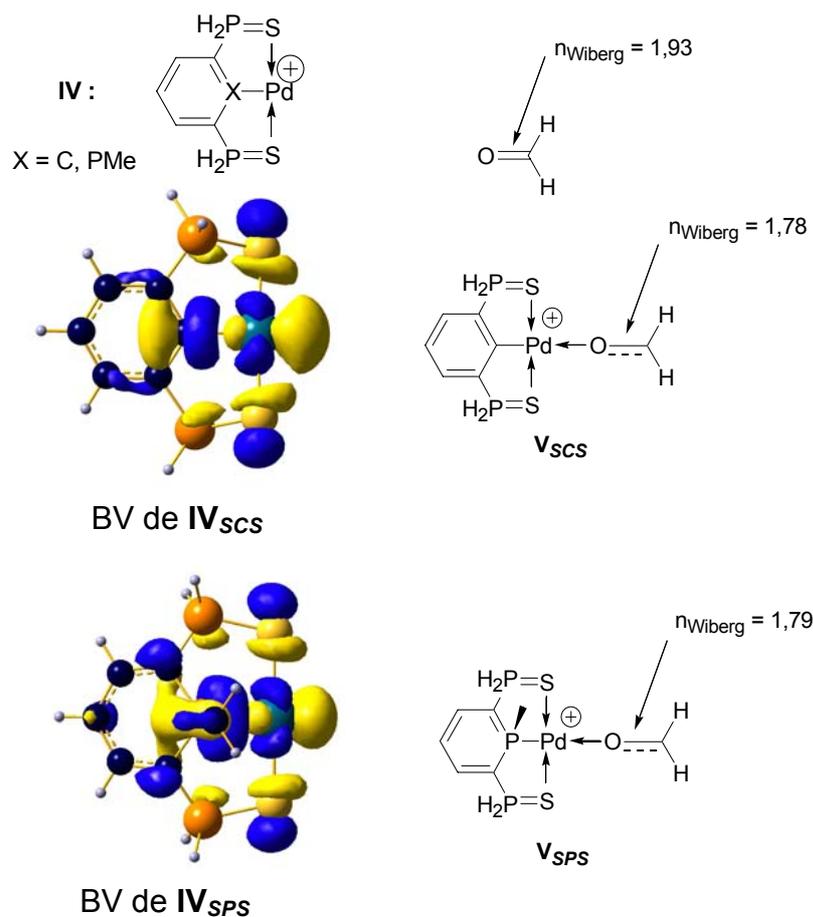


Figure 4 : coordination du formaldéhyde aux complexes PdL_3^+ V_{SPS} et V_{SCS}

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

III.5.a. Formation de l'espèce active

La formation du complexe **IV** nécessite la décoordination du ligand chlorure du pré-catalyseur **VI** (Schéma 13). La dissociation est endergonique : ($\Delta G_{\text{SCS}} = 18,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{SPS}} = 15,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette étape ne dépend pas de la nature de l'aldéhyde, son bilan thermodynamique doit donc être comparé à la barrière énergétique de la réaction sans catalyseur avec le système réel (benzaldéhyde à la place du formaldéhyde), à savoir de 26,2 à 29,2 kcal.mol^{-1} . La formation du complexe **IV** est donc parfaitement compatible avec les conditions expérimentales.

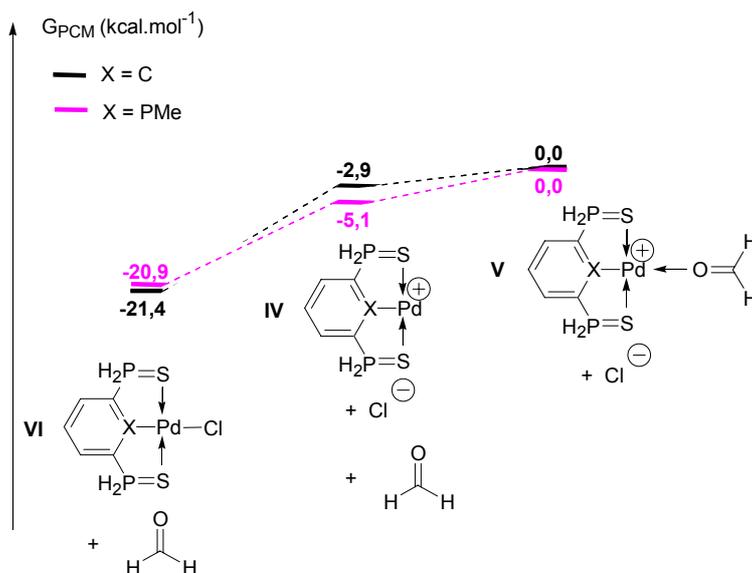


Schéma 13 : profil énergétique de la formation des complexes V

III.5.b. Etape d'allylation

Après la formation de l'espèce active **V**, l'allylétain attaque le carbone électrophile de l'aldéhyde, conduisant à la formation du produit de couplage coordonné au palladium (**VII**). L'état de transition **V_TS_VII** est analogue à **TS_y**, le fragment métallique étant coordonné à l'oxygène de l'aldéhyde (Schéma 14 et Figure 5). L'activation de l'aldéhyde apportée par la coordination du fragment cationique PdL_3^+ permet d'abaisser la barrière énergétique de l'allylation de 3,0 kcal.mol⁻¹ dans le cas de **V_{scs}_TS_VII_{scs}** et 1,6 kcal.mol⁻¹ dans celui de **V_{spS}_TS_VII_{spS}** ($\Delta G_{scs}^\ddagger = 15,6$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta G_{spS}^\ddagger = 17,0$ kcal.mol⁻¹). L'allylation conduit à la formation d'un complexe entre le fragment cationique et l'atome d'oxygène du produit de couplage, elle est sensiblement plus exergonique que la réaction sans catalyseur ($\Delta G_{scs} = -20,6$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta G_{spS}^\ddagger = -20,9$ kcal.mol⁻¹).

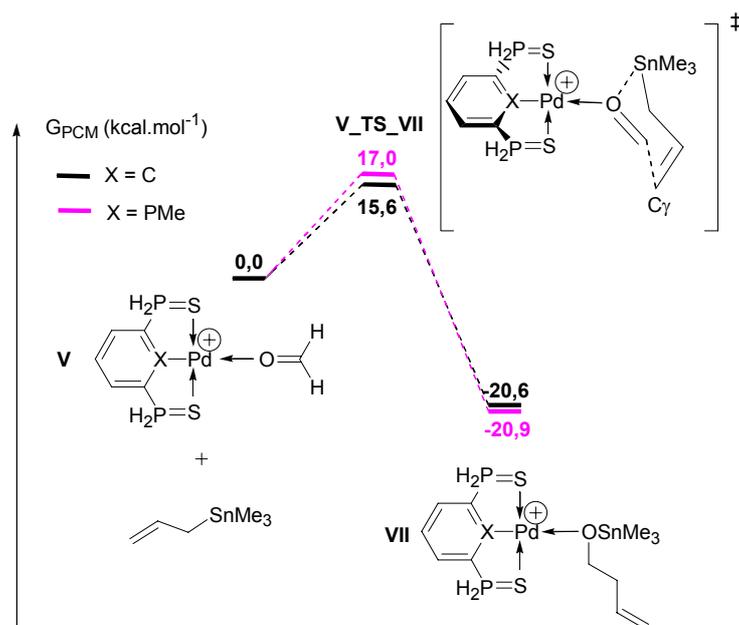


Schéma 14 : profil énergétique de l'allylation assistée par le fragment PdL_3^+

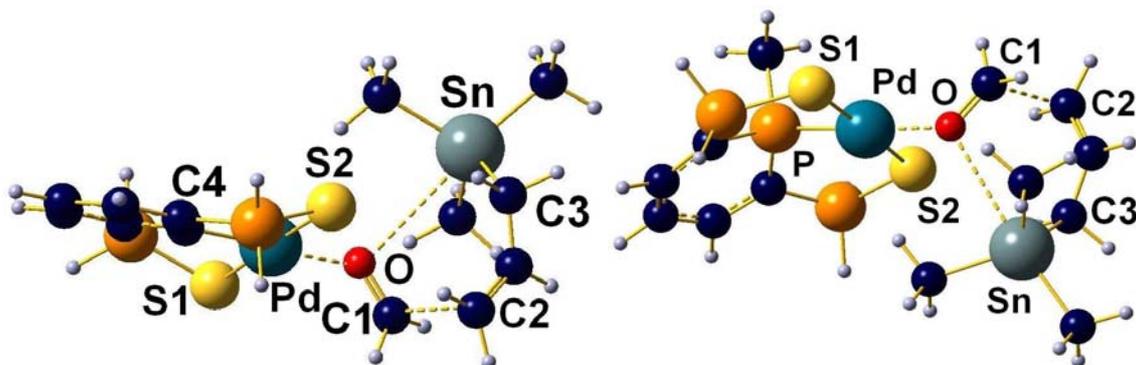


Figure 5 : vues des états de transition $V_{SCS_TS_VII_{SCS}}$ (figure de gauche) et $V_{SPS_TS_VII_{SPS}}$ (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : $V_{SCS_TS_VII_{SCS}}$: Pd-O : 2,13 ; Pd-S1 : 2,38 ; Pd-S2 : 2,38 ; Pd-C4 : 1,99 ; Sn-O : 3,42 ; Sn-C3 : 2,25 ; C1-C2 : 2,25 ; C1-O : 1,26 ; C4-Pd-C1 : 176,9 ; S1-Pd-S2 : 177,3. $V_{SPS_TS_VII_{SPS}}$: Pd-O : 2,16 ; Pd-S1 : 2,39 ; Pd-S2 : 2,39 ; Pd-P : 2,22 ; Sn-O : 3,26 ; Sn-C3 : 2,24 ; C1-C2 : 2,28 ; C1-O : 1,25 ; P-Pd-C1 : 176,5 ; S1-Pd-S2 : 176,3

III.5.c. Echange de ligands

L'étape suivante du mécanisme est un échange de ligand qui permet de remplacer l'éther d'étain coordiné au centre palladium par le formaldéhyde. Deux chemins réactionnels peuvent être proposés selon que cet échange est associatif ou dissociatif. Dans l'hypothèse d'un mécanisme associatif, nous avons recherché un état de transition dans lequel l'atome de palladium est penta-coordiné. Un état de transition correspondant à un échange de ligands associatif a été localisé sur la surface de potentiel dans le cas du système S~C~S ($VII_{SCS_TS_V_{SCS}}$, Figure 6)¹. La barrière d'activation correspondante est de $\Delta G_{SCS}^\ddagger = 23,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Le mécanisme dissociatif est bien plus favorable énergétiquement. Le complexe pinceur de palladium (**IV**) est légèrement plus stable que l'adduit **VII** ($\Delta G_{SCS} = -0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{SPS} = -2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 15). La

¹ Nous n'avons pas localisé d'état de transition similaire avec le complexe S~P~S

coordination du formaldéhyde conduit enfin à la reformation du complexe **V**. Cet échange de ligands est légèrement endergonique ($\Delta G_{SCS} = 2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{SPS} = 2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

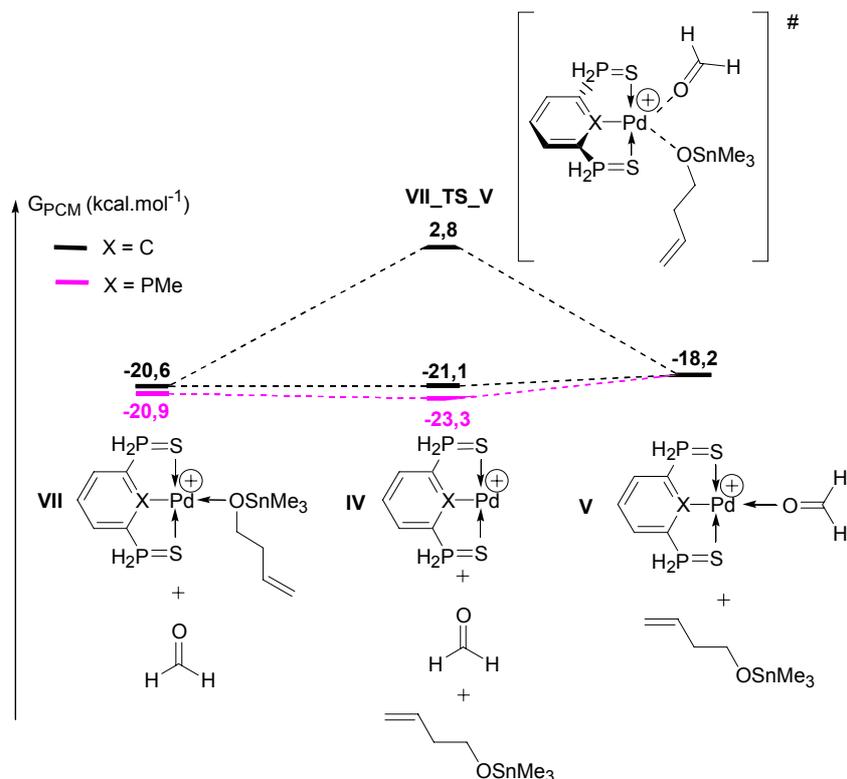


Schéma 15 : profil énergétique de l'échange de ligand

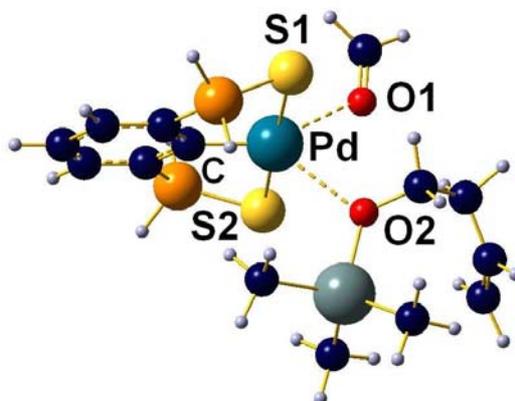


Figure 6 : vue de l'état de transition $\text{VII}_{SCS_TS_V_{SCS}}$ reliant les complexes VII_{SCS} et V_{SCS} obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-O1 : 2,42 ; Pd-O2 : 2,62 ; Pd-S1 : 2,37 ; Pd-S2 : 2,38 ; Pd-C : 1,98 ; O1-Pd-O2 : 74,5 ; O1-Pd-C : 151,2 ; O2-Pd-C : 134,2 ; S1-Pd-S2 : 177,0

III.5.d. Conclusion sur ce mécanisme

En conclusion, ce nouveau mécanisme met en jeu deux étapes consécutives : une allylation assistée par un acide de Lewis et un échange de ligand dissociatif. L'allylation est l'étape cinétiquement déterminante de ce processus. Ce mécanisme est compatible avec les résultats obtenus dans le cas du mécanisme non catalysé car il est plus favorable énergétiquement. En outre, il permet d'expliquer pourquoi dans les deux cas un aldéhyde pauvre en électrons est plus

réactif (résultats expérimentaux du Tableau 1 et du Tableau 2). Ces résultats théoriques montrent que le fragment (S~C~S)-Pd⁺ (**IV**_{SCS}) est un acide de Lewis plus fort que (S~P~S)-Pd⁺ (**IV**_{SPS}), conduisant à une barrière d'activation plus faible pour l'étape cinétiquement déterminante (allylation). Ce calcul est donc en parfait accord avec les résultats expérimentaux montrant que **8** est un catalyseur plus actif que **7** (Tableau 1).

IV. COMPARAISON AUX SYSTEMES ISSUS DE LA LITTERATURE

Nous avons étendu le champ d'application de notre étude à deux complexes représentatifs, issus de la littérature, afin de tester la validité du mécanisme modèle présenté précédemment. Nous avons choisi d'étudier le complexe [PdX(Se~C~Se)] **3** qui est un catalyseur performant dans la réaction d'allylation des aldéhydes avec l'allyltributylétain et le complexe bis-carbénique **5** qui est inactif. L'allyltriméthylétain a été choisi pour modéliser l'allyltributylétain et le formaldéhyde pour modéliser les aldéhydes. Les groupements phényle du complexe **3** ont été remplacés par des atomes d'hydrogène.

L'étape d'allylation a été calculée avec ces deux complexes (Schéma 16). La barrière d'activation calculée pour le système Se~C~Se est voisine de celle obtenue avec les systèmes S~X~S ($\Delta G_{\text{SeCSe}}^\ddagger = 15,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{SPS}}^\ddagger = 17,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{SCS}}^\ddagger = 15,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$), en accord avec l'activité respective de ces complexes. Le complexe bis-carbénique nécessite une énergie d'activation plus élevée, $\Delta G_{\text{CCC}}^\ddagger = 21,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette énergie est même plus haute que celle requise pour la réaction non-catalytique ($\Delta G_{\gamma}^\ddagger = 18,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'utilisation de ligands fortement σ -donneurs se traduit donc par une diminution de l'acidité de Lewis du catalyseur et de son activité.

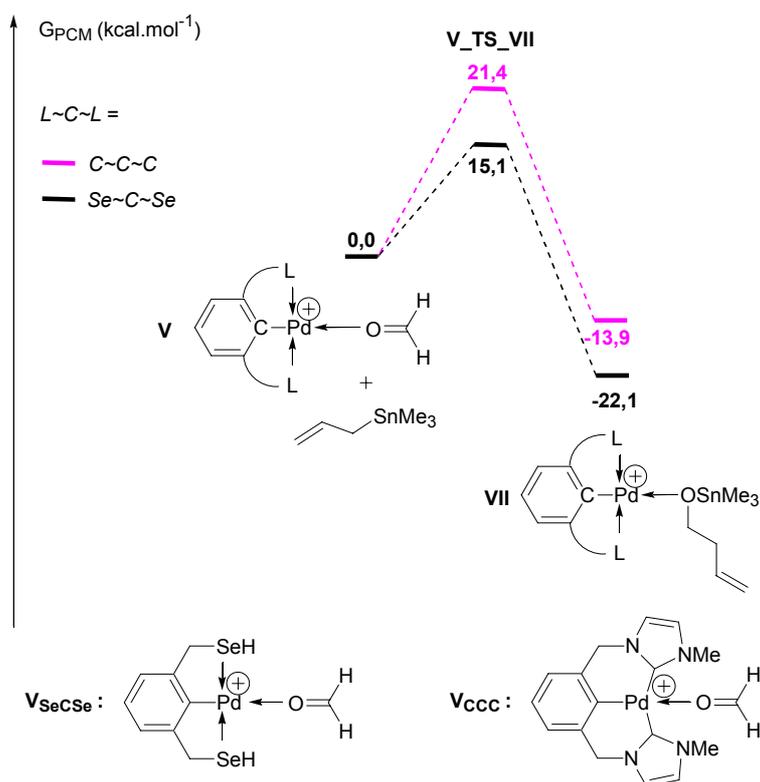


Schéma 16 : profil énergétique de l'étape d'allylation pour différents catalyseurs représentatifs de la littérature

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

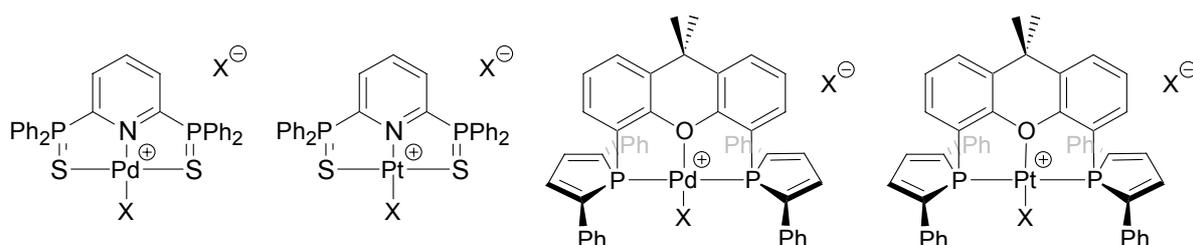
L'étude des complexes η^1 -allyle de palladium est en plein essor car leur caractère nucléophile pourrait être mis à profit dans l'élaboration de nouveaux processus d'allylation des substrats électrophiles. L'allylation électrophile des aldéhydes par les allyles d'étain catalysée par des complexes pinceur de palladium a été proposée comme réaction modèle pour illustrer la faisabilité de cette stratégie. Au cours de notre étude nous avons montré que les complexes de palladium possédant des ligands $S\sim C\sim S$ et $S\sim P\sim S$ étaient des catalyseurs efficaces pour cette réaction. Le complexe $(S\sim C\sim S)Pd$ **8** étant plus actif que le complexe $(S\sim P\sim S)Pd$ **7**.

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

Tandis que l'attaque nucléophile de l'aldéhyde par le complexe η^1 -allyle palladium pourrait être compatible avec les conditions expérimentales, elle requiert une énergie d'activation qui reste supérieure à celle calculée pour la réaction non-catalytique. L'étape de transmétallation indispensable pour régénérer le catalyseur est très défavorable énergétiquement, de sorte que ce mécanisme ne saurait être retenu pour modéliser la réaction d'allylation électrophile des aldéhydes. En revanche, la formation d'un complexe $(S\sim X\sim S)Pd^+$ est compatible avec les

conditions expérimentales. Ce complexe cationique est un bon acide de Lewis capable d'activer l'aldéhyde vis-à-vis de l'attaque nucléophile. L'énergie d'activation nécessaire à l'allylation est ainsi abaissée par rapport à la réaction sans catalyseur. Le profil énergétique du mécanisme de type acide de Lewis est en accord avec les résultats expérimentaux concernant la plus grande activité du complexe **8** et la plus grande réactivité des aldéhydes déficients en électrons. Nous pouvons donc conclure que cette transformation ne met pas en jeu de complexes η^1 -allyle palladium mais repose sur un mécanisme dans lequel le métal sert d'acide de Lewis.

L'amélioration du système catalytique pour l'allylation des aldéhydes (notamment les aldéhydes activés) ne présente qu'un intérêt conceptuel, de nombreux catalyseurs étant déjà efficaces pour cette réaction. En revanche l'allylation des imines, cétones et époxydes apparaît plus prometteuse. Les premières perspectives à ce travail consisteraient donc à tester de nouveaux complexes pour l'allylation des dérivés carbonylés. Sur la base de la présente étude, les complexes du groupe 10 sont des candidats intéressants, les versions énantiosélectives ayant déjà été réalisées. Le métal agissant comme un acide de Lewis il serait intéressant d'augmenter la charge formelle du centre métallique. Le ligand pinceur utilisé devrait alors être neutre et nous pouvons envisager le ligand S~N~S dans lequel le cycle pyridine possède deux groupements sulfure de phosphine sur les positions ortho (Schéma 17). Les complexes dicationiques de platine étant généralement plus stables que ceux de palladium, la comparaison entre ces deux métaux devrait être réalisée. Enfin l'utilisation de ligands π -accepteurs permettrait d'augmenter encore l'acidité de Lewis du centre métallique. À cette fin, il serait judicieux de tester les complexes de palladium et de platine du ligand DPP-Xantphos présenté dans les chapitres précédents.^[62]



X = Cl ou OTf ou BF₄ ou OAc

Schéma 17 : catalyseurs proposés pour l'allylation des dérivés carbonylés

VI. REFERENCES

- [1] Amatore, C.; Gamez, S.; Jutand, A., *Chemistry-a European Journal* **2001**, 7, (6), 1273-1280.
- [2] Amatore, C.; Bahsoun, A. A.; Jutand, A.; Mensah, L.; Meyer, G.; Ricard, L., *Organometallics* **2005**, 24, (7), 1569-1577.
- [3] Amatore, C.; Jutand, A.; Mensah, L.; Meyer, G.; Fiaud, J. C.; Legros, J. Y., *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, (5), 1185-1192.
- [4] Backvall, J. E.; Nordberg, R. E.; Zetterberg, K.; Akermark, B., *Organometallics* **1983**, 2, (11), 1625-1629.
- [5] Piechaczyk, O.; Thoumazet, C.; Jean, Y.; le Floch, P., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (44), 14306-14317.
- [6] Cantat, T.; Genin, E.; Giroud, C.; Meyer, G.; Jutand, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 687, (2), 365-376.
- [7] Cantat, T.; Agenet, N.; Jutand, A.; Pleixats, R.; Moreno-Manas, M., *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, (20), 4277-4286.
- [8] Sakaki, S.; Nishikawa, M.; Ohyoshi, A., *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, (12), 4062-4069.
- [9] Ozawa, F.; Ishiyama, T.; Yamamoto, S.; Kawagishi, S.; Murakami, H.; Yoshifuji, M., *Organometallics* **2004**, 23, 1698-1707.
- [10] Tang, D. Y.; Luo, X. L.; Shen, W.; Li, M., *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2005**, 716, (1-3), 79-87.
- [11] Braunstein, P.; Naud, F.; Dedieu, A.; Rohmer, M. M.; DeCian, A.; Rettig, S. J., *Organometallics* **2001**, 20, (14), 2966-2981.
- [12] Ramdeehul, S.; Barloy, L.; Osborn, J. A.; DeCian, A.; Fischer, J., *Organometallics* **1996**, 15, (26), 5442-5444.
- [13] Barloy, L.; Ramdeehul, S.; Osborn, J. A.; Carlotti, C.; Taulelle, F.; De Cian, A.; Fischer, J., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, (12), 2523-2532.
- [14] Braunstein, P.; Jing, Z. A.; Welter, R., *Dalton Transactions* **2003**, (4), 507-509.
- [15] Kollmar, M.; Helmchen, G., *Organometallics* **2002**, 21, (22), 4771-4775.
- [16] Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M., *Tetrahedron Letters* **1965**, (49), 4387-&.
- [17] Consiglio, G.; Waymouth, R. M., *Chemical Reviews* **1989**, 89, (1), 257-276.
- [18] Espinet, P.; Echavarren, A. M., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (36), 4704-4734.
- [19] Nakamura, H.; Bao, M.; Yamamoto, Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, (17), 3208.
- [20] Szabo, K. J., *Chemistry-a European Journal* **2000**, 6, (23), 4413-4421.
- [21] Szabo, K. J., *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, (21), 5269-5275.
- [22] Wallner, O. A.; Szabo, K. J., *Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, (7), 2934-2943.
- [23] Garcia-Iglesias, M.; Bunuel, E.; Cardenas, D. J., *Organometallics* **2006**, 25, (15), 3611-3618.
- [24] Pichierri, F.; Yamamoto, Y., *Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72, 861-869.
- [25] Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabo, K. J., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (31), 3656-3658.
- [26] Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabo, K. J., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (22), 7026-7033.
- [27] Nakamura, H.; Iwama, H.; Yamamoto, Y., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (28), 6641-6647.
- [28] Yao, Q. W.; Sheets, M., *Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, (14), 5384-5387.
- [29] Baber, R. A.; Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Haddow, M. F.; Hursthouse, M. B.; Orpen, A. G.; Pilarski, L. T.; Pringle, P. G.; Wingad, R. L., *Chemical Communications* **2006**, (37), 3880-3882.

- [30] Doux, M.; Mezailles, N.; Melaimi, M.; Ricard, L.; Le Floch, P., *Chemical Communications* **2002**, (15), 1566-1567.
- [31] Chentit, M. PhD Thesis. PhD, Faculté des sciences de l'Université de Genève, Geneva, 1999.
- [32] Yamamoto, Y.; Asao, N., *Chemical Reviews* **1993**, 93, (6), 2207-2293.
- [33] Asao, N.; Asano, T.; Yamamoto, Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, (17), 3206-+.
- [34] Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (7), 5648-5652.
- [35] Perdew, J. P.; Wang, Y., *Physical Review B* **1992**, 45, (23), 13244-13249.
- [36] Hay, P. J.; Wadt, W. R., *Journal of Chemical Physics* **1985**, 82, (1), 299-310.
- [37] Hollwarth, A.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G., *Chemical Physics Letters* **1993**, 208, (3-4), 237-240.
- [38] Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G., *Chemical Physics Letters* **1993**, 208, (1-2), 111-114.
- [39] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J., *Chemical Physics* **1981**, 55, (1), 117-129.
- [40] Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J., *Chemical Physics Letters* **1996**, 255, (4-6), 327-335.
- [41] Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V., *Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, (1), 43-54.
- [42] Barone, V.; Improta, R.; Rega, N., *Theoretical Chemistry Accounts* **2004**, 111, (2-6), 237-245.
- [43] Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F., *Organometallics* **2006**, 25, (15), 3647-3658.
- [44] Suzuki, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 576, (1-2), 147-168.
- [45] Suzuki, A., *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 653, (1-2), 83-90.
- [46] Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chemical Reviews* **1995**, 95, (7), 2457-2483.
- [47] Casares, J. A.; Espinet, P.; Salas, G., *Chemistry-a European Journal* **2002**, 8, (21), 4843-4853.
- [48] Cotter, W. D.; Barbour, L.; McNamara, K. L.; Hechter, R.; Lachicotte, R. J., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (42), 11016-11017.
- [49] Nova, A.; Ujaque, G.; Maseras, F.; Lledos, A.; Espinet, P., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (45), 14571-14578.
- [50] Nilsson, P.; Puxty, G.; Wendt, O. F., *Organometallics* **2006**, 25, (5), 1285-1292.
- [51] Ricci, A.; Angelucci, F.; Bassetti, M.; Lo Sterzo, C., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (6), 1060-1071.
- [52] Denmark, S. E.; Fu, J. P., *Chemical Reviews* **2003**, 103, (8), 2763-2793.
- [53] Yanagisawa, A.; Nakashima, H.; Ishiba, A.; Yamamoto, H., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (19), 4723-4724.
- [54] Cozzi, P. G.; Orioli, P.; Tagliavini, E.; UmaniRonchi, A., *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, (1), 145-148.
- [55] Imai, Y.; Zhang, W. B.; Kida, T.; Nakatsuji, Y.; Ikeda, I., *Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, (11), 3326-3333.
- [56] Kwong, H. L.; Lau, K. M.; Lee, W. S.; Wong, W. T., *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, (6), 629-632.
- [57] Bedeschi, P.; Casolari, S.; Costa, A. L.; Tagliavini, E.; Umanironchi, A., *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, (43), 7897-7900.
- [58] Casolari, S.; Cozzi, P. G.; Orioli, P.; Tagliavini, E.; UmaniRonchi, A., *Chemical Communications* **1997**, (21), 2123-2124.
- [59] Kurosu, M.; Lorca, M., *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, (10), 1765-1769.
- [60] Hanawa, H.; Kii, S.; Asao, N.; Maruoka, K., *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, (29), 5543-5546.
- [61] Motoyama, Y.; Okano, M.; Narusawa, H.; Makihara, N.; Aoki, K.; Nishiyama, H., *Organometallics* **2001**, 20, (8), 1580-1591.
- [62] Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.; Ricard, L.; Le Floch, P., *Organometallics* **2007**, 26, (8), 1846-1855.

Partie II :

**Etude de la réaction
catalytique de
trimérisation
d'arylisocyanates**

PARTIE II : ETUDE DE LA REACTION DE TRIMERISATION D'ARYLISOCYANATES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DE PALLADIUM(0)-PHENANTROLINE

Nous nous sommes intéressés au mécanisme de la réaction catalytique de formation de trimères d'arylisocyanates en présence d'un catalyseur palladium(phénantroline). Ce travail mécanistique a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Frédéric Paul qui a réalisé les expériences présentées dans cette partie, il travaille actuellement au laboratoire « Sciences Chimiques » de l'université de Rennes.

I. INTRODUCTION

I.1. Utilisation d'isocyanates dans la sphère de coordination des métaux de transition

L'utilisation d'isocyanates dans la sphère de coordination de métaux de transition du groupe 10 est un sujet qui n'avait été que vaguement exploré au début des années 90.^[1] Récemment, l'intérêt porté à ces composés s'est renouvelé, avec par exemple la réaction de complexes de titane avec des isocyanates (Schéma 1).^[2-4] Ou bien leur utilisation pour former des liaisons C-hétéroatome dans la sphère de coordination de complexes de palladium (Schéma 2).^[5]

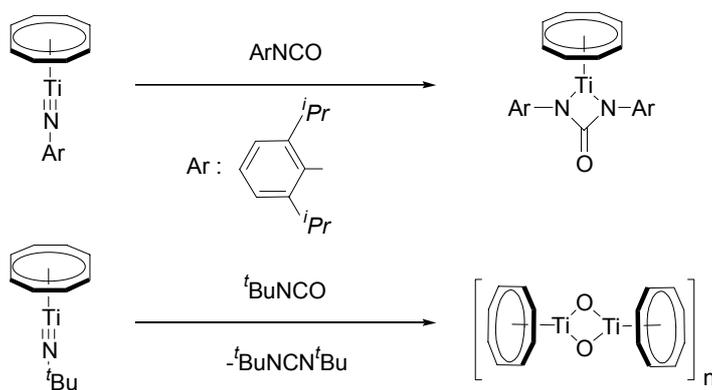


Schéma 1 : réaction de complexes de titane avec des isocyanates

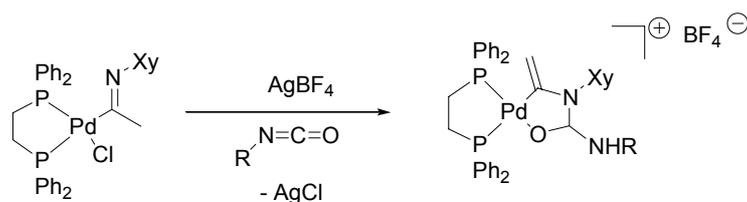


Schéma 2 : formation de liaisons C-N dans la sphère de coordination du palladium

Les travaux portant sur l'utilisation d'isocyanates dans la sphère de coordination des métaux de transition du groupe 10 ont donné des résultats particulièrement intéressants. Ces réactions permettent en particulier la formation de divers hétérocycles.^[6] Ceci a été montré par le travail d'Hoberg^[7-11] avec, par exemple, le couplage entre des alcènes substitués et le phénylisocyanate catalysé par un complexe de nickel(0) (Schéma 3)^[8], ou encore le couplage catalytique entre le phénylisocyanate et le butan-1,3-diène (Schéma 4).^[11]

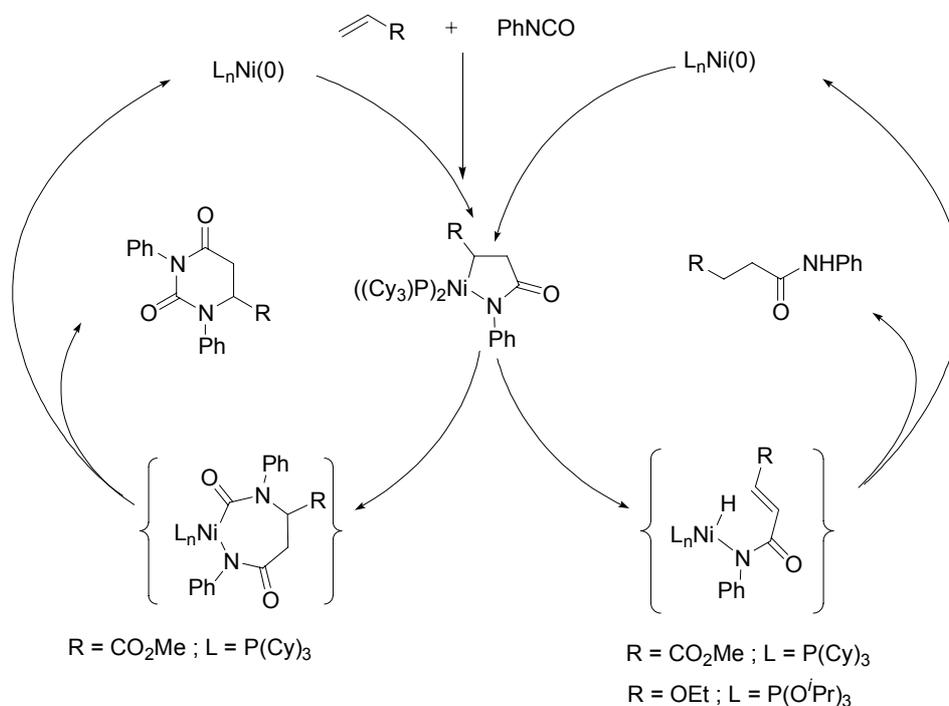


Schéma 3 : réaction catalytique de couplage entre des alcènes et le phénylisocyanate

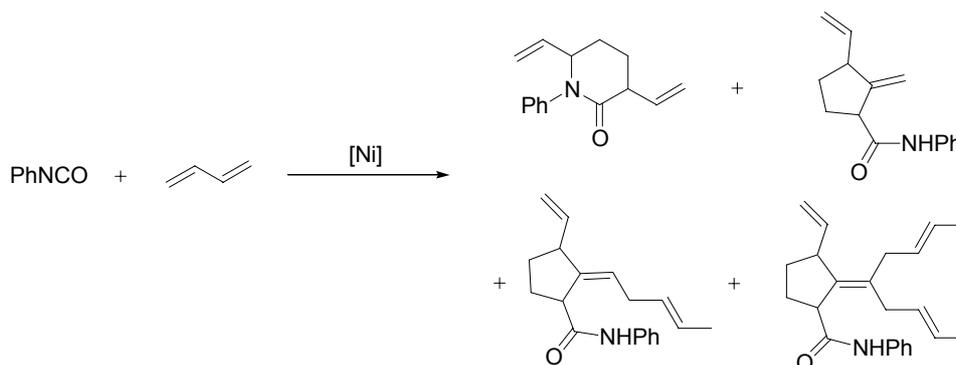


Schéma 4 : couplage entre le phénylisocyanate et le butan-1,3-diène

D'autres auteurs se sont aussi penchés sur l'utilisation d'isocyanate avec par exemple la formation d'isoindoline-1,3-diones catalysée par le complexe $[\text{NiBr}_2(\text{dppe})]$ en présence de zinc métallique (Schéma 5),^[12] ou encore la formation de composés organiques cycliques à sept centres de 1,3-diazepin-2-ones par couplage catalysé au palladium entre un arylisocyanate et une 2-vinylpyrrolidine (Schéma 6).^[13]

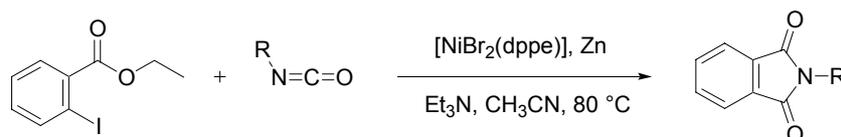


Schéma 5 : formation de isoindoline-1,3-diones catalysée par un complexe de nickel

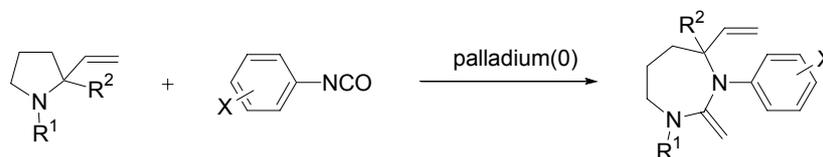


Schéma 6 : formation de 1,3-diazepin-2-ones par couplage catalysé au palladium

II.2. Cyclotrimérisation des isocyanates

La réaction de cyclotrimérisation d'isocyanates est un bel exemple de catalyse organique (Schéma 7),^[14, 15] et relativement peu de recherches ont portées sur sa version catalysée par des complexes de métaux de transition,^[14-17] en particulier avec des métaux du groupe 10.^[18]

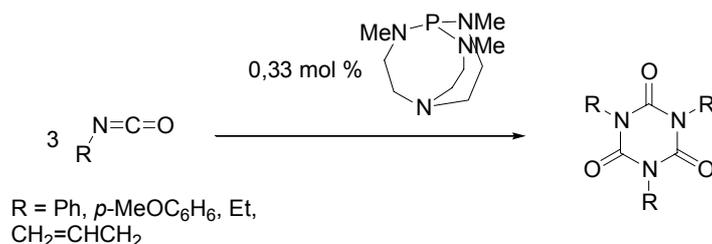
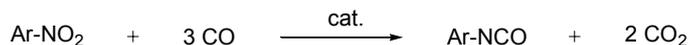


Schéma 7 : catalyse organique de trimérisation d'isocyanates

Cette réaction permet un accès facile aux 1,3,7-isocyanurates (**3a-e**, Schéma 9) qui sont des additifs utilisés lors de nombreux procédés de formation de polymères ou de revêtements basés sur des uréthanes.^[15-17, 19] L'équipe de F. Paul a en outre montré précédemment que ce type d'oligomérisation était à l'origine de l'empoisonnement du catalyseur dans des réactions de carbonylation de différents aromatiques nitrés (Équation 1) lorsque ces transformations sont réalisées dans des solvants non polaires ou non protiques.^[5, 20]



Équation 1 : réaction de carbonylation d'aryles nitrés conduisant à la formation d'arylisocyanates

Etant donné que ces réactions de carbonylation intéressent tout particulièrement les industriels pour remplacer la traditionnelle voie de production des isocyanates qui est basée sur l'utilisation de phosgène, une meilleure compréhension de l'empoisonnement des catalyseurs était importante. Cette compréhension mécanistique est en particulier importante avec des systèmes catalytiques basés sur des complexes Pd / *o*-phen (*o*-phen = 1,10-phenanthroline) car ils sont à l'heure actuelle les complexes les plus actifs pour catalyser cette réaction.^[21] Les synthèses industrielles actuelles du 2,4-toluène diisocyanate (TDI) et du 4,4'-diphénylméthanediiisocyanate (MDI) sont présentées Schéma 8, il s'agit des isocyanates les plus utilisés dans l'industrie pour réaliser des polyuréthanes par copolymérisation diisocyanates / polyols. Ces polymères sont utilisés dans des domaines extrêmement variés (roues, matériels de maison, domaine automobile, colles...).

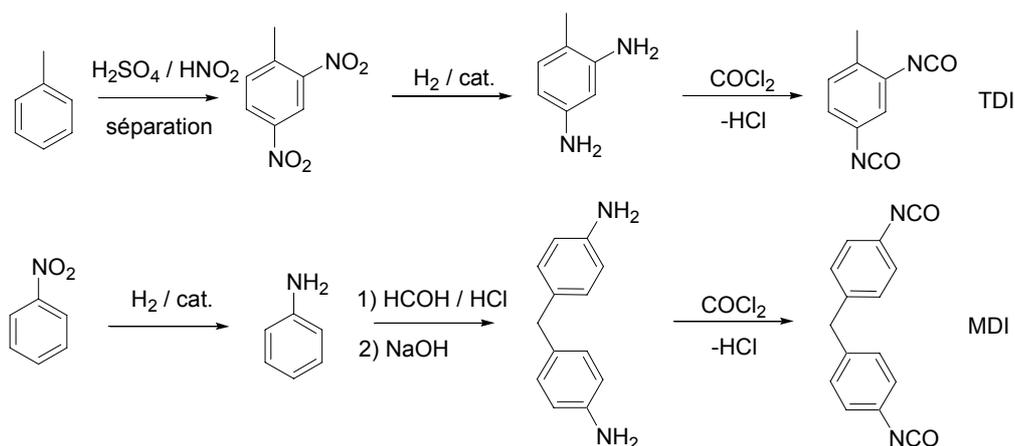


Schéma 8 : synthèse du 2,4-toluène diisocyanate (TDI) et du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI)

Lorsque les complexes Pd / *o*-phen sont utilisés en tant que catalyseurs de ces réactions de carbonylation, les palladacycles **1** et **2** se forment, ils sont à l'origine de l'inactivation de la catalyse (Schéma 9).^[5, 20]

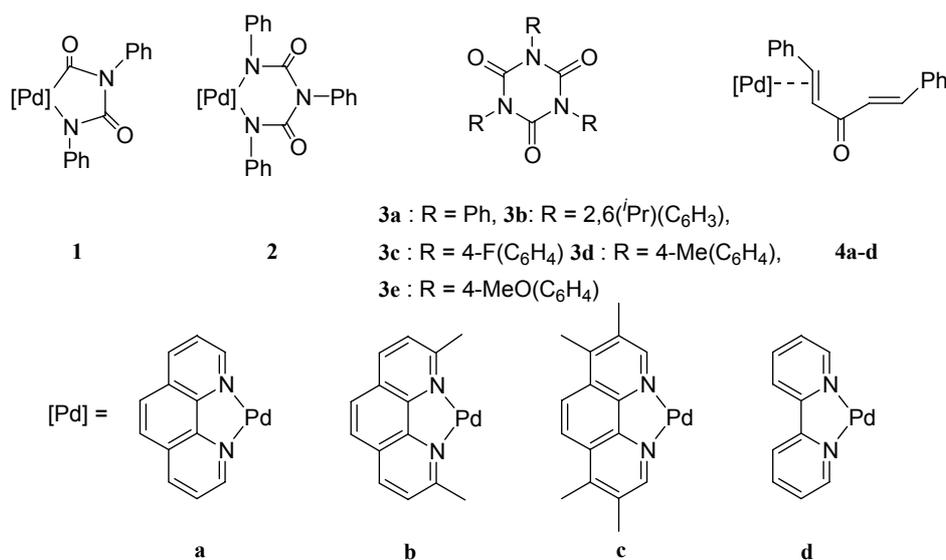


Schéma 9 : structures de différents complexes et produits

La réaction du phénylisocyanate avec des complexes Pd(0)-diimine a été étudiée pour déterminer dans quelles conditions ces complexes d'inactivation des catalyseurs se formaient. Dans un premier temps, nous avons étudié la réactivité de différents complexes [(N-N)Pd(dba)] (**4a-d**) isolés à partir du précurseur Pd(dba)₃ et de la diimine correspondante. Plusieurs de ces complexes se sont révélés des précatalyseurs efficaces pour la réaction de trimérisation d'arylisocyanates. Suite à cette étude expérimentale, une étude théorique détaille un mécanisme pour cette réaction de cyclotrimérisation. Nous chercherons finalement à situer le mécanisme proposé par rapport aux mécanismes usuellement avancés dans la littérature pour ce type de transformation.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Synthèse des complexes [(N-N)Pd(dba)]

Les précurseurs de Palladium(0) **4a-d** ont été isolés à partir du complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$ et des ligands diimines correspondants. Cette synthèse a été effectuée selon le mode opératoire défini par Ishii en 1970 pour la synthèse du complexe $[(\text{bipy})\text{Pd}(\text{dba})]$ et plus récemment par Stahl et col. pour la synthèse du complexe $[(\text{bc})\text{Pd}(\text{dba})]$ (bc = bathocuproïne) (Schéma 10).^[22, 23] L'isolement des complexes est dû à leur faible solubilité dans les solvants organiques classiques, leur précipitation tirant l'équilibre vers leur formation quantitative. Cet équilibre a été mis en évidence par l'ajout d'un excès de dba. En effet, l'ajout de dix équivalents de dba aux complexes **4a-d** conduit à la reformation du complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$.

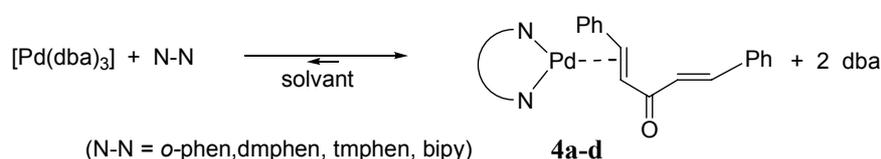


Schéma 10 : synthèse des complexes **4a-d**

Les complexes orange pâle de palladium(0) **4a-d** ont été obtenus avec de bons rendements et caractérisés par spectrométrie FAB-MS. Des analyses élémentaires peu satisfaisantes ont été obtenues à partir de ces complexes, en effet, leur faible solubilité ainsi que la labilité du ligand dba (qui peut conduire à la formation de palladium métallique) compliquent les purifications effectuées. Cette labilité peut être mise en évidence par RMN du proton, en effet, le ligand diimine apparaît comme symétrique à l'échelle de temps de la RMN, et les protons oléfiniques du ligand dba ne sont pas visibles à température ambiante. Cependant une étude de RMN à basse température permet de déterminer un ratio 1 pour 1 entre les ligands dba et phénantroline dans le cas du complexe **4a** à 208 K (Figure 1).

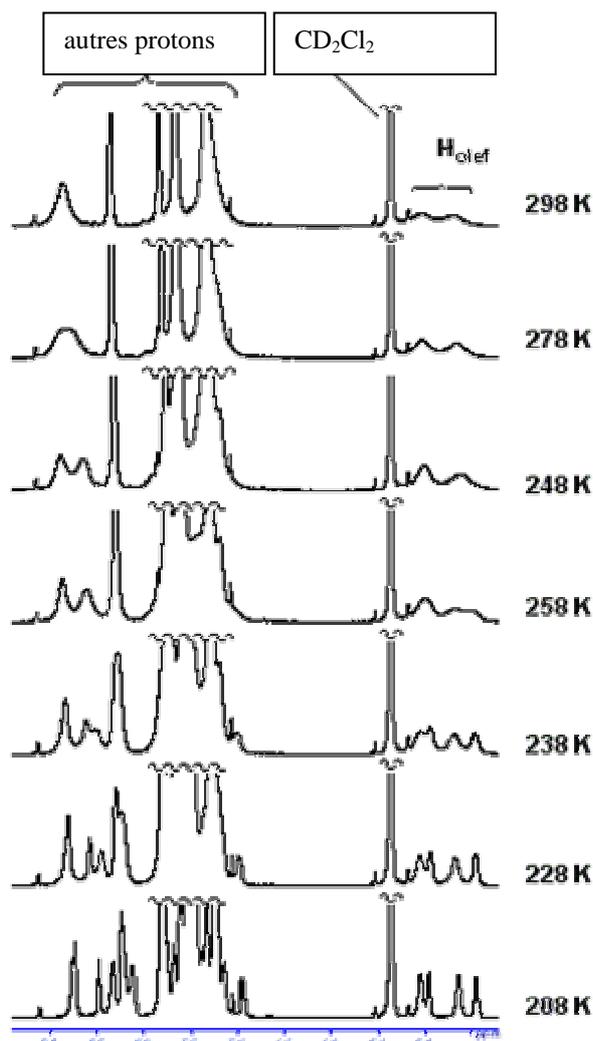


Figure 1 : étude RMN ^1H à température variable du complexe **4a** en solution dans CD_2Cl_2

Par ailleurs, une étude par spectroscopie infrarouge indique elle aussi que le ligand dba est coordonné au centre métallique car la fréquence de vibration ν_{CO} est déplacée comparativement au ligand dba libre de 15 cm^{-1} .^[23]

II.2. Réaction catalytique de la trimérisation du phénylisocyanate

Compte tenu de la labilité du ligand dba, plusieurs études ont montré que ce type de complexe permettait d'obtenir le fragment $[(\text{N-N})\text{Pd}(0)]$.^[22-26] Cependant, la faible solubilité des complexes **4a-d** limite considérablement la formation de ce fragment et donc les réactions de **4a-d** avec des isocyanates. Leurs décompositions en palladium métallique posent aussi problème. Pour contourner ces problèmes et favoriser les cinétiques de coordination, les isocyanates seront utilisés comme solvant.

Ainsi, lorsque **4a** est mélangé à une solution de phénylisocyanate (**5a**), un processus exothermique à lieu et un produit blanc cassé précipite ; la solution devient rapidement visqueuse et complètement hétérogène en quelques heures (Schéma 11).

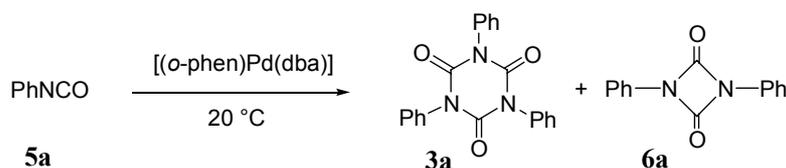


Schéma 11 : réaction du phénylisocyanate (**5a**) avec le complexe **4a**

L'analyse du précipité montre que celui-ci est composé très majoritairement de 1,3,5-triphénylisocyanurate (**3a**), le trimère cyclique du phénylisocyanate **5a**. La conversion atteint environ 40 % après 30 h de réaction (Tableau 1, entrée 1). Des traces d'urédione (**6a**) ont elles aussi été caractérisées (0,6 % de conversion), mais aucun autre produit n'a pu être identifié autre que le phénylisocyanate n'ayant pas encore réagi. La quantité de trimère isolée correspond dans ce cas à un nombre de tours du catalyseur de 120. Des expériences de contrôle ont montré que dans les mêmes conditions expérimentales, la dba libre ne catalyse pas cette réaction, tout comme du palladium sur charbon (Pd/C) ou le précurseur $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$. Par contre, si ce dernier précurseur est accompagné par un excès d'*o*-phénantroline ou qu'une autre source du fragment $[(o\text{-phen})\text{Pd}(0)]$ est introduite dans le milieu comme par exemple un complexe du type $[(o\text{-phen})\text{Pd}(\text{PhNO})_n]$, la formation exothermique de l'isocyanurate est à nouveau observée.^[27] Ces résultats expérimentaux montrent bien que le fragment " $[(o\text{-phen})\text{Pd}(0)]$ " est constitutif du catalyseur de cette réaction.

La réaction de trimérisation effectuée dans le phénylisocyanate pur est incomplète dans la plupart des cas, ceci peut très certainement être attribué au fait que le milieu devient totalement hétérogène après quelques temps ce qui rend l'agitation inefficace. Pour éviter ce problème et augmenter les conversions, l'ajout d'un co-solvant a donc été considéré.

Lorsque le dichlorométhane est utilisé en co-solvant, les conversions n'augmentent pas (Tableau 1, entrées 2-3). Un ratio de 1 pour 1 (en volume) entre le dichlorométhane et le phénylisocyanate conduit à un retard de la précipitation du trimère, mais la conversion ne progresse pas. Une dilution plus importante du phénylisocyanate **5a** conduit à une conversion plus faible, même lorsque la charge catalytique est augmentée (Tableau 1, entrée 2). Le milieu reste homogène, mais la formation de palladium métallique est visible après quelques heures.

L'ajout d'autres co-solvants a aussi été étudié. Il ressort de ces expériences que les co-solvants polaires favorisent la réaction de trimérisation (Tableau 1, entrées 3-6). En effet, lorsque le benzène est utilisé comme co-solvant, la conversion observée est très faible (3 % après 120 h) alors que dans les mêmes conditions expérimentales, les conversions obtenues sont plus importantes avec le dichlorométhane, l'acétone et le nitrobenzène (46 %, 65 % et 99 %

respectivement). Le nitrobenzène apparaît donc comme un co-solvant de choix pour cette réaction catalytique. En effet, lorsque le nitrobenzène est utilisé comme co-solvant, une conversion de 80 % est observée au bout d'une demi-heure et devient quantitative après 14 heures de réactions (Tableau 1, entrée 7-8).

La température à laquelle est conduite l'expérience exerce elle aussi une forte influence (Tableau 1, entrées 9-13), son augmentation ou sa diminution (par rapport à la température ambiante) conduit à une diminution de la conversion observée.

Finalement, l'effet de différents additifs sur la réaction catalytique a été étudié dans des conditions expérimentales où la réaction reste peu avancée (Tableau 1, entrées 14-18). Dans un premier temps, un excès de ligand a été introduit (Tableau 1, entrées 14-15), la conversion n'est que peu affectée par un excès d'*o*-phénantroline tandis qu'un excès de dba semble ralentir un peu plus nettement la réaction de trimérisation. Enfin, deux additifs connus pour être des pièges à radicaux ont été ajoutés en excès, la conversion observée n'est que peu modifiée par l'ajout de 1,9-dihydroanthraquinone tandis qu'elle diminue lors de l'ajout de duroquinone (Tableau 1, entrée 17 et 18), nous pouvons conclure de ces deux ajouts que le mécanisme de cette réaction n'est pas radicalaire.

Tableau 1 : résultats catalytiques de la réaction de trimérisation du phénylisocyanate catalysée par le complexe **4a**

Entrée	[PhNCO] / [4a] ₀ ^a	Co-solvant (ratio vs PhNCO)	Temps (h)	T (° C)	Rdt. isolé de 3a
1	800	/	30,0	25	45
2	147	CH ₂ Cl ₂ (2 : 1)	30,0	25	15
3	350	CH ₂ Cl ₂ (1 : 1)	120,0	25	46
4	350	C ₆ H ₆ (1 : 1)	120,0	25	3
5	350	(CH ₃) ₂ CO (1 : 1)	120,0	25	65
6	350	PhNO ₂ (1 : 1)	120,0	25	99
7	350	PhNO ₂ (1 : 1)	14,0	25	99
8	350	PhNO ₂ (1 : 1)	0,5	25	80
9	350	PhNO ₂ (1 : 1)	0,2	140	10 ^b
10 ^c	40	PhNO ₂ (50 : 1)	7,0	140	0 ^d
11 ^c	20	C ₆ H ₆ (50 : 1)	1,0	80	0 ^e
12	147	CH ₂ Cl ₂ (2 : 1)	3,0	0	10 ^f

13	350	PhNO ₂ (2 : 1)	16,0	-10	67
14	350	PhNO ₂ (2 : 1)	0,3	25	25
15 ^g	350	PhNO ₂ (2 : 1)	0,3	25	22
16 ^h	350	PhNO ₂ (2 : 1)	0,3	25	16
17 ⁱ	350	PhNO ₂ (2 : 1)	0,3	25	20
18 ^j	350	PhNO ₂ (2 : 1)	0,3	25	7

^a Concentration initiale de **4a** en mol.L⁻¹. ^b Rendement estimé après avoir laissé le milieu réactionnel pendant 30 h additionnelles à 25 °C. ^c 5 équivalents d'*o*-phénantroline sont ajoutés au milieu réactionnel. ^d Isolement du palladacycle **2** (95%). ^e Isolement du palladacycle **2** (28 %) et de palladium métallique. ^f Rendement estimé après retour à température ambiante. ^g En présence de 10 équivalents d'*o*-phénantroline. ^h En présence de 5 équivalents de dba. ⁱ En présence de 5 équivalents de 1,9-dihydroanthracène. ^j En présence de 5 équivalents de duroquinone.

II.3. Formation des complexes d'inactivation du catalyseur 1 et 2

Le faible rendement obtenu lorsque le dichlorométhane est utilisé comme solvant a permis de caractériser des espèces métalliques formées dans le milieu réactionnel. Ainsi, le palladacycle **1** a été isolé en fin de réaction (Tableau 1, entrée 2, entre 30 et 50 % de conversion par rapport au complexe initial). Cette formation s'accompagne de celle de palladium métallique.^[20, 21, 28] Lorsque cette réaction est conduite à plus faible température (Tableau 1, entrée 12), la formation de palladium métallique n'est plus observée et le complexe **1** est isolé majoritairement avec un rendement de 80 %, ce complexe est accompagné du complexe **2** (conversion de 20 %).

La formation du complexe **2** peut être observée quantitativement par chauffage à 140 °C dans le nitrobenzène en présence d'un excès d'*o*-phénantroline et de 40 équivalents de phénylisocyanate (Tableau 1, entrée 10, Schéma 12). Notons que dans ces conditions, nous n'avons pas observé la formation du complexe **1**.

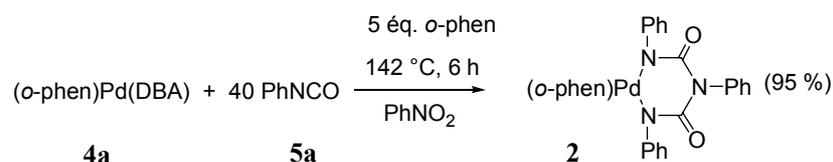


Schéma 12 : réaction du phénylisocyanate (**5a**) avec le complexe **4a** au reflux du nitrobenzène

Les complexes **1** et **2** ne réagissent pas avec le phénylisocyanate à température ambiante,^[20, 28] ils ne constituent donc pas des intermédiaires réactionnels, mais plutôt des formes désactivées du catalyseur. Lorsque le complexe **4a** est mis au reflux dans un excès du trimère de la réaction catalytique **3a**, en présence d'un excès d'*o*-phénantroline, seule la formation de palladium métallique est observée. Les complexes **1** et **2** ne proviennent donc pas d'une réaction entre le

catalyseur et le produit de la réaction catalytique. Notons que le complexe **2** ainsi que le complexe de palladium à quatre centres correspondant (analogue du complexe **7**, *vide infra*) ont pu être isolés lors de la réaction de **4a** avec **6a**. Ceci ne correspond cependant pas nécessairement à la réaction du complexe **4a** avec le dimère d'isocyanate **6a** car il est bien connu que les urétédions sont en équilibre avec les isocyanates correspondants. Cet équilibre est lent, et la dimérisation des isocyanates est en générale favorisée thermodynamiquement.^[29]

II.4. Modification des groupements para des arylisocyanates

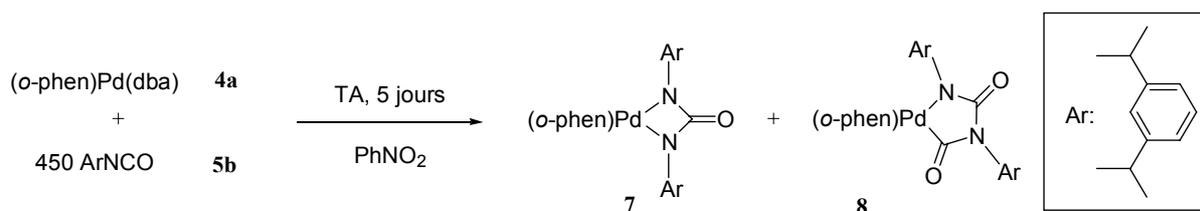
Pour connaître l'influence de la substitution du phénylisocyanate, de nouvelles expériences catalytiques ont été réalisées avec divers arylisocyanates substitués. La réaction est influencée par la nature des substituants en para du phénylisocyanate, elle est plus favorisée lorsque des groupements attracteurs sont présents en position 4 (Tableau 2, entrées 1,3-7).

Tableau 2 : trimérisation catalytique d'arylisocyanates

Entrée	Ar	[ArNCO] / [4a]	Temps	Rdt. isolés ^b
1	Ph (5a)	350	15 min	17 %
2	2,6-(ⁱ Pr) ₂ (C ₆ H ₃) (5b) ^c	810	2 h	0 %
3	4-F(C ₆ H ₄) (5c) ^d	350	15 min	49 %
4	4-Me(C ₆ H ₄) (5d)	310	15 min	0 %
5	4-Me(C ₆ H ₄) (5d)	310	17 h	12 %
6	4-MeO(C ₆ H ₄) (5e)	278	15 min	3 %
7	4-MeO(C ₆ H ₄) (5e)	278	15 h	8 %

^a Concentration initiale en **4a** : $0.8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. ^b Du trimère correspondant. ^c Concentration initiale en **4a** : $2.9 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. ^d Concentration initiale en **4a** : $0.4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Notons d'autre part que l'utilisation d'un arylisocyanate encombré (le 2,6-di(isopropyl)phénylisocyanate) ne permet pas de réaliser la réaction catalytique (Tableau 2, entrée 2). Par contre, deux palladacycles peuvent être isolés à partir de cette réaction (Schéma 13). Le premier de ces deux complexes (**7**) est un métallacycle à quatre centres déjà isolé dans des études précédentes,^[20, 28] il est isolé avec un faible rendement (5 %). Le second complexe isolé est un nouveau métallacycle (**8**) à cinq chaînons analogue du complexe **1**, il est isolé majoritairement (70 % de conversion du complexe initial).

Schéma 13 : réaction du 2,6-di(iso-propyle)phénylisocyanate (**5b**) avec le complexe **4a**

II.5. Réaction catalytique de trimérisation du phénylisocyanate catalysée par différents complexes [(N-N)Pd(dba)]

La réaction du phénylisocyanate avec les différents précurseurs **4b-d** a été finalement étudiée. Lorsque le complexe incluant la 2,10-diméthyl-phénantroline (**4b**) est utilisé, aucune réaction n'est observée (Tableau 3, entrée 2-3). Dans le cas des autres ligands (tmphen, bipyridine, Tableau 3, entrée 1,4-5) le rendement de la réaction est comparable à celui obtenu dans le cas du complexe incluant l'*o*-phénantroline. Le manque de réactivité observé lorsque le complexe **4b** est utilisé provient très certainement de l'encombrement stérique apporté par les groupements méthyles portés par la phénantroline, d'autant plus que nous avons montré précédemment que l'encombrement stérique des aryloisocyanates conduisait à l'inhibition de la réaction de cyclo-trimérisation.

Tableau 3 : trimérisation du phénylisocyanate par différents précurseurs [(N-N)Pd(dba)] à 25 °C dans un mélange ArNCO / PhNO₂ (1 : 2)^a

Entrée	N-N	Temps (min.)	Rdt. isolé en 3a
1	<i>o</i> -phen	15 min	17 %
2	dmphen	15 min	0 %
3	dmphen	17 h	0 %
4	tmphen	15 min	18 %
5	bipy	15 min	9 %
6	bipy	16 h	57 %

^a La concentration initiale de complexes [(N-N)Pd(dba)] **4a-d** est de 0,8 10⁻² mol.L⁻¹ ([PhNCO] / [(N-N)Pd(dba)] = 350).

III. ETUDE THEORIQUE

III.1. Méthodes de calcul et modélisation

Les arylisocyanates ont été modélisés par le méthylisocyanate. Le complexe catalytique considéré correspond au fragment [Pd(*o*-phen)] (Schéma 14).

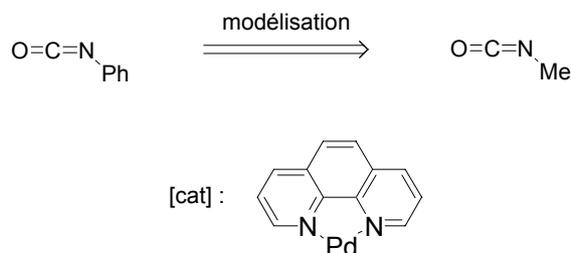


Schéma 14 : modélisation des isocyanates et du fragment catalytique

La fonctionnelle B3PW91^[30, 31] a été utilisée pour tous les calculs. Hormis le métal, la base 6-31+G(d) a été utilisée pour tous les atomes, le palladium est décrit par la base associée au pseudo-potentiels de Hay et Wadt^[32] (441s/2111p/311d) complétée par une fonction de polarisation f (exposant 1,472).^[33] Les énergies présentées sont les énergies PCM,^[34-37] obtenues par calculs « simple point » sur les géométrie optimisée en phase gazeuse, le solvant considéré étant le dichlorométhane. Le choix du dichlorométhane n'est pas arbitraire et résulte du fait que, d'une part, certaines expériences ont été réalisées avec le dichlorométhane comme co-solvant, et d'autre part, par le fait que la constante diélectrique du dichlorométhane ($\epsilon = 9,1$) est proche de celle du phénylisocyanate ($\epsilon = 8,9$) qui est utilisé comme solvant dans une grande partie des expériences.

III.2. Etude du méthylisocyanate et de la stabilité de ses oligomères

III.2.a. Etude de la stabilité relative des isomères du méthylisocyanate

Nous avons commencé par l'étude de la stabilité relative des différents oligomères d'isocyanates qui pourraient se former durant le procédé catalytique ($n = 2, 3, 4$). Le trimère est plus stable que le dimère ou le tétramère (Schéma 15), ce qui devrait favoriser sa formation. Notons que la réaction de dimérisation du méthylisocyanate est bien exothermique comme noté précédemment.^[29]

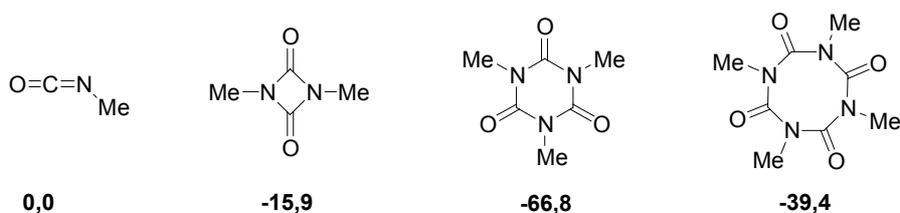


Schéma 15 : énergies relatives des oligomères du méthylisocyanate (en kcal.mol^{-1}) par rapport au monomère

III.2.b. Etude des orbitales frontières du méthylisocyanate

La première étape du mécanisme correspond à la coordination du méthylisocyanate au fragment $[(o\text{-phen})\text{Pd}(0)]$. L'étude du diagramme orbitalaire du méthylisocyanate montre que cette coordination devrait se faire préférentiellement *via* la double liaison C=N de l'isocyanate. En effet, la HO et la HO-1 sont plus développées sur la double liaison C=N tandis que la HO-2 et la HO-3 sont principalement localisées sur le système π de la double liaison C=O (Figure 2). De plus, la BV et la BV+1 sont elles aussi principalement développées sur l'atome d'azote. Il est à noter que la même étude peut être faite pour le phénylisocyanate et que le schéma orbitalaire des orbitales frontières n'est pas fondamentalement modifié.

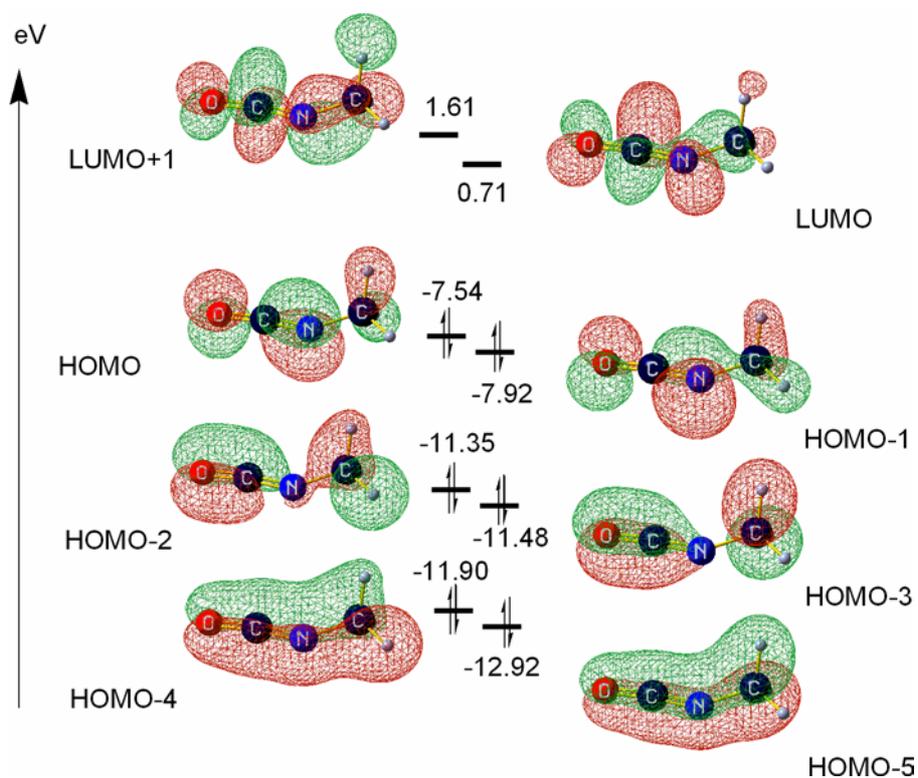


Figure 2 : diagramme orbitalaire du méthylisocyanate

III.3. Coordination du méthylisocyanate au fragment [Pd(*o*-phen)]

La coordination du méthylisocyanate a donc été calculée pour former les complexes à 16 électrons de valence **IIa** (coordination de l'isocyanate par la double liaison C=N) et **IIb** (coordination de l'isocyanate par la double liaison C=O). La formation de ces deux complexes s'est révélée dans les deux cas exothermique, et le complexe **IIa** a naturellement été trouvé plus stable que son isomère **IIb** ($\Delta E_{\text{PCM}} = -37,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la formation de **IIa** vs $\Delta E_{\text{PCM}} = -33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la formation de **IIb**). Dans chacun de ces deux complexes, les doubles liaisons C=N et C=O ont toutes deux perdu de leur caractère double, ce qui se traduit par un allongement des distances carbone-hétéroatome par rapport aux distances observées dans le méthylisocyanate libre (Tableau 4). Ceci est d'autre part confirmé par l'étude des indices de Wiberg de ces liaisons (Tableau 4). Enfin, des calculs de charge NBO montrent que le caractère nucléophile de l'atome d'azote dans chacun de ces complexes (**IIa** et **IIb**) est exalté par la coordination, sa charge négative « augmentant » respectivement de -0,56 e dans le méthylisocyanate libre à -0,68 e dans **IIa** et -0,66 e dans **IIb** ; cette observation est importante pour la suite du cycle catalytique. Il est finalement à noter que la charge positive du palladium augmente lors de la coordination de l'isocyanate (Schéma 16)

Tableau 4 : données géométriques concernant les liaisons C-O et C-N dans le méthylisocyanate libre et les complexes **IIa** et **IIb**. Les distances sont données en Å. Les indices de Wiberg des liaisons sont donnés entre parenthèses

Liaison	CH ₃ NCO	IIa	IIb
C-O	1,18 (1,83)	1,22 (1,65)	1,26 (1,46)
C-N	1,20 (1,95)	1,28 (1,56)	1,26 (1,71)

Ces deux complexes de coordination du méthylisocyanate au complexes [(*o*-phen)Pd(0)] sont en équilibre *via* un état de transition qui connecte ces deux minima. Celui-ci correspond à la rotation de l'isocyanate autour de l'axe carbone(1) - palladium et est présenté Figure 3. Il est relativement accessible énergétiquement ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 20,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Schéma 16). Ces résultats sont proches de ce qui a été observé lors de la coordination de cétones à des complexes bis-phosphine de nickel(0) et de platine(0).^[38, 39]

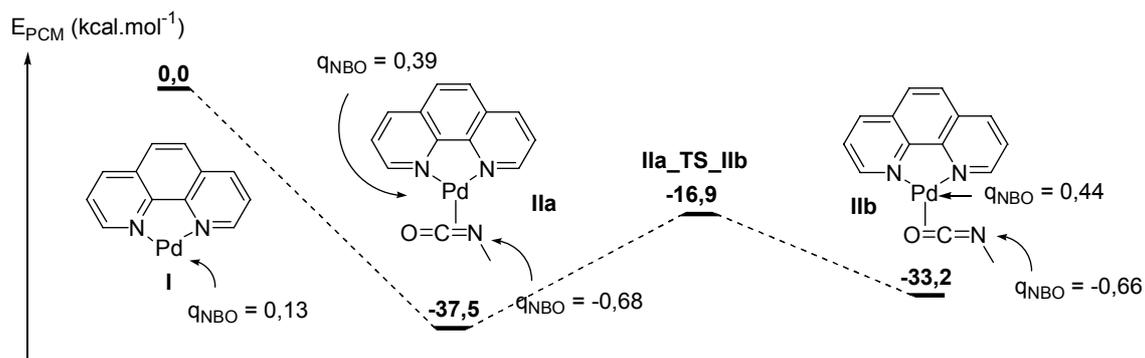


Schéma 16 : coordination du méthylisocyanate au complexe $[(o\text{-phen})\text{Pd}]$ **I** pour former les complexes **IIa** et **IIb**. Les charges NBO sont données en e

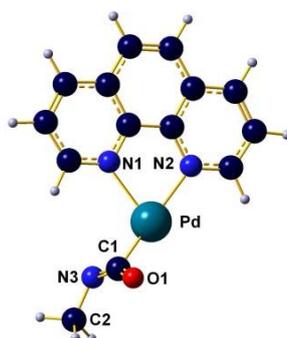


Figure 3 : vue de l'état de transition **IIa_TS_IIb** connectant les complexes **IIa** et **IIb** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,30 ; Pd-N2 : 2, 2,28 ; Pd-C1 : 2,20 ; Pd-O1 : 2,67 ; Pd-N3 : 2,51 ; C1-O1 : 1,23 ; C1-N3 : 1,27 ; C2-N3 : 1,46 ; N1-Pd-N2 : 73,8

III.4. Insertion d'une seconde molécule de méthylisocyanate et isomérisation

III.4.a. Attaque nucléophile de l'isocyanate coordonné

Nous avons ensuite étudié l'introduction d'une seconde molécule d'isocyanate sur le complexe **IIa**. Dans un premier temps, nous avons envisagé la coordination d'une seconde molécule d'isocyanate pour voir si un complexe du type $[(o\text{-phen})\text{Pd}(\text{MeNCO})_2]$ pouvait être formé. Quel que soit le type de coordination envisagé, tous nos calculs ont conduit à la reformation des complexes **IIa** et **IIb**. Nous nous sommes donc tournés vers un mécanisme faisant intervenir la seconde sphère de coordination du métal par l'attaque nucléophile de l'azote de l'isocyanate coordonné sur une seconde molécule d'isocyanate. Nous avons concentré notre attention sur le complexe **IIb** dans lequel l'atome d'azote n'est pas coordonné au palladium. En effet, la coordination de l'atome d'azote au palladium dans le complexe **IIa** devrait *a priori* limiter sa réactivité dans des réactions de type attaque nucléophile, la réactivité de ce complexe sera étudiée dans un deuxième temps.

Le complexe **III** a été localisé sur la surface d'énergie potentielle, il résulte de l'attaque de l'atome d'azote non coordonné du complexe **IIb** sur une molécule de méthylisocyanate. La géométrie de l'état de transition connectant ces deux minima (**IIb_TS_III**) est présentée Figure 4.



Figure 4 : vue de l'état de transition **IIb_TS_III** connectant les complexes **IIb** et **III** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,11 ; Pd-N2 : 2,23 ; Pd-C1 : 2,27 ; Pd-O1 : 2,05 ; C1-O1 : 1,27 ; C1-N3 : 1,27 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 2,22 ; C3-O2 : 1,19 ; C3-N4 : 1,23 ; C4-N4 : 1,452 ; N1-Pd-N2 : 76,8 ; C1-N3-C2 : 116,9 ; O2-C3-N4 : 161,1

Ce couplage menant à **III** est légèrement exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -4,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et nécessite une énergie d'activation relativement faible pour avoir lieu ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 14,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Schéma 6). Nous pouvons noter que l'hydrogène en α de la phénantroline et l'oxygène de la seconde molécule de méthylisocyanate sont en interaction dans la complexe **III**. La structure électronique de la seconde molécule d'isocyanate est modifiée, en effet la charge NBO de l'atome d'azote augmente ($q_{\text{NBO}}\text{N} = -0,69$ e dans **III** à comparer à $q_{\text{NBO}}\text{N} = -0,66$ e dans **IIb** ou $-0,56$ e dans le méthylisocyanate libre), de plus les doubles liaisons C=O et C=N ont toutes deux perdu de leur caractère double (C-O : 1,25 Å ; WBI = 1,40 ; C-N : 1,29 Å ; WBI = 1,58). Si l'on cherche une représentation par une formule de Lewis du complexe **III**, il nous faut prendre en compte une formule mésomère **IIIz** qui participe à la description de ce complexe (Schéma 17).

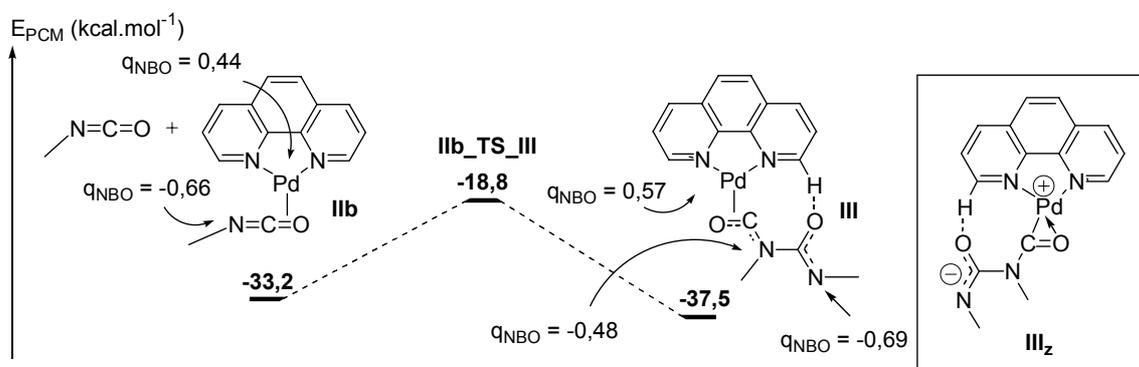


Schéma 17 : profil énergétique de la transformation de **IIb** en **III**. Les charges NBO sont données en e

III.4.b. Isomérisation du complexe **III** : formation des métallacycles **IV** et **V**

Il nous fallait ensuite élucider la formation du métallacycle à cinq centres **1** qui a été isolé expérimentalement. La formation du complexe modèle correspondant **IV** à partir du complexe **III** est très exothermique ($\Delta E = -42,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation relativement faible ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Un isomère du complexe **V** dans lequel l'oxygène du second isocyanate est coordonné (à la place de l'azote dans le cas de **IV**) a aussi été isolé sur la surface d'énergie potentielle. Sa formation requiert elle aussi une faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 8,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est moins exothermique que dans le cas précédent ($\Delta E = -31,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Les deux états de transition correspondant à ces transformations sont très semblables (seule l'orientation de l'isocyanate venant se coordonner au palladium change), et l'état de transition **III_TS_IV** est présenté Figure 5.

Les deux minima **IV** et **V** sont tous deux connectés par un état de transition haut en énergie (**IV_TS_V** ; $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 50,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 18).

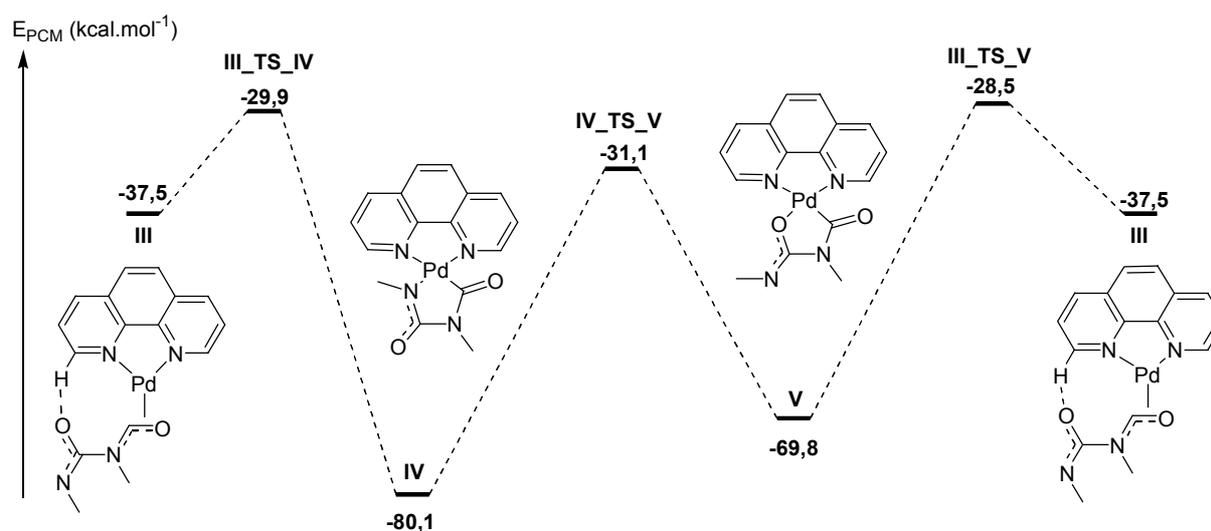


Schéma 18 : profil énergétique des formations des complexes **IV** et **V** à partir du complexe **III**

Compte tenu de la faible différence entre les énergies d'activation nécessaires à la formation de ces deux composés, nous pouvons considérer qu'ils peuvent tous deux se former pendant la réaction. Cependant, la précision de nos calculs ne nous permet pas de déterminer si la formation de l'un ou de l'autre des composés est majoritaire. Ces calculs sont tout à fait en accord avec l'expérience qui montrait que le complexe **IV** était inerte : il s'agit d'un puits thermodynamique.

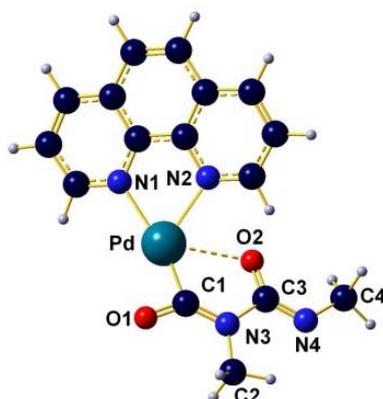
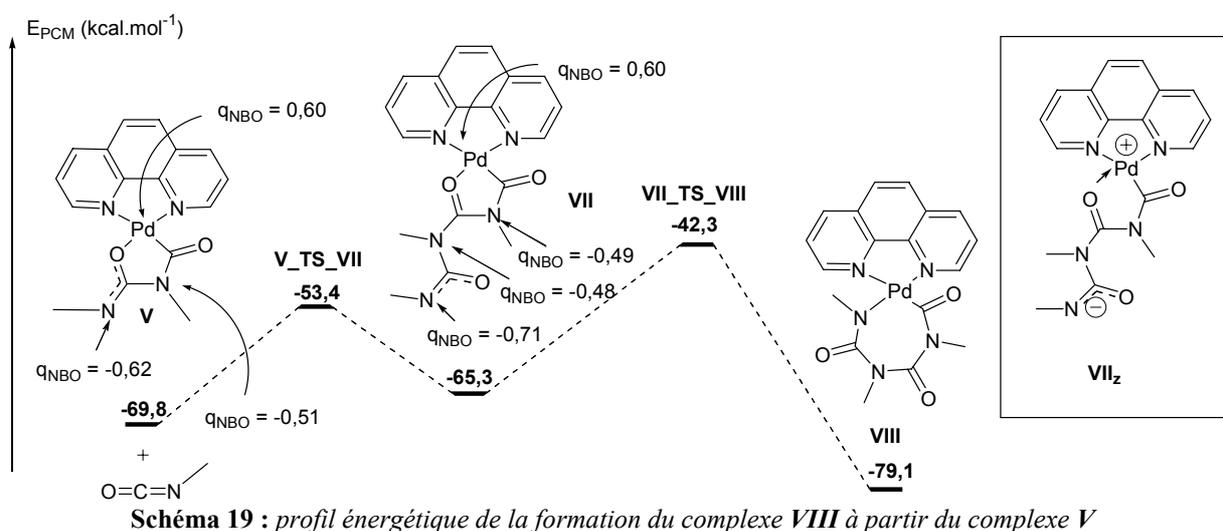


Figure 5 : vues de l'état de transition **III_TS_V** connectant les structures **III** et **V** obtenu par calcul DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,23 ; Pd-N2 : 2,31 ; Pd-C1 : 1,89 ; Pd-O1 : 2,32 ; Pd-O2 : 2,65 ; C1-O1 : 1,24 ; C1-N3 : 1,32 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 1,48 ; C3-O2 : 1,27 ; C3-N4 : 1,29 ; C4-N4 : 1,45 ; N1-Pd-N2 : 73,5 ; O1-C1-N3 : 132,3

III.5. Insertion d'une troisième molécule de méthylisocyanate

III.5.a. Attaque nucléophile sur une troisième molécule de méthylisocyanate

Le complexe **V** s'est révélé être un produit clé dans le mécanisme de la trimérisation d'isocyanates. Tout comme le complexe **III**, ce complexe possède un atome d'azote exocyclique qui peut réagir avec une troisième molécule d'isocyanate par une attaque nucléophile. Celle-ci conduit à la formation du complexe **VII** *via* une réaction peu endothermique ($\Delta E = 4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 19) qui nécessite une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 19,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, l'état de transition correspondant est présenté Figure 6. Une nouvelle fois, une description par des formules de Lewis du complexe **VII** peut être obtenue en considérant une formule mésomère (**VII_z**, Schéma 19).



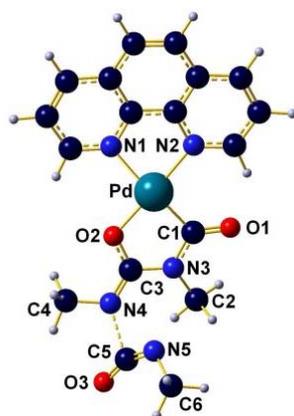


Figure 6 : vue de l'état de transition *V_TS_VII* connectant les complexes *V* et *VII* obtenu par calcul DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,19 ; Pd-N2 : 2,08 ; Pd-C1 : 1,96 ; Pd-O2 : 2,00 ; C1-O1 : 1,12 ; C1-N3 : 1,38 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 1,40 ; C3-O2 : 1,30 ; C3-N4 : 1,30 ; C4-N4 : 1,45 ; C5-N4 : 2,02 ; C5-O3 : 1,20 ; C5-N5 : 1,25 ; C6-N5 : 1,46 ; N1-Pd-N2 : 81,7

III.5.b. Formation du complexe VIII

Une rotation intramoléculaire conduit au complexe **VIII**. Cette réaction est exothermique ($\Delta E = -13,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et correspond à une attaque nucléophile de l'azote externe sur l'atome de palladium, l'état de transition *VII_TS_VIII* est présenté Figure 7.

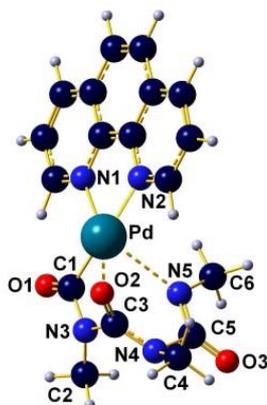


Figure 7 : vue de l'état de transition *VII_TS_VIII* connectant les complexes *VII* et *VIII* obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,089 ; Pd-N2 : 2,18 ; Pd-C1 : 1,95 ; Pd-O2 : 2,25 ; Pd-N5 : 2,74 ; C1-O1 : 1,21 ; C1-N3 : 1,39 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 1,41 ; C3-O2 : 1,26 ; C3-N4 : 1,35 ; C4-N4 : 1,46 ; C5-N4 : 1,54 ; C5-O3 : 1,23 ; C5-N5 : 1,54 ; C6-N5 : 1,45 ; N1-Pd-N2 : 78,4

III.6. Régénération du catalyseur

La dernière étape de ce mécanisme catalytique correspond à l'élimination réductrice du trimère à partir du complexe **VIII**. Cette élimination conduit au complexe **IX**, complexe dans lequel le trimère d'isocyanate est toujours coordonné au palladium par une liaison C-N. Elle est légèrement endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 6,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation faible ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 10,6$

précédemment décrits. Les deux états de transitions correspondant ont été calculés et sont présentés Figure 9, ils sont dans les deux cas accessibles et proches en énergie l'un de l'autre ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 19,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la formation de **IV** et $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 17,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la formation de **V**, Schéma 21). Cette réaction permet donc une entrée alternative à celle précédemment envisagée (formation du complexe **V**), mais aussi une seconde voie d'inactivation du catalyseur (formation du complexe **IV**).

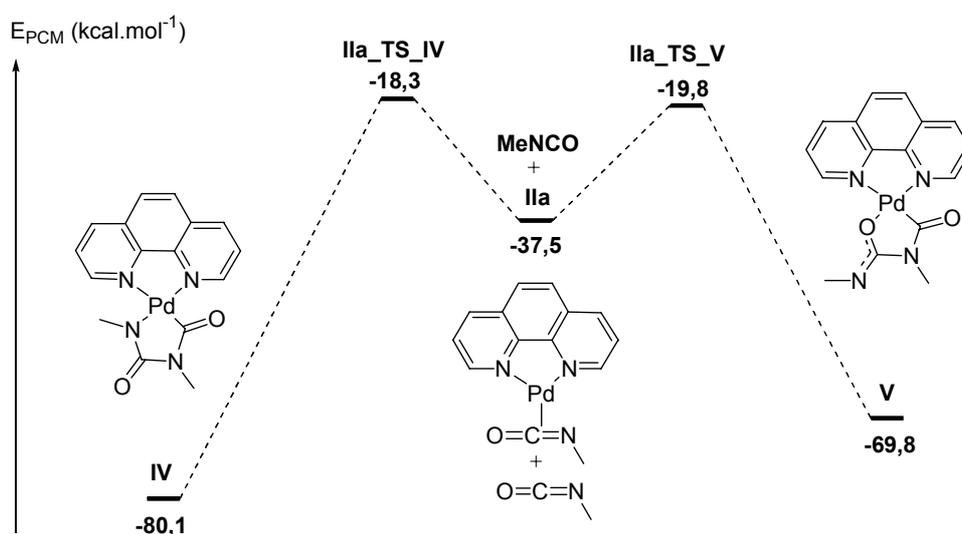


Schéma 21 : profil énergétique de la formation des complexes **IV** et **V** par insertion d'une molécule de méthylisocyanate dans le complexes **IIa**

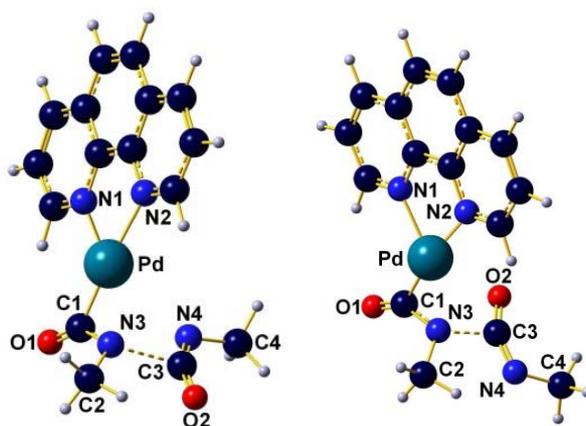


Figure 9 : vue de l'état de transition **IIa_TS_IV** (figure de gauche) connectant les complexes **IIa** et **IV** et de l'état de transition **IIa_TS_V** (figure de droite) connectant les complexes **IIa** et **V** obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : **IIa_TS_IV** : Pd-N1 : 2,11 ; Pd-N2 : 2,29 ; Pd-C1 : 1,92 ; Pd-N3 : 2,13 ; C1-O1 : 1,21 ; C1-N3 : 1,34 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 2,00 ; C3-O2 : 1,20 ; C3-N4 : 1,26 ; C4-N4 : 1,46 ; N1-Pd-N2 : 95,7 **IIa_TS_V** : Pd-N1 : 2,12 ; Pd-N2 : 2,29 ; Pd-C1 : 1,9 ; Pd-N3 : 2,12 ; C1-O1 : 1,20 ; C1-N3 : 1,35 ; C2-N3 : 1,46 ; C3-N3 : 1,90 ; C3-O2 : 1,21 ; C3-N4 : 1,26 ; C4-N4 : 1,45 ; N1-Pd-N2 : 95,7

Les calculs DFT ne sont pas assez précis pour nous permettre de déterminer laquelle de ces formations est majoritaire. Il est cependant important de noter que les facteurs stériques n'ont pas été pris en compte étant donné que le phénylisocyanate a été modélisé par le méthylisocyanate. La présence du groupement phényle défavoriserait certainement la formation du complexe **IV** compte tenu de l'orientation du phényle vers le ligand phénantroline lors de l'attaque nucléophile.

III.8. Décarbonylation de **VIII** et formation d'urédédiones

III.8.a. Décarbonylation du complexe **VIII**

Expérimentalement, la formation du complexe **2** par thermolyse du complexe $[(o\text{-phen})\text{Pd}(\text{dba})]$ en présence d'un excès de phénylisocyanate a été observée (Schéma 13). Cette réaction peut s'expliquer par une réaction de rétro-insertion d'un carbonyle au niveau du palladium du complexe **VIII**. Nous avons déterminé par le calcul que cette réaction requiert une énergie d'activation importante ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 50,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est fortement endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 24,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 22). L'état de transition correspondant à cette transformation (**VIII_TS_X**) est présenté Figure 10. La barrière d'activation calculée est cependant haute pour les conditions expérimentales utilisées, la formation de monoxyde de carbone gazeux peut néanmoins déplacer cet équilibre.

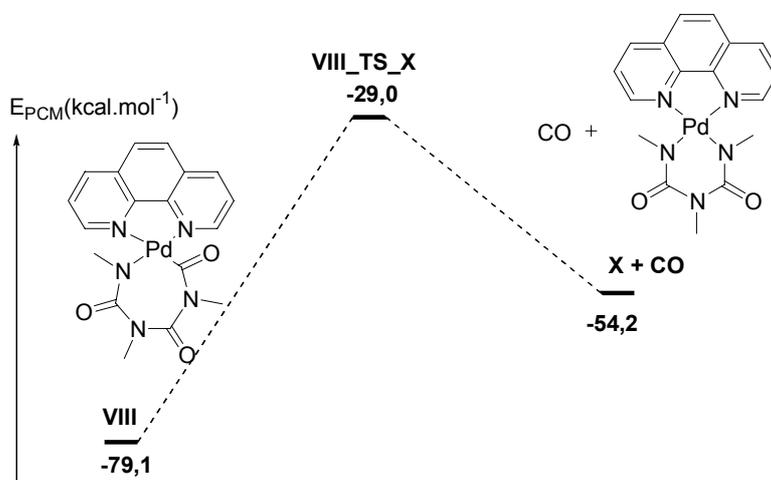


Schéma 22 : élimination de CO à partir du complexe **VIII**

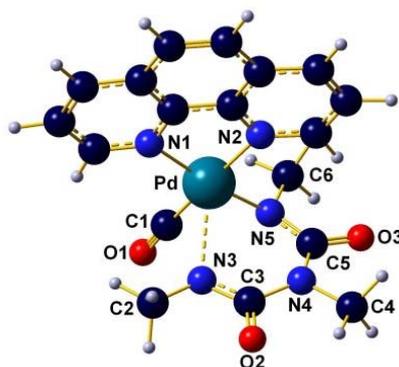


Figure 10 : vue de l'état de transition **VIII_TS_X** correspondant à l'élimination de CO à partir du complexe **VIII** et à la formation du complexe **X** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Pd-N1 : 2,09 ; Pd-N2 : 2,06 ; Pd-C1 : 1,94 ; Pd-N3 : 2,42 ; Pd-N5 : 2,01 ; C1-O1 : 1,15 ; C1-N3 : 1,40 ; C2-N3 : 1,45 ; C3-N3 : 1,34 ; C3-O2 : 1,24 ; C3-N4 : 1,45 ; C4-N4 : 1,46 ; C5-N4 : 1,39 ; C5-O3 : 1,24 ; C5-N5 : 1,38 ; C6-N5 : 1,46 ; N1-Pd-N2 : 80,0

III.8.b. Formation d'urétédiones

Finalement, nous avons cherché à expliquer la formation d'urétédiones (les cyclodimères des isocyanates) observée. En effet, le composé **6a** avait été observé en faible quantité durant les études catalytiques. La formation de dimères du méthylisocyanate peut être envisagée à partir du complexe **IV** par une élimination réductrice similaire à celle considérée pour la régénération du catalyseur et la formation du trimère à partir du complexe **VIII**.

De manière analogue, un complexe intermédiaire **VI** a été localisé sur la surface d'énergie potentielle. Il s'agit du complexe de coordination entre le complexe **I** et l'urétédione formée. Cependant, cette élimination réductrice est beaucoup plus coûteuse en énergie dans ce cas ($\Delta E_{\text{PCM}} = 44,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 45,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et au global, la formation du dimère du méthylisocyanate requiert $64,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour sa formation à partir du complexe **IV** (Schéma 23). Ces résultats montrent encore une fois que le complexe **IV** est un complexe d'inactivation du catalyseur. Nous pouvons en outre conclure à partir de ces éléments, que les urétédiones ne sont pas produites catalytiquement lors de cette réaction. Ces produits proviennent sûrement des isocyanates utilisés.^[29]

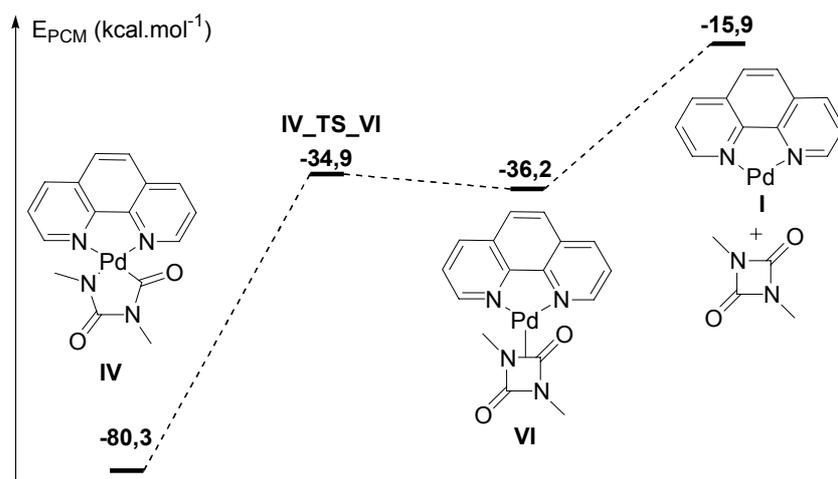


Schéma 23 : profil énergétique de l'élimination réductrice du dimère du méthylisocyanate à partir du complexe **IV**

III.9. Bilan des calculs DFT

Une vue du cycle catalytique proposé ainsi que de tous les extrema calculés est présentée Schéma 24. Le procédé catalytique est exothermique et tous les états de transitions proposés sont inférieurs en énergie à l'état initial, ce qui correspond bien à une réaction spontanée comme observée expérimentalement. Les deux états les plus bas en énergie sont les complexes **IV** et **VIII**. Le complexe **IV** apparaissant comme un puits thermodynamique et donc comme une voie d'inactivation du catalyseur, ce qui correspond tout à fait avec les résultats expérimentaux obtenus avec notamment l'isolement du complexe **1**. Malgré sa stabilité relative par rapport aux autres espèces, aucun analogue du complexe **VIII** n'a pu être isolé expérimentalement du fait de l'élimination facile du trimère d'isocyanate observée à partir de ce complexe.

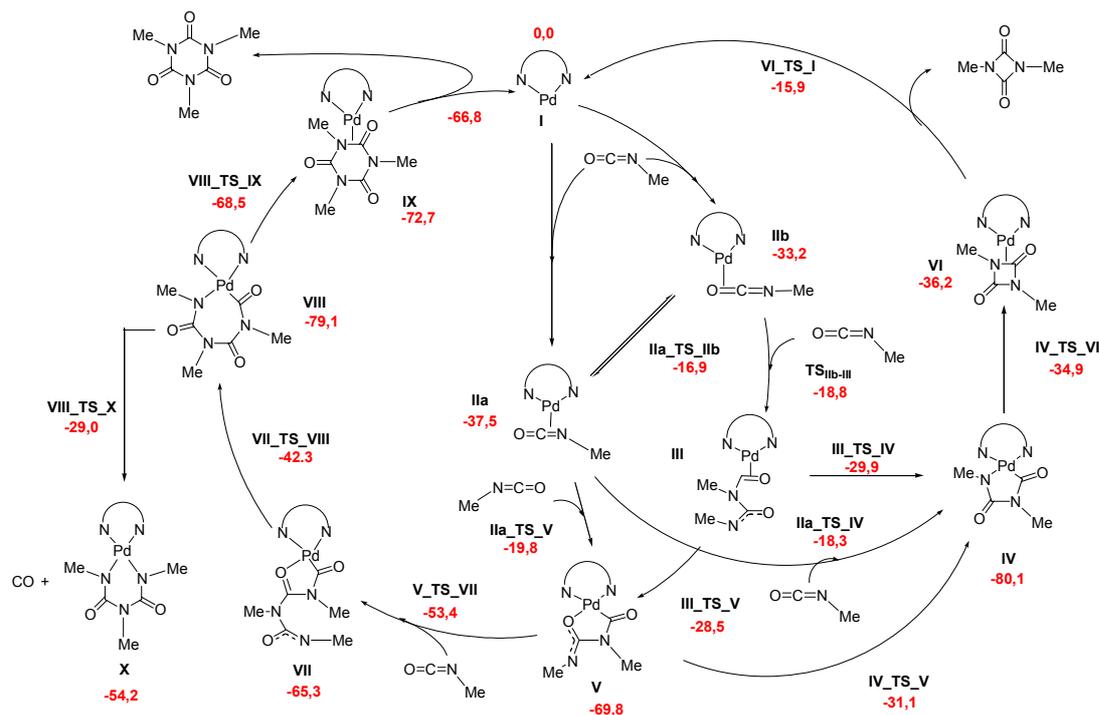


Schéma 24 : cycle catalytique proposé. Ce schéma explicite tous les intermédiaires et complexes calculés ainsi que leurs énergies en kcal.mol⁻¹

IV. CONCLUSION ET MISE EN PERSPECTIVE

IV.1. Bilan expérimental

Nous avons mis en évidence expérimentalement le fait que le complexe **4a** peut réagir avec le phénylisocyanate (**5a**) pour former les palladacycles **1** et **2**. Nous avons en outre montré que les complexes de palladium-phénantroline **4a-c** catalysaient la réaction de trimérisation d'isocyanates aromatiques. Les exemples de complexes du groupe 10 pouvant catalyser cette réaction sont rares et la réactivité remarquable des complexes **4a** et **4c** est spécialement intéressante.^[16-18] Le système catalytique proposé est analogue au complexes [(bipyridine)(Et)₂Ni]¹ et [(bipyridine)₂Ni] dont Kashiwagi a reporté l'activité catalytique vis-à-vis de la trimérisation d'isocyanates en 1970 (Tableau 5).^[40]

¹ Il a été démontré que le complexe [(bipy)Ni(Et)₂] subit une élimination réductrice de *n*-butane pour former le fragment [(bipy)Ni(0)] lorsqu'il est chauffé.

Tableau 5 : résultats catalytiques de la trimérisation / polymérisation d'isocyanates avec des complexes de nickel

Catalyseur	PhNCO		EtNCO		<i>n</i> -BuNCO	
	Trimère	Polymère	Trimère	Polymère	Trimère	Polymère
[NiEt ₂ (bipy)]	56 %	34 %	81 %	0 %	67 %	0 %
[Ni(bipy) ₂]	85 %	0 %	39 %	Traces	91 %	9 %
[Ni(PPh ₃) ₂]	45 %	0 %	8 %	11 %	27 %	30 %

Conditions expérimentales : catalyseur : 0,2 g, solvant : 10 mL de toluène, début de la réaction à -45 °C puis retour à température ambiante pour 8 h

Un nombre de rotations comparable est obtenu avec le complexe **4a**. Cependant, l'utilisation des complexes de palladium permet d'éviter la formation de polymère, même lorsque la réaction est effectuée à basse température, ce qui est sensé favoriser la formation de polymère linéaire.^[41, 42] Un des problèmes rencontrés durant l'étude expérimentale est que le trimère d'isocyanate précipite de la solution et rend celle-ci extrêmement visqueuse et limite certainement l'activité catalytique car l'agitation devient très difficile. Nous avons cherché à contourner cela par l'utilisation d'un co-solvant, ce qui conduit à des conversions moins importantes, montrant ainsi l'importance que peut avoir la concentration d'isocyanate dans le milieu réactionnel. La plupart des catalyses reportées récemment ont d'ailleurs été réalisées dans des isocyanates pur.^[15, 16, 43] Une autre limitation vient de la solubilité partielle des complexes **4a-d** dans le milieu réactionnel, cette insolubilité étant d'autant plus importante que des co-solvants sont utilisés. Au niveau du catalyseur, nous avons montré qu'une source de palladium(0) et de diimine étaient nécessaires pour réaliser la réaction catalytique. La première étape du cycle consistant en l'échange du ligand dba par un isocyanate. En effet, Stahl et Landis ont montré qu'un complexe [(N-N)Pd(dba)] pouvait échanger le ligand dba pour une oléfine via un intermédiaire à 18 électrons de valence de géométrie tétraédrique.^[44, 45] Dans le cas présent, le même type d'intermédiaire pourrait permettre l'entrée directe dans le cycle catalytique par les complexes **IIa** et **IIb**.^[46]

IV.2. Bilan mécanistique : comparaison du mécanisme proposé aux mécanismes « zwitterioniques » et « métallacycliques »

Au niveau du mécanisme de la réaction, nous avons dans un premier temps montré qu'un mécanisme faisant intervenir des espèces radicalaires pouvait être éliminé (ce type de mécanisme est reporté pour des couplages d'alcynes),^[47] étant donné que la présence de piège de radicaux de type 9,10-dihydroanthracène ou duroquinone (Tableau 1) n'inhibaient pas la réaction catalytique. Nous avons cependant observé une diminution de l'activité catalytique de **4c** lors de l'ajout de quinone, mais cela peut s'expliquer par la formation d'adduit insoluble entre ces deux composés.^[22, 23, 48] Nous avons en outre montré que le mécanisme de la réaction n'était pas de type

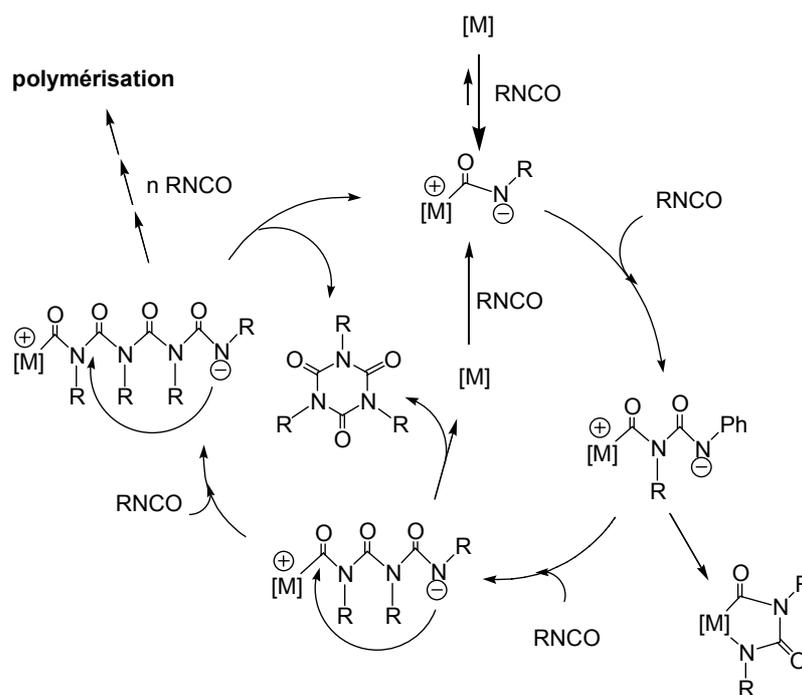
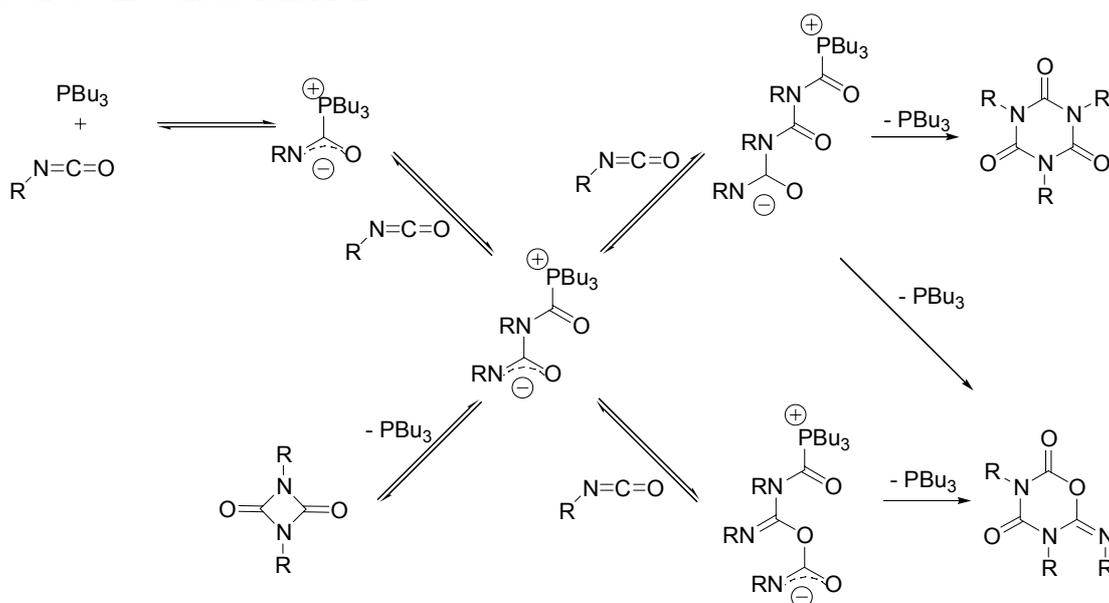


Schéma 26 : mécanisme de type "zwitterionique"

Ce type de mécanisme a été proposé initialement par Sashoua^[55] à propos de la polymérisation anionique d'isocyanates.^[19, 29, 56-58] Il a aussi été souvent invoqué pour des réactions de cyclotrimérisation lorsque des nucléophiles organiques étaient utilisés,^[14, 15] mais des indices tangibles de la présence d'intermédiaires zwitterioniques n'ont été obtenus que lorsque des phosphines étaient utilisés comme catalyseurs (Schéma 27),^[19] mais jamais avec des catalyseurs basés sur des métaux de transition.^[29]

Schéma 27 : réaction de dimérisation et de trimérisation d'isocyanates catalysée par PBu_3

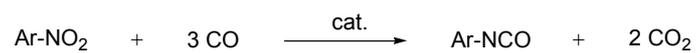
Notons que même si très peu de zwitterions possédant un métal de transition ont été isolés, ils ont été proposés comme intermédiaires dans des procédés semblables^[13, 59-62] Notre étude mécanistique se rapproche de ce type de mécanisme, au moins pour les premières étapes, à la différence près que des intermédiaires du type de **V** par exemple ne peuvent pas être envisagés comme de « vrai zwitterions » car la charge est fortement délocalisée. Cependant, la particularité de ce mécanisme est qu'il fait intervenir des *additions nucléophiles* conduisant à la formation de liaisons carbone-azote successives et explique bien la sensibilité du système aux facteurs stériques mis en évidence par l'utilisation de ligands diimine possédant des groupements méthyles en position 2 et 9 (Tableau 3) ou l'utilisation de substrats possédants de groupements isopropyles en position 2 et 6 (Tableau 2). De plus, l'augmentation de la conversion observée lorsque des isocyanates portant des groupements attracteurs sont utilisés est cohérente avec un mécanisme faisant intervenir des attaques nucléophiles, tout comme l'augmentation de conversion observée lorsque des solvants polaires sont utilisés (il faut tout de même noter que cette dernière observation peut aussi jouer sur la solubilité des catalyseurs introduits).

La différence la plus marquante entre notre système catalytique et les systèmes précédemment reportés pour des trimérisation « zwitterioniques » repose sur l'absence de formation d'un polymère linéaire. Les calculs montrent que dans notre cas, l'intermédiaire **VII** a tendance à cycliser, ou lorsque la température est assez importante à éliminer CO pour former des palladacycles analogues de **X** (**2** par exemple).

Au final, le mécanisme que nous proposons est en quelque sorte une combinaison des mécanismes « zwitterionique » et « métallacyclique ». En effet, bien que des couplages oxydants entre isocyanates n'aient pas lieu comme proposé dans les mécanismes de type « métallacyclique », la plupart des intermédiaires du mécanisme que nous proposons sont des métallacycles. Cependant, les étapes d'allongement de chaîne correspondent à des attaques nucléophiles d'un isocyanate activé sur une seconde molécule d'isocyanate, ce qui correspond aux étapes d'élongation de chaîne d'un mécanisme zwitterionique.

Nous avons enfin montré que la formation d'un complexe stable (**IV**) était compétitive par rapport au cycle catalytique. Ce complexe peut se former durant les premières étapes de ce mécanisme et conduit à l'inactivation du catalyseur.

Nous avons vu que l'utilisation du ligand 2,9-diméthylphénanthroline ne permettait pas de réaliser la réaction catalytique de trimérisation d'isocyanates. Ce résultat est intéressant car il s'agit d'une voie de désactivation de la transformation catalytique d'aryles nitrés en aryisocyanates. Il serait donc intéressant de synthétiser des complexes de palladium encombrés (avec ce ligand par exemple) et de les tester dans cette réaction catalytique (Équation 2).



Équation 2 : *réaction de carbonylation d'aryles nitrés conduisant à la formation d'arylisocyanates*

Il serait finalement intéressant de déterminer un mécanisme précis pour cette transformation, les informations obtenues dans cette étude pourront certainement orienter ces recherches mécanistiques.

V. REFERENCES

- [1] P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1927.
- [2] A. E. Guiducci, C. L. Boyd, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 1167.
- [3] S. C. Dunn, N. Hazari, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 1755.
- [4] H. Wang, H. S. Chan, J. Okuda, Z. W. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3118.
- [5] G. R. Owen, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2003**, *22*, 4511.
- [6] R. Noack, K. Schwetlick, **1987**, *27*, 77.
- [7] H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 507.
- [8] H. Hoberg, D. Guhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 279.
- [9] H. Hoberg, D. Guhl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 245.
- [10] H. Hoberg, M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 225.
- [11] H. Hoberg, D. Barhausen, R. Mynott, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 117.
- [12] J. C. Hsieh, C. H. Cheng, *Chem. Commun.* **2005**, 4554.
- [13] H. B. Zhou, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3439.
- [14] J. S. Tang, J. G. Verkade, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 896.
- [15] J. S. Tang, T. Mohan, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4931.
- [16] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **1999**, *18*, 4700.
- [17] S. R. Foley, Y. L. Zhou, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 924.
- [18] A. K. Zhitinkina, N. A. Shibanova, O. G. Tarakanov, *Russ. Chem. Rev.* **1985**, *54*, 1104.
- [19] Z. Puzstai, G. Vlad, A. Bodor, I. T. Horvath, H. J. Laas, R. Halpaap, F. U. Richter, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 107.
- [20] F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn, *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 267.
- [21] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 269.
- [22] S. S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7188.
- [23] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
- [24] C. Amatore, G. Broecker, A. Jutand, F. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5176.
- [25] C. Amatore, A. Jutand, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 511.
- [26] Takahash.Y, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, **1970**, 1065.
- [27] F. Paul, thèse de doctorat "Métallacycles du Palladium et Carbonylation Catalytique du Nitrobenzène", (Strasbourg 1), **1993**.
- [28] F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1993**, *32*, 1638.
- [29] R. P. Tiger, L. I. Sarynina, S. G. Entelis, *Russ. Chem. Rev.* **1985**, *41*, 774.
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [31] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [32] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [33] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- [34] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [35] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- [36] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.
- [37] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [38] P. Hofmann, L. A. Perezmoya, O. Steigelmann, J. Riede, *Organometallics* **1992**, *11*, 1167.
- [39] C. A. Wright, M. Thorn, J. W. McGill, A. Sutterer, S. M. Hinze, R. B. Prince, J. K. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10305.
- [40] Kashiwag.T, M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, **1970**, *8*, 173.
- [41] G. Allen, J. Bevington, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- [42] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 727.
- [43] Y. Nambu, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1932.
- [44] B. V. Popp, J. L. Thorman, C. M. Morales, C. R. Landis, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14832.
- [45] S. S. Stahl, J. L. Thorman, N. de Silva, I. A. Guzei, R. W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12.
- [46] H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, C20.

- [47] J. C. Yang, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6834.
- [48] B. V. Popp, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2804.
- [49] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Levi, A. Dolmella, *Organometallics* **2005**, *24*, 5537.
- [50] C. Muller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1118.
- [51] S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 191.
- [52] H. Hoberg, K. Radine, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, C60.
- [53] H. Hoberg, B. W. Oster, C. Kruger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 365.
- [54] W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta, G. Lamonica, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1974**, 298.
- [55] V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866.
- [56] J. H. Ahn, Y. D. Shin, G. Y. Nath, S. Y. Park, M. S. Rahman, S. Samal, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4132.
- [57] Y. D. Shin, S. Y. Kim, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408.
- [58] J. S. Lee, S. W. Ryu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2085.
- [59] C. Scriban, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5757.
- [60] M. A. Andrews, G. L. Gould, E. J. Voss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5740.
- [61] R. D. Adams, S. B. Falloon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10540.
- [62] R. D. Adams, S. B. Falloon, *Organometallics* **1995**, *14*, 1748.

Partie III :

**Etude de mécanismes
réactionnels impliquant
des espèces du phosphore
de basse coordinance**

CHAPITRE I : ETUDE THEORIQUE DE LA FORMATION DE LA PHOSPHININE PARENTE C₅H₅P PAR PYROLYSE ECLAIR DE LA DIALLYLVINYLPHOSPHINE

I. INTRODUCTION

I.1. Réactions de pyrolyse en phase gazeuse dans la synthèse de composés de basse coordination du phosphore

Les réactions de pyrolyse en phase gazeuses ont montré qu'elles pouvaient permettre un accès efficace à des espèces sophistiquées.^[1-9] Dans la chimie du phosphore, de nombreuses études ont porté sur l'utilisation d'espèces stables du phosphore sp³ comme précurseurs de composés contenant des atomes de phosphore de basse coordination (hybridés sp ou sp²). Malgré leur instabilité, certains phosphaalcyènes et phosphaalcyènes ont été synthétisés efficacement par cette méthode alors que leur obtention par des méthodes classiques aurait été très difficile, sinon impossible. Citons par exemple la synthèse de 1-chlorophosphaéthène et de phosphaoéthyne à partir d'une dichlorophosphine par réaction de pyrolyse éclair (Schéma 1).^[2-4]

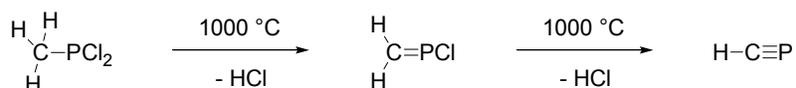


Schéma 1 : synthèse d'un 1-chlorophosphaéthène et de phosphaoéthyne par pyrolyse éclair

Denis et coll. ont montré que des phosphaalcyènes substitués non-stabilisés peuvent être obtenus dans des conditions de températures plus douces par *vacuum gas solid reaction* en utilisant K₂CO₃ comme base solide (Schéma 2).^[5]

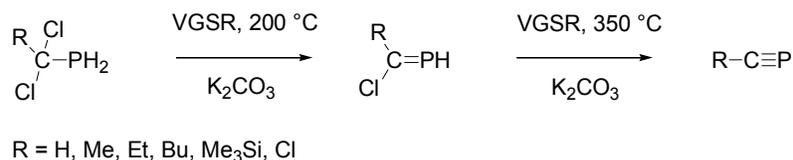


Schéma 2 : synthèse de phosphaalcyènes substitués par « vacuum gas solid reaction »

Cette approche par *vacuum gas solid reaction* a été étendue par la même équipe à la synthèse de phosphallènes non-stabilisés (Schéma 3).^[10]

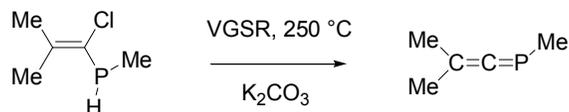


Schéma 3 : synthèse d'un phosphallène par « *vacuum gas solid reaction* »

Nous citerons finalement la synthèse de phosphacétyne et de la phosphinine parente C_5H_5P proposées par Le Floch et Mathey par réaction de pyrolyse éclair de la triallyl- et de la vinyldiallyl-phosphine respectivement.^[6] Nous chercherons à déterminer le mécanisme de cette dernière transformation au cours de cette étude.

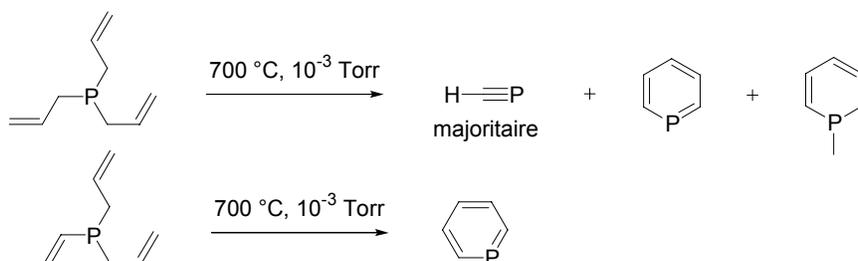


Schéma 4 : réactions de pyrolyse éclair de la triallyl- et de la vinyldiallyl-phosphine

Compte tenu de la dureté des conditions expérimentales, beaucoup de mécanismes peuvent être proposés et peu de preuves expérimentales peuvent les étayer. Dans ce contexte, les calculs théoriques apparaissent comme nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Ils ont déjà permis de proposer des mécanismes raisonnables pour des réactions de pyrolyses conduisant à la formation de phosphalcyne.^[11, 12]

I.2. Méthodes théoriques

Compte tenu de la faible taille du système étudié, nous avons pu réaliser les calculs théoriques à un très haut niveau de précision (lors des calculs d'énergies en particulier). Les optimisations de géométries ainsi que les calculs de fréquences ont été réalisés à l'aide de la fonctionnelle B3LYP^[13-15] avec la base 6-311+G(d,p) pour tous les atomes (H, C, P). Ces optimisations sont complétées par des calculs « simple point » au niveau CCSD(T)^[16-19] avec

les mêmes bases. Le caractère diradicalaire de tous les états calculés a été testé par des calculs « simple point » CASSCF(2,2).^[20-25]

I.3. Présentation de l'étude

Cette étude concerne le réarrangement thermique de la diallylvinylphosphine **1** en la phosphinine parente C₅H₅P **XII** à 700°C. Le mécanisme proposé initialement est présenté Schéma 5.^[6]

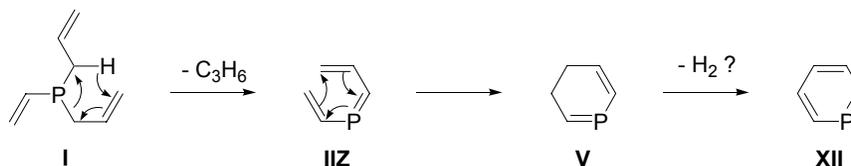


Schéma 5 : mécanisme de formation de la phosphinine C₅H₅P par réaction de pyrolyse éclair de la diallylvinylphosphine

L'élimination retro-ène proposée pour la formation du phosphahexatriène **II** est un type de réaction qui est relativement bien documenté.^[8, 9] Par contre, l'électrocyclisation conduisant à la 3,4-dihydrophosphinine **V** n'a pas d'équivalent dans la littérature. Enfin, l'élimination de H₂ à partir de dihydrophosphinines en général reste un procédé mal compris.^[26, 27] Ces différents points nous ont poussés à étudier le mécanisme de cette transformation en détail par des méthodes théoriques.

II. ÉLIMINATION DE PROPÈNE ET CYCLISATION

II.1. Élimination de propène

Comme initialement proposé, la première étape conduisant aux isomères du 3-phosphahexatriène **II** est une réaction classique de retro-ène. Qu'il s'agisse de la formation des isomères *Z* ou *E*, cette réaction requiert des énergies d'activation comparable, la formation de l'isomère *E* étant légèrement favorisée cinétiquement ($\Delta E = 42,7$ kcal.mol⁻¹ pour **I_TS_III** vs $\Delta E = 45,8$ kcal.mol⁻¹ pour **I_TS_IIZ**) (Schéma 6). Les deux procédés sont exothermiques ($\Delta E = -22,2$ et $\Delta E = -22,9$ kcal.mol⁻¹ pour **III** et **IIZ**, respectivement). Dans la suite de l'étude, le composé **IIZ** sera pris comme la référence énergétique ($E_{IIZ} = 0,0$ kcal.mol⁻¹).

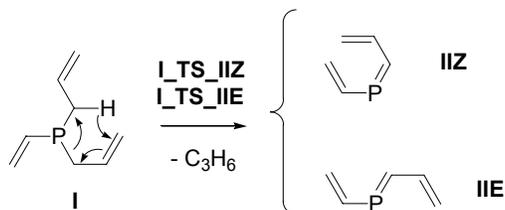


Schéma 6 : réaction de retro-ène conduisant à la formation des deux isomères du 3-phosphahexatriène **II**

II.2. Isomérisation IIZ - IIE

Les composés **IIZ** et **IIE** sont en équilibre *via* une électrocyclisation à quatre électrons π présentée dans le Schéma 7. Cette transformation est conrotatoire et forme intermédiairement le 1,2-dihydro-1-vinyl phosphabutène **III**. Ce processus - fermeture de cycle / ouverture de cycle - nécessite une énergie inférieure à 30 kcal.mol⁻¹ pour se produire et favorise la formation du composé **IIE**.¹

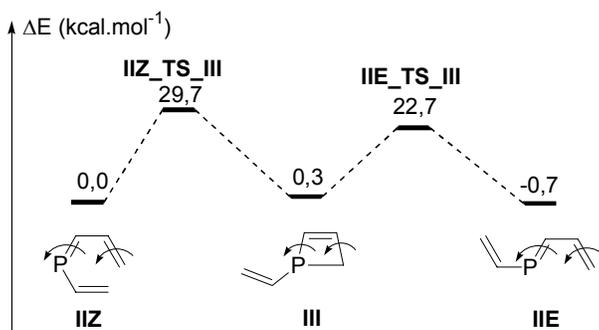


Schéma 7 : électrocyclisation permettant l'échange de **IIE** et **IIZ**

Il est à noter que les phosphaalcènes **IIZ** et **IIE** sont aussi en équilibre *via* le 3,4-dihydrophosphète **IV** par le même type de procédé. Dans ce cas, la cyclisation fait intervenir la double liaison P=C et le substituant vinylique du phosphore. Cet équilibre est thermodynamiquement comparable au précédent, mais est défavorisé cinétiquement (Schéma 8). La formation de l'isomère E est là aussi favorisée.

¹ Le profil énergétique obtenu pour cette réaction est tout à fait cohérent avec les résultats présentés dans la littérature sur ce type de réactions.^[28-30]

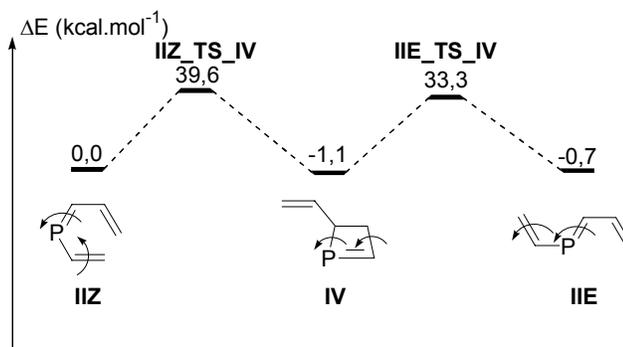


Schéma 8 : isomérisation de **IIZ** en **IIE** via le phosphaalcène **IV**

Il est finalement intéressant de noter que les deux dihydrophosphètes **III** et **IV** sont en équilibre *via* une réaction de type Phospha - Cope à 6 électrons π .^[31] Il existe de nombreux exemples de ce type de réaction dans la chimie du phosphore dans la littérature, mais nous n'avons pas trouvé d'exemple de ce type de réarrangement dans le cas de dihydrophosphètes. Cette réaction nécessite une faible énergie d'activation ($\Delta E^\ddagger = 22,4$ kcal.mol⁻¹). Ce qui donne au final que les composés **IIZ**, **IIE**, **III** et **IV** sont tous quatre en équilibre (Schéma 9).

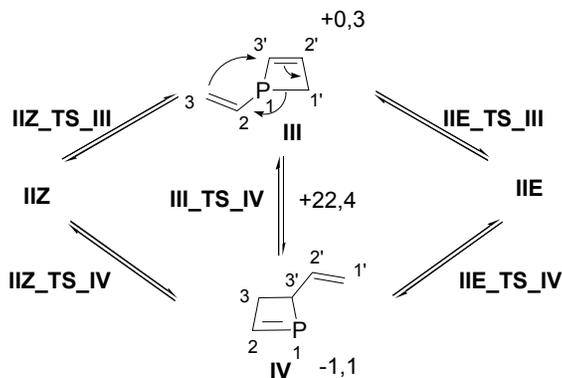


Schéma 9 : équilibres entre les dihydrophosphètes **IIZ** et **IIE**

Ces équilibres ne sont pas anodins, car même si le composé **IIE** est favorisé dans tous les cas, ils permettent la formation du composé **IIZ** qui peut subir une réaction électrocyclique pour former le phosphaalcène cyclique **V** (Schéma 10).

II.3. Cyclisation

Cette réaction de cyclisation nécessite une énergie d'activation de 30,0 kcal.mol⁻¹, elle est exothermique ($\Delta E = -21,8$ kcal.mol⁻¹). L'état de transition correspondant à cette réaction est présenté Figure 1.

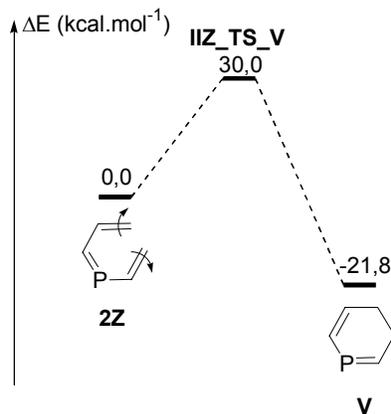


Schéma 10 : réaction de cyclisation électrocyclique permettant la formation du phosphalène cyclique **V**

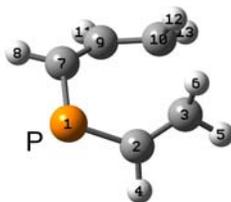


Figure 1 : état de transition conduisant au phosphalène **V** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles significatifs (°) : P1-C2 : 1,75 ; C2-C3 : 1,39 ; P1-C7 : 1,76 ; C7-C9 : 1,39 ; C9-C10 : 1,40 ; C3-C10 : 2,22 ; C10-C9-C7 : 125,9 ; C9-C7-P1 : 127,6 ; C7-P1-C2 : 103,1 ; P1-C2-C3 : 129,0 ; C2-C3-C10 : 107,9

Cette première partie de l'étude montre bien que la formation du phosphalène **V** est raisonnable dans les conditions expérimentales employées. Il nous reste cependant à expliquer l'élimination de dihydrogène.

III. ELIMINATION DE H₂

Pour étudier l'élimination de H₂ à partir du phosphaalcène **V**, nous nous intéressons tout d'abord à la réaction inverse d'addition de H₂ sur la phosphinine C₅H₅P pour déterminer quels isomères de **V** sont susceptibles de subir cette élimination et par quelle géométrie.

III.1. Addition de H₂ sur la phosphinine C₅H₅P

Si l'on considère l'addition de H₂ sur des phosphinines, il est clair qu'elle ne sera possible que dans certains cas. Pour déterminer les cas qui sont *a priori* possibles, examinons les orbitales frontières de la phosphinine C₅H₅P (Schéma 11). L'étude de ses orbitales frontières nous montre que les additions de H₂ possibles sont l'addition (3,4) *trans*, l'addition (2,3) *cis*, l'addition (1,2) *trans* ainsi que l'addition (1,4) *cis*. En effet, pour que l'addition de H₂ puisse se produire, il faut qu'il y ait un recouvrement entre la HO de H₂ et la BV de la phosphinine ainsi qu'entre la BV de la phosphinine et la HO de H₂.

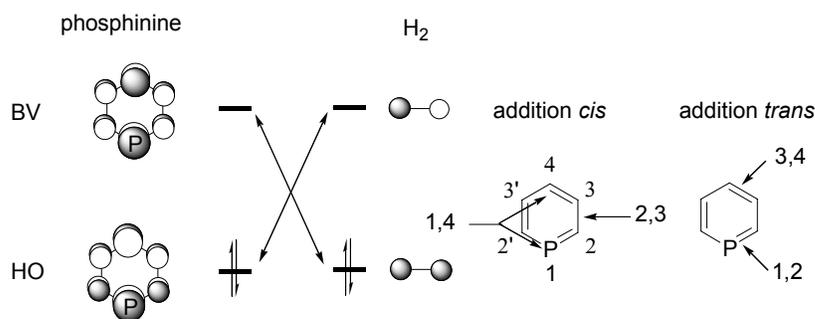


Schéma 11 : schéma orbitalaire concernant l'addition de dihydrogène sur la phosphinine C₅H₅P

Nous envisagerons dans cette étude l'isomérisation de la 3,4-dihydrophosphinine **V** en différents composés. Ces isomérisations nous permettront de considérer l'élimination de dihydrogène à partir des composés présentés Schéma 12.

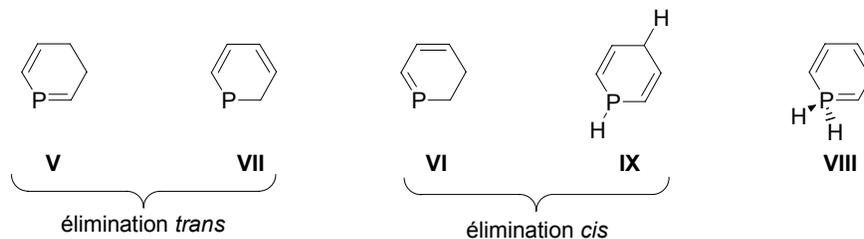


Schéma 12 : éliminations de H₂ considérées au cours de l'étude

III.2. Elimination de dihydrogène à partir de V, VI et VII

III.2.a. Elimination à partir de V

Le premier mécanisme que nous avons pris en compte est l'élimination directe de dihydrogène par une élimination (3,4) à partir du phosphaalcène **V**. Cette élimination *trans* (Schéma 15) a été caractérisée par une énergie d'activation très importante ($\Delta E^\ddagger = 76,8$ kcal.mol⁻¹, Schéma 13).² Ce niveau d'énergie correspondrait à la rupture des liaisons C-C de la molécule et est donc trop importante.

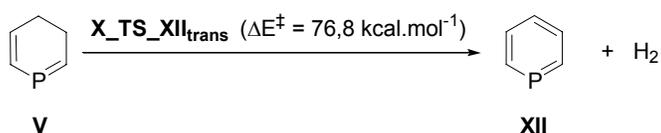


Schéma 13 : élimination directe de H₂ à partir du phosphaalcène cyclique **V**

III.2.b. Isomérisation de V en VI et VII

Nous avons ensuite envisagé l'isomérisation de la dihydrophosphinine **V** en ses deux isomères : la 2,3-dihydrophosphinine **VI** et la 1,2-dihydrophosphinine **VII**. Ces réactions reposent sur des sigmatropies (1,5) successives. La première sigmatropie est faiblement exothermique ($\Delta E = -3,7$ kcal.mol⁻¹) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E^\ddagger = 40,7$ kcal.mol⁻¹. Une seconde sigmatropie conduit à la 1,2-dihydrophosphine **VII**, elle est légèrement endothermique ($\Delta E = 4,2$ kcal.mol⁻¹) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E^\ddagger = 33,7$ kcal.mol⁻¹ (Schéma 14).

² Il est à noter que cette énergie a été calculée au niveau de théorie CASSCF(2,2) + MP2//DFT(B3LYP) car cet état de transition a un caractère diradicalaire très marqué

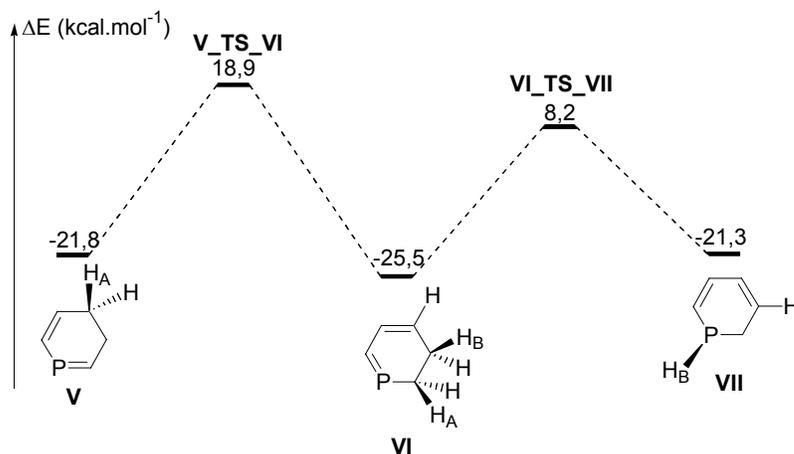


Schéma 14 : isomérisation de la dihydrophosphinine **V** en ses isomères **VI** et **VII** par deux sigmatropies (1,5) successives

III.2.c. Élimination de H₂ à partir de VI et VII

La formation des isomères **VI** et **VII** permet d'envisager l'élimination de dihydrogène soit en *cis* dans le cas de la dihydrophosphinine **VI** soit en *trans* dans le cas de la dihydrophosphinine **VII** (cf. Schéma 15). Cependant, ces deux éliminations requièrent des énergies d'activation trop importantes ($\Delta E^\ddagger = 103,1$ kcal.mol⁻¹ pour l'élimination *cis* (2,3) ; et $\Delta E^\ddagger = 90,1$ kcal.mol⁻¹ pour l'élimination *trans* (1,2)).

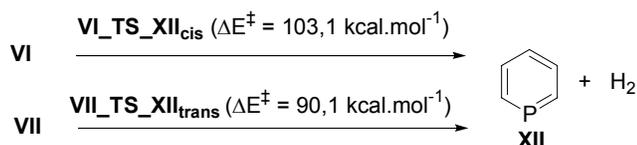


Schéma 15 : élimination de dihydrogène à partir des dihydrophosphinines **VI** et **VII**

III.3. Formation de la λ⁵-phosphinine **VIII** et élimination de H₂

III.3.a. Profil énergétique de la transformation

Nous avons ensuite étudié la formation de la λ⁵-phosphinine **VIII** possédant deux atomes d'hydrogène sur le phosphore. Un shift de proton (1,2) a déjà été proposé dans la littérature pour expliquer la formation de phosphinines à partir de 1,2-dihydrophosphinines à hautes températures (250-300 °C). En effet, il est bien connu que les 1-R,R'-λ⁵-phosphinines se réarrangent à haute température pour former les phosphinines et les molécules de R-R'

correspondantes.^[32-39] Cependant, ce réarrangement est endothermique ($\Delta E = 17,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et nécessite une importante énergie d'activation ($\Delta E^\ddagger = 73,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 16). Dans un deuxième temps, l'élimination de H_2 à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** est cinétiquement et thermodynamiquement plus favorable que les éliminations calculées précédemment ($\Delta E = -22,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, et $\Delta E^\ddagger = 60,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 16). Le processus complet peut cependant être éliminé sur des bases énergétiques.

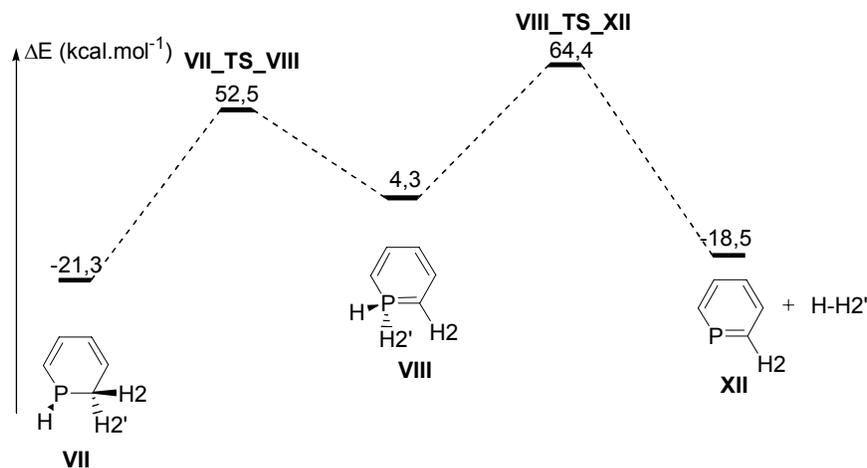


Schéma 16 : formation de la λ^5 -phosphinine **VIII** et élimination de H_2

III.3.b. Etude de l'état de transition VIII_TS_XII

Cette élimination possède des caractéristiques tout à fait intéressantes d'un point de vue géométrique car elle ne s'effectue pas, comme nous pourrions nous y attendre, selon une symétrie C_{2v} (trajet de moindre mouvement), mais selon un chemin de plus basse symétrie. En effet, les distances phosphore-hydrogène sont très différentes dans l'état de transition correspondant (**VIII_TS_XII**, Figure 2).

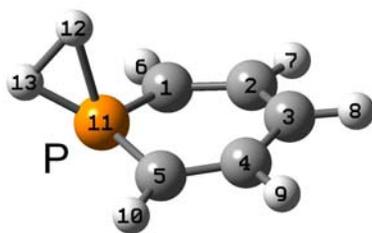


Figure 2 : vue de l'état de transition **VIII_TS_XII** correspondant à l'élimination de dihydrogène à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles significatifs ($^\circ$) : P11-C1 : 1,734 ; C1-C2 : 1,387 ; C2-C3 : 1,402 ; C3-C4 : 1,403 ; C4-C5 : 1,387 ; C5-P1 : 1,734 ; P11-H13 : 1,431 ; H13-H12 : 1,309 ; P11-C1-C2 : 117,2 ; C1-C2-C3 : 125,8 ; C2-C3-C4 : 122,5 ; C3-C4-C5 : 125,8 ; C4-C5-P11 : 117,2 ; C5-P11-C1 : 108,3

Cette géométrie peut être rationalisée par l'étude du diagramme de corrélation correspondant à l'élimination de dihydrogène à partir de cette λ^5 -phosphinine selon une symétrie C_{2v} (Schéma 17). Nous pouvons montrer que ce processus est interdit par symétrie. En effet, il n'y a pas le même nombre d'orbitales moléculaires occupées de type a₁ et b₁ dans les réactifs (phosphinine **XII** + dihydrogène) et le produit (λ^5 -phosphinine **VIII**). Nous pouvons observer un grand nombre de croisements évités dans le diagramme de corrélation et comme nous pouvons le voir dans la représentation simplifiée (Schéma 17), la HO de la λ^5 -phosphinine **VIII** corrèle avec la BV de la phosphinine **XII** et la BV+1 de la λ^5 -phosphinine **VIII** corrèle avec la HO-2 de la phosphinine **XII** qui correspond à la paire libre du phosphore. Ce type de croisement d'orbitales est similaire à celui trouvé pour l'élimination de X₂ à partir de CX₂Y₂^[40] (ou pour l'addition de méthylène à l'éthylène).^[41] Cette observation explique bien pourquoi l'élimination de dihydrogène suit un chemin de moindre symétrie.

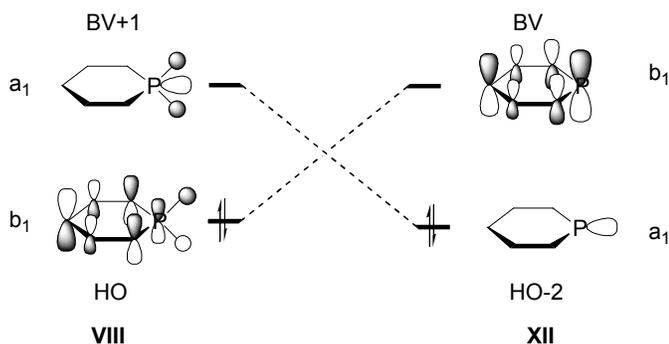


Schéma 17 : diagramme de corrélation concernant l'élimination de dihydrogène à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII**

III.4. Formation de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** et élimination de H₂

Comme expliqué précédemment, nous pouvons nous attendre à ce que la 1,4-dihydrophosphinine **IX** puisse conduire à la phosphinine **XII** par une élimination (1,4) de dihydrogène.³ Un chemin de formation de cette dihydrophosphinine peut être proposé à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** par un shift (1,4) de proton. Ce transfert de proton est très accessible, il nécessite une énergie d'activation de $\Delta E^\ddagger = 23,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et est exothermique ($\Delta E = -22,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'élimination (1,4) de dihydrogène à partir de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** est nettement favorisée par rapport à toutes les éliminations

³ Les éliminations 1,4 de 1,4-dihydrophosphines sont des procédés bien documentés.^[42-45]

envisagées précédemment ($\Delta E^\ddagger = 35,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et est athermique ($\Delta E = -0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Schéma 18).⁴ La géométrie de l'état de transition correspondant à cette transformation est présentée Figure 3.

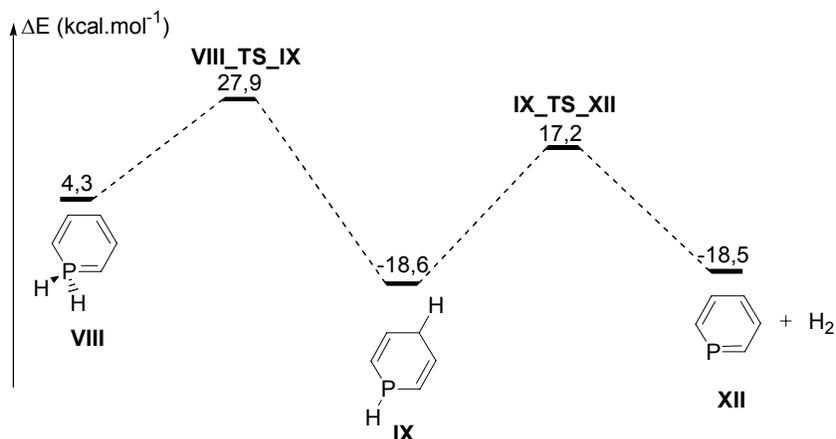


Schéma 18 : formation de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** et élimination (1,4) de dihydrogène



Figure 3 : vue de l'état de transition **IX_TS_XII** correspondant à l'élimination (1,4) de dihydrogène obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles significatifs (°) : P12-C1 : 1,79 ; C1-C2 : 1,36 ; C2-C5 : 1,45 ; C5-C8 : 1,45 ; C8-C10 : 1,36 ; C10-P12 : 1,79 ; P12-H13 : 1,80 ; H13-H7 : 0,96 ; H7-C5 : 1,50. P12-C1-C2 : 118,9 ; C1-C2-C5 : 119,2 ; C2-C5-C8 : 118,5 ; C5-C8-C10 : 119,2 ; C8-C10-P12 : 118,9 ; C10-P12-H13 : 82,3 ; P12-H13-H7 : 121,3 ; H13-H7-C5 : 133,0

Malgré le fait que cette séquence (shift d'hydrogène (1,4) suivit de l'élimination de dihydrogène) est raisonnable concernant l'élimination de dihydrogène à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII**, ce mécanisme n'est pas satisfaisant car cette λ^5 -phosphinine paraît énergétiquement inaccessible. Nous nous sommes donc tournés vers d'autres chemins réactionnels qui pourraient expliquer la formation de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** à partir des dihydrophosphinines précédentes.

⁴ Il faut tout de même noter que cette réaction est favorisée thermodynamiquement et que l'équilibre est déplacé par la formation de H₂.

Nous nous sommes tout de même intéressés à la transformation de la 3,4-dihydrophosphinine **V** en la 1,4-dihydrophosphinine **IX** qui correspond à une sigmatropie (1,3) interdite thermiquement d'après les règles de Woodward-Hoffmann. Cette étude nous a conduit à un état de transition (**V_TS_X**) énergétiquement accessible ($\Delta E^\ddagger = 55,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Schéma 19). Une procédure IRC nous a permis de déterminer que cet état de transition ne connectait pas **V** et **IX** mais conduisait plutôt à la formation du 3-phosphabicyclo[3.1.0]hex-2-ène **X**. Cet état de transition est présenté Figure 4. La transformation de la 3,4-dihydrophosphinine **V** en le bicycle **X** correspond à une sigmatropie (1,2) concomitante à la formation d'un cycle cyclopropane. Nous n'avons pas pu trouver d'autres exemples de ce type de mécanisme dans la littérature, même s'il peut être apparenté aux conversions vinylphosphirane - phospholène ou vinylcyclopropane - cyclopentène.^[46-48] Ce procédé peut être expliqué comme un shift (1,5) de proton faisant intervenir six électrons π , deux électrons provenant de la liaison C-H et quatre du système π du 2-phosphabutanediényle de la molécule. Cette transformation requiert une barrière d'activation de $55,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et est légèrement endothermique ($\Delta E = 5,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 19). Le composé **X** peut ensuite subir le même type de réaction, sous la forme d'une sigmatropie (1,5) accompagnée d'une ouverture du cyclopropane (Schéma 19), transformation qui est légèrement exothermique ($\Delta E = -2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E^\ddagger = 42,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ce chemin réactionnel, *via* une séquence - fermeture / ouverture de cycle - accompagnée de sigmatropies apparaît comme une voie d'obtention raisonnable de la 1,4-dihydrophosphinine **IX**.⁵

⁵ Le caractère diradicalaire des états de transition **V_TS_X** et **V_TS_IX** a été étudié par calculs CASSCF(2,2). Les occupations électroniques de la première orbitale sont de 1,75 et 1,80 électrons, respectivement.

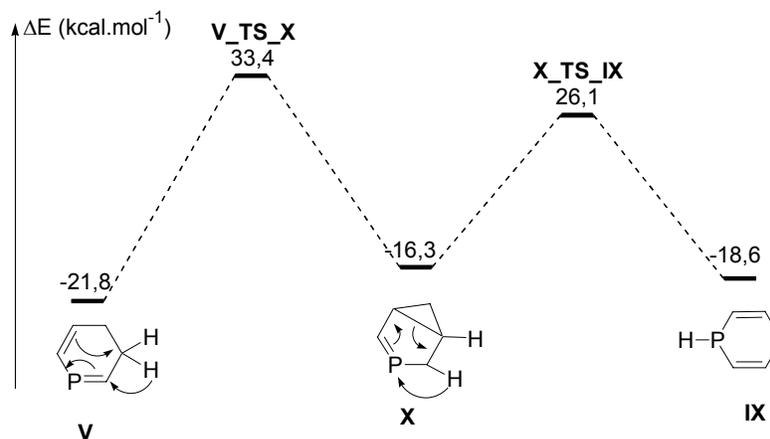


Schéma 19 : isomérisation de la 3,4-dihydrophosphinine **V** en la 1,4-dihydrophosphinine **IX** via l'intermédiaire bicyclique **X**



Figure 4 : vue de l'état de transition **V_TS_X** obtenu par calculs DFT. (le proton **H6** se déplace du carbone 2 vers le carbone 3). Distances (Å) et angles significatifs (°) : P1-C7 : 1,80 ; C7-C9 : 1,35 ; C9-C10 : 1,52 ; C10-C3 : 1,48 ; C3-C2 : 1,45 ; C2-P1 : 1,80 ; C2-H6 : 1,19 ; C3-H6 : 1,53 ; C3-C9 : 2,42 ; P1-C7-C9, 125,3 ; C7-C9-C10 : 120,3 ; C9-C10-C3 : 107,2 ; C10-C3-C2 : 118,2 ; C3-C2-P1 : 124,4 ; C2-H6-C3 : 62,9

Nous avons vérifié que le même type de séquence pouvait permettre la conversion de la dihydrophosphinine **VII** en le 6-phospha-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène **XI** qui possède un cycle phosphirane. La transformation de **VII** en **XI** est légèrement endothermique ($\Delta E = 3,3$ kcal.mol⁻¹) et requiert une énergie d'activation supérieure au cas précédent ($\Delta E^\ddagger = 68,3$ kcal.mol⁻¹, Schéma 20). La seconde étape (similaire à la conversion de **IX** en **X**) requiert elle aussi une énergie d'activation nettement supérieure à la séquence précédente ($\Delta E^\ddagger = 65,5$ kcal.mol⁻¹) et est légèrement exothermique ($\Delta E = -0,6$ kcal.mol⁻¹) (Schéma 20).

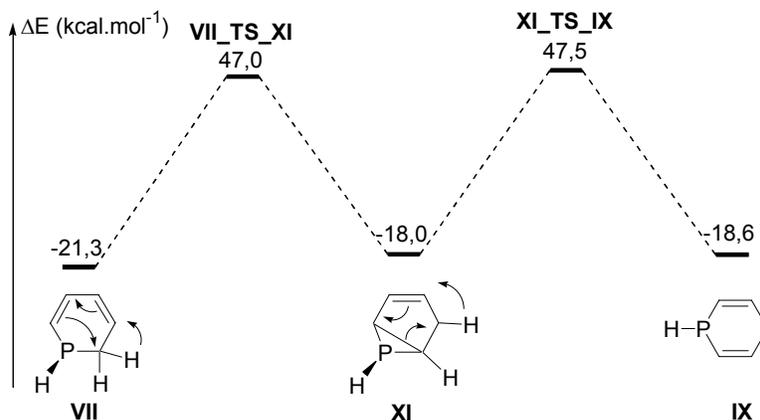


Schéma 20 : isomérisation de la 1,2-dihydrophosphinine **VII** en la 1,4-dihydrophosphinine **IX** via l'intermédiaire bicyclique **XI**

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Pour conclure sur la décomposition thermique de la diallylvinylphosphine en la phosphinine parente C₅H₅P, nous pouvons dire que son mécanisme est nettement plus complexe que ce qui avait été initialement proposé. En effet, alors que l'élimination de propène et la cyclisation du composé **IIZ** ne posent pas de problème mécanistique particulier, l'élimination d'hydrogène s'est révélée extrêmement complexe. Cette élimination ne peut avoir lieu à partir des dihydrophosphinines **V**, **VI** et **VII** ni même à partir de la λ⁵-phosphinine **VIII** (alors qu'une étude de la littérature aurait plutôt prouvé qu'une élimination à partir de λ⁵-phosphinine était raisonnable). Cette élimination passe par un mécanisme original incluant une séquence d'ouverture / fermeture d'un cyclopropane associée à une sigmatropie. Le résumé de cette réaction, hors élimination de propène et isomérisation du composé **II**, est présenté Schéma 21, les deux hydrogènes en gras sont les hydrogènes éliminés au cours de ce mécanisme.

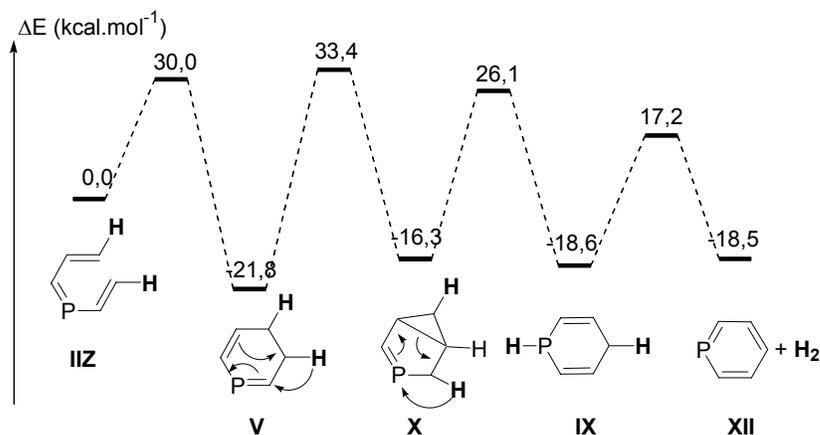
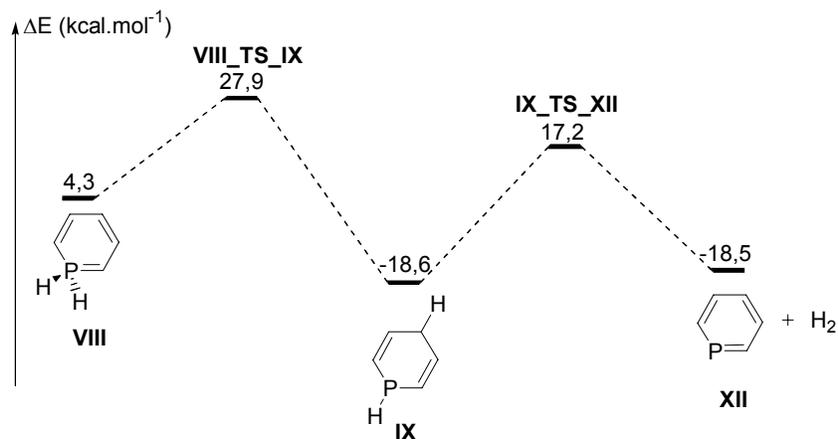


Schéma 21 : mécanisme proposé pour la réaction de pyrolyse éclair

L'étape cinétiquement déterminante de la réaction est donc la formation du 3-Phosphabicyclo[3.1.0]hex-2-ene, elle requiert une énergie d'activation de $55,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui est cohérent avec des conditions réactionnelles extrêmement dures ($700 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est en outre intéressant de noter que l'élimination de dihydrogène à partir de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** est relativement peu demandeuse en énergie ($\Delta E^\ddagger = 35,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et devrait être accessible à plus basse température. Cette réaction peut donc permettre d'expliquer la formation de phosphinines à partir de 1,4-dihydrophosphinines observée dans la littérature ainsi que celle de phosphinines à partir de λ^5 -phosphinines. En effet, nous avons montré dans cette étude que l'élimination de H_2 à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** était interdite par symétrie et que le transfert de proton à partir de cette phosphinine pour donner la 1,4-dihydrophosphinine était un processus très accessible énergétiquement (Schéma 22).

Schéma 22 : formation de la 1,4-dihydrophosphinine **IX** à partir de la λ^5 -phosphinine **VIII** et élimination (1,4) de dihydrogène

Il serait donc intéressant d'étudier si cette séquence - transfert de proton / élimination à partir de 1,4-dihydrophosphinines - peut se généraliser aux transformations de λ⁵-phosphinines substituées par des groupes fonctionnels en phosphinines (Schéma 23).

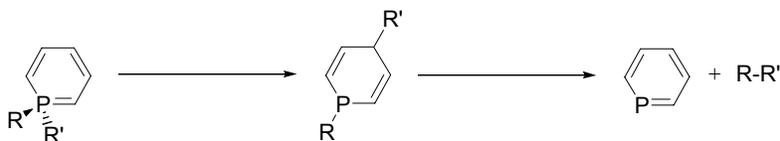


Schéma 23 : mécanisme proposé pour la formation de phosphinines à partir de λ⁵-phosphinines fonctionnalisées

V. REFERENCES

- [1] J. C. Guillemin, J. M. Denis, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1985**, 951.
- [2] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [3] E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rosch, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 329.
- [4] S. Lacombe, B. Pellerin, J. C. Guillemin, J. M. Denis, G. Pfisterguillouzo, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5958.
- [5] J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1991**, 30, 196.
- [6] P. Le Floch, F. Mathey, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1993**, 1295.
- [7] S. Haber, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1992**, 1799.
- [8] G. Martin, E. Ocandomavarez, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 651.
- [9] G. Martin, E. Ocandomavarez, A. Osorio, M. Laya, M. Canestrari, *Heteroatom Chem.* **1992**, 3, 395.
- [10] J. C. Guillemin, T. Janati, J. M. Denis, P. Guenot, P. Savignac, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 245.
- [11] D. J. Berger, P. P. Gaspar, P. Le Floch, F. Mathey, R. S. Grev, *Organometallics* **1996**, 15, 4904.
- [12] F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5100.
- [13] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [15] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [16] J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35.
- [17] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.
- [18] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 7382.
- [19] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3700.
- [20] D. Hegarty, M. A. Robb, *Mol. Phys.* **1979**, 38, 1795.
- [21] H. B. Schlegel, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 43.
- [22] F. Bernardi, A. Bottini, J. J. W. McDougall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1984**, 19.
- [23] N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 373.
- [24] M. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 189, 524.
- [25] J. J. W. McDouall, K. Peasley, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 148, 183.
- [26] P. Le Floch, *Phosphorus - Carbon Heterocyclic Chemistry, The Rise of a New Domain*, pergamon, **2001**.
- [27] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229.
- [28] S. M. Bachrach, M. X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7929.
- [29] S. M. Bachrach, M. X. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2040.
- [30] S. M. Bachrach, M. X. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 209.
- [31] R. Appel, J. Kochta, V. Winkhaus, *Chem. Ber.-Recl.* **1988**, 121, 631.
- [32] G. Markl, K. Hock, D. Matthes, *Chem. Ber.-Recl.* **1983**, 116, 445.
- [33] G. Markl, K. Hock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5051.
- [34] G. Markl, D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4381.
- [35] H. Kanter, W. Mach, K. Dimroth, *Chem. Ber.-Recl.* **1977**, 110, 395.
- [36] K. Dimroth, W. Stade, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, 7, 881.
- [37] K. Dimroth, A. Hettche, W. Stade, F. W. Steuber, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1969**, 8, 770.

- [38] K. Dimroth, A. Hettche, W. Stade, H. Kanter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 835.
- [39] A. Hettche, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 829.
- [40] S. R. Cain, R. Hoffmann, E. R. Grant, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4046.
- [41] R. Hoffmann, D. M. Hayes, P. S. Skell, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 664.
- [42] G. Markl, F. Kneidl, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1973**, 12, 931.
- [43] P. Dekoe, Bickelha.F, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1967**, 6, 567.
- [44] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293.
- [45] C. Jongsma, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1975**, 31, 2931.
- [46] K. N. Houk, M. Nendel, O. Wiest, J. W. Storer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10545.
- [47] E. R. Davidson, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10543.
- [48] R. E. Bulo, A. W. Ehlers, S. Grimme, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13903.

CHAPITRE II : PROTODESILYLATION DE DISILYPHOSPHININES 2,6-DISUBSTITUEES. ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

I. INTRODUCTION

Les phosphinines^[1-3] sont une des classes les plus importantes de composés phosphorés aromatiques avec les phospholes^[4] et leurs dérivés anioniques. Compte tenu de leurs propriétés électroniques très particulières, qui diffèrent fortement de celles des phosphines classiques, et notamment d'un caractère π -accepteur important,^[5] elles ont trouvées des applications comme ligands en chimie de coordination pour la stabilisation de complexes riches en électrons,^[5, 6] et en catalyse homogène comme ligand de complexes de rhodium permettant l'hydroformylation d'oléfines^[7-12] ou encore comme ligand de complexes de fer et de nickel permettant des réaction d'électrocyclisation.^[13-16]

Plus récemment, leur caractère π -accepteur marqué a été mis à profit pour la stabilisation de nanoparticules d'or(0) (Schéma 1)^[17, 18] Cependant, ces études de coordination à des nanoparticules montrent que le schéma de substitution de ces ligands joue un rôle crucial sur leur coordination ainsi que sur la solubilité des nanomatériaux obtenus.

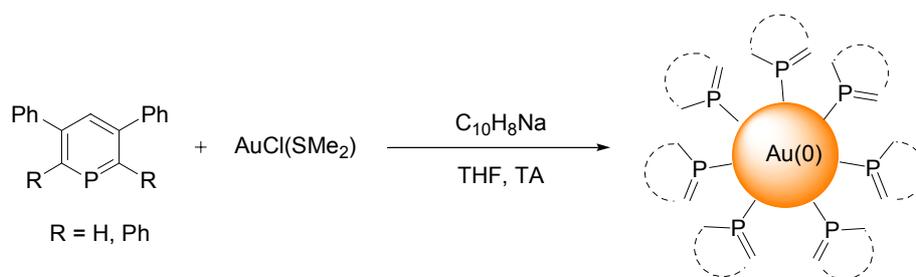


Schéma 1 : synthèse de nanoparticules d'or(0) stabilisées par des phosphinines

Ainsi, les résultats les plus intéressants au niveau de la taille et de la forme des nanoparticules synthétisées ont été obtenus avec des phosphinines disubstituées en positions 3 et 5 car l'absence de substituants en α du phosphore permet certainement une meilleure coordination à des surfaces métalliques. Malheureusement, les nombreuses approches synthétiques conduisant à la formation de phosphinines fonctionnalisées proposées dans la littérature conduisent principalement à l'élaboration de phosphinines substituées en positions 2 et 6.

Il en résulte que seulement peu de méthodes permettent l'obtention de phosphinines 3,5-disubstituées. Dans la plupart des cas, ces synthèses s'appuient sur la réactivité spécifique des

groupements en position 3 et 5 et ne permettent donc pas une fonctionnalisation facile de ces positions.^[19-27] Citons par exemple la synthèse de phosphinines non substituées en position 2 et 6 à partir d'un oxyde de dihydro-1H-phosphole proposée par Keglevich et coll. en 1992 (Schéma 2).^[27]

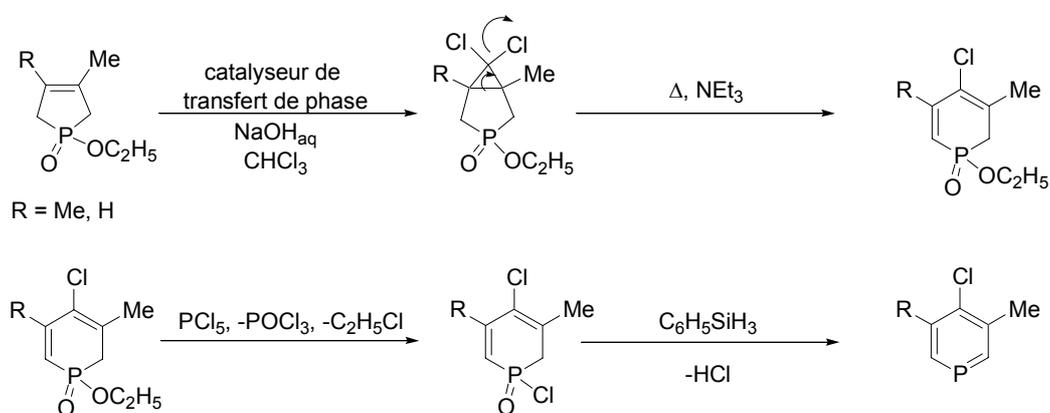


Schéma 2 : synthèse de phosphinines 3,4,5-trisubstituées

Il y a de cela quelques années, Le Floch et coll. ont reporté une stratégie permettant l'obtention de phosphinines tétrasubstituées en positions 2,3,5,6 par des groupements fonctionnels différents,^[28-31] de ligands polydentés^[32, 33] et de macrocycles phosphorés.^[34-37] Cette stratégie synthétique s'appuie sur les réactions de - cycloaddition / cycloréversion - entre la 1,3,2-diazaphosphinine **1** et des alcynes fonctionnalisés. C'est d'ailleurs cette méthode que nous avons utilisée pour former la phosphinine précurseur du phosphabarréle étudié dans le préambule de la première partie de cette thèse.

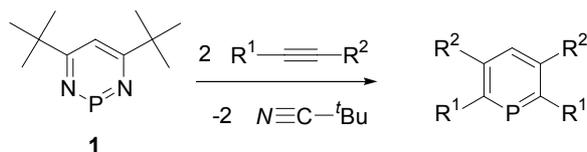


Schéma 3 : synthèse de phosphinines tétrasubstituées par réaction de la 1,3,2-diazaphosphinine **1** avec des alcynes

Cette voie de synthèse est très générale, mais elle ne permet pas la synthèse efficace de phosphinines 3,5-disubstituées car la réaction de la 1,3,2-diazaphosphinine avec des alcynes terminaux n'est pas régiosélective. Ainsi, la réaction de cette diazaphosphinine avec le 1-octyne conduit à la formation des trois isomères possibles, le dérivé 2,5-disubstitué étant majoritaire (Schéma 4).

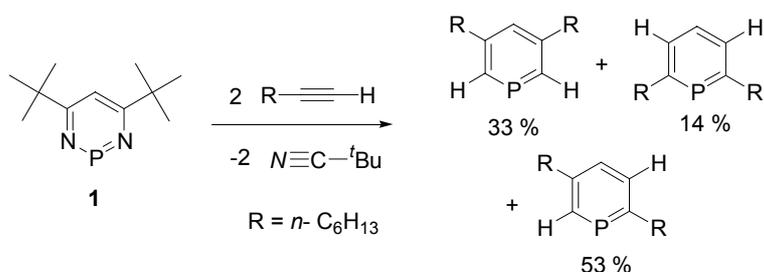


Schéma 4 : réaction de la 1,3,2-diazaphosphinine 1 avec le oct-1-yne

En revanche, l'utilisation d'alcynes silylés conduit régiosélectivement à l'obtention de phosphinines silylés en position 2 et 6. La désilylation de ces phosphinines 2,6-disilylées permettrait donc un accès facile à des phosphinines substituées en position 3 et 5.

Nous montrerons dans ce chapitre, que l'utilisation d'acide chlorhydrique en solution dans l'éther est une méthode de désilylation propre et efficace de phosphinines 2,6-disilylées. Nous nous intéresserons ensuite à la détermination du mécanisme de cette transformation par calculs DFT.

II. ETUDE EXPERIMENTALE

La synthèse des phosphinines 5-7 substituées en positions 3 et 5 portant des substituants alkyles ou phényles a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, le groupement triméthylsilyle a été utilisé comme groupement directeur de la séquence - Diels – Alder / retro Diels – Alder - conduisant à la formation des phosphinines 2,6-di(triméthylsilyl)-substituée. Nous avons ensuite réalisé la protodésilylation de ces produits par un léger excès (3 éq. au total) d'acide chlorhydrique en solution dans le diéthyloéther (Schéma 5).

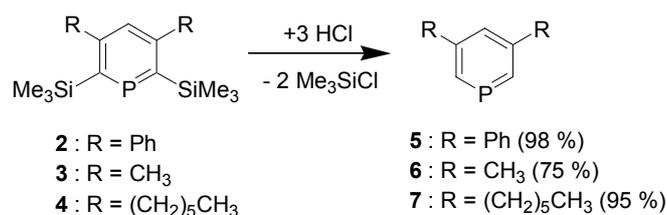


Schéma 5 : désilylation de 2,6-disilylphosphinines conduisant à des phosphinines 3,5-disubstituées

L'observation de la réaction par RMN ³¹P a conduit à des résultats intéressants. Lors de la synthèse de la phosphinine 7, la formation d'un composé monosilylé a été mis en évidence par l'apparition d'un signal à $\delta = 238$ ppm présentant une constante de couplage $^2J_{\text{P-H}}$ caractéristique de 62,9 Hz. Un second intermédiaire, qui ne présente pas de constante de couplage mesurable avec des protons a aussi été observé lors de cette réaction à $\delta = 86$ ppm. Ce déplacement chimique n'est pas dans la zone des déplacements chimique de phosphores hybridés sp² (les signaux RMN ³¹P des phosphinines sortent à champ faible entre 180 et 250 ppm en fonction du schéma de substitution). Ce signal indique donc que l'aromaticité de la phosphinine 7 a été

perdue à un moment donné de la réaction de désilylation, et plus typiquement, ce déplacement chimique est cohérent avec la formation d'une liaison phosphore – chlore.

Les composés **5-7** ont ensuite été isolés par évaporation du solvant, de HCl en excès et de Me₃SiCl et caractérisés par spectroscopie RMN et par spectrométrie de masse à haute résolution. Les spectres RMN ¹H des phosphinines obtenues montrent un couplage très caractéristique ²J_{P-H} entre les protons en position 2 et 6 et l'atome de phosphore d'environ 40 Hz. Nous pouvons noter par ailleurs que le déplacement chimique du proton en position 4 est fortement dépendant du schéma de substitution de la phosphinine (entre 7,9 ppm pour R = Ph et 6,8 ppm pour R = Me), cette caractéristique est souvent observée avec des phosphinines substituées.

Une fois cette voie de synthèse réalisée, nous avons considéré l'étude du mécanisme de cette transformation par des calculs DFT.

III. ETUDE THEORIQUE

III.1. Modélisation

La fonctionnelle B3LYP^[38-40] a été utilisée pour tous les calculs. Les optimisations de géométries ont été réalisées en utilisant la base 6-31+G(d) pour tous les atomes et complétées par un calcul « simple point » PCM^[41-43] avec la base 6-311+G(d,p) en considérant le diéthyléther comme solvant. La méthode GIAO^[44] a été utilisée pour les calculs de déplacements chimiques.

Nous avons considéré comme réaction modèle, la désilylation de la 2,6-bis(triméthylsilyl)phosphinine (Schéma 6).

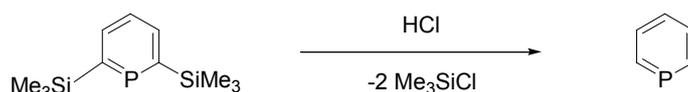


Schéma 6 : réaction modèle étudiée par calculs DFT

III.2. Addition de HCl sur la disilylphosphinine I

Nous avons considéré dans un premier temps l'addition d'acide chlorhydrique à la disilylphosphinine **I** (Schéma 7). Nous avons envisagés deux additions différentes :

- L'addition de HCl sur la liaison P-C conduisant à la 1-P-chloro-1,2-dihydrophosphinine **II**
- L'addition de HCl sur le phosphore de la phosphinine conduisant à la λ⁵-phosphinine **III**

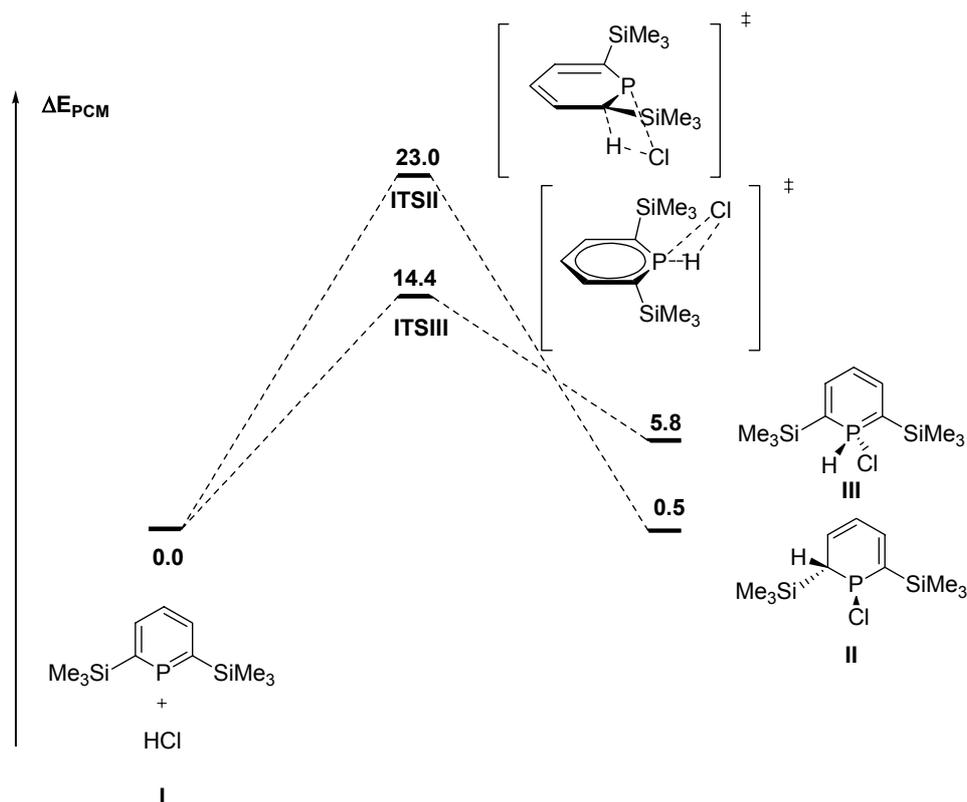


Schéma 7 : profil énergétique de l'addition de HCl sur la phosphinine I

Dans chacun des états de transition calculés, les liaisons hydrogène-phosphore ou hydrogène-carbone sont relativement courtes et proches des distances observées dans les produits, contrairement aux distances phosphore-chlore qui restent longues (Figure 1). Les énergies de ces états de transition devraient donc être corrélées à celle des énergies de protonation du phosphore et du carbone en position α .

L'état de transition conduisant à la λ^5 -phosphinine **III** est ensuite moins énergétiquement demandeur que celui conduisant à la phosphinine **II** ($\Delta E_{PCM}^\ddagger = 14,4$ kcal.mol⁻¹ pour **I_TS_III** vs $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 23,0$ kcal.mol⁻¹ pour **I_TS_II**), ce qui est cohérent avec une affinité protonique du phosphore plus importante que celle du carbone α dans les phosphinines (211,1 kcal.mol⁻¹ vs 207,5 kcal.mol⁻¹).¹

Compte tenu des énergies mises en jeu, ces deux réactions sont accessibles, la formation de la λ^5 -phosphinine **III** étant défavorisée thermodynamiquement par rapport à la formation de la dihydrophosphinine **II** ($\Delta E_{PCM} = 5,8$ kcal.mol⁻¹ pour la formation de **III** vs $\Delta E_{PCM} = 0,8$ kcal.mol⁻¹ pour la formation de **II**). Il nous faut maintenant considérer l'isomérisation de chacun de ces deux produits pour permettre une élimination de Me₃SiCl.

¹ Affinité protonique : $PA = \Delta E_{cl} + \Delta E_{ZPE} + 5/2RT$.^[45]

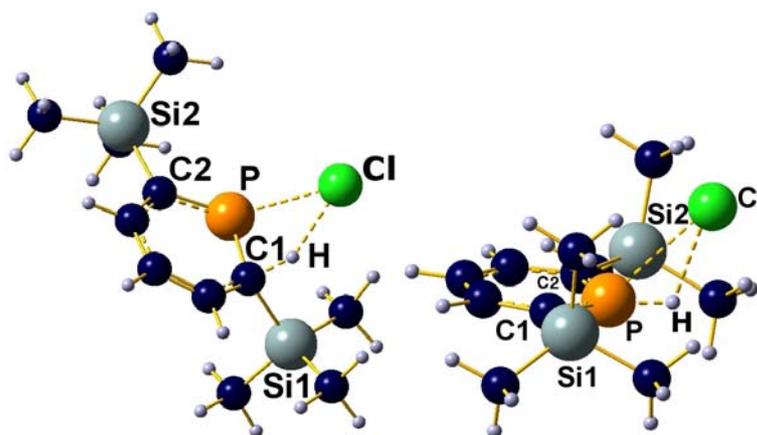


Figure 1 : vue des états de transition **I_TS_II** (figure de gauche) et **I_TS_III** (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : **I_TS_II** : C1-P : 1,81 ; C2-P : 1,75 ; C1-H : 1,19 ; P-Cl : 3,03 ; H-Cl : 1,94 ; Cl-P-C2 : 103,4. **I_TS_III** : C1-P : 1,71 ; C2-P : 1,71 ; P-H : 1,41 ; P-Cl : 2,98 ; H-Cl : 2,17 ; Cl-P-C2 : 114,4

III.3. Isomérisation des produits II et III

III.3.a. Isomérisation de la chlorophosphine II

Pour permettre l'élimination de Me_3SiCl à partir de la chlorophosphine **II**, l'inversion de l'atome de phosphore conduisant à la dihydrophosphinine **V** doit être préalablement envisagée pour que les substituants $\text{Me}_3\text{Si-}$ et Cl- soient en position *syn* l'un de l'autre.

Nous avons considéré dans un premier temps l'inversion directe de l'atome de phosphore. Un état de transition correspondant à cette transformation a été localisé, mais il est très haut en énergie ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 47,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et donc inaccessible dans nos conditions expérimentales (à température ambiante en particulier) (Schéma 8).

Nous nous sommes donc tournés vers un second mécanisme permettant de réaliser cette isomérisation. Il s'agit d'une séquence - addition de HCl / élimination de HCl - qui conduit transitoirement à la formation du composé **IV** présentant un phosphore pentacoordiné. Cette séquence est beaucoup plus favorable en énergie que l'inversion directe du phosphore (Schéma 8). La première étape de ce mécanisme, qui correspond à l'addition de HCl sur la phosphine **II** est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 7,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 7,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Elle est suivie par une élimination qui est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -4,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une très faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

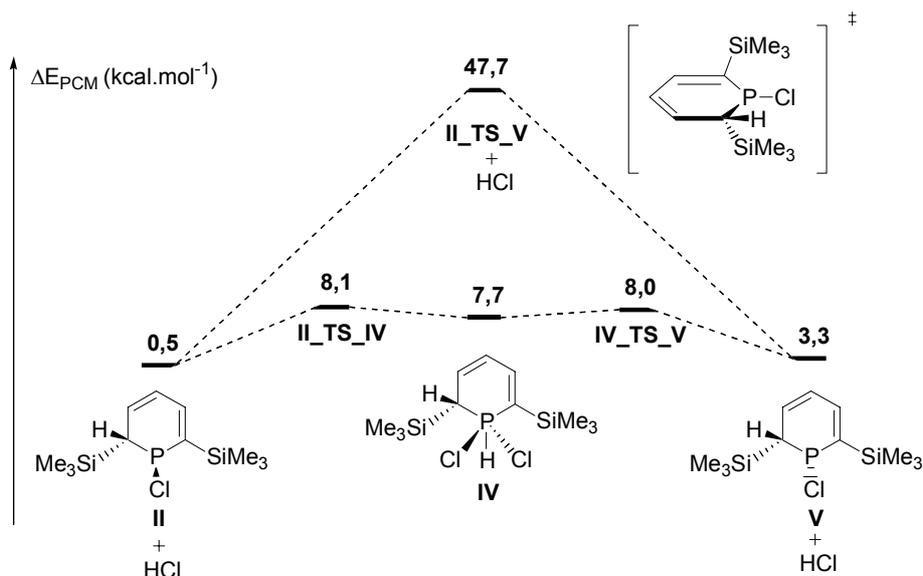


Schéma 8 : profil énergétique de l'isomérisation de la phosphine II en la phosphine V

III.3.b. Isomérisation de la λ⁵-phosphinine III

Nous avons considéré deux mécanismes permettant l'isomérisation de la λ⁵-phosphinine III en la chlorophosphine V (Schéma 9). Le premier mécanisme calculé correspond à la transformation directe de III en V par une sigmatropie 1,2. Il est très demandeur en énergie ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger} = 36,5$ kcal.mol⁻¹) et inconcevable dans nos conditions expérimentales.

Par contre, une séquence - addition de HCl / élimination de HCl - est encore une fois beaucoup plus favorable. L'addition d'une seconde molécule de HCl à la λ⁵-phosphinine III est légèrement endothermique ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger} = 1,9$ kcal.mol⁻¹) et requiert une très faible énergie d'activation ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger} = 2,9$ kcal.mol⁻¹). Le profil de l'élimination suivante a déjà été calculée précédemment ($\Delta E_{PCM}^{\ddagger} = 0,3$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta E_{PCM} = -4,7$ kcal.mol⁻¹) (Schéma 9).

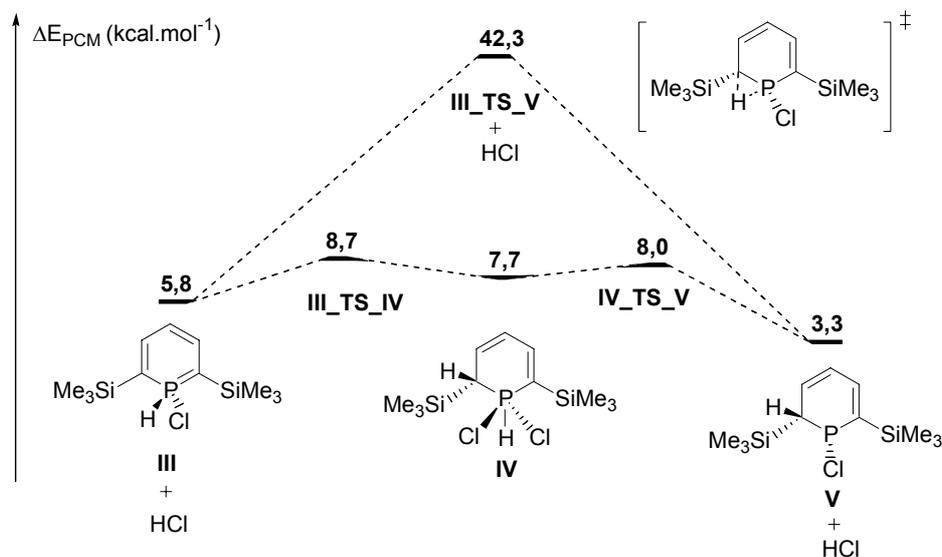


Schéma 9 : profil énergétique de l'isomérisation de la λ⁵-phosphinine III en la phosphine V

III.4. Désilylation

Une fois la formation de la chlorophosphine **V** expliquée, il nous restait à expliciter l'élimination finale de Me_3SiCl conduisant à la phosphinine monosilylée **VI**. L'élimination *syn* de Me_3SiCl à partir de la chlorophosphine **V** a été envisagée dans un premier temps. Cette élimination est exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -26,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation importante de $\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 27,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette énergie d'activation étant relativement importante pour nos conditions expérimentales, nous avons considéré l'assistance d'une seconde molécule d'acide chlorhydrique pour permettre cette élimination. Cette assistance conduit à un abaissement de l'énergie d'activation de la réaction. En effet, l'état de transition à six centres localisé est plus bas de près de 14 kcal.mol^{-1} que celui de l'élimination *syn* directe (Schéma 9). Les deux états de transition correspondants sont présentés Figure 2.

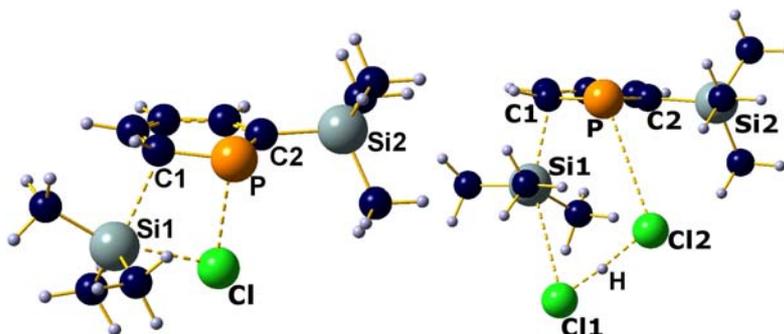
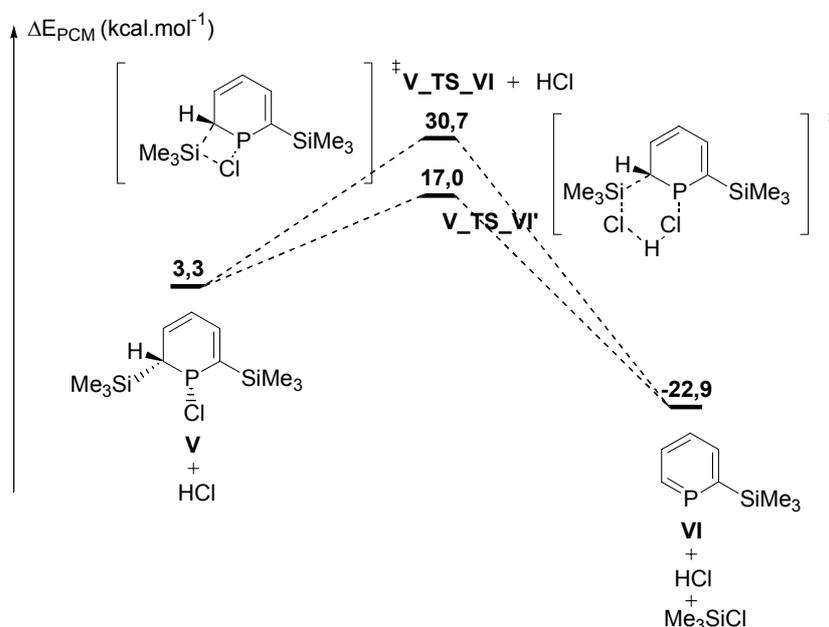


Figure 2 : vue des états de transition V_TS_VI (figure de gauche) et V_TS_VI' (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles ($^\circ$) significatifs : V_TS_VI : C1-H : 1,09 ; C1-Si1 : 2,48 ; C1-P : 1,78 ; C2-P : 1,76 ; P-Cl : 2,70 ; Si1-Cl : 2,60 ; C1-Si1-Cl : 76,8. V_TS_VI' : C1-H : 1,09 ; C1-Si1 : 2,45 ; C1-P : 1,78 ; C2-P : 1,75 ; P-Cl2 : 4,02 ; Si1-Cl1 : 3,51 ; C1-Si1-Cl1 : 151,4

III.5. Bilan de la première étape de désilylation

Il ressort donc de ces calculs que le chemin le plus favorable pour cette transformation fait intervenir la formation d'une λ^5 -phosphinine qui est ensuite isomérisée par une séquence - addition de HCl / élimination de HCl - en la chlorophosphine **V**. Cette dernière subit finalement l'élimination de Me_3SiCl assistée par une seconde molécule d'acide chlorhydrique. Ce mécanisme est présenté Schéma 11, il est tout à fait concevable dans nos conditions expérimentales. La formation de chlorophosphines intermédiaires est de plus compatible avec l'observation d'un intermédiaire par RMN ^{31}P durant la réaction à $\delta = 86$ ppm (notons que les déplacements chimiques calculés de **II** et **V** sont de 100 et 106 ppm respectivement).

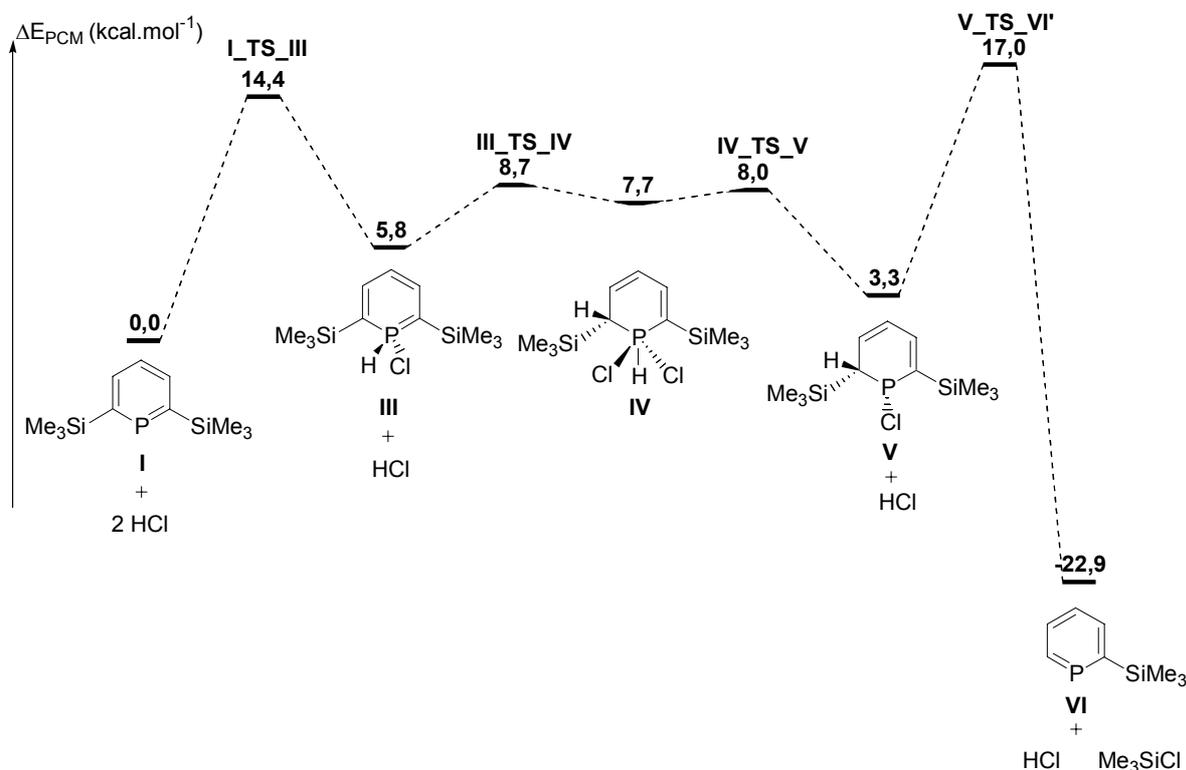


Schéma 11 : profil énergétique du mécanisme de la première protodésilylation

III.6. Seconde désilylation

Ce même schéma réactionnel a été calculé pour la seconde protodésilylation. Le profil énergétique est globalement similaire, la principale différence étant que l'isomérisation de **IIIb** en **Vb** procède cette fois-ci en une seule et même étape (Schéma 12).² La comparaison des profils énergétiques de la première et de la deuxième protodésilylation montrent qu'elles sont concomitantes (Schéma 11 et Schéma 12). Il n'est donc pas possible de réaliser une mono-désilylation par cette méthode.

² L'apparition / disparition de barrières de réaction lorsque le schéma de substitution change a aussi été observé par Bickelhaupt et coll. dans une étude récente.^[46]

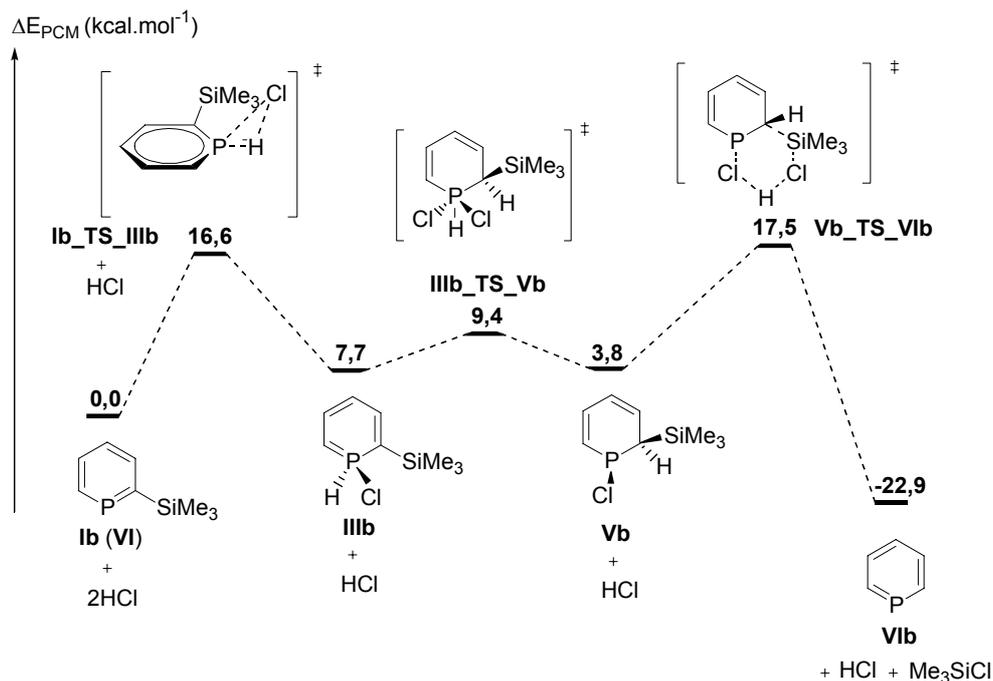


Schéma 12 : profil énergétique de la seconde protodésilylation

IV. CONCLUSION

Cette étude nous a donc conduit à proposer une voie de synthèse efficace de phosphinines substituées en positions 3 et 5, ce qui était relativement difficile à réaliser jusqu'à présent. Cette synthèse s'appuie sur la réaction de la 1,3,2-diazaphosphinine **1** avec des alcynes silylés qui conduit à des phosphinines 2,6-disilylées. Une protodésilylation par de l'acide chlorhydrique dans le diéther conduit ensuite aux phosphinines fonctionnalisées en position 3 et 5 désirées.

Une étude DFT nous a permis de déterminer un mécanisme précis pour cette transformation. Ce mécanisme est détaillé Schéma 13. Il ne s'appuie pas simplement sur une réaction de protonation / élimination, mais fait intervenir la formation intermédiaire d'une λ^5 -phosphinine. Il est intéressant de noter que l'acide chlorhydrique joue un rôle clé à chaque étape de cette transformation.

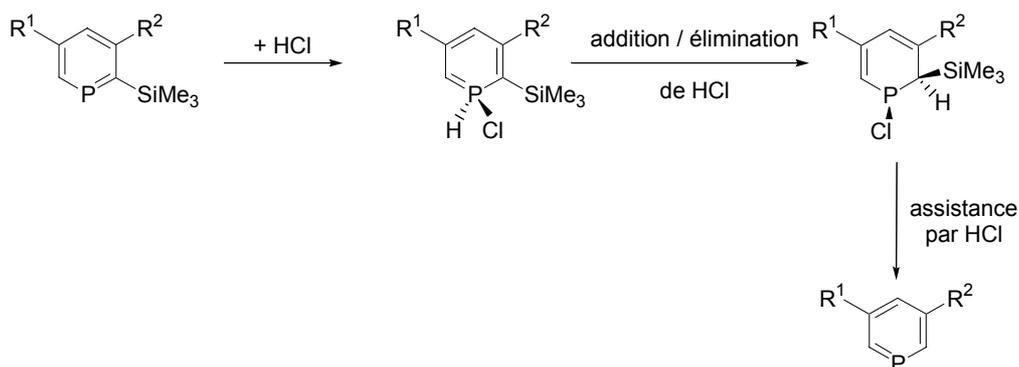
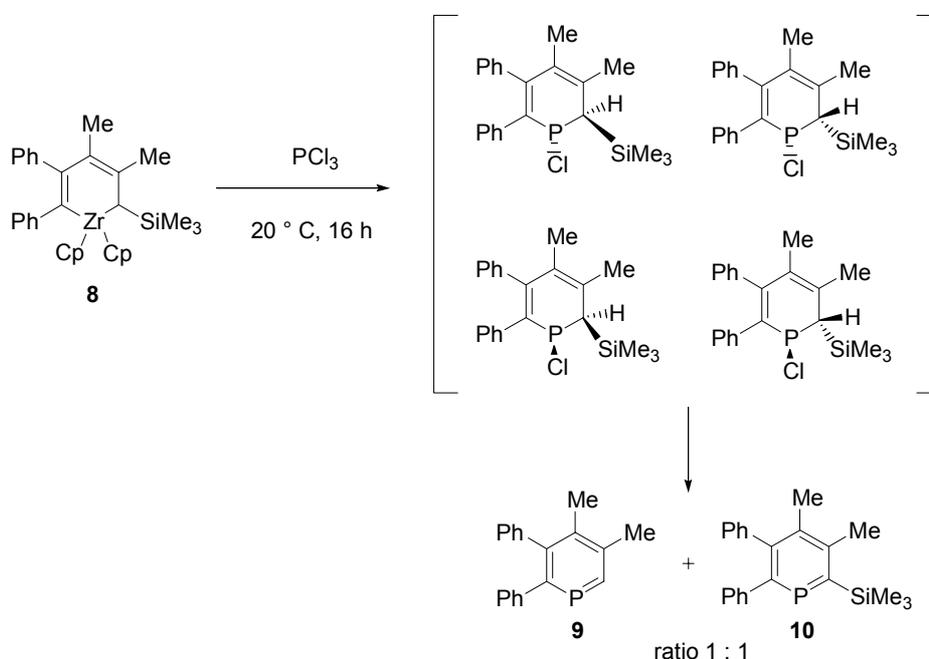


Schéma 13 : mécanisme de protodésilylation proposé

Notons finalement que le mécanisme que nous proposons est cohérent avec les expériences conduites récemment par Hunter et coll. sur la formation de la 2,3-diphényl-4,5-diméthylphosphinine **9** et de la 2-triméthylsilyl-3,4-diméthyl-5,6-diphénylphosphinine **10**, dans un ratio de 1 pour 1 à partir de la réaction du zirconacycle **8** avec PCl₃, l'ajout d'une base n'ayant pas d'effet notable sur ce ratio.^[47] En effet, ce ratio observé peut être expliqué par le fait que la réaction initiale conduit aux quatre isomères possibles de 1-P-chloro-1,2-dihydrophosphinine dans un ratio statistique (25 % de chaque produit). Ces diastéromères subissent ensuite une élimination de HCl (qui correspond à **I_TS_II** dans notre modèle) ou à l'élimination de Me₃SiCl (**V_TS_VI'**) en fonction de leurs stéréochimies.

Schéma 14 : résultats de Hunter et coll. sur la réaction du zirconacycle **8** avec PCl₃

Une des perspectives de ce travail est de mettre à profit cette synthèse simple de phosphinines 3,5-disubstituées pour étudier l'effet de ces substituants sur la stabilisation de nanoparticules. En

particulier, l'utilisation de longues chaînes carbonées devrait permettre d'obtenir des nanomatériaux solubles dans les solvants organiques et de formes contrôlées car ces longues chaînes pourraient jouer le rôle d'espaceur entre les différentes nanoparticules formées (Schéma 15).

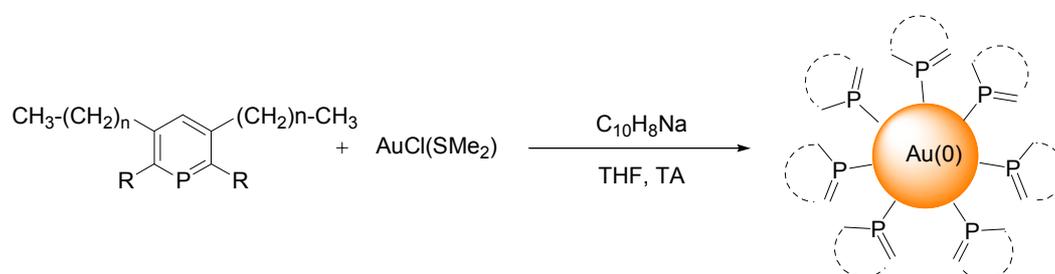


Schéma 15 : formation de nanoparticules d'or(0)

Une autre application pourrait être la synthèse de phosphabarrélines non-substituées en α du phosphore. Permettant ainsi, tout comme dans les cas des phosphinines, une élimination des facteurs stériques conduisant *a priori* à une meilleure interaction métal - ligand (Schéma 16).

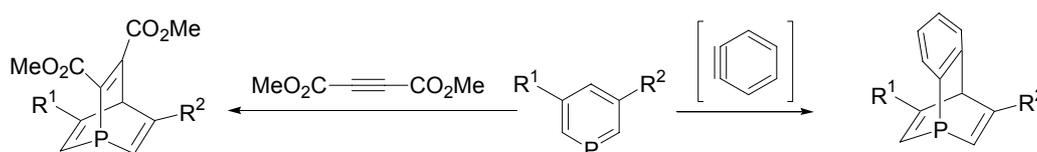


Schéma 16 : formation de phosphabarrélines non substituées en position α

Notons finalement que la première étape de ce mécanisme n'est que faiblement endothermique, et que l'abstraction du substituant chlorure par un sel de gallium par exemple devrait conduire à la formation d'une espèce de protonation de la phosphinine considérée et déplaçant l'équilibre. La formation de ce type de composé peut être intéressante car il n'existe que très peu d'exemple de phosphinines protonées dans la littérature (Schéma 17).^[48]

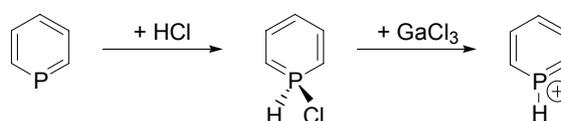


Schéma 17 : obtention du produit de protonation d'une phosphinine par addition de HCl / GaCl₃

V. REFERENCES

- [1] F. Mathey, P. Le Floch, *Sci. Synth.* **2005**, *15*, 1097.
- [2] P. Le Floch, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, New York, **2001**.
- [3] G. Märkl, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [4] L. D. Quin, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, Pergamon, New York, **2001**.
- [5] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
- [6] P. Le Floch, *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 49*, John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [7] C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans* **2007**, 5505.
- [8] C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. van Santen, D. Vogt, *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 4548.
- [9] B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071.
- [10] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 2681.
- [11] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3106.
- [12] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 508.
- [13] P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K. H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 119.
- [14] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. LeFloch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713.
- [15] D. Bohm, H. Geiger, F. Knoch, F. Kremer, S. Kummer, P. LeFloch, F. Mathey, U. Schmidt, U. Zenneck, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *110*, 173.
- [16] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **2002**, 439.
- [17] A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2004**, 2842.
- [18] F. Goettmann, A. Moores, C. Boissiere, P. Le Floch, C. Sanchez, *Small* **2005**, *1*, 636.
- [19] N. Avarvari, P. Le Floch, C. Charrier, F. Mathey, *Heteroatom Chem.* **1996**, *7*, 397.
- [20] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [21] P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1993**, 789.
- [22] G. Märkl, D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4381.
- [23] G. Märkl, G. Adolin, F. Kees, G. Zander, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3445.
- [24] G. Märkl, K. Hock, L. Merz, *Chem. Ber.-Recl.* **1984**, *117*, 763.
- [25] G. Märkl, K. Hock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2645.
- [26] G. Märkl, K. Hock, D. Matthes, *Chem. Ber.-Recl.* **1983**, *116*, 445.
- [27] G. Keglevich, K. Ujszaszy, A. Kovacs, L. Toke, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 977.
- [28] N. Avarvari, P. Rosa, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 151.
- [29] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089.
- [30] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978.
- [31] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524.
- [32] X. Sava, N. Mézailles, N. Maigrot, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 4205.
- [33] N. Mézailles, N. Maigrot, S. Hamon, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1054.
- [34] N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587.
- [35] N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2109.
- [36] N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 3194.
- [37] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [39] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [40] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [41] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [42] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [43] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.

- [44] Ditchfield.R, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [45] N. N. Pham-Tran, G. Bouchoux, D. Delaere, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2957.
- [46] M. A. Van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10738.
- [47] R. A. Hunter, R. J. Whitby, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7633.
- [48] Y. Zhang, T. S. Tham, J. F. Nixon, C. Taylor, J. C. Green, C. A. Reed, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2008**, 47, 3801.

CHAPITRE III : ETUDE DE L'ACYLATION D'UN PHOSPHARUTHENOCENE

Ce chapitre correspond à l'étude mécanistique de la réaction d'acylation d'un phospharuthénocène. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont été obtenus par l'équipe de Duncan Carmichael.^[1]

I. INTRODUCTION

I.1. Intérêt synthétique et historique des réactions d'acylation des métallocènes

Une des principales caractéristiques des métallocènes, tels que le ferrocène et le ruthénocène, est leur aptitude à subir des réactions de substitutions aromatiques électrophiles. Parmi ces substitutions, les acylations de Friedel - Crafts sont les plus utilisées. En plus d'être des voies de fonctionnalisation très efficaces utilisées à l'heure actuelle, les réactions de Friedel - Crafts ont été, historiquement, les premières preuves de l'aromaticité de ces métallocènes.^[2] De manière analogue, ces réactions ont aussi été des preuves de l'aromaticité d'hétérométallocènes comme le phosphoferrocène (Schéma 1).

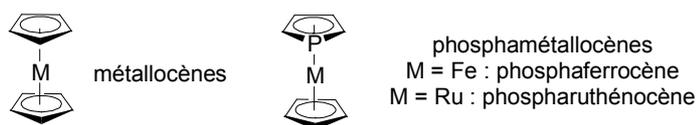
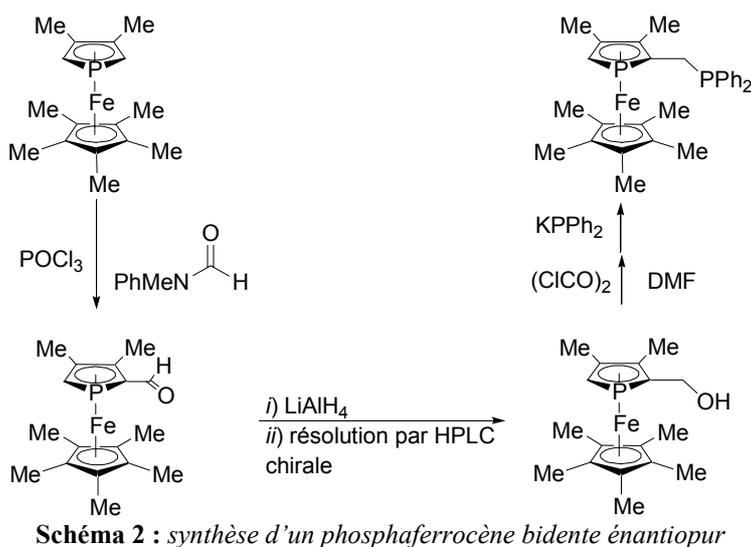


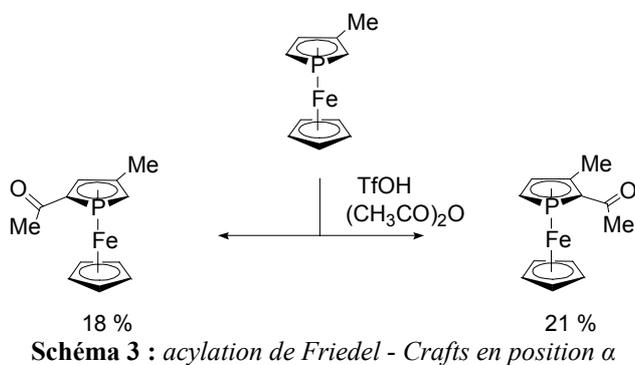
Schéma 1 : métallocènes et phosphamétallocènes

Compte tenu de l'étendue des recherches, à la fois théoriques et expérimentales, portant sur les hétérométallocènes contenant du phosphore, leur aromaticité est fermement établie. Cependant, la réactivité de ces complexes vis-à-vis d'acylations de Friedel - Crafts n'a été que très peu étudiée mécanistiquement. Cet aspect est intéressant car ces acylations possèdent un intérêt synthétique extrêmement important avec en particulier la synthèse de ligands chiraux.^[3-14] Une synthèse représentative réalisée par Fu et coll. d'un phosphoferrocène bidente énantiopur est présentée Schéma 2.^[8]

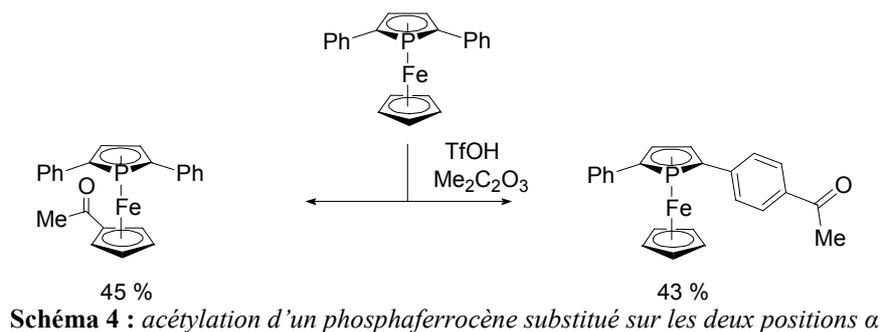


I.2. Comparaison de la réactivité des phosphamétalloccènes et des métalloccènes dans les réactions d'acylation

De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus sur les réactions de Friedel - Crafts sur des phosphamétalloccènes, principalement dans la série des phosphaféroccènes. Ces expériences montrent clairement que les complexes sandwichs mixtes cyclopentadiényle-phospholyle favorisent la substitution sur le cycle phospholyle en position α du phosphore (Schéma 3).^[15]



La position β est, elle, relativement inerte et montre par exemple une réactivité moins importante que celle de groupements phényles en position α du phosphore dans les phosphamétalloccènes (Schéma 4).^[15]



Un autre exemple de la faible réactivité de la position β a été obtenu par Hayashi, Ogasawara, Takahashi et coll. qui ont récemment reporté que la réaction du 1,1'-bis-phospharuthénocène avec des chlorures d'acyle dans des conditions dures de Friedel – Crafts donne des résultats médiocres en produit d'acylation et que le produit majoritaire de la réaction résulte de la rupture de la liaison phosphore - ruthénium (Schéma 5).^[16]

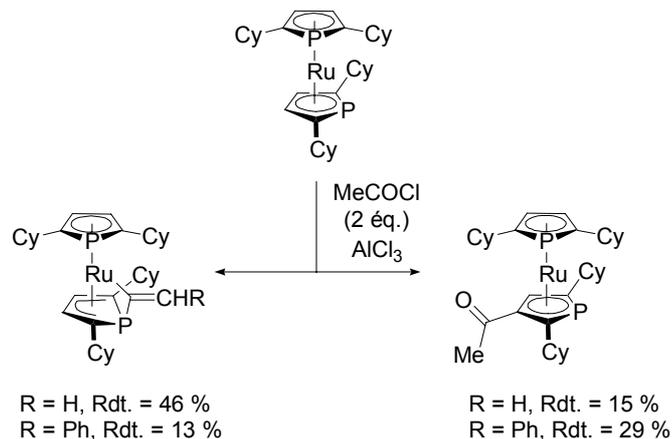


Schéma 5 : exemple de la faible réactivité de la position β d'un 1,1'-phospharuthénocène

La différence de réactivité entre le groupement phospholyle et le groupement cyclopentadiényle observé dans les complexes sandwichs mixtes (Schéma 3, Schéma 4) vis-à-vis des réactions d'acylation a été expliquée par le fait que même si le cyclopentadiényle est par nature plus réactif que le phospholyle, le caractère acide π du phospholyle désactive le ligand cyclopentadiényle en *trans* dans ces complexes.^[17-19] Cette hypothèse est cohérente avec l'observation suivante : la réaction de formylation de Vilsmeier est efficace avec les cymantènes^[5, 20] mais ne devient possible avec des phosphacymantènes que lorsque le complexe est activé par la substitution d'un ligand monoxyde de carbone par la triphénylphosphine (Schéma 6).^[21]

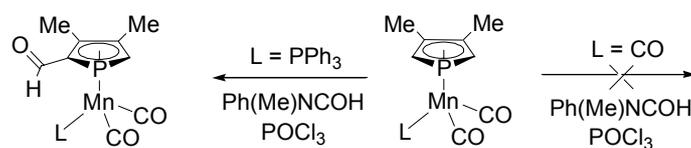


Schéma 6 : acylation de phosphacymantènes

D'un point de vue pratique, le réactif de choix pour réaliser l'acylation de phosphaférocènes est l'acide trifluorométhanesulfonique en présence d'un anhydride d'acide.^[19] En effet, ce système est moins labilisant du produit de monoacylation^[22] que les systèmes basés sur l'utilisation d' $AlCl_3$,^[22, 23] et conduit donc à de meilleurs rendements. Cependant, de faibles différences entre ces deux systèmes peuvent apparaître : par exemple, la 2,2'-diacylation observée avec le 3,3',4,4'-

¹ Une réactivité faible et classique est observée avec les phosphaférocènes correspondants.

tetraméthyl-1,1'-diphosphaferrocène lorsque le réactif $[\text{RCO}^+]\text{AlCl}_4^-$ est utilisé, n'est pas observée en utilisant le système $\text{H}^+ - (\text{RCO})_2\text{O}$ (Schéma 7).

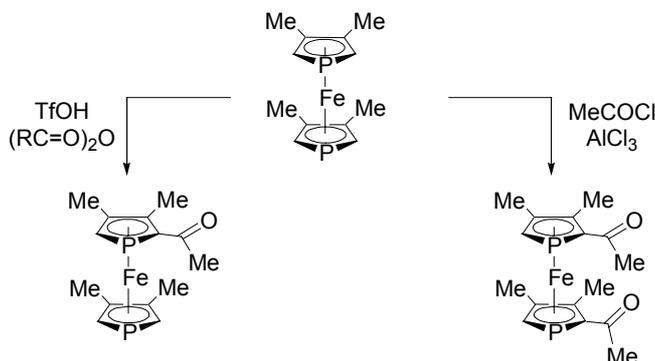


Schéma 7 : acylation d'un phosphoferrocène par deux méthodes différentes

Les résultats présentés ci-dessus nous conduiraient à penser qu'il existe un simple parallèle entre la réactivité des complexes de cyclopentadiényles et de phospholyles. Cependant, la synthèse de phosphamétallocènes de métaux de transition tardifs a été récemment réalisée au laboratoire (Co, Co^+ , Ru, Ni, Ni^+ , Rh, Rh^+ , Ir $^+$).^[24-27] Ces synthèses ont permis de pousser l'étude de la réactivité des phosphamétallocènes, et certains résultats inhabituels obtenus avec des phospharuthénocènes montrent que ce parallèle direct n'est pas pertinent. Dans une étude précédente,^[28] il a été montré qu'un complexe de phospharuthénocène exhibait une réactivité similaire au phosphoferrocène homologue vis-à-vis de l'attaque électrophile de l'anhydride trifluoroacétique (Schéma 8).^[10, 29]

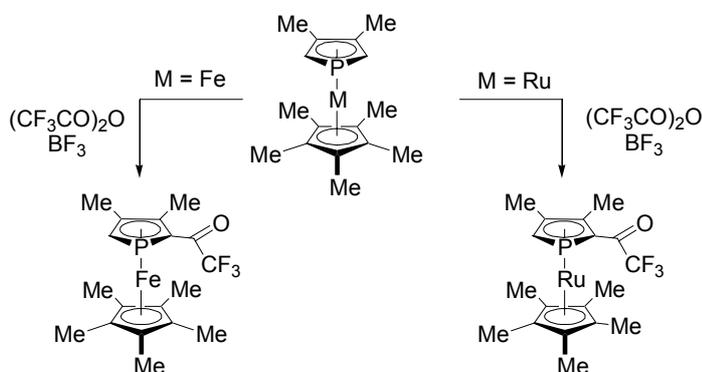


Schéma 8 : réaction d'acylation d'un phospharuthénocène et de son analogue en série ferrocène

Compte tenu du nombre d'études attestant de la plus faible réactivité des ruthénocènes carbocycliques par rapport à leurs analogues ferrocènes,^[30, 31] ce résultat était inattendu. Nous nous sommes donc intéressés plus précisément à ces additions électrophiles sur des phospharuthénocènes. Nous montrons dans cette étude que cette forte réactivité vis-à-vis de réactions de Friedel - Crafts n'est pas simplement due à l'utilisation de l'électrophile $[\text{CF}_3\text{CO}^+]$. Les résultats expérimentaux présentés (obtenus par l'équipe de Duncan Carmichael) montrent que la réaction de Friedel - Crafts de phospharuthénocènes avec des chlorures d'acyle conduit à la formation des produits de *mono-* ou de *bis-*acylation et donc que l'extrapolation des différences de

réactivité du couple ferrocène - ruthénocène ne peuvent pas être extrapolées au couple phosphoferrocène - phospharuthénocène. Une étude théorique suggère que cette différence de réactivité reflète l'intervention de l'atome de phosphore.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Réactions d'acylation

Nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales définies par Roberts.^[19] La réaction du phospharuthénocène **1** avec l'acide trifluorométhylsulfonique et l'anhydride acétique conduit à une solution orange foncée. L'analyse de cette solution par RMN ³¹P après vingt minutes de réaction montre la présence de seulement deux produits (δ : -22,2, d ; $J_{PH} = 34,3$ Hz, et -31,7 ppm d, $J_{PH} = 36,3$ Hz). L'ajout de pyridine au milieu réactionnel conduit à un brut de manipulation propre contenant plus de 96 % du produit de monoacylation du phospharuthénocène **2** (δ : -31,7 ppm d, $J_{PH} = 36,3$ Hz). L'hydrolyse du milieu suivie d'un traitement standard de la réaction permet d'obtenir un produit cristallin jaune relativement stable à l'air correspondant au produit de monoacylation (Schéma 9). La structure du composé **2** a été confirmée par diffraction des rayons X.

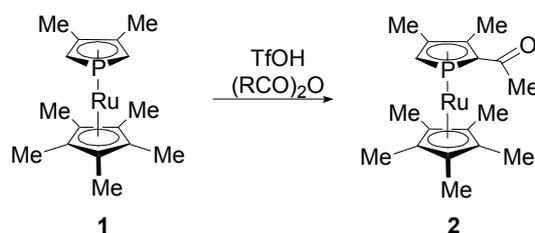


Schéma 9 : obtention du produit de monoacylation d'un phospharuthénocène et d'un phosphoferrocène

Des résultats expérimentaux différents sont obtenus lorsque le phospharuthénocène **1** est traité par du chlorure d'acétyle en présence de trichlorure d'aluminium. La procédure standard consiste en l'addition du phospharuthénocène **1** à un acylium tétrachloroaluminate (préparé à partir de chlorure d'acétyle fraîchement distillé et d'AlCl₃ sublimé sous pression réduite). Ceci conduit à l'obtention d'une solution orange foncée. L'observation de la solution par RMN ³¹P montre, au bout de quelques minutes, la formation de trois produits à δ : -142 ppm, (dt), $J_{PH} = 34,1, 10,5$ Hz ; -118 ppm, (d), $J_{PH} = 34,1$ Hz, et 18,8 ppm (s)) dans un ratio 5 : 2 : 3. La réaction évolue ensuite plus lentement. Le traitement de la réaction par un excès de pyridine après trois heures permet d'obtenir une solution jaune foncée, l'analyse par RMN ³¹P montre trois produits -53,3, (t), $J_{PH} = 37,1$ Hz (**1**) ; -31,9 (d), 36,3 Hz (**2**) et -11,2 (s) (**3**). Une hydrolyse conduit finalement à l'obtention de deux produits correspondant aux produits de mono- et de di-acétylation (en plus du phospharuthénocène de départ n'ayant pas réagi). Le produit bis-acylé est favorisé malgré l'addition d'un faible excès d'agent acylant, un rendement de 50 % est obtenu en produit de diacylation. Une étude par diffraction des rayons X confirme la formulation de **3** (Schéma 10).

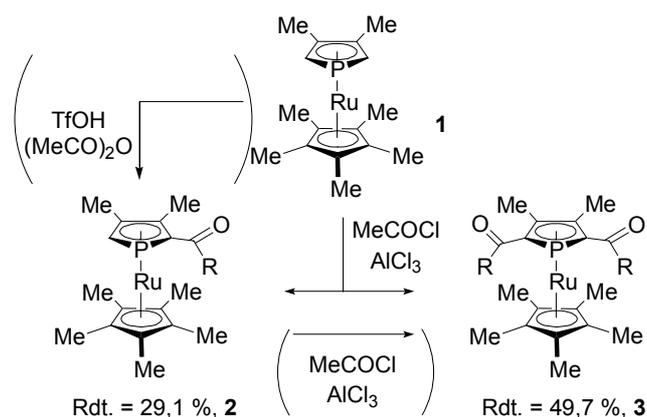


Schéma 10 : réactions de mono- et de di-acylation du phospharuthénocène **1**

Le produit de monoacétylation a été soumis à une seconde procédure d'acylation dans nos conditions de réaction standard. Cette réaction conduit à la formation des deux produits précédemment observés par RMN ^{31}P (118 ppm, (d), $J_{\text{PH}} = 34,1$ Hz, et 18,8 ppm (s)) et permet d'obtenir proprement, après traitement classique, le produit de bis-acylation **3**. Cet accès par étape au phospharuthénocène diacylé montre clairement que la présence d'un groupement acyle sur le cycle phospholyle ne diminue pas la réactivité de celui-ci vis-à-vis d'acylations suivantes dans ces conditions d'acylation.

Les structures cristallographiques (Figure 1) des phospharuthénocènes mono- et di-acylés sont sans équivoque, mais un désordre rotationnel est présent dans le phospharuthénocène non-acylé **1**. Ce désordre correspond à la rotation du cycle phospholyle. Dans chacun des cas, le groupement acyle est bien orienté pour permettre une conjugaison avec le cycle du phospharuthénocène. La comparaison des données indique que même si la présence d'un groupement acyle affecte les liaisons directement voisines, très peu de modifications structurales sont observées plus loin du substituant (Tableau 1). Ceci est cohérent avec les conclusion de Gassmann et Winter concernant le fait que les groupement acyles n'avaient qu'une influence modérée sur la géométrie des ruthénocènes,^[32] des différences structurales au niveau du carbone en α qui subit la seconde acylation n'apparaissant que lorsque des groupements plus attracteurs sont installés ($-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ par exemple).

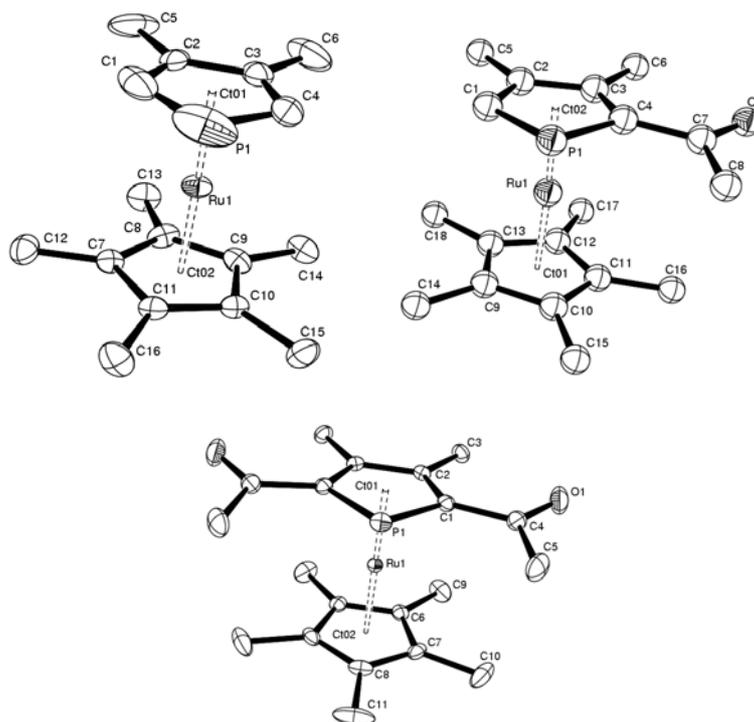


Figure 1 : structure cristallographique des phospharuthénocènes **1** (en haut à gauche), **2** (en haut à droite), **3** (en bas)

II.2. Détermination de l'identité des composés observés par RMN ^{31}P durant les réactions d'acylation

Nous avons entrepris de déterminer expérimentalement quels étaient les produits observés *in situ* pendant les réactions d'acylation. Des expériences spectroscopiques simples montrent que tous les complexes observés *in situ* non isolés sont des produits de protonation.

II.2.a. Etude de la protonation du phospharuthénocène **1**

L'addition d'acide trifluorométhanesulfonique (15 éq.) au phospharuthénocène **1** dans le dichlorométhane deutéré à température ambiante conduit à l'obtention d'une solution jaune surnageant au-dessus d'une huile orange. L'analyse de la solution par RMN ^{31}P montre la présence d'un singulet à -142,9 ppm qui se divise en un doublet de triplets lorsque le spectre n'est pas découplé proton ($J_{\text{PH}} = 34,1, 10,5$ Hz), un signal plus large est aussi présent dans cette région (ration de 3 : 1 en faveur du singulet) et ce signal s'élargit encore lorsque le découplage proton est enlevé. Le spectre RMN ^1H du composé correspondant à la résonance la plus nette possède un doublet à -5,82 ppm ($J_{\text{PH}} = 10,5$ Hz) et un squelette phospharuthénocène symétrique présentant un singulet pour la résonance des méthyles du Cp* à 2,01 ppm ainsi qu'un singulet à 2,18 ppm pour les méthyles du ligand phospholyle et un doublet à 2,18 ppm pour les CH de ce même cycle ($J_{\text{PH}} = 34,1$ Hz). Les similarités entre ces données et celles de phosphaférocènes protonnés

décrits par Roberts et coll.^[33] sont évidentes. Cependant, des études expérimentales couplées à des études dynamiques par DFT suggèrent que ces signaux à haut champ, qui étaient précédemment attribués à des espèces métalliques protonées, peuvent aussi être décrits par des phosphamétallocènes protonés sur le cycle carboné en interaction agostique avec le métal, même si un assignement définitif reste discutable.^[34, 35] Le traitement de cette solution par la pyridine conduit à la régénération du composé initial (**1**). Nous reviendrons sur la détermination des sites de protonation du phospharuthénocène **1** dans l'étude théorique.

II.2.b. Etude de la protonation des produits d'acétylation du phospharuthénocène **1**

Un traitement analogue du composé isolé **2** avec de l'acide trifluoroacétique à 20 °C dans le chloroforme deutéré conduit à l'obtention d'un doublet à -22,5 ppm en RMN ³¹P ($J_{\text{PH}} = 34,3$ Hz). Etant donné que les protonations des groupements acyles dans les phosphoferrocènes conduisent à des shifts de déplacements chimique d'environ +25 ppm,^[36, 37] cette valeur de déplacement chimique est cohérente avec une protonation des groupement acyles.

Si l'on ajoute un fort excès d'acide, le mélange réactionnel évolue vers une seconde espèce à -117,9 ppm (d, $J_{\text{PH}} = 33,4$ Hz). Cette espèce présente un large signal à haut champ en RMN ¹H à -5,9 ppm et correspond donc certainement à une seconde protonation agostique du cycle ou du ruthénium.^[34, 35] Un ajout de pyridine conduit à la reformation du complexe **2**.

Enfin, le traitement du complexe diacétyl **3** par de l'acide trifluoroacétique conduit à la formation d'une espèce protonée sur le groupement acyle. L'addition de pyridine conduit à la reformation du complexe initial.

Ces études RMN nous permettent d'obtenir des informations sur les espèces de protonation mais peu d'informations sur le mécanisme précis de la réaction d'acylation. Une étude DFT a été entreprise pour déterminer les raisons pour lesquelles la réactivité du cycle phospholyle est différente de celle du cycle cyclopentadiényle. Nous chercherons en outre à déterminer les sites de protonation du phospharuthénocène.

III. ETUDE THEORIQUE

III.1. Modélisation

La fonctionnelle B3PW91^[38, 39] a été utilisée avec la base 6-31+G(d) pour tous les atomes hors ruthénium (H, C, O, P, Cl, Al), et la base de valence lanl2dz^[40-42] associée à son pseudopotentiel pour le ruthénium. Pour prendre en compte l'effet du solvant, des calculs « simple point » PCM^[43-46] ont été réalisés sur les structures optimisées en phase gazeuse, le dichlorométhane étant considéré comme solvant.

Le chlorure d'acyle considéré est le chlorure d'acétyle. Le phospharuthénocène **1** est modélisé dans son intégralité (Schéma 11).

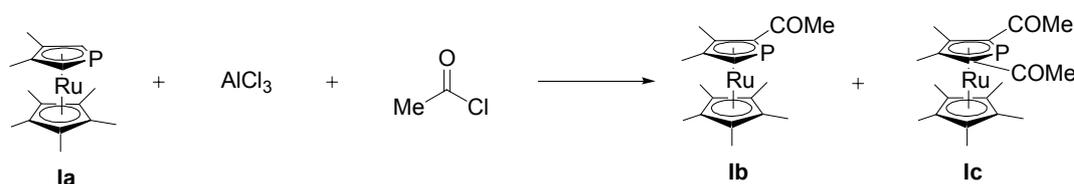
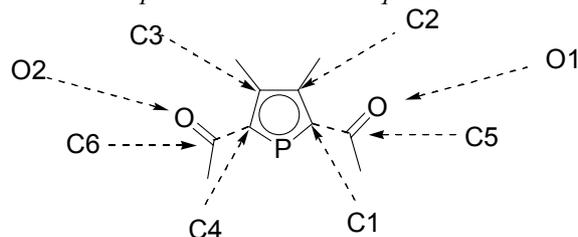


Schéma 11 : réaction étudiée théoriquement

III.2. Comparaison des géométries théoriques et expérimentales

Les complexes **Ia**, **Ib** et **Ic** ont été optimisés. Une faible fréquence imaginaire reste présente dans le cas des composés **Ib** (3,2*i*) et **Ic** (7,7*i*). Ces deux fréquences négatives correspondent toutes deux à une rotation des cycles autour du ruthénium. Compte tenu de leur faible intensité, nous les négligerons.

Les distances expérimentales et théoriques obtenues sur le cycle phospholyle sont présentées dans le Tableau 1. Au niveau des composés acylés, toutes les distances entre atomes non-métalliques obtenues théoriquement sont très proches des distances expérimentales, les distances au ruthénium sont légèrement allongées (d'environ 0,06 Å pour la liaison P-Ru et environ 0,02 Å pour les liaisons Ru-C). Ces différences sont aussi observées pour le produit non-acylé (**Ia**), mais le calcul propose une structure symétrique alors que la structure déterminée expérimentalement présente une dissymétrie très marquée au niveau des liaisons C1-C2 et C3-C4. Etant donné le désordre observé dans la structure expérimentale, et les bons accords expérience - théorie pour les composés acylés **Ib** et **Ic**, la géométrie obtenue théoriquement pour le composé **1** est donc raisonnable compte tenu de la mauvaise qualité des résultats obtenus par diffraction des rayons X dans le cas du phospharuthénocène **1**.

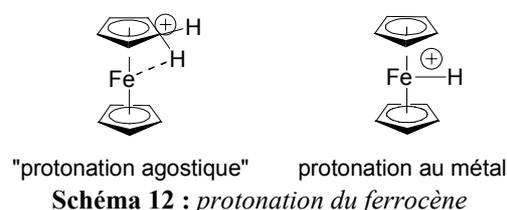
Tableau 1 : comparaison des distances expérimentales et théoriques obtenues sur les composés **1**, **2a** et **4a**

Liaison	Non-acylé		Monoacylé		Diacylé	
	d_{exp}	$d_{\text{théo}}$	d_{exp}	$d_{\text{théo}}$	d_{exp}	$d_{\text{théo}}$
Ru-P	2,398	2,46	2,393	2,45	2,384	2,45
Ru-C1	2,203	2,23	2,194	2,22	2,213	2,23
Ru-C2	2,164	2,23	2,191	2,22	2,206	2,23
Ru-C3	2,181	2,23	2,203	2,24	2,206	2,23
Ru-C4	2,206	2,23	2,205	2,25	2,213	2,23
P-C1	1,709	1,79	1,800	1,81	1,790	1,80
P-C4	1,708	1,79	1,756	1,78	1,790	1,80
C1-C2	1,504	1,42	1,439	1,44	1,439	1,44
C3-C4	1,393	1,42	1,419	1,42	1,439	1,44
C2-C3	1,414	1,44	1,428	1,43	1,432	1,43
C1-C5	-	-	1,476	1,49	1,476	1,49
C4-C6	-	-	-	-	1,476	1,49
C5-O1	-	-	1,220	1,23	1,223	1,22
C6-O2	-	-	-	-	1,223	1,22

Les distances C-C dans le cycle cyclopentadiényle des complexes optimisés sont toutes très proches de 1,44 Å, ce qui est tout à fait en accord avec les géométries obtenues par diffraction des rayons X. Les distances $C_{\text{cyclopentadiényle}}\text{-Ru}$ sont, elles, de l'ordre de 2,20 Å, et sont proches des valeurs expérimentales.

III.3. Etude de la protonation du phospharuthénocène **1a**

L'étude des protonations multiples du ferrocène est bien documentée et extrêmement complexe. En effet, la rapidité des transferts de proton dans ces composés rend l'identification des produits de protonation très difficile, malgré des études DFT de très haute précision.^[34, 35] La discussion principale consiste en la différenciation entre la protonation sur le métal ou la protonation sur un des carbones d'un cyclopentadiényle, le proton étant en interaction agostique avec le métal. Quelles que soient les méthodes employées, ces deux structures sont très proches en énergies et un assignement définitif reste incertain.



Dans notre cas, le phospharuthénocène étudié est beaucoup plus dissymétrique que le ferrocène simple, nous pouvons donc nous attendre à de plus importantes différences en énergie. Six espèces de protonation ont été calculées : *i)* sur le métal *ii)* sur le phosphore avec une interaction agostique avec le métal² *iii)* sur le carbone en α avec une interaction agostique avec le ruthénium *iv)* sur le carbone en β en *exo*³ *v)* sur le cyclopentadiényle en *endo* avec une interaction agostique *vi)* sur le cyclopentadiényle en *exo*. Les résultats énergétiques obtenus sont présentés Schéma 13, les déplacements chimiques ³¹P y sont aussi présentés.

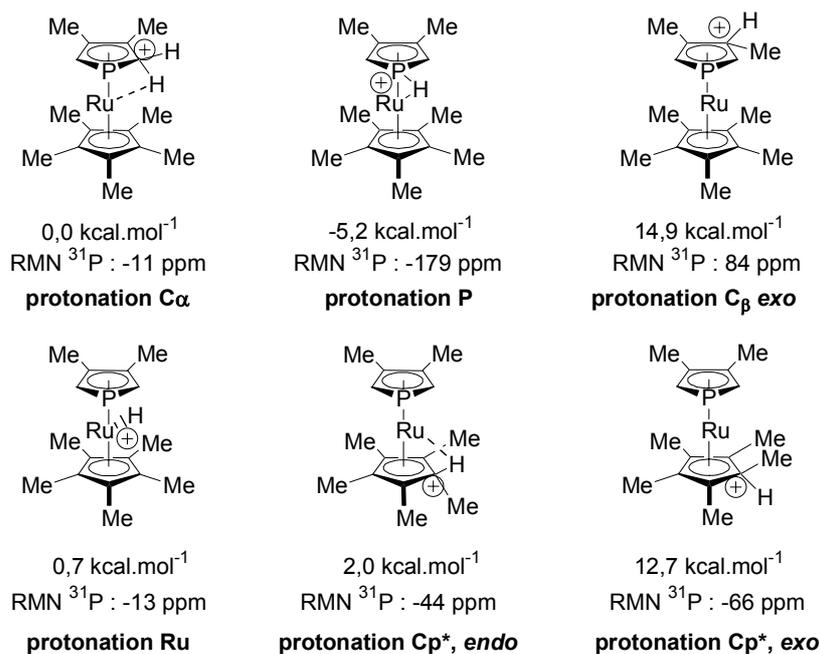


Schéma 13 : étude de la protonation du phospharuthénocène *Ia*

Il ressort de ces calculs que la protonation au phosphore est très nettement favorisée, de plus le déplacement chimique obtenu par le calcul pour cette espèce est le seul cohérent avec le déplacement chimique observé par RMN ³¹P expérimentalement à -142,9 ppm. Cette structure est cohérente avec le doublet de triplets observé en RMN car cette structure présente un plan de symétrie. Seules les constantes de couplages observées expérimentalement peuvent prêter à discussion. En effet, une constante de $^1J_{\text{PH}} = 10,5$ Hz est très faible pour une liaison directe entre un phosphore et un proton. Ceci peut certainement s'expliquer par l'intervention d'une liaison avec le ruthénium (Ru-H : 1,78 Å), et à la géométrie particulière de cette espèce de protonation (Figure 2).

² Il est à noter que ce complexe présente une fréquence négative à -13,6i correspondant à la rotation du cycle phospholyle que nous n'avons pas pu « supprimer ».

³ L'optimisation de géométrie de la protonation *endo* du carbone en β du phosphore conduit au complexe de protonation du ruthénium.

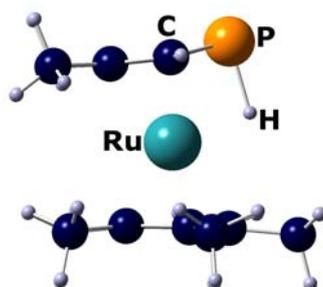


Figure 2 : vue du minimum *protonation P* obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : P-H : 1,62 ; Ru-H : 1,78, C-P : 1,81 ; C-Ru : 2,24 ; C-P-H : 90,3 ; P-H-Ru : 95,4

III.4. Etude des orbitales moléculaires du phospharuthénocène

Ia

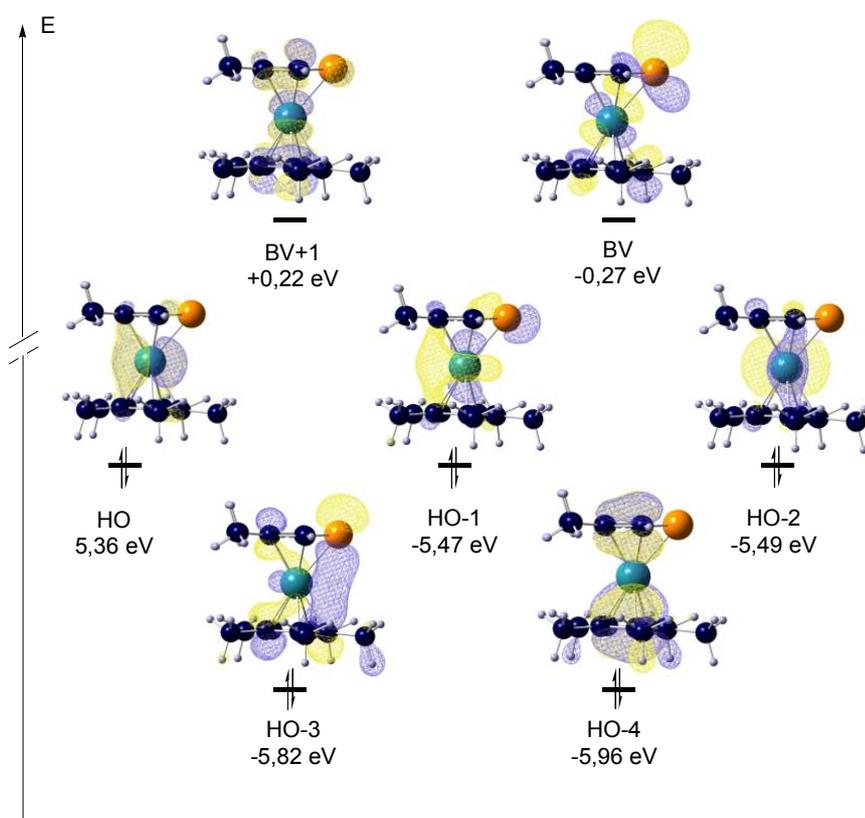


Figure 3 : orbitales frontières du phospharuthénocène *Ia*

Les orbitales frontières du phospharuthénocène **Ia** sont présentées Figure 3. Ce schéma orbitalaire montre que les HOs du système sont principalement décrites par la paire libre du phosphore et par des orbitales d du métal. La paire libre du phosphore étant en particulier décrite par les orbitales HO-1 et HO-3. La BV du système est, elle, principalement localisée sur le phosphore. Il ressort de cette brève description que les réactions avec des électrophiles ayant lieu sur le cycle phospholyle auront certainement lieu *via* cet atome de phosphore. En particulier, la paire libre du phosphore étant accessible, une attaque nucléophile sur le chlorure d'acyle est une réaction qui peut être raisonnablement envisagée.

III.5. Acylation du phosphore

L'insertion du phosphore dans la liaison C-Cl du chlorure d'acétyle a été calculée. Cette insertion est endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 14,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cet état de transition est caractérisé par une élongation de la liaison C-Cl (2,34 Å dans **Ia_TS_IIa** vs 1,82 Å dans MeCOCl) et la formation d'une liaison P-Cl (2,84 Å dans **Ia_TS_IIa** vs 2,27 Å in **IIa**) et P-C (2,01 Å dans **Ia_TS_IIa** vs 1,87 Å in **IIa**). Cet état de transition est accessible énergétiquement dans nos conditions expérimentales, il est présenté Figure 4. Compte tenu de l'endothermicité de cette réaction, le rôle formel du trichlorure d'aluminium est d'abstraire un ion chlorure du λ^5 -phosphole intermédiaire **IIa** et déplacer ainsi l'équilibre de la réaction vers la formation du complexe **IIIa**, cette abstraction étant très exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -47,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$)(Schéma 14). Ce dernier complexe est bien sûr directement accessible à partir de la formation de l'ion acylium $\text{RCO}^+(\text{AlCl}_4^-)$.

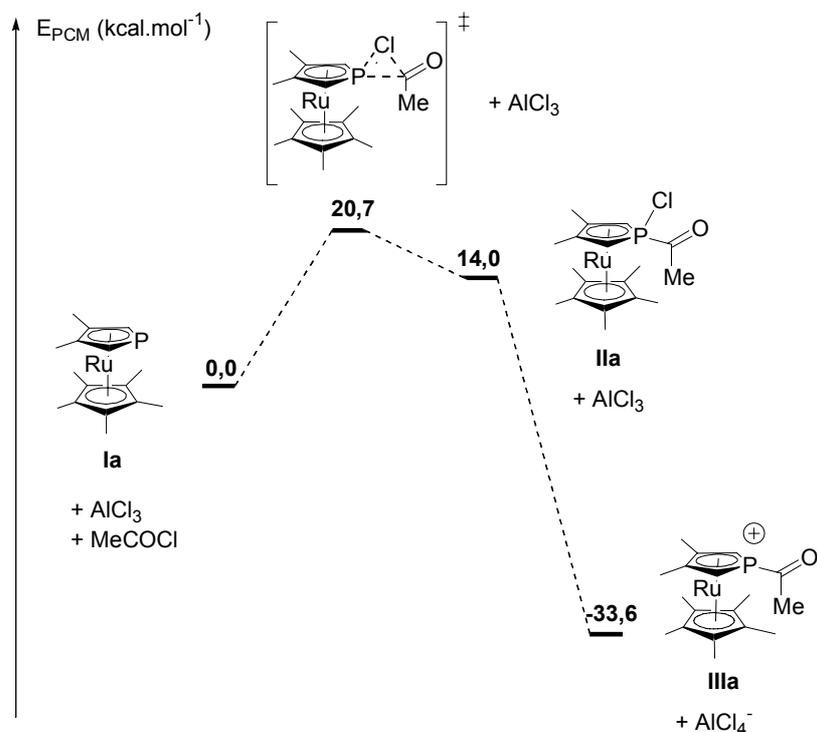


Schéma 14 : profil énergétique de l'attaque du phosphole sur MeCOCl

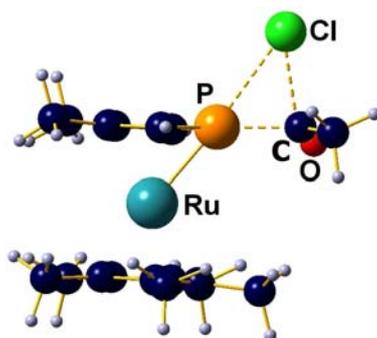


Figure 4 : état de transition **Ia_TS_IIa** obtenu par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : Ru-P : 2,40 ; P-C : 2,01 ; P-Cl : 2,84 ; C-Cl : 2,34 ; C-O : 1,20 ; Ru-P-C : 129,1 ; P-C-Cl : 81,0

III.6. Sigmatropie conduisant à la formation du produit d'acylation

Le groupement acyle du complexe **IIIa** est orienté vers le ruthénium, une sigmatropie 1,5 *exo* ne peut donc pas être directement envisagée à partir de ce minimum. Une isomérisation de ce complexe a été calculée. Cette transformation conduit au passage en *exo* du groupement acyle, elle est peu endothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = 3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 14). Dans l'état de transition correspondant, le groupement acyle est coplanaire au cycle phospholyle (Figure 5).

Une fois cette isomérisation réalisée, le groupement acyle est en bonne position pour effectuer une sigmatropie 1,5 *exo* et conduire au composé **Va** qui correspond au produit de monoacylation du phospharuthénocène **Ia** protoné en position α . Cette sigmatropie est très légèrement exothermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une énergie d'activation de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 13,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Une déprotonation du complexe **Va** conduit à l'obtention du produit de monoacylation **Ib**.

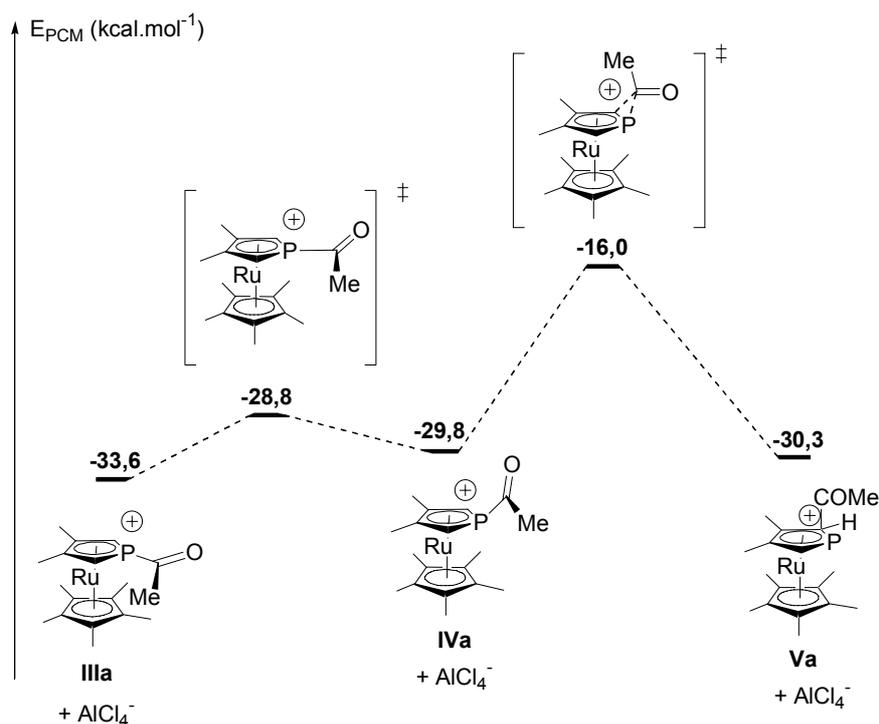


Schéma 15 : isomérisation de **IIIa** et sigmatropie 1,5 conduisant à **Va**

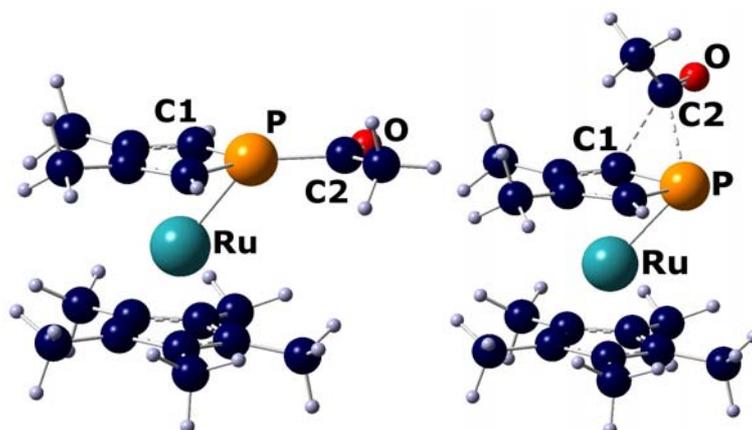


Figure 5 : vue des états de transition **IIIa_TS_IVa** (figure de gauche) et **IVa_TS_Va** (figure de droite) obtenus par calculs DFT. Distances (Å) et angles (°) significatifs : **IIIa_TS_IVa** : Ru-P : 2,35 ; Ru-C1 : 2,25 ; P-C1 : 1,77 ; P-C2 : 1,92 ; C2-O : 1,19 ; C1-P-C2 : 126,0. **IVa_TS_Va** : Ru-P : 2,42 ; Ru-C1 : 2,23 ; P-C1 : 1,89 ; P-C2 : 2,29 ; C1-C2 : 2,08 ; C2-O : 1,18 ; C1-C2-P : 51,0

III.7. Une autre voie d'accès au produit d'acylation : le ruthénium

La formation de l'acylium MeCO^+ permet d'envisager une acylation directe du phosphore sans attaque nucléophile préalable sur le chlorure d'acétyle. Nous avons vu dans l'étude orbitale que les HOs du complexe **Ia** étaient principalement développées sur le phosphore et sur le métal. Il nous faut donc envisager l'acylation directe du métal.

Le produit d'acylation directe du ruthénium a été optimisé, il est moins favorisé thermodynamiquement que le produit d'acylation du phosphore de $6,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($E_{\text{PCM}} = -27,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIa** vs $E_{\text{PCM}} = -33,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **IIIa**). Nous avons ensuite localisé un état de transition conduisant au produit de monoacylation protoné **VIIa**. Ce transfert d'acyle est presque athermique ($\Delta E_{\text{PCM}} = -0,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et requiert une faible énergie d'activation ($\Delta E_{\text{PCM}}^\ddagger = 8,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 16). Il est intéressant de noter qu'un état de transition similaire n'a pas pu être localisé dans le cas d'un complexe de ferrocène.^[35] Une déprotonation conduit ensuite à la formation du produit de monoacylation **Ib** et à la réaromatisation du ligand phospholyle.

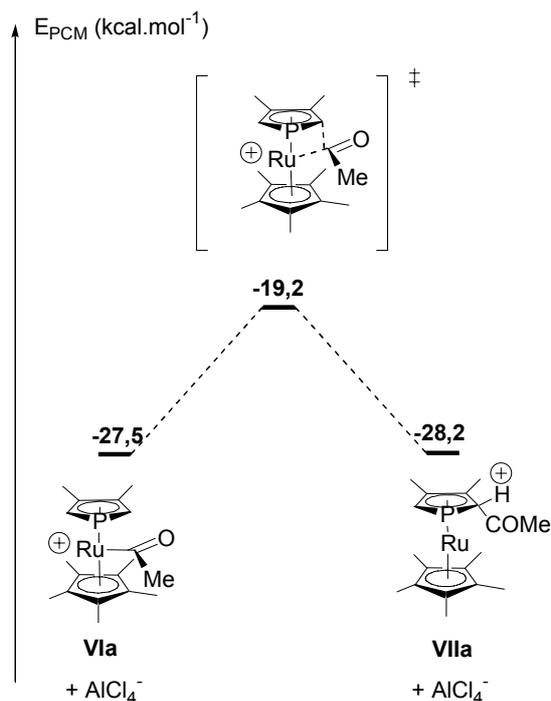


Schéma 16 : formation du complexe protoné VIIa par un transfert d'acyle à partir du complexe VIa

III.8. Bis-acylation

Les schémas réactionnels présentés pour la monoacylation ont été recalculés pour la réaction de diacylation ; ils sont présentés Schéma 17 et Schéma 18. Nous pouvons noter tout d'abord que l'insertion du phosphore du cycle phospholyle dans la liaison P-Cl du chlorure d'acétyle est légèrement défavorisée par rapport à celle de la première acylation ($\Delta E_{PCM}^\ddagger = 23,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta E_{PCM} = 16,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la seconde réaction d'acylation *vs* $\Delta E_{PCM}^\ddagger = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta E_{PCM} = 14,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la première).

Le profil énergétique de la séquence - isomérisation de IIIb en IVb suivie d'une sigmatropie 1,5 conduisant à Vb - est lui aussi très proche de celui de la monoacylation. Cette séquence est cette fois encore légèrement défavorisée par rapport à celle de la monoacylation ($E_{PCM}(\text{IVb_TS_Vb}) - E_{PCM}(\text{IIIb}) = 19,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ *vs* $E_{PCM}(\text{IVa_TS_Va}) - E_{PCM}(\text{IIIa}) = 17,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 17).

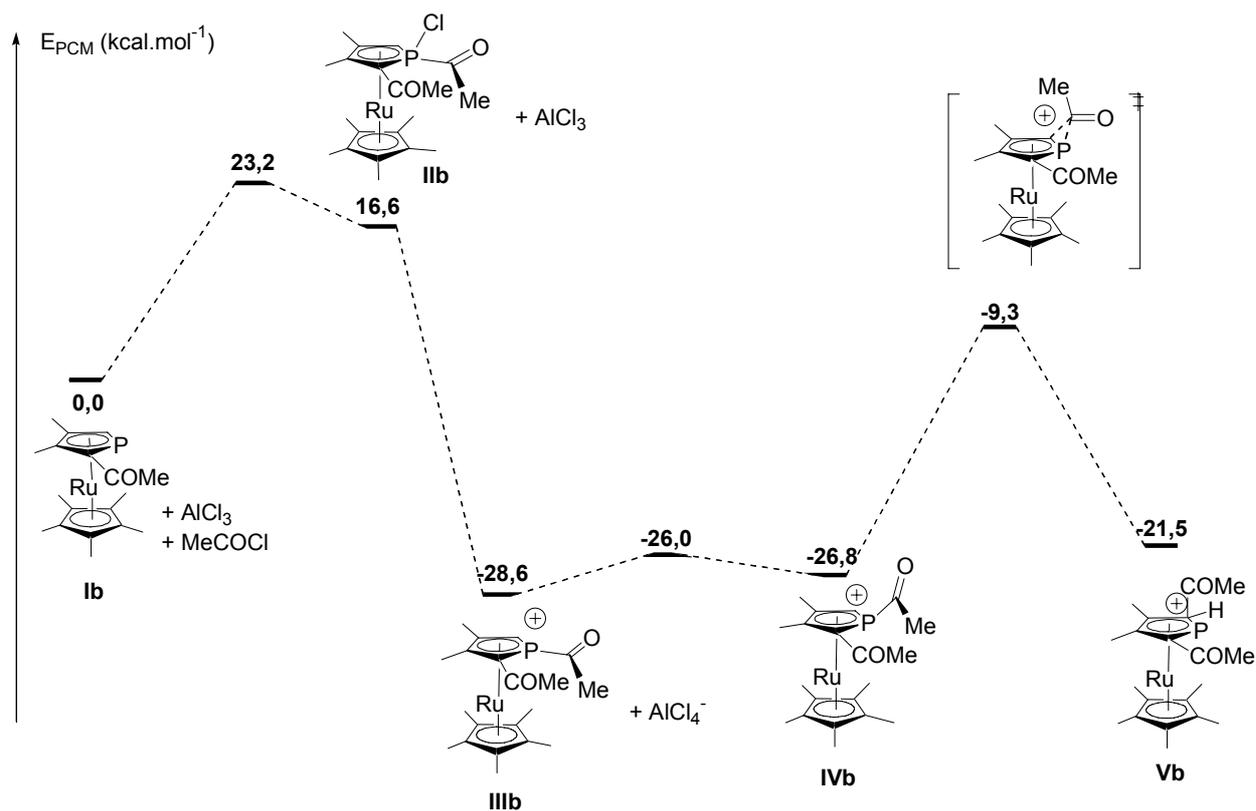


Schéma 17 : seconde réaction d'acylation passant par le phosphore

Le même constat peut être fait pour le profil réactionnel du transfert d'acyle entre **VIb** et **VIIb** ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIb_TS_VIIb** vs $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 8,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIa_TS_VIIa**) (Schéma 18).

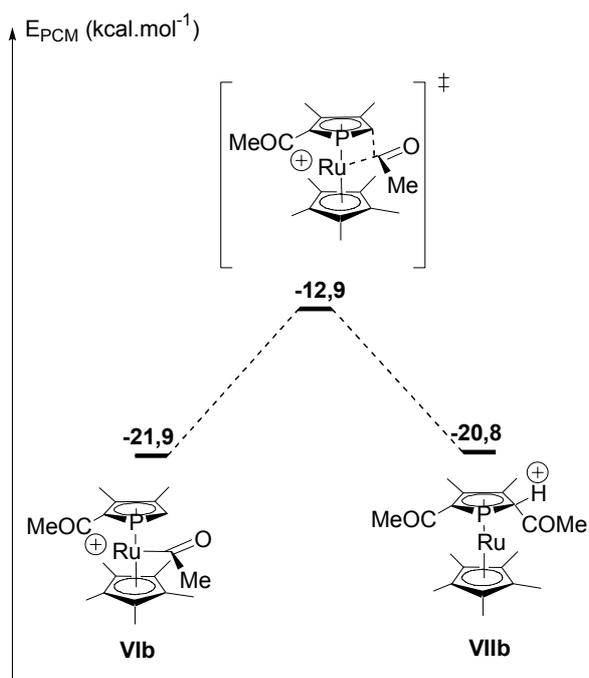


Schéma 18 : seconde réaction acylation en passant par le ruthénium

Par contre, la formation des espèces acyles **IIIb** et **VIb** est nettement perturbée par la présence d'un groupement acyle ($E_{\text{PCM}} = -28,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **IIIb** vs $E_{\text{PCM}} = -33,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **IIIa**, et $E_{\text{PCM}} = -21,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIb** vs $E_{\text{PCM}} = -27,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIa**).

III.9. Conclusion sur le mécanisme de la réaction d'acylation

Cette étude théorique montre que le mécanisme de la réaction d'acylation peut avoir lieu *via* l'attaque électrophile initiale au phosphore. Il faut cependant noter que cette attaque reste demandeuse en énergie ($\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la première acylation et de $\Delta E_{\text{PCM}}^{\ddagger} = 23,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la seconde), d'autant plus qu'elle est entropiquement défavorisée. Il est donc certainement plus raisonnable de penser que la première étape de la réaction est la formation de l'ion acylium MeCO^+ . Une fois cet électrophile formé, l'attaque sur le phospharuthénocène **Ia** doit être envisagée. Compte tenu du diagramme d'orbitales moléculaires de ce complexe présenté Figure 3, cette attaque aura lieu soit sur le phosphore soit sur le ruthénium. Deux arguments pèsent en faveur de l'attaque sur le phosphore : d'une part il est beaucoup plus accessible que le métal et d'autre part, la formation du complexe **IIIa** est favorisée par rapport à la formation du complexe **VIa** ($E_{\text{PCM}} = -33,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **IIIa** et $E = -27,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **VIa**). Ces deux arguments penchent en faveur d'une cinétique favorisant **IIIa** (ces mêmes arguments sont aussi valables pour la seconde acylation). Une fois les complexes d'acylation formés, la migration du groupement acyle en position α du phosphore est accessible énergétiquement à température ambiante.

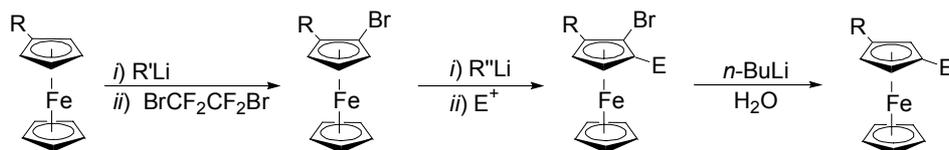
Cette étude théorique montre donc que le phosphore joue un rôle clé dans ces réactions d'acylation, ceci permet d'expliquer la plus grande réactivité observée des phospharuthénocènes par rapport aux phosphoferrocènes analogues vis-à-vis de réaction d'acylation de Friedel – Crafts.

IV. CONCLUSION ET MISE EN PERSPECTIVE

Malgré le peu d'exemples présentés dans la littérature de phosphamétallocènes 2,5-disubstitués sur le cycle phospholyle et permettant une fonctionnalisation ultérieure, à la fois Ganter^[47] et Mathey^[48] ont récemment souligné l'importance de ces phosphamétallocènes comme précurseurs d'analogues de porphyrines et autre macrocycles.

De part la simplicité de mise en œuvre de la synthèse de phospharuthénocènes acylés présentée dans cette étude, cette réaction d'acylation (et de diacylation) promet l'ouverture d'un domaine de recherche d'une certaine importance.

Plus généralement, la synthèse de métallocènes 1,3-disubstitués est un domaine de recherche en pleine expansion et est en général affectée par la métallation directe des dérivés ferrocènes appropriés.^[49-52] Un schéma de synthèse général de ferrocènes substitués en position 1 et 3 proposé par Weissensteiner et coll. est présenté Schéma 19.^[50]



R = groupe fonctionnel permettant une lithiation en α

Schéma 19 : séquence modèle proposée par Weissensteiner et coll. pour la synthèse de ferrocènes 1,3-disubstitués

L'utilisation de substitutions électrophiles doubles, telle que celle que nous présentons dans cette étude, à la place des lithiations couramment utilisées est particulièrement intéressante. En effet, elle permet d'obtenir une compatibilité à l'égard de certains groupes fonctionnels et donc justifier l'utilisation de phosphamétalloènes comme alternative à des métalloènes classiques, ces derniers étant très difficiles à diacyler en position 1 et 3.^[53]

De nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, se sont tournées vers les réactions d'acylation de ferrocènes. Ces études suggèrent que le mécanisme des substitutions électrophiles aromatiques varie en fonction de la « dureté » des électrophiles. Ainsi, la réaction de groupements mercurés procède *via* une attaque *endo* assistée par le métal,^[54] alors que la réaction d'électrophiles plus « durs » tel que les groupement acyles procède *via* une attaque *exo*.^[55] Cette attaque *exo* des électrophiles durs est supportée expérimentalement, entre autre, par des études isotopiques qui montrent des transferts de protons intermoléculaires cohérents avec une attaque *exo* durant l'acylation du ferrocène.^[55] Elle est aussi supportée par des calculs théoriques de réactions de protonation de formyl-ferrocènes et -ruthénocènes qui indiquent que l'attaque en phase gazeuse d'un cation formyle sur le ferrocène est très exothermique et sans barrière d'activation, et plus favorable qu'une attaque *endo* (*via* le centre métallique).^[35]

L'attaque du groupement acyle sur le phosphamétalloène décrite par les calculs DFT présentés dans cette étude diffère de manière significative des mécanismes réactionnels proposés pour l'acylation de métalloènes. Cette attaque est cohérente avec l'utilisation de phosphamétalloènes comme catalyseurs « organiques » nucléophiles^[56, 57] et permet surtout d'expliquer un des aspects les plus frappant de la réactivité des phosphamétalloènes du groupe Fer. En effet, contrairement aux réactions d'acylations et de formylation, les réactions d'alkylations de Friedel - Crafts sont absentes de la littérature pour les phosphamétalloènes. Les groupements acyles sont installés relativement facilement en position α des phospha-ferrocènes et -ruthénocènes^[26, 47] mais la réaction d'électrophiles tels que le tribromure de bore,^[58, 59] le bromure de benzyle,^[60] l'iodure de méthyle,^[60] *etc.* a lieu sur le centre phosphoré et conduit en général à la décomposition du complexe (Schéma 20).

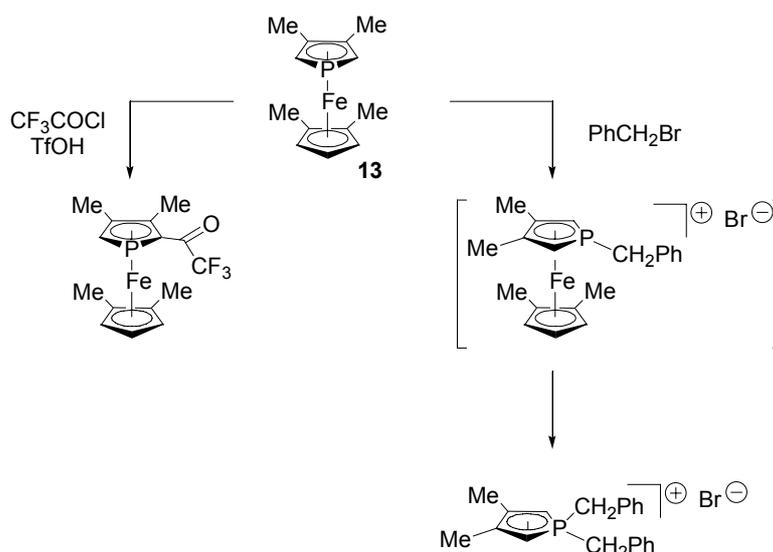


Schéma 20 : réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel Crafts

Le mécanisme calculé, dans lequel l'atome de phosphore intervient dès la première étape, permet d'expliquer ces différences. Lorsque des acylations sont considérées, la migration du groupement attaché au phosphore est relativement aisée compte tenu d'une force de liaison P-acyle relativement faible et d'une sigmatropie faisant intervenir un carbone tétracoordiné. Au contraire, les composés alkylés au phosphore ont une liaison P-C sp^3 forte et une migration du groupement alkyle ferait intervenir transitoirement un atome de carbone pentacoordiné, ce qui est énergétiquement défavorable. Les acylations de Friedel - Crafts devraient donc être envisageables, tandis que les alkylations devraient simplement avoir lieu sur l'atome de phosphore, sans migration ultérieure vers les atomes de carbone du cycle phospholyle.

Ceci est à mettre en parallèle avec une étude théorique réalisée précédemment au laboratoire sur les profils énergétiques des sigmatropie (1,5) observées des substituants portés par le phosphore dans les phospholes.^[61] Cette étude montre que les sigmatropies de substituants dont le carbone est hybridé sp^3 sont nettement défavorisée par rapport aux sigmatropies de substituants dont le carbone est hybridé sp^2 (les sigmatropies de groupements acyles étant très accessibles) (Tableau 2).

Tableau 2 : profil réactionnel de réaction de sigmatropie 1,5 dans les phospholes

R	Hybridation	$\Delta E^{\ddagger a}$ (kcal.mol ⁻¹)	ΔE_r^a (kcal.mol ⁻¹)
H	sp	17,7	-1,1
CO ₂ Li	sp ²	21,8	-0,2
Ph	sp ²	28,2	0,0
COMe	sp ²	16,6	-0,9
CH ₃	sp ³	37,3	3,9

OH

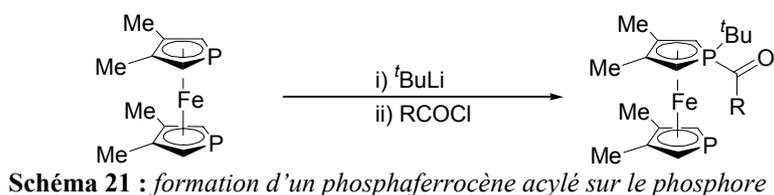
 sp^3

45,3

20,2

^a Les optimisations de géométrie sont réalisées au niveau B3LYP/6-31+G(d), les calculs d'énergie au niveau 6-311+G(2d,p) sur les géométries optimisées. L'énergie donnée est l'énergie SCF.

Finalement, il est à noter que des intermédiaires λ^5 portant un groupement acyle peuvent être isolés. En particulier, l'alkylation du phosphoferrocène avec une base forte ($t\text{BuLi}$) suivie d'une réaction avec un chlorure d'acyle conduit à un de ces intermédiaires qui a été caractérisé structurellement (Schéma 21).^[62] La non-évolution vers un phosphamétallocène substitué en α est certainement due à la présence du groupement alkyle porté par le phosphore qui empêche la réaromatisation du phosphamétallocène, et retire ainsi la force motrice de la réaction. La concordance entre l'étude théorique et les résultats obtenus expérimentalement est donc tout à fait satisfaisante.



V. REFERENCES

- [1] N. Seeboth, "Nouveaux ligands donneurs mixtes contenant un ou des atomes de phosphore sp^2 ", Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2005**.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [3] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 5389.
- [4] K. Tanaka, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8177.
- [5] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2607.
- [6] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444.
- [7] C. Ganter, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 3541.
- [8] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4168.
- [9] R. Shintani, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3695.
- [10] R. Shintani, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3699.
- [11] R. Shintani, G. C. Fu, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2003**, *42*, 4082.
- [12] R. Shintani, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10778.
- [13] A. Suarez, C. W. Downey, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11244.
- [14] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870.
- [15] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130*, 93.
- [16] M. Ogasawara, T. Sakamoto, A. Ito, Y. Ge, K. Nakajima, T. Takahashi, T. Hayashi, *Organometallics* **2007**, *26*, 6698.
- [17] F. Mathey, J. Fisher, J. Nelson, *Structure and Bonding, Vol. 55*, Berlin, **1983**.
- [18] G. Frison, F. Mathey, A. Sevin, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5653.
- [19] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *112*, 167.
- [20] G. Delauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 994.
- [21] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1999**, *18*, 5688.
- [22] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, 67.
- [23] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 77.
- [24] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 5381.
- [25] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 2567.
- [26] D. Carmichael, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2004**, 1144.
- [27] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **2000**, *19*, 954.
- [28] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2002**, 2976.
- [29] D. Plazuk, J. Zakrzewski, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 99.
- [30] M. A. Bennet, M. I. Bruce, T. W. Matheson, *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon, London, **1982**.
- [31] E. O. Fischer, Vonfoers.M, C. G. Kreiter, Schwarzh.Ke, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 113.
- [32] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130.
- [33] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, 135.
- [34] M. Buhl, S. Grigoleit, *Organometallics* **2005**, *24*, 1516.
- [35] A. Saric, V. Vrcek, M. Buhl, *Organometallics* **2008**, *27*, 394.
- [36] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 45.
- [37] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 197.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [39] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [40] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [41] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [42] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [43] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [44] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- [45] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.
- [46] V. Barone, R. Improta, N. Rega, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 237.

- [47] R. Loschen, C. Loschen, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 553.
- [48] A. Escobar, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2008**, 27, 1887.
- [49] M. Steurer, K. Tiedl, Y. P. Wang, W. Weissensteiner, *Chem. Commun.* **2005**, 4929.
- [50] M. Steurer, Y. P. Wang, K. Mereiter, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2007**, 26, 3850.
- [51] B. Ferber, S. Top, R. Welter, G. Jaouen, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 2081.
- [52] C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 598.
- [53] A. N. Nesmeyanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, A. I. Malkova, A. G. Makarovskaya, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 275.
- [54] A. F. Cunningham, *Organometallics* **1997**, 16, 1114.
- [55] A. F. Cunningham, *Organometallics* **1994**, 13, 2480.
- [56] L. S. Wang, T. K. Hollis, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2543.
- [57] C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4534.
- [58] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2049.
- [59] M. Scheibitz, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 3556.
- [60] G. Delauzon, B. Deschamps, F. Mathey, **1980**, 4, 683.
- [61] M.-A. Melaimi, "*Chimie de coordination et applications en catalyse de nouveaux phospholes et diphosphaferrocènes*", Ecole Polytechnique (Palaiseau), **2003**.
- [62] B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, L. Ricard, *Organometallics* **1982**, 1, 312.

Partie

Expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale	237
I. Considérations générales.....	239
II. Partie I.....	239
II.1. Partie I - Préambule.....	240
II.1.a. Synthèse des ligands.....	240
II.1.b. Synthèse des complexes.....	240
II.1.c. Procédures catalytiques.....	245
II.2. Partie I – Chapitre I.....	247
II.2.a. Mode opératoire pour les réactions d'allylation.....	247
II.2.b. Synthèse des complexes $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(dppe)]$ et $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(DAD)]$ 10 et 11.....	247
II.2.b. Synthèse du complexe phosphite 12b.....	247
II.3. Partie I - Chapitre II.....	248
II.3.a. Synthèse des complexes.....	248
II.3.b. Obtention des éthers utilisés.....	249
II.3.c. Mode opératoire pour la déallylation des éthers allyliques.....	249
II.4. Partie I - Chapitre III.....	249
II.4.a. Synthèse du complexe $[PtCl_2(DPP-Xantphos)]$ 2.....	250
II.4.b. Synthèse du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(dppe)][OTf]$ 3.....	250
II.4.c. Synthèse du complexe $[Pt(CH_2CH_2CH_2NHBn-\kappa-C,N)(dppe)][OTf]$ 4.....	251
II.4.d. Synthèse du complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(DPP-Xantphos)][PF_6]$ 5.....	252
II.4.e. Synthèse du complexe $[Pt(DPP-Xantphos)]_2$ 7.....	252
II.4.f. Synthèse du complexe $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP-Xantphos)]$ 8.....	253
II.4.g. Mode opératoire pour l'allylation des amines.....	254
II.5. Partie I - Chapitre IV.....	255
III. Partie II.....	255
III.1. Synthèse des complexes $[(N-N)Pd(dba)]$ 4a-d.....	255
III.1.a. Procédure générale pour la synthèse des complexes 4a-d.....	255
III.1.b. Synthèse du complexe $[(o\text{-phen})Pd(dba)]$ 4a.....	256
III.1.c. Synthèse du complexe $[(dmpPhen)Pd(dba)]$ 4b.....	256
III.1.d. Synthèse du complexe $[(tmphen)Pd(dba)]$ 4c.....	256
III.1.e. Synthèse du complexe $[(bipy)Pd(dba)]$ 4d.....	256
III.2. Trimérisation catalytique des isocyanates.....	257
III.2.a. Procédure standard pour la trimérisation d'isocyanates aromatiques catalysée par le complexe 4a.....	257
III.2.b. Réaction catalytique dans le phénylisocyanate pur.....	257
III.2.c. Isolation du palladacycle 1 dans le dichlorométhane.....	257
III.3. Réaction stœchiométrique de complexes $[(N-N)Pd(dba)]$ avec des arylisocyanates.....	258
III.3.a. Réaction entre le complexe $[(o\text{-phen})Pd(dba)]$ et $PhNCO$ à 140 °C.....	258
III.3.b. Réaction du complexe $[(o\text{-phen})Pd(dba)]$ avec $o\text{-}(iPr)_2C_6H_3NCO$ à 20 °C.....	258
III.3.c. Caractérisation de $[(o\text{-phen})Pd\{C(O)N[o\text{-}(CH(CH_3)_2)_2\text{-}C_6H_4]C(O)N[o\text{-}(CH(CH_3)_2)_2\text{-}C_6H_3]\}]$ (8).....	258
III.4.d. Réaction du complexe $[(dmpphen)Pd(dba)]$ 4b avec $PhNCO$ à 20 °C.....	259

III.4. Réaction du complexe [(<i>o</i> -phen)Pd(dba)] 4a avec des oligomères du phénylisocyanate	259
III.4.a. Réaction du complexe [(<i>o</i> -phen)Pd(dba)] avec (PhNCO) ₂ (6a) à 80 °C.	259
III.4.b. Réaction du complexe [(<i>o</i> -phen)Pd(dba)] avec (PhNCO) ₃ (3a) à 80 °C.	259
IV. Partie III	259
IV.1. Partie III – Chapitre II	260
IV.1.a. Procédure de protodésilylation standard	260
IV.1.b. Synthèse des produits	260
IV.2. Partie III – Chapitre III	261
IV.2.a. Monoacylation du phospharuthénocène 1	261
IV.2.b. Mono- et bis-acylation du phospharuthénocène 1	261

I. CONSIDERATIONS GENERALES

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Brücker 300 SY Advance opérant à 300 MHz pour le ^1H , 75,5 MHz pour le ^{13}C et 121,5 MHz ^{31}P (ou bien sur un spectromètre Brüker SY 200 ou SY 400 pour les résultats expérimentaux de la partie II). Les déplacements chimiques positifs vers les champs faibles sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au TMS pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 pour le ^{31}P . Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), sept (septuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), v (virtuel)...

Les réactions ont été effectuées, sauf mention particulière, sous atmosphère d'azote ou d'argon. Le tétrahydrofurane, le diéthyléther, les hexanes et le *n*-pentane sont distillés sur sodium / benzophénone. Le toluène est obtenu anhydre par une première distillation sous pression réduite suivie d'une seconde distillation sur sodium. Le dichlorométhane est obtenu anhydre par distillation sur P_2O_5 , la triéthylamine après distillation sur KOH. L'acétonitrile et le méthanol sont séchés par distillation sur CaH_2 , l'acétone sur Na_2CO_3 . On emploie de la célite séchée à l'étuve pour les filtrations et un gel de silice de granulométrie 0,063-0,200 mm pour les séparations chromatographiques. Les réactifs sont commerciaux ou préparés selon les méthodes décrites dans la littérature.

Les spectres de masse, m/z (ion, intensité relative) en impact électronique (IE) et en ionisation chimique avec du NH_3 (IC, NH_3) ont été effectués en introduction directe (ID) à 70 eV sur un spectromètre H-P 5989 B. Les spectres de masses haute résolution ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL GCmate II. Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette, à l'université Louis Pasteur ou au centre régional de mesures physiques de l'ouest (CRMPO). Les spectres infra rouge ont été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN ELMER 597, Brüker IFS 66 ou Bruker IFS 28. Les rendements GC sont déterminés sur un appareil Varian Star 3400 équipé d'une colonne CHROMPACK (type de colonne: WCOT FUSED SILICA, phase stationnaire: CP-SIL 5 CB).

Les précurseurs métalliques employés ont été synthétisés selon les modes opératoires ci-dessous. Les autres sont commerciaux (Strem Chemicals ou Sigma-Aldrich).

[Pd(COD)Cl₂] : D. Drew, J. R. Doyle, dans *Inorganic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, Inc, New York, **1990**, p. 348.

[Pd₂(dba)₃•C₆H₆] : Mazza, M. C.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2955-2959.

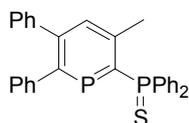
[PtCl₂(COD)] : J. X. McDermott, J. F. White, J. F. Whitesides *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521.

II. PARTIE I

II.1. Partie I - Préambule

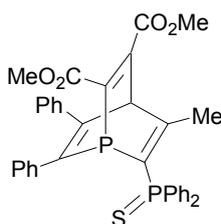
II.1.a. Synthèse des ligands

Phosphinine 2



M., Dochnahl; M., Doux; E., Faillard; L., Ricard; P., Le Floch *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 125-134.

Synthèse du phosphabarréline 1



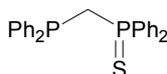
Une solution de phosphinine **2** (2 g, 4,2 mmol) et de diméthylacétylènedicarboxylate (0,52 mL, 4,2 mmol) dans le toluène (10 mL) est chauffée pendant 18 h à 90 °C. La solution initialement blanche et hétérogène devient marron et homogène. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est rincé à l'éther (3 x 5 mL). Après évaporation des solvants, le phosphabarréline **1** est obtenu sous la forme d'un solide beige. Rendement : 1,3 g (50%).

Analyse élémentaire calculée pour $[C_{36}H_{30}O_4P_2S]$ (620,1) : C 69,67 H 4,87 ; trouvée C 69,31 H 4,42.

SM m/z^+ : 620 (M^+), 480 (M^+ - diméthylacétylènedicarboxylate).

1H RMN ($CDCl_3$) : δ 2,09 (s, 3H, Me), 3,76 (s, 3H, Me de CO_2Me), 3,88 (s, 3H, Me de CO_2Me), 5,68 (d, $^4J_{H-PB} = 2,9$, 1H, H_4), 6,97-7,85 (m, 20H, CH de Ph). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) : δ 23,9 (d, $^2J_{CP} = 6,3$, Me), 52,9 (s, Me de CO_2Me), 53,4 (s, Me de CO_2Me), 69,4 (dd, $^3J_{CP} = 9,7$, $^3J_{CP} = 3,0$, C_4H), 127,4-132,3 (m, CH de Ph), 133,4 (m, C), 133,5 (m, C), 133,8 (m, C), 138,1 (d, $^2J_{CP} = 27,6$, C), 138,8 (d, $J_{CP} = 1,2$, C), 144,1 (d, $J_{CP} = 28,5$, C), 151,3 (s, C), 151,8 (dd, $J_{CP} = 40,7$, $J_{CP} = 3,8$, C), 154,6 (d, $J_{CP} = 2,2$, C), 164,8 (s, C), 168,0 (d, $J_{CP} = 26,3$, C=O), 173,3 (dd, $J_{CP} = 8,2$, $J_{CP} = 2,3$, C=O). ^{31}P RMN ($CDCl_3$) : δ -43,5 (d, $^2J_{PA-PB} = 106,3$, P_A), 40,3 (d, $^2J_{PA-PB} = 106,3$, P_BPh_2).

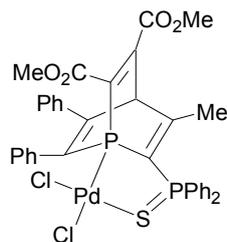
Synthèse du monosulfure de la DPPM



S.O. Grim, J.D. Mitchell *Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, 4, 221.

II.1.b. Synthèse des complexes

Synthèse du complexe 6

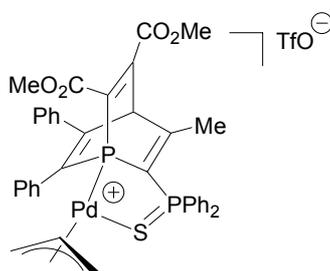


Une solution de **1** (100 mg, 0,16 mmol) et de $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (46 mg, 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL) est agitée pendant 5 min. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est rincé aux hexanes (3 x 2 mL) puis au diéthyléther (1 mL). Après évaporation sous pression réduite des solvants, le complexe **6** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune. Des cristaux analysables par diffraction aux rayons X ont pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **6** dans le CH_2Cl_2 . Rendement : 113 mg (89 %).

Analyse élémentaire calculée pour $[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}]$ (796,0) : C 54,19 H 3,79; trouvée : C 53,80 H 3,42.

^1H RMN (CDCl_3) : δ 1,95 (s, 3H, Me), 3,77 (s, 3H, Me de CO_2Me), 3,91 (s, 3H, Me de CO_2Me), 5,94 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2,9$, 1H, H_4), 7,12-7,15 (m, 20H, CH de Ph). ^{13}C RMN (CDCl_3) : δ 23,1 (vt, $^3J_{\text{C-PA}} = ^3J_{\text{C-PB}} = 4,6$, Me), 53,5 (s, Me de CO_2Me), 53,8 (s, Me de CO_2Me), 64,5 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 20,2$, $^3J_{\text{CP}} = 9,3$, C_4H), 124,1 (dd, $J_{\text{CP}} = 86,8$, $J_{\text{CP}} = 4,3$, C), 124,6 (dd, $J_{\text{CP}} = 84,4$, $J_{\text{CP}} = 7,0$, C), 128,2-132,6 (m, CH de Ph), 133,5 (d, $J_{\text{CP}} = 13,8$, C), 134,5 (d, $J_{\text{CP}} = 3,1$, CH de Ph), 134,6 (d, $J_{\text{CP}} = 3,0$, CH de Ph), 134,8 (dd, $J_{\text{CP}} = 85,2$, $^3J_{\text{CP}} = 22,7$, C), 136,3 (d, $J_{\text{CP}} = 8,9$, C), 137,4 (dd, $J_{\text{CP}} = 35,1$, $J_{\text{CP}} = 1,1$, C), 144,8 (dd, $J_{\text{CP}} = 27,1$, $J_{\text{CP}} = 2,5$, C), 147,0 (dd, $J_{\text{CP}} = 4,9$, $J_{\text{CP}} = 1,8$, C), 155,0 (vt, $J_{\text{C-PA}} = J_{\text{C-PB}} = 1,7$, C), 162,7 (d, $J_{\text{CP}} = 9,7$, C), 163,5 (d, $J_{\text{CP}} = 14,6$, C), 178,3 (vt, $J_{\text{CP}} = 4,2$, C). ^{31}P RMN (CDCl_3) : δ 19,7 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 90,9$, P_A), 48,0 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 90,9$, P_BPh_2).

Synthèse du complexe 7



Une solution de **1** (150 mg, 0,24 mmol), $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (44 mg, 0,12 mmol) et de AgOTf (62 mg, 0,24 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL) est agitée pendant 5 min. La RMN ^{31}P montre la présence de deux diastéréoisomères **7a** et **7b** dans la proportion 55 / 45. La solution est ensuite filtrée sur un fritté recouvert de célite. Après évaporation du solvant, le complexe **7** est obtenu sous la forme d'une poudre marron. Des cristaux analysables par diffraction aux rayons X ont pu être

obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **7** dans le CDCl_3 . Les deux diastéréoisomères sont présents dans la maille du cristal. Rendement : 210 mg (89 %).

Analyse élémentaire calculée pour $[\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_7\text{P}_2\text{PdS}_2]$ (916,0) : C 52,38 H 3,85 ; trouvée : C 51,89 H 3,46.

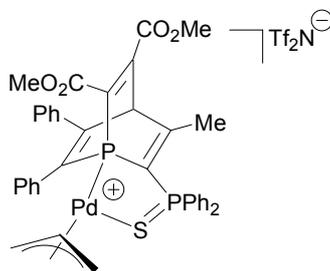
Diastéréoisomère 7a :

^1H RMN (CD_2Cl_2) : δ 1,92 (s, 3H, Me), 2,01 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$, H de CH_{2a} allyle), 3,39-3,54 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 3,62-3,89 (m, 6H, Me de CO_2Me), 4,14 (m, 1H, H de CH_{2a} allyle), 4,92 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 5,34 (m, 1H, CH allyle), 5,98 (s, H, H_4), 6,52 (m, 2H, H de Ph) , 7,07-7,23 (m, 10H, H de Ph), 7,47-7,69 (m, 8H, H de Ph). ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 24,0 (m, Me), 53,6 (m, Me de CO_2Me), 54,1 (m, Me de CO_2Me), 65,5 (s, CH_{2a} de allyle), 67,6 (vt, $^3J_{\text{C-PA}} = ^3J_{\text{C-PB}} = 21,3$, C_4H), 78,1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 32,2$, CH_{2b} de allyle), 119,1 (s, C), 119,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6,6$, CH de allyle), 126,0 (dd, $J_{\text{CP}} = 87,0$, $J_{\text{CP}} = 3,0$, C), 128,4-134,8 (s, CH de Ph), 135,6 (d, $J_{\text{CP}} = 18,3$, C), 136,0 (d, $J_{\text{CP}} = 7,0$, C), 138,4 (d, $J_{\text{CP}} = 21,7$, C), 144,4 (d, $J_{\text{CP}} = 11,4$, C), 151,8 (m, C), 156,7 (m, C), 163,6 (d, $J_{\text{CP}} = 6,8$, C), 164,7 (d, $J_{\text{CP}} = 19,1$, C), 178,8-179,1 (m, C), CF_3 non observé. ^{31}P RMN (CD_2Cl_2) : δ 12,7 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 116,7$, P_A), 49,8 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 116,7$, P_BPh_2).

Diastéréoisomère 7b :

^1H RMN (CD_2Cl_2) : δ 1,92 (s, 3H, Me), 2,75 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$, H de CH_{2a} allyle), 3,39-3,54 (m, 2H, 1H de CH_{2a} et 1H de CH_{2b} allyle), 3,62-3,89 (m, 6H, Me de CO_2Me), 4,92 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 5,04 (m, 1H, CH allyle), 5,98 (s, H, H_4), 6,67 (m, 2H, H de Ph), 7,07-7,23 (m, 10H, H de Ph), 7,47-7,69 (m, 8H, H de Ph). ^{13}C RMN (CD_2Cl_2) : δ 24,0 (m, Me), 53,6 (m, Me de CO_2Me), 54,1 (m, Me de CO_2Me), 65,5 (s, CH_{2a} de allyle), 67,6 (vt, $^3J_{\text{C-PA}} = ^3J_{\text{C-PB}} = 20,9$, C_4H), 78,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31,2$, CH_{2b} de allyle), 120,3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,5$, CH de allyle), 123,4 (s, C), 126,0 (dd, $J(\text{C-P}) = 87,0$, $J_{\text{CP}} = 3,0$, C), 128,4-134,8 (s, CH de Ph), 135,3 (d, $J_{\text{CP}} = 17,9$, C), 136,0 (d, $J_{\text{CP}} = 7,0$, C), 138,4 (d, $J_{\text{CP}} = 21,7$, C), 144,1 (d, $J_{\text{CP}} = 12,1$, C), 151,3 (m, C), 156,5 (m, C), 163,3 (d, $J_{\text{CP}} = 7,6$, C), 164,7 (d, $J_{\text{CP}} = 19,1$, C), 178,8-179,1 (m, C), CF_3 non observé. ^{31}P RMN (CD_2Cl_2) : δ 12,1 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 115,6$, P_A), 49,6 (d, $^2J_{\text{PA-PB}} = 115,6$, P_BPh_2).

Synthèse du complexe 8



Une solution de **1** (107 mg, 0,17 mmol), $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (39 mg, 0,08 mmol) et de AgNTf_2 (64 mg, 0,17 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL) est agitée pendant 5 minutes. La RMN ^{31}P montre la présence de deux diastéréoisomères **8a** et **8b** dans la proportion 55 / 45. La solution est filtrée

sur un fritté recouvert de célite. Après évaporation du solvant, le complexe **9** est obtenu sous la forme d'une poudre marron. Rendement : 148 mg (82 %).

Analyse élémentaire calculée pour $[C_{41}H_{35}F_6NO_8P_2PdS_3]$ (1048,3) : C 46,98 H 3,37 ; trouvée : C 46,61 H 3,06.

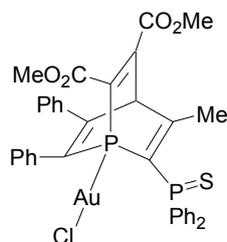
Diastéréoisomère 8a :

1H RMN (CD_2Cl_2) : δ 1,98 (m, 3H, Me), 2,08 (d, 1H, 3J (H-H) = 12,5, H de CH_{2a} allyle), 3,45-3,54 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 3,70-3,97 (m, 6H, Me de CO_2Me), 4,22 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 12,5, H de CH_{2a} allyle), 4,97-5,02 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 5,41 (m, 1H, CH allyle), 6,04 (s, H, H_4), 6,56-6,60 (m, 1H, H de Ph), 7,10-7,31 (m, 1H, H de Ph), 7,10-7,31 (m, 8H, H de Ph), 7,51-7,78 (m, 10H, H de Ph). ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 22,9 (d, J_{CP} = 3,8, Me), 52,4 (m, Me de CO_2Me), 52,9 (m, Me de CO_2Me), 64,4 (d, J_{CP} = 3,9, CH_{2a} de allyle), 66,1-66,6 (m, C_4H), 77,2 (m, CH_{2b} de allyle), 112,5 (s, C), 118,8 (d, $^2J_{CP}$ = 7,1, CH de allyle), 121,0 (s, C), 124,7 (m, C), 125,3 (s, C), 127,1-133,7 (s, CH de Ph), 134,0 (d, J_{CP} = 17,8, C), 134,4 (d, J_{CP} = 17,7, C), 134,7 (d, J_{CP} = 7,1, C), 137,2 (d, J_{CP} = 22,5, C), 142,9 (m, C), 150,0 (m, C), 155,3 (m, C), 162,2 (d, J_{CP} = 7,4, C), 163,5 (d, J_{CP} = 19,0, C), 177,8-178,0 (m, C), CF_3 non observé. ^{31}P RMN (CD_2Cl_2) : δ 14,2 (d, $^2J_{PA-PB}$ = 110,9, P_A), 51,5 (d, $^2J_{PA-PB}$ = 115,2, P_BPh_2),

Diastéréoisomère 8b :

1H RMN (CD_2Cl_2) : δ 1,98 (m, 3H, Me), 2,82 (d, 1H, 3J (H-H) = 11,9, H de CH_{2a} allyle), 3,52-3,61 (m, 2H, H de CH_{2b} allyle), 3,70-3,97 (m, 6H, Me de CO_2Me), 4,97-5,02 (m, 1H, H de CH_{2b} allyle), 5,11 (m, 1H, CH allyle), 6,04 (s, H, H_4), 6,56-6,60 (m, 1H, H de Ph), 7,10-7,31 (m, 1H, H de Ph), 7,10-7,31 (m, 8H, H de Ph), 7,51-7,78 (m, 10H, H de Ph). ^{13}C (CD_2Cl_2) : δ 22,9 (d, J_{CP} = 3,8, Me), 52,4 (m, Me de CO_2Me), 52,9 (m, Me de CO_2Me), 64,4 (d, J_{CP} = 3,9, CH_{2a} de allyle), 66,1-66,6 (m, C_4H), 77,3 (m, CH_{2b} de allyle), 112,5 (s, C), 119,1 (d, $^2J_{CP}$ = 7,3, CH de allyle), 121,0 (s, C), 124,7 (m, C), 125,3 (s, C), 127,1-133,7 (s, CH de Ph), 134,0 (d, J_{CP} = 17,8, C), 134,4 (d, J_{CP} = 17,7, C), 134,7 (d, J_{CP} = 7,1, C), 137,2 (d, J_{CP} = 22,5, C), 143,2 (m, C), 150,5 (m, C), 155,5 (m, C), 162,4 (d, J_{CP} = 7,4, C), 163,5 (d, J_{CP} = 19,0, C), 177,8-178,0 (m, C), CF_3 non observé. ^{31}P RMN (CD_2Cl_2) : δ 14,9 (d, $^2J_{PA-PB}$ = 116,0, P_A), 51,7 (d, $^2J_{PA-PB}$ = 116,4, P_BPh_2).

Synthèse du complexe **9**



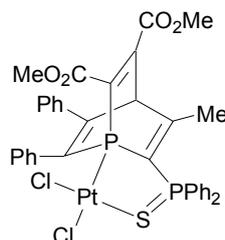
Une solution de **1** (100 mg, 0,16 mmol) et de $[AuCl(SMe_2)]$ (42 mg, 0,16 mmol) dans le CH_2Cl_2 (5 mL) est agitée pendant 5 minutes. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est rincé aux

hexanes (3 x 2 mL) puis au diéthyléther (1 mL). Après évaporation des solvants, le complexe **9** est obtenu sous la forme d'une poudre marron. Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **9** dans le CH₂Cl₂. Rendement : 108 mg (79 %).

Analyse élémentaire calculée pour [C₃₆H₃₀AuClO₄P₂S] (852,1) : C 50,69 H 3,54; trouvée : C 50,32 H 3,69.

¹H RMN (CDCl₃) : δ 1,67 (s, 3H, Me), 3,81 (s, 3H, Me de CO₂Me), 3,93 (s, 3H, Me de CO₂Me), 5,78 (pseudo t, ⁴J_{H-PA} = ⁴J_{H-PB} = 2,6, 1H, H₄), 7,09-7,95 (m, 20H, CH de Ph). ¹³C RMN (CDCl₃) : δ 23,3 (pseudo t, ³J_{C-PA} = ³J_{C-PB} = 6,3, Me), 53,4 (s, Me de CO₂Me), 53,6 (s, Me de CO₂Me), 65,3 (dd, ³J_{CP} = 23,3, ³J_{CP} = 8,6, C₄H), 128,3-129,7 (m, 7 x CH de Ph), 130,6 (d, ³J_{CP} = 91,0, C), 130,9 (dd, ³J_{CP} = 84,5, ³J_{CP} = 1,7, C), 132,3 (d, ³J_{CP} = 10,1, CH de Ph), 132,4 (d, ³J_{CP} = 10,1, CH de Ph), 132,6 (d, ³J_{CP} = 2,9, CH de Ph), 132,7 (d, ³J_{CP} = 3,0, CH de Ph), 134,9 (d, ³J_{CP} = 15,6, C), 136,6 (d, ³J_{CP} = 8,9, C), 137,5 (dd, ³J_{CP} = 39,3, ³J_{CP} = 1,0, C), 145,9 (dd, ³J_{CP} = 25,5, ³J_{CP} = 2,8, C), 149,5 (pseudo t, ³J_{CP} = 2,3, C), 155,6 (pseudo t, ³J_{CP} = 1,7, C), 163,0 (d, ³J_{CP} = 9,2, C), 164,8 (d, ³J_{CP} = 15,0, C), 169,4 (dd, ³J_{CP} = 6,6, ³J_{CP} = 4,2, C). ³¹P RMN (CDCl₃) : δ 6,5 (d, ²J_{PA-PB} = 81,7, P_A), 41,2 (d, ²J_{PAPB} = 81,7, P_BPh₂).

Synthèse du complexe **10**



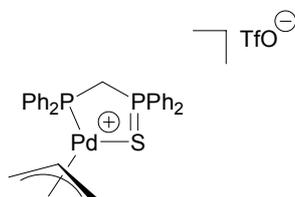
Une solution de **1** (100 mg, 0,16 mmol) et de [Pt(COD)Cl₂] (60 mg, 0,16 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est agitée pendant 5 minutes. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est rincé aux hexanes (3 x 2 mL) puis au diéthyléther (1 mL). Après évaporation des solvants, le complexe **10** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune. Des cristaux analysables par diffraction aux rayons X ont pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **10** dans le CH₂Cl₂. Rendement : 123 mg (87 %).

Analyse élémentaire calculée pour [C₃₆H₃₀Cl₂O₄P₂PtS] (885,0) : C 48,77 H 3,41; trouvée : C 48,42 H 3,19.

¹H RMN (CDCl₃) : δ 1,95 (s, 3H, Me), 3,72 (s, 3H, Me de CO₂Me), 3,87 (s, 3H, Me de CO₂Me), 5,99 (dd, ⁴J_{HP} = 4,2, ⁴J_{HP} = 2,6, 1H, H₄), 7,10-7,75 (m, 20H, CH de Ph). ¹³C RMN (CDCl₃) : δ 23,6 (dd, ³J_{C-PA} = 5,7, ³J_{C-PB} = 4,5, Me), 53,4 (s, Me de CO₂Me), 54,0 (s, Me de CO₂Me), 65,0 (dd, ³J_{CP} = 22,3, ³J_{CP} = 9,1, C₄H), 123,6 (m, C), 123,9 (m, C), 128,6-130,5 (m, CH de Ph), 132,9 (d, ³J_{CP} = 11,5, CH de Ph), 133,0 (d, ³J_{CP} = 11,9, CH de Ph), 134,3 (d, ³J_{CP} = 13,0, C), 134,9 (d, ³J_{CP} = 3,1, CH de Ph), 135,0 (d, ³J_{CP} = 3,0, CH de Ph), 136,3 (m, C), 136,7 (m, C), 144,1 (d, ³J_{CP} = 31,4, C), 147,5 (s, C), 156,1 (s, C), 162,6 (d, ³J_{CP} = 10,4, C), 164,4 (d, ³J_{CP} = 13,6, C), 179,2 (d, ³J_{CP} = 6,0, C). ³¹P RMN

(CDCl₃) : δ -1,6 (d et satellites ¹⁹⁵Pt, ¹J_{PA-Pt} = 4016,0, ²J_{PA-PB} = 81,7, P_A), 44,1 (d et satellites ¹⁹⁵Pt, ²J_{PA-PB} = 81,7, ²J_{PB-Pt} = 72,3, P_BPh₂).

Synthèse du complexe 12



Une solution du monosulfure de la DPPM (150 mg, 0,36 mmol), de [Pd(η^3 -C₃H₅)(Cl)]₂ (65 mg, 0,18 mmol) et de AgOTf (93 mg, 0,36 mmol) dans le CH₂Cl₂ (5 mL) est agitée pendant 5 minutes. La solution est ensuite filtrée sur un fritté recouvert de célite. Après évaporation du solvant, le complexe **12** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune pâle. Des cristaux analysables par diffraction aux rayons X ont pu être obtenus par diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **13** dans le THF. Rendement : 210 mg (82 %).

Analyse élémentaire calculée pour [C₂₉H₂₇F₃O₃P₂PdS₂] (712,0) : C 48,85 H 3,82 ; trouvée C 48,47 H 3,34.

¹H RMN (CDCl₃) : δ 3,14 (d, 1H, ³J (H-H) = 12,4, H de CH_{2a} allyle), 3,68 (dd, ³J_{HH} = 13,8, ³J_{HP} = 10,2, 1H, H de CH_{2b} allyle), 4,21-4,48 (m, 3H, 2H de PCH₂P et 1H de CH_{2a} allyle), 5,01 (vtd, ³J_{PH} = ³J_{HH} = 7,5, ⁴J_{HH} = 2,0, 1H, H de CH_{2b} allyle), 5,79 (vtt, 1H, ³J_{HH} = 13,8, ³J_{HH} = 7,5, CH allyle), 7,20-7,58 (m, 16H, H de Ph), 7,76-7,93 (m, 4H, H de Ph). ¹³C RMN (CDCl₃) : δ 37,1 (dd, ¹J_{CP} = 55,0, ¹J_{CP} = 20,8, PCH₂P), 64,9 (d, ²J_{CP} = 3,0, CH_{2a} allyle), 75,4 (dd, ²J_{CP} = 29,6, ³J_{CP} = 3,6, CH_{2b} allyle), 119,4 (d, ²J_{CP} = 6,0, CH allyle), 126,0 (d, ¹J_{CP} = 81,9, C de Ph), 126,1 (d, ¹J_{CP} = 82,0, C de Ph), 126,3 (d, ¹J_{CP} = 82,3, C de Ph), 126,4 (d, ¹J_{CP} = 82,2, C de Ph), 129,1-133,4 (m, CH de Ph), CF₃, non observé. ³¹P RMN (CDCl₃) : δ 27,3 (d, ²J_{PA-PB} = 59,9, P_A), 62,4 (d, ²J_{PA-PB} = 59,9, P_B=S).

II.1.c. Procédures catalytiques

Procédure générale pour le couplage de Suzuki-Miyaura

Une solution de **7** dans le toluène (10⁻⁵ mmol) est préparée par dilutions successives. Le bromobenzène (102 μ L, 1 mmol), l'acide phénylboronique (183 mg, 1,5 mmol) et le carbonate de potassium (276 mg, 2 mmol) sont ajoutés successivement à température ambiante. La solution est ensuite agitée et chauffée à 110 °C pendant 2 h. Elle est refroidie et neutralisée par HCl(aq) (2 M, 40 mL). La phase organique est retirée et la phase aqueuse est extraite au toluène (3 \times 50 mL), les différentes phases organiques sont réunies, séchées (MgSO₄), filtrée et le solvant est retiré sous pression réduite. Le produit obtenu est ensuite dissolu dans le toluène (6 mL), et de l'hexadécane (0,068 M dans CH₂Cl₂, 1,00 mL, étalon interne) est ajouté, les rendements sont déterminés par

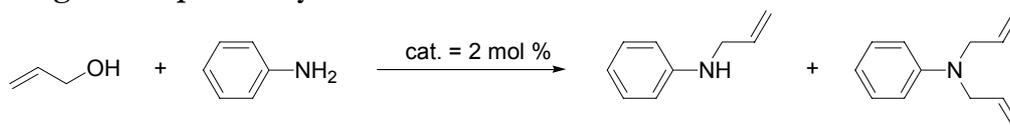
GC. Après une purification par chromatographie sur silice, les spectres RMN des tous les composés obtenus ont été comparés aux produits commerciaux correspondants. (Sigma-Aldrich).

Identification des produits de couplage

4-méthylbiphényle, 4-méthoxybiphényle : Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.

4-acétylbiphényle : Häfelinger, G.; Beyer, M.; Burry, P.; Eberle, B.; Ritter, G.; Westermayer, G.; Westermayer, M. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 895-903.

Procédure générale pour l'allylation de l'aniline



L'aniline (91 μ L, 1 mmol) et l'alcool allylique (136 μ L, 2 mmol) sont ajoutés à une solution de **7** (18,3 mg, 0,01 mmol) dans le toluène. La solution est agitée ensuite pendant 24 h à température ambiante ou à 45 °C. Les rendements de la réaction sont déterminés par GC. Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur alumine éluée à l'hexane.

Identification des produits de couplage

N-allyl-aniline et N,N-diallyl-aniline : F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.

Procédure générale pour la substitution allylique d'amines secondaires

La méthylaniline (129 μ L, 1 mmol) et l'alcool allylique (136 μ L, 2 mmol) sont ajoutés à une solution de **7** (18,3 mg, 0,01 mmol) dans le dichlorométhane (2 mL) à température ambiante. La solution est ensuite agitée et chauffée à 70 °C pendant 24 h. Les rendements obtenus sont basés sur l'analyse par GC de la solution finale. Toutes les amines allyliques obtenues ont été purifiées par chromatographie sur alumine en utilisant l'hexane comme éluant. Les spectres RMN de la N-allylaniline, de la N,N-diallylaniline ont été comparés aux spectres présentés dans la littérature.

Identification des produits de couplage

N-allyl, N-méthylaniline : L. G. Beholz, J.R. Stille *J. Org. Chem.* **1993**, *19*, 5095.

N-allylpipéridine : D.E. Bergbreiter, B. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1238.

N-allyldibenzylamine : M. Moreno-Manas, L. Morral, R. Pleixats *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6160.

N-allylmorpholine :

SM m/z^+ : 128 (M+1). RMN ^1H (CDCl_3) : δ 2,45 (t, ^3J (H-H) = 4,4, 4H, H de $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,01 (dt, ^3J (H-H) = 6,6, ^4J (H-H) = 1,2, 2H, H de $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 3,72 (t, ^3J (H-H) = 4,4, 4H, H de CH_2O), 5,14-5,23 (m, 2H, H de $\text{CH}_2\text{=CH-}$), 5,85 (ddt, ^3J (H-H) = 10,1, ^3J (H-H) = 6,8, H de CH

allyle). RMN ^{13}C (CDCl_3) : δ 53,6 (s, C de CH_2N), 62,3 (s, C de $\text{N-CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 67,1 (s, C de CH_2O), 118,5 (s, C de $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 134,6 (s, CH allyle).

II.2. Partie I – Chapitre I

II.2.a. Mode opératoire pour les réactions d'allylation

Procédure générale pour l'allylation de l'aniline



MgSO_4 (0,25 g, 2,1 mmol), l'aniline (182 μL , 2 mmol) et l'alcool allylique (68 μL , 1 mmol) sont ajoutés à une solution de catalyseur (18,3 mg, 0,01 mmol) dans le THF. La solution est agitée pendant 24 h à la température voulue. Les rendements de la réaction sont déterminés par GC. Le mélange est ensuite filtré sur célite. Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur alumine éluee à l'hexane.

Identification des produits de couplage

N-allyl-aniline et N,N-diallyl-aniline : F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.

II.2.b. Synthèse des complexes $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})]$ et $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{DAD})]$ 10 et 11

Thoumazet, C. « *Nouveaux ligands phospholes : coordination, catalyse et étude théorique* », Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2006**

II.2.b. Synthèse du complexe phosphite 12b

Synthèse du complexes 12b $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{OPPh}_3)_2][\text{BF}_4]$

Le triphénylphosphite (200 mg, 0,64 mmol) est ajouté à une solution de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (60 mg, 0,16 mmol) dans le dichlorométhane (2 mL). Après cinq minutes d'agitation à température ambiante, la formation du complexe est vérifiée par RMN ^{31}P (124,3 ppm). AgBF_4 (0,32 mmol, 63 mg) est ajouté. La solution est filtrée sur célite pour éliminer les sels d'AgCl et le solvant est évaporé. Le complexe est obtenu sous la forme d'un solide blanc (285 mg, 97 %).

Analyse élémentaire calculée pour $[\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}]$ (854,9) : C, 54,79 ; H, 4,13 ; trouvée: C, 54,59 ; H, 4,12.

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : δ 2,34 (AA'BB'CXX', $\Sigma J = 33,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyle}}$ AA' ou BB'), 4,07 (AA'BB'CXX', $\Sigma J = 18,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyle}}$ AA' ou BB'), 4,77 ($\text{AB}_2\text{C}_2\text{X}_2$, $\Sigma J = 41,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{allyle}}$),

7,04 (m, $\Sigma J = 8,0$ Hz, 12H, Ph), 7,30 (m, $\Sigma J = 14,7$ Hz, 6H, Ph), 7,39 (m, $\Sigma J = 20,8$ Hz, 12H, Ph); RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 25°C): δ 74,7 (tv, AXX', $\Sigma J = 44,2$ Hz, $\text{CH}_{2\text{allyle}}$), 121,0 (tv, AXX', $\Sigma J = 5,7$ Hz, C_{Ph}), 124,6 (tv, AXX', $\Sigma J = 20,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{allyle}}$), 127,1 (s, C_{Ph}), 131,1 (s, C_{Ph}), 150,3 (tv, AXX', $\Sigma J = 5,5$ Hz, C_{ipso}); RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 25°C): δ 120,0.

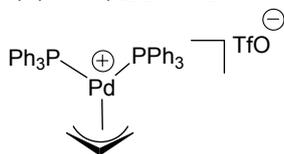
II.3. Partie I - Chapitre II

II.3.a. Synthèse des complexes

Synthèse du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{OTf}]$ **1a**

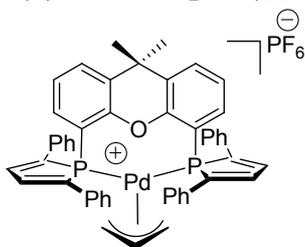
Mora, G.; Deschamps, B.; van Zutphen, S.; Le Goff, X. F.; Ricard, L.; Le Floch, P., *Organometallics* **2007**, *26*, (8), 1846-1855.

Synthèse du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{PPh}_3)_2][\text{OTf}]$ **2**



Baize, P. W. Blosser, V. Plantevin, D. G. Schimpff, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* **1996**, *15*, 164–173. Le complexe a été caractérisé par RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C et les données ont été comparées à celles reportées dans la littérature.

Synthèse du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **1d**



A une solution du complexe **1b** $[\text{Pd}(\text{DPP-Xantphos})_2]$ (100 mg, 0,064 mmol) dans l'acétonitrile (3 mL) est ajouté le phényléther d'allyle (45 μL , 5 éq.) à température ambiante. La solution est ensuite agitée et chauffée à 50°C pendant 2 h. Le mélange devient jaune pâle et totalement homogène. La formation d'un nouvel intermédiaire est confirmée par RMN ^{31}P avec l'apparition d'un nouveau signal à 0,5 ppm. L'hexafluorophosphate d'ammonium (42 mg, 2 éq. / Pd) est alors ajouté à la solution à température ambiante. Le mélange est agité 15 minutes, les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite et le résidu dilué dans le dichlorométhane. L'excès de sels d'argent est filtré. Après évaporation du dichlorométhane, le solide obtenu est lavé par un mélange dichlorométhane / diéthyléther 1 : 5 pour ôter l'excès d'allyléther. Après

centrifugation, le solide est finalement lavé au diéthyléther (5 mL). Après évaporation des solvants résiduels, le complexe **1d** est obtenu (88 mg, 71 %).

Analyse élémentaire calculée pour $C_{50}H_{41}F_6OP_3Pd$: C, 61,83 H, 4,26 ; trouvée : C, 61,98 ; H, 4,28. 1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1,58 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 1,63 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 3,30 (dd, 2H, $^3J_{HH} = 13,4$ Hz, $^4J_{HP} = 7,8$ Hz, H_{allyle}), 3,95 (d, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, 2H, H_{allyle}), 5,50 (vsept, $\Sigma J = 41,3$ Hz, 1H, H_{allyle}), 7,13-7,32 (m, 16H, $H_{aromatic}$), 7,48-7,63 (m, 14H, $H_{aromatic}$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 27,0 ($C(CH_3)_2$), 27,5 ($C(CH_3)_2$), 37,5 ($C(CH_3)_2$), 82,5 (vt, $\Sigma J = 23,7$ Hz, CH_{allyle}), 111,0 (CH_{allyle}), 122,5 ($C_{aromatic}$), 126,5 ($C_{aromatic}$), 127,1 ($C_{aromatic}$), 127,3 ($C_{aromatic}$), 129,3 ($C_{aromatic}$), 129,5 ($C_{aromatic}$), 129,7 ($C_{aromatic}$), 129,8 ($C_{aromatic}$), 129,9 ($C_{aromatic}$), 130,0 ($C_{aromatic}$), 133,4 (vt, $\Sigma J = 14,6$ Hz, CP), 135,0 (vt, $\Sigma J = 12,2$ Hz, $C_{\beta-phosphole}$), 135,4 (vt, $\Sigma J = 12,2$ Hz, $C_{\beta-phosphole}$), 136,6 (vt, $\Sigma J = 4,6$ Hz, $C_{aromatic}$), 148,2 (AXX', $\Sigma J = 57,9$ Hz, $C_{\alpha-phosphole}$), 149,5 (AXX', $\Sigma J = 57,9$ Hz, $C_{\alpha-phosphole}$), 157,1 (vt, $\Sigma J = 9,5$ Hz, CO). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ -1 ppm (s), -146,2 (sept., $^1J_{PF} = 705$ Hz).

II.3.b. Obtention des éthers utilisés

L'octyléther et le phényléther allylique ont été obtenus commercialement. L'héxyléther allylique a été synthétisé selon une procédure publiée : H. Tsukamoto, Y. Kondo *Synlett* **2003**, 1061-1063.

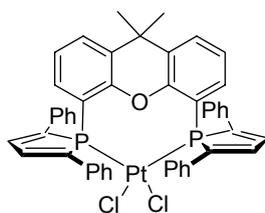
Le 2,5-diméthylcyclohexyléther allylique a été synthétisé selon le même protocole, et se présente sous la forme d'une huile incolore : 1H ($CDCl_3$) : δ 0,78-0,99 (m, 6H, Me), 1,03-2,05 (m, 8H, CH_2 et $CHCH_3$), 2,80-3,40 (m, 1H, $CHCO$), 3,77-4,15 (m, 2H, OCH_2), 5,11 (d, $^3J_{HHcis} = 10,3$ Hz, 1H, OCH_2CHCH_2), 5,24 (d, $^3J_{HHtrans} = 17,2$ Hz, 1H, OCH_2CHCH_2), 5,82-5,98 (m, 1H, OCH_2CHCH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 17,5, 18,3, 18,7, 20,8, 22,28, 25,8, 27,4, 28,5, 28,8, 29,7, 30,3, 30,5, 31,8, 33,6, 34,2, 34,5, 34,9, 35,1, 36,23, 38,0, 40,2, 68,5, 69,3, 69,7, 77,9, 79,1, 83,24, 115,5, 115,9, 116,0, 116,1, 135,6, 135,7, 135,8, 135,9.

II.3.c. Mode opératoire pour la déallylation des éthers allyliques

Après avoir introduit le catalyseur $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(DPP-Xantphos)][OTf]$ **1a** (4,9 mg pour 1 mol % ; 0,5 mg pour 0,1 mol %), le catalyseur $[Pd(DPP-Xantphos)]_2$ **1b** (3,9 mg pour 0,05 mol %) le catalyseur $[Pd(\eta^3-allyle)(PPh_3)_2][OTf]$ **2** (8,2 mg pour 2 mol %) ou enfin le catalyseur $[Pd(\eta^3-allyle)(dppe)][OTf]$ **3** (6,9 mg pour 2 mol %), l'éther allylique (0,5 mmol) est ajouté à l'aide d'une micro-seringue. NH_4PF_6 et l'acétonitrile (1 mL) sont alors ajoutés si précisé. L'aniline (455 μL , 5 mmol) est enfin ajoutée au mélange réactionnel. Le mélange est agité à la température indiquée et la conversion suivie par RMN 1H du mélange brut. En fin de réaction, les solvants sont évaporés, de l'eau est ajoutée, et le produit extrait avec du diéthyléther. Cette phase organique est ensuite purifiée par colonne chromatographique flash.

II.4. Partie I - Chapitre III

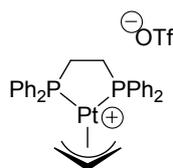
II.4.a. Synthèse du complexe [PtCl₂(DPP-Xantphos)] **2**



A une solution de [PtCl₂(COD)] (100 mg, 0,267 mmol) dans le toluène (20 mL) est ajouté 1 équivalent de DPP-Xantphos (181 mg). Le mélange est ensuite chauffé et agité à reflux pendant 12 h avant d'être concentré et lavé à l'hexane. Une fois les solvants évaporés sous pression réduite, un solide jaune est obtenu (245 mg, 97 %). Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **2** dans le dichlorométhane à 4 °C a conduit l'obtention de cristaux qui ont pu être étudiés par diffraction des rayons X

Analyse élémentaire calculée pour C₄₇H₃₆Cl₂OP₂Pt : C, 59,75 H, 3,84 ; trouvée : C, 60,00 H, 3,89. ¹H NMR (CD₂Cl₂) : δ 1,41 (s, 6H, CH₃), 7,03 (tv, 2H, ΣJ = 16,5 Hz, CH_{xanthene}), 7,08-7,17 (m, 8H, H_{meta-Ph}), 7,18-7,24 (m, 8H, H_{Ph}), 7,28 (d, 2H, ³J_{HP} = 21,1 Hz, H_{β-phosphole}), 7,41 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,5 Hz, CH_{xanthene}), 7,74 (d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 8H, H_{ortho-Ph}). ¹³C NMR (CD₂Cl₂) : δ 25,5 (CH₃), 38,7 (C(CH₃)₂), 126,1 (vt, ΣJ = 7,7 Hz, CH_{xanthene}), 127,8 (C_{Ph}), 128,3 (C_{Ph}), 128,4 (C_{Ph}), 129,0 (C_{Ph}), 129,4 (C_{Ph}), 134,0 (vt, ΣJ = 13,3 Hz, C_{xanthene-P}), 136,4 (tv, ΣJ = 12,6 Hz, C_{β-phosphole}), 138,7 (C_{Ph}), 148,1 (d, ³J_{PP} = 64,3 Hz, C_{α-phosphole}), 159,4 (CO). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂) : δ -11,8 (s+sat, ¹J_{PtP} = 3686 Hz).

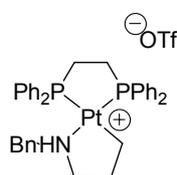
II.4.b. Synthèse du complexe [Pt(η³-allyle)(dppe)][OTf] **3**



A une solution de [PtCl₂(dppe)] **1** (100 mg, 0,151 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté à température ambiante de l'allyle(tri-*n*-butyl)étain (47 μL, 1 éq.) et AgOTf (39 mg, 1 éq.). Le mélange est agité 4 h et la formation du complexe **3** est suivie par RMN ³¹P. Le solvant est évaporé sous pression réduite, du dichlorométhane est ajouté, et après centrifugation des sels d'argent, la solution est concentrée. Le résidu correspondant est lavé 5 fois par un mélange dichlorométhane / hexanes 1 : 10 pour ôter les sels d'étain. Après évaporation des solvants sous pression réduite, un solide gris est obtenu (97 mg, 82 %). Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **3** dans le dichlorométhane à 4 °C a généré des cristaux qui ont permis de caractériser **3** par diffraction des rayons X

Analyse élémentaire calculée pour $C_{30}H_{29}F_3O_3P_2PtS$: C, 45,98 H, 3,73 ; trouvée : C, 46,79 H, 4,00. 1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 2,52-2,82 (m, $\Sigma J = 54,5$ Hz, 4H, PCH_2), 3,00 (dd+sat, $^3J_{HH} = 13,5$ Hz, $^3J_{PH} = 9,0$ Hz, $^2J_{PtH} = 45,1$ Hz, 2H, H_{allyle}), 4,78 (m, $\Sigma J = 13,8$ Hz, 2H, H_{allyle}), 5,29 (vsept, $\Sigma J = 45,6$ Hz, 1H, H_{allyle}), 7,49-7,64 (m, 20H, H_{Ph}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 28,6 (vdd+sat, $\Sigma J = 49,4$ Hz, $^2J_{CPt} = 51,6$ Hz, PCH_2), 63,9 (d+sat, $^2J_{CP} = 29,0$ Hz, $^1J_{CPt} = 83,4$ Hz, C_{allyle}), 118,7 (bs+sat, $^1J_{CPt} = 23,2$ Hz, C_{allyle}), 129,3 (d+sat, $^1J_{CP} = 57,0$ Hz, $^2J_{CPt} = 50,0$ Hz, $C_{ipso-Ph}$), 129,4 (d+sat, $^1J_{CP} = 57,5$ Hz, $^2J_{CPt} = 41,4$ Hz, $C_{ipso-Ph}$), 130,0 (d, $^3J_{CP} = 11,8$ Hz, $C_{meta-Ph}$), 130,1 (d, $^3J_{CP} = 11,6$ Hz, $C_{meta-Ph}$), 132,8 ($C_{para-Ph}$), 132,9 (d, $^2J_{CP} = 13,3$ Hz, $C_{ortho-Ph}$), 133,1 (d, $^2J_{CP} = 14,1$ Hz, $C_{ortho-Ph}$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 45,7 (s+sat, $^1J_{PtP} = 3709$ Hz).

II.4.c. Synthèse du complexe [Pt(CH₂CH₂CH₂NHBn- κ -C,N)(dppe)][OTf] 4



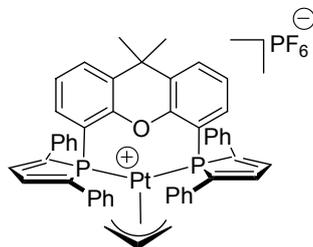
A une solution du complexe [Pt(η^3 -allyle)(dppe)][OTf] **3** (50 mg, 0,064 mmol) dans le toluène (5 mL) est ajouté de la benzylamine (70 μ L, 10 équ.). Le mélange est agité et chauffé à 50 °C pendant 2 h, il devient totalement homogène. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu correspondant est lavé 5 fois par un mélange dichlorométhane / hexanes 1 : 10. Après centrifugation, le solide gris-marron récupéré est séché sous pression réduite (39 mg, 68 %). Une diffusion d'hexanes dans une solution saturée de **4** dans le dichlorométhane à 4 °C a généré des cristaux qui ont permis de caractériser **4** par diffraction des rayons X

Analyse élémentaire calculée pour $C_{37}H_{38}F_3NO_3P_2PtS$: C, 49,89 H, 4,30 ; trouvée : C, 50,09 H, 4,34.

1H NMR (CD_2Cl_2) : δ 1,43-1,72 (m, 2H, $PtCH_2CH_2$), 1,85 (bs, 1H, NH), 2,05-2,60 (m, 5H, 1H from $NHCH_2CH_2$ and 4H from PCH_2CH_2P), 2,64-2,94 (m, 1H, $NHCH_2CH_2$), 3,64-6,79 (m, 1H, $PhCH_2N$), 3,88 (bs, 1H, $PtCH_2$), 4,08-4,21 (m, 1H, $PhCH_2N$), 4,91-5,22 (m, 1H, $PtCH_2$), 6,88 (d, $^3J_{HH} = 6,1$ Hz, 2H, $H_{Ph(benzylamine)}$), 7,14-7,28 (m, 3H, $H_{Ph(benzylamine)}$), 7,49-7,69 (m, 14H, $H_{Ph(dppe)}$), 7,72-7,89 (m, 6H, $H_{Ph(dppe)}$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 28,7 (dd, $^1J_{CP} = 34,1$ Hz, $^2J_{CP} = 6,9$ Hz, PCH_2), 29,5 (dd, $^1J_{CP} = 40,5$ Hz, $^2J_{CP} = 15,7$ Hz, PCH_2), 30,9 ($PtCH_2CH_2$), 33,8 (dd, $^2J_{CPcis} = 3,8$ Hz, $^2J_{CPtrans} = 78,8$ Hz, $PtCH_2$), 57,6 (m, $NHCH_2CH_2$), 60,3 (m, $PhCH_2N$), 128,7 ($C_{ipso-Ph(dppe)}$), 129,0, 129,2, 129,5, 129,6 (d, $J_{CP} = 11,5$ Hz), 129,8 (d, $J_{CP} = 11,5$ Hz), 130,1 (d, $J_{CP} = 10,0$ Hz), 130,3 (d, $J_{CP} = 10,1$ Hz), 132,4 (m), 132,5 (d, $J_{CP} = 1,5$ Hz), 132,7 (d, $J_{CP} = 2,5$ Hz), 133,1 (d, $J_{CP} = 11,0$ Hz), 133,8 (d, $J_{CP} = 12,2$ Hz), 134,2 (d, $J_{CP} = 10,3$ Hz), 134,4 (d, $J_{CP} = 9,5$ Hz), 136,4 ($C_{ipso-Ph(benzylamine)}$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2) : δ 38,8 (s+sat, $^1J_{PtP} = 3771$ Hz, *trans* to NHBn), 50,3 (s+sat, $^1J_{PtP} = 1726$ Hz, *trans* to CH_2).

II.4.d. Synthèse du complexe [Pt(η^3 -allyle)(DPP-Xantphos)][PF₆]

5

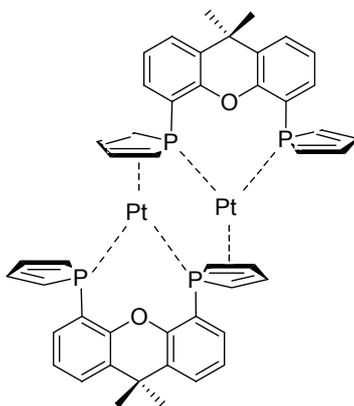


A une solution de [PtCl₂(DPP-Xantphos)] **2** (100 mg, 0.106 mmol) dans le THF (10 mL) est ajouté à température ambiante de l'allyle(tri-*n*-butyl)étain (33 μ L, 1 équ.) et AgOTf (27 mg, 1 équ.). Le mélange est agité 4 h et la formation quantitative du complexe **5** est suivie par RMN ³¹P. Le solvant est évaporé, du dichlorométhane ajouté, et après centrifugation des sels d'argent, la solution est concentrée. Le résidu correspondant est lavé 5 fois par un mélange dichlorométhane / hexanes 1 : 10 pour ôter les sels d'étain. Le solide gris récupéré après filtration est séché sous pression réduite (104 mg, 92 %). Une diffusion d'hexanes dans une solution de **5** dans le dichlorométhane à 4 °C a conduit à l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X

Analyse élémentaire calculée pour C₅₀H₄₁F₆OP₃Pt : C, 56,66 H, 3,90 ; trouvée : C, 56,17 H, 3,91.

¹H NMR (CD₂Cl₂) : δ 1,59 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1,62 (s, 3H, C(CH₃)₂), 2,68-2,86 (m, 2H, H_{allyle}), 3,70-3,81 (m, 2H, H_{allyle}), 4,95 (vsept, $\Sigma J = 57$ Hz, 1H, H_{allyle}), 7,05-7,34 (m, 16H, H_{Ph}), 7,37-7,66 (m, 14H, H_{Ph}). ¹³C NMR (CD₂Cl₂) : δ 26,7 (C(CH₃)₂), 38,3 (C(CH₃)₂), 72,3 (m + sat, $\Sigma^2 J_{CP} = 24$ Hz, ¹J_{PC} = 85 Hz, CH₂ allyle), 110,2 (d, ¹J_{PC} = 51 Hz, C_{xanthene} P), 115,7 (CH_{allyle}), 126,5 (vt, $\Sigma J = 8$ Hz, C_{Ph}), 126,9 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, C_{Ph}), 127,0 (d, $J_{PC} = 4,4$ Hz, C_{Ph}), 129,0 (C_{Ph}), 129,7 (C_{Ph}), 129,8 (C_{Ph}), 129,9 (C_{Ph}), 133,0 (d, ²J_{CP} = 7,9 Hz, C_{ipso-Ph}), 133,1 (d, ²J_{CP} = 7,1 Hz, C_{ipso-Ph}), 134,7 (vt, $\Sigma J = 14,6$ Hz, C _{β -phosphole}), 135,1 (vt, $\Sigma J = 14,1$ Hz, C _{β -phosphole}), 137,7 (C_{Ph}), 148,0 (AXX', $\Sigma J = 40,6$ Hz, C _{α -phosphole}), 148,7 (AXX', $\Sigma J = 40,6$ Hz, C _{α -phosphole}), 158,1 (vt, $\Sigma J = 7,1$ Hz, CO). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂) : δ -0,4 (s+sat, ¹J_{PtP} = 4080 Hz), -146,2 (sept, ¹J_{PF} = 752 Hz).

II.4.e. Synthèse du complexe [Pt(DPP-Xantphos)]₂ **7**

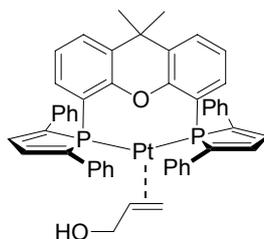


A une solution du complexe $[\text{Pt}(\eta^3\text{-allyle})(\text{DPP-Xantphos})][\text{PF}_6]$ **5** (20 mg, 0,019 mmol) dans le toluène (3 mL) est ajouté de l'aniline (100 μL , 1,1 mmol) à température ambiante. Un solide rouge insoluble apparaît après quelques minutes. Il est filtré, puis lavé au dichlorométhane, et un solide rouge est obtenu après évaporation des solvants sous pression réduite (15 mg, 91 %). Des cristaux rouges analysables par diffraction des rayons X du complexe **7** ont été obtenus par évaporation d'une solution saturée de **7** dans le toluène.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{94}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$: C, 64,60 H, 4,15 ; trouvée : C, 64,51 H, 4,15.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluène) : δ 11,2 (vt), 29,2 (vt) L'insolubilité de ce complexe a empêché toute caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C .

II.4.f. Synthèse du complexe $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alcool allylique})(\text{DPP-Xantphos})]$ **8**



A une solution du complexe $[\text{PtCl}_2(\text{DPP-Xantphos})]$ **2** (100 mg, 0,106 mmol) dans le THF (20 mL) est ajouté à température ambiante de l'alcool allylique (72 μL , 10 éq.) et NaBH_4 (20 mg, 5 éq., avec 1 ml d'eau). La solution, qui devient immédiatement homogène et rouge est agitée quelques minutes jusqu'à ce que le spectre RMN ^{31}P indique la formation quantitative du complexe **8**. Le mélange est ensuite concentré et le résidu correspondant est dissous dans le dichlorométhane et centrifugé afin d'éliminer l'excès de sels. La solution correspondante est évaporée et le solide obtenu lavé avec un mélange dichlorométhane / hexanes 1 : 10 et filtré. Le complexe **8** est obtenu sous la forme d'un solide orange après évaporation des solvants sous pression réduite (93 mg, 94 %). Une diffusion d'hexanes dans une solution de **8** dans le dichlorométhane à 4 °C a conduit à l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X

Analyse élémentaire calculée pour $C_{50}H_{42}O_2P_2Pt$: C, 64,44 H, 4,54 ; trouvée : C, 64,36 H, 4,56.

1H NMR (CD_2Cl_2): δ 0,71-0,74 (m, 1H, OH), 1,55 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 1,68 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8,9$ Hz, $H_2C=CHCH_2OH$), 1,81 (d, 1H, $^3J_{HH} = 5,1$ Hz, $H_2C=CHCH_2OH$), 2,88-3,11 (vqt, 1H, $\Sigma J = 59$ Hz, $CHCH_2OH$), 3,51-3,72 (m, 2H, CH_2OH), 6,95-7,19 (m, 16H, H_{Ph}), 7,21 (dd, 4H, $^3J_{HP} = 20,7$ Hz, $4H_{\beta\text{-phosphole}}$), 7,43 (d, 2H, $^3J_{HH} = 6,9$ Hz, H_{Ph}), 7,72 (d, 6H, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, H_{Ph}), 7,80 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, H_{Ph}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) : δ 27,0 ($C(CH_3)_2$), 37,9 ($C(CH_3)_2$), 42,2 (s+sat, $^1J_{CPt} = 174$ Hz, $H_2C=CHCH_2OH$), 62,7 (s+sat, $^1J_{CPt} = 238$ Hz, $CHCH_2OH$), 65,4 (s+sat, $^2J_{CPt} = 33,5$ Hz, CH_2OH), 116,7 (d, $J_{PC} = 31$ Hz), 117,2 (d, $J_{PC} = 34$ Hz), 124,6 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz), 127,0 (d, $J_{PC} = 7,6$ Hz), 127,9 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz), 129,2 (d, $J_{PC} = 4,3$ Hz), 131,3 (d, $^2J_{PC} = 12,0$ Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 131,8 (d, $^2J_{PC} = 12,2$ Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 132,1 (d, $^2J_{PC} = 12,1$ Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 132,3 (d, $^2J_{PC} = 9,8$ Hz, $C_{\beta\text{-phosphole}}$), 135,4-135,8 (m, $C_{\text{xanthene-P}}$), 135,9 (d, $^2J_{PC} = 14,9$ Hz, $C_{ipso-Ph}$), 137,2 (d, $^2J_{PC} = 3,3$ Hz, $C_{ipso-Ph}$), 128,0-129,9 (m, $C_{\alpha\text{-phosphole}}$), 159,2 (d, $^2J_{PC} = 11,6$ Hz, CO). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 14,2 (d+sat, $^2J_{PP} = 16,6$ Hz, $^1J_{PtP} = 3554$ Hz), 15,6 (d+sat, $^2J_{PP} = 16,6$ Hz, $^1J_{PtP} = 3220$ Hz).

II.4.g. Mode opératoire pour l'allylation des amines.

Dans un schlenk contenant le catalyseur **5** (21 mg pour 1 mol %, 10,5 mg pour 0,5 mol %, 2,1 mg pour 0,1 mol %) est introduit 65 mg de NH_4PF_6 (20 mol %) et un mélange toluène / acétonitrile 1 : 1 (2 mL). L'alcool allylique est ensuite introduit (136 μ L, 2 mmol) ainsi que l'amine (4 mmol). Le mélange est agité et chauffé à la température indiquée et pendant le temps indiqués. Les solvants sont évaporés sous pression réduite, de l'eau est ajoutée, et le produit est extrait au diéthyléther. La phase organique correspondante est purifiée par colonne chromatographique flash sur alumine. Les spectres RMN des produits obtenus sont comparés à ceux de la littérature.

Allylbenzylamine

Blackburn, L.; Taylor, R. J. K. *Org. Lett.* 2001, 3, 1637-1639.

Allylbutylamine

Gill, G. B.; Pattenden, G.; Reynolds, S. J. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1994**, 369-378.

Allylhexylamine

Murahashi, S.; Shimamura, T.; Moritani, I. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, 931-932.

Allyl-1-phenylethylamine

Davies, S. G.; Fox, J. F.; Jones, S.; Price, A. J.; Sanz, M. A.; Sellers, T. G. R.; Smith, A. D.; Teixeira, F. C. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* 2002, 1757-1765.

Allylbenzylméthylamine

Abreu, A. R.; Costa, I.; Rosa, C.; Ferreira, L. M.; Lourenco, A.; Santos, P. P. *Tetrahedron* 2005, 61, 11986-11990.

Allylmorpholine

Novak, Z.; Vincze, Z.; Czegeny, Z.; Magyarfalvi, G.; Smith, D. M.; Kotschy, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3358-3363.

Allylbenzylisopropylamine

Hou, X. L.; Li, B. F.; Dai, L. X. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2319-2326.

L'Allylaniline ainsi que tous les produits de couplage amine / alcool cinnamylique

Utsunomiya, M.; Miyamoto, Y.; Ipposhi, J.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3371-3374.

II.5. Partie I - Chapitre IV

Procédure générale pour l'allylation des aldéhydes

Procédure représentative pour l'allylation du *p*-bromobenzaldéhyde avec l'allyltributylétain en présence du complexe **1**. Un Schlenk sec est chargé avec du *p*-bromobenzaldéhyde (92,5 mg, 0,5 mmol), le complexe **1** (4,4 mg, 0,0050 mmol, 1,0 mol %) et du THF (0,5 mL). L'allyltributylétain est alors ajouté à l'aide d'une micro-seringue (186 μ L, 0,6 mmol). La solution résultante est placée sous agitation dans un bain thermostaté pendant 24 heures. À la fin de la réaction, les solvants sont évaporés et un mélange eau / diéthyléther est ajouté. La phase organique est recueillie, lavée avec une saumure, séchée sur Na₂SO₄ et concentrée. Les produits sont purifiés par chromatographie flash (hexanes / diéthyléther). L'alcool homoallylique est obtenu sous la forme d'une huile incolore. Les données RMN sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature. (Q. W. Yao, M. Sheets, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5384, K. H. Shen, C. F. Yao, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3980).

III. PARTIE II

Le phénylisocyanurate (PhNCO)₃ (**3a**) (Dec. Pt.: 280 \pm 2 °C) et la 1,3-diphénylène urédione (PhNCO)₂ (**6a**) (Dec. Pt.: 187 \pm 2 °C) ont été synthétisés à partir de procédures publiées et ont servi de références.

(PhNCO)₃: (a) Stollé, R. *Chem. Ber.* **1908**, *41*, 1125-1126; (b) Kogon, I. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4911-4914; (c) Iwakura, Y.; Uno, K.; Kobayashi, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 2551-2552.

(PhNCO)₂: (a) Brown, C. J. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2931-2936; (b) Bloodworth, A. J.; Davies, A. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6858-6863.

III.1. Synthèse des complexes [(N-N)Pd(dba)] **4a-d**

III.1.a. Procédure générale pour la synthèse des complexes **4a-d**

Une solution d'un excès du ligand diamine dans un solvant approprié est ajoutée à 1,000 g de [Pd(dba)₃•C₆H₆] (2,25 mmol). La suspension est agitée pendant 10 heures à température

ambiante. Le milieu réactionnel pourpre initial devient peu à peu orange ou jaune. La suspension sensible à l'air est ensuite filtrée. La poudre obtenue est lavée au diéthyléther plusieurs fois avant d'être séchée sous pression réduite.

III.1.b. Synthèse du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] 4a

Le solvant utilisé est l'acétone, 3 équivalents d'*ortho*-phénantroline sont ajoutés. Couleur : orange. Rendement 80 %. Décomposition à 180 ± 5 °C. Analyse par spectroscopie de masse (positive LSI, 3-NBA, m/Z) : 520 (M, 20 %) ; 389 (M-PhCHCHCO, 15 %) ; 363 (M-PhCHCHC(O)CHCH, 5 %) ; 286 (M-dba, 60 %) ; 235 (dba+1, 100 %) ; 181 (*o*-phen+1, 90 %). Analyse élémentaire, calculée pour $C_{29}H_{22}N_2OPd$: C 66,87, H 4,26, N 5,38 ; trouvée : C 63,30, H 4,25, N 5,00. FT-IR (KBr/Nujol, ν , cm^{-1}) 1635 (s, C=O). 1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm) 8,80 (s, 2H, H_1+H_8), 8,31 (d, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2H, H_3+H_6), 7,79 (s, 2 H, H_4+H_5), 7,66-7,27 (4 m, 14 H, H_2+H_7 et H_{dba}). Le spectre RMN doit être enregistré juste après dissolution car le complexe **4a** se décompose dans le CD_2Cl_2 .

III.1.c. Synthèse du complexe [(dmpPhen)Pd(dba)] 4b

Le solvant utilisé est l'acétone (150 mL), avec 5 équivalents de 2,9-diméthylphénanthroline. Couleur: orange. Rendement 85 %. Décomposition à 190 ± 5 °C. Analyse par spectroscopie de masse (positive LSI, 3-NBA, m/Z) : 548 (M, 25 %), 417 (M-PhCHCHCO, 5 %), 314 (M-dba, 40 %), 235 (dba+1, 100 %), 209 (dmpphen+1, 85 %). Analyse élémentaire calculée pour $C_{31}H_{26}N_2OPd \cdot H_2O$: C 65,67 H 4,98 N 4,94 ; trouvée : C 64,62 H 4,53 N 4,80. FT-IR (KBr/Nujol, ν , cm^{-1}) 1635 (s, C=O). 1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm) 8,21 (d, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2 H, H_1+H_6), 7,72 (s, 2 H, H_3+H_4), 7,60-7,21 (m, 14 H, H_2+H_5 et H_{dba}), 4,44 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, 2 H, $CH=CH_{dba}$), 4,21 (d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, 2 H, $CH=CH_{dba}$), 3,14, 2,90 (s, 6 H, CH_3).

III.1.d. Synthèse du complexe [(tmphen)Pd(dba)] 4c

Le solvant utilisé est le benzène (150 mL), avec 2 équivalents de 3,4,7,8-tétraméthylphénanthroline. Couleur: jaune. Rendement 90 %. Décomposition à 180 ± 5 °C. Analyse par spectroscopie de masse (positive LSI, 3-NBA, m/Z) 577 (M+1, 20 %), 445 (M-PhCHCHCO, 15 %), 419 (M-PhCHCHC(O)CHCH, 5 %), 342 (M-dba, 60 %), 237 (tmphen+1, 100 %), 235 (dba+1, 100 %). Analyse élémentaire calculée pour $C_{33}H_{30}N_2OPd$: C 68,69 H 5,24 N 4,85 ; trouvée : C 67,93 H 5,17 N 4,85. FT-IR (KBr/Nujol, ν , cm^{-1}) 1635 (s, C=O). 1H NMR (200 MHz, $(CD_3)_2O$, δ , ppm) 8,46 (s, 2 H, H_1+H_4), 7,93 (s, 2 H, H_2+H_3), 7,66-7,62 (m, 6H, H_{dba}), 7,36-7,30 (m, 6 H, H_{dba}), 2,49 (s, 6 H, CH_3), 2,14 (s, 6H, CH_3).

III.1.e. Synthèse du complexe [(bipy)Pd(dba)] 4d

Le diéthyléther (70 mL) a été utilisé comme solvant avec 7 équivalents de 2,2'-bipyridine. Couleur : orange. Rendement : 80 %. Décomposition à 160 ± 5 °C. Analyse par spectroscopie de masse (positive LSI, 3-NBA, m/Z) : 496 (M, 15 %), 365 (M-PhCHCHCO, 10 %), 339 (M-PhCHCHC(O)CHCH; 2 %), 262 (M-dba, 55 %), 235 (dba+1, 100 %), 157 (Bipy+1, 90 %). Analyse élémentaire calculée pour $C_{27}H_{22}N_2OPd$: C 65,27 H 4,46 N 5,64 ; trouvée : C 64,14 H 4,40 N 5,59. FT-IR (KBr/Nujol, ν , cm^{-1}) 1630 (s, C=O).

III.2. Trimérisation catalytique des isocyanates

III.2.a. Procédure standard pour la trimérisation d'isocyanates aromatiques catalysée par le complexe **4a**

Pour une réaction standard, 2,000 g of PhNCO (350 éq.) sont ajoutés à un solvant choisi ainsi que 0,025 g de [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,04 mmol) avec ou sans ajout supplémentaire d'*o*-phen libre. Le milieu réactionnel hétérogène marron-orangé est agité à la température choisie durant toute la réaction. Le 1,3,5-triarylisocyanurate formé catalytiquement précipite ensuite après ajout de 10 mL de diéthyléther. Il est finalement filtré, lavé avec ce même solvant, séché sous pression réduite, pesé et caractérisé.

III.2.b. Réaction catalytique dans le phénylisocyanate pur

A 5,000 g de PhNCO (800 éq.) est ajouté 0,027 g of [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,05 mmol). Une réaction exothermique a lieu et le 1,3,5-triphenylisocyanurate (**3a**) précipite dans le milieu réactionnel sous forme d'un solide blanc. La réaction est agitée pendant 30 h à température ambiante. Ensuite, 10 mL de diéthyléther sont ajoutés et le solide est décanté, lavé par plusieurs fractions de diéthyléther et séché sous pression réduite. Un solide blanc est obtenu (2,060 g ; Rdt. : 40-45 %). La solution est ensuite traitée par un excès d'éthanol pour neutraliser le phénylisocyanate qui n'a pas réagit. Un second précipité blanc se forme, il s'agit du dimère **6a** (0,030 g). Une fois séparé du milieu réactionnel, une analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle que le seul produit restant en solution est le phényléthoxycarbamate.

III.2.c. Isolation du palladacycle **1** dans le dichlorométhane

A une solution de 0,040 g de [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,07 mmol) dans 6 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée une solution de 1,190 g de PhNCO (**5a**, 10 mmol, 147 éq.) dans 2 mL de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel marron-orangé est agité pendant 30 h à 20 °C. Ensuite, 8 mL de benzène sont ajoutés et la réaction est filtrée sur célite 545 pour éliminer le palladium métallique formé. La solution est ensuite refroidie à 0 °C, un précipité orange se dépose. Il est décanté, lavé au diéthyléther et séché sous pression réduite (20 minutes). Ce précipité orange est un mélange de 1,3,5-

triphénylisocyanurate **3a** et du palladacycle **1**. L'addition supplémentaire de 50 mL de diéthyléther permet d'obtenir une précipitation totale de **3a**. Ce dernier est filtré, lavé au diéthyléther et séché sous pression réduite, et obtenu avec un rendement de 15 % (0,160 g). Une analyse par GC montre que le seul produit restant en solution est le carbamate.

III.3. Réaction stœchiométrique de complexes [(N-N)Pd(dba)] avec des arylisocyanates

III.3.a. Réaction entre le complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] et PhNCO à 140 °C

0,058 g du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,11 mmol) et 0,100 g de 1,10-phénanthroline (0,55 mmol) sont ajoutés dans 5 mL de nitrobenzène fraîchement distillé. 520 mg de phénylisocyanate (**5a**, 40 éq.) sont ajoutés au milieu réactionnel qui est ensuite agité et chauffé à 142 °C pendant 7 h. Après retour à température ambiante, 250 mL de diéthyléther sont ajoutés. La suspension orange foncée est ensuite refroidie à -30 °C pendant plusieurs heures. Le solide ayant précipité est ensuite récupéré par filtration et lavé par plusieurs fractions de diéthyléther (5 mL), il est ensuite séché sous pression réduite, 65 mg de produit sont obtenus. Il s'agit d'un mélange du palladacycle **2** (95 %) et de traces de palladium métallique

III.3.b. Réaction du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] avec *o*-(^{*i*}Pr)₂C₆H₃NCO à 20 °C

A 0,006 g du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,01 mmol) et 2,000 g de *o*-(^{*i*}Pr)₂C₆H₃NCO (**5b**, ≈ 800 éq.) est ajouté 2 mL de nitrobenzène à température ambiante. Après 5 jours, 25 mL de diéthyléther sont ajoutés et la solution sombre est refroidie à -20 °C. Un précipité cristallin pourpre se forme durant 2 jours. Il est récupéré par filtration, lavé au diéthyléther et séché sous pression réduite. La RMN ¹H révèle un mélange des complexes **7** (~ 5 %) et **8** (~70 %). Le palladacycle **7** a été identifié par comparaison à un échantillon authentique. Le 1,3,5-arylisocyanurate (**3b**) correspondant n'a pas été détecté dans le milieu réactionnel.

III.3.c. Caractérisation de [(*o*-phen)Pd{C(O)N[o-(CH(CH₃)₂)₂-C₆H₄]C(O)N[o-(CH(CH₃)₂)₂-C₆H₃]}}] (**8**)

Couleur : pourpre. RMN ¹H (200 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm) 9,15 (d, ³J_{HH} = 5 Hz, 1 H, H_{phen}), 8,61 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1 H, H_{phen}), 8,39 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1 H, H_{phen}), 7,99-7,96 (m, 5 H, H_{phen} + H_{Ar}), 7,42-7,26 (m, 5 H, H_{phen} + H_{Ar}), 6,88 (t, ³J_{HH} = 9 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6,35 (d, ³J_{HH} = 5 Hz, 1 H, H_{phen}), 3,93 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,26 (s, 7 Hz, 12 H, -CH(CH₃)₂), 1,06 (s, ³J_{HH} = 7 Hz, 12 H, -CH(CH₃)₂).

III.4.d. Réaction du complexe [(dmphen)Pd(dba)] **4b** avec PhNCO à 20 °C

A 0,050 g de (dmphen)Pd(dba) (**4b**, 0,09 mmol) et 20 mg de PhNCO (1,5 éq.) sont ajoutés 5 mL de CH₂Cl₂ à 20 °C. Après 26 h d'agitation à 20 °C, 25 mL de diéthyléther sont ajoutés à la solution marron et un précipité orange pale se forme. Il est décanté, lavé au diéthyléther et séché sous pression réduite. Son analyse montre qu'il est constitué d'un mélange du complexe **4b** n'ayant pas réagit et de palladium métallique. La présence de traces du complexe métallacyclique analogue de **2** (< 1 %) est observée par RMN ¹H.

III.4. Réaction du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] **4a** avec des oligomères du phénylisocyanate

III.4.a. Réaction du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] avec (PhNCO)₂ (**6a**) à 80 °C

A 0,040 g du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,07 mmol) et 0,040 mg de 1,10-phénantroline anhydre (3 éq.) sont ajoutés 20 mg de (PhNCO)₂ (**6a**, 1,2 éq.) dans 25 mL de benzène. La solution orange est agitée puis progressivement chauffée, jusqu'au reflux du benzène (1 h). Elle est ensuite refroidie à - 20 °C. Un précipité marron-orangée se dépose à partir de la solution orangée. Il est décanté, lavé au diéthyléther et séché sous pression réduite. Il est finalement pesé et analysé par RMN ¹H. Il consiste en un mélange de palladium métallique, de composé **4a** n'ayant pas réagit, du palladacycle **2** (40 %) et du palladacycle à quatre centres (20 %) analogue de **7** (avec R = Ph) ainsi que de produit de décomposition non identifiés.

III.4.b. Réaction du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] avec (PhNCO)₃ (**3a**) à 80 °C

A 0,050 g du complexe [(*o*-phen)Pd(dba)] (**4a**, 0,10 mmol) et 0,100 g de 1,10-phénantroline anhydre (5 éq.), sont ajoutés 0,450 g de (PhNCO)₃ (**3a**, 13 éq.) et 25 mL de benzène. Le traitement précédemment décrit pour la réaction avec **6a** est réalisé. L'analyse du précipité marron isolé révèle la présence du complexe **4a** très majoritaire, de palladium métallique, de traces de **2** et de traces de produits de décomposition non identifiés.

IV. PARTIE III

IV.1. Partie III – Chapitre II

IV.1.a. Procédure de protodésilylation standard

Une solution de HCl 2M dans le diéther (3 mL, 6 mmol) est ajoutée à une solution de **2** (785 mg, 2 mmol) dans le diéther (20 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Le composé **5** est ensuite obtenu par évaporation sous pression réduite du milieu réactionnel. Rendement : 486 mg (1,98 mmol, 98 %)

IV.1.b. Synthèse des produits

1-Triméthylsilyl-oct-1-yne

A une solution de oct-1-yne (14,8 mL, 100 mmol) dans le THF (100 mL) est ajoutée une solution à 1,6 M de *n*-BuLi dans un mélange d'hexanes (62,5 mL, 100 mmol) à -78°C. Le milieu réactionnel est ensuite réchauffé jusqu'à 0 °C et agité pendant 30 minutes. Le chlorure de triméthylsilyle (12,8 mL, 100 mmol) est ajouté au goutte à goutte à 0 °C. La suspension obtenue est ensuite agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Après évaporation du solvant, le composé est extrait aux hexanes (3x20 mL). Les phases organiques combinées sont ensuite séchées par MgSO₄ anhydre. Après évaporation du solvant, le 1-triméthylsilyl-oct-1-yne est obtenu sous forme d'une huile jaune. Rendement : 17,3 g (95 %). RMN ¹H (CDCl₃) : 0,75 (t, ³J_{HH} = 6,9 Hz, CH₃, 3H), 1,37 (m, 2H, CH₂), 1,10-1,30 (m, CH₂, 6H), 2,07 (t, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃) : 13,86 (s), 19,62 (s), 22,38 (s), 28,34 (s), 28,48 (s), 31,15 (s), 84,05 (s), 107,57 (s).

2,6-Bis(triméthylsilyl)-3,5-bis(hexyl)phosphinine **4**

Un mélange de la 1,3,2-diazaphosphinine **1** (10 mmol) et de 1-triméthylsilyl-oct-1-yne (1,82 g, 20 mmol) dans le toluène (10 mL) est mis au reflux pendant 5 jours, la réaction étant suivie par RMN ³¹P. Après évaporation du solvant, le résidu huileux obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (80 g SiO₂, 500 mL d'hexanes). Après évaporation du solvant, la phosphinine **4** est obtenue sous la forme d'une huile transparente très visqueuse. Rendement : 3,4 g (83 %). RMN ¹H (CDCl₃) : 0,78 (t, ³J_{HH} = 6,6 Hz, CH₃, 6H), 1,15-1,35 (m, CH₂, 12H), 1,48 (m, CH₂, 4H), 2,60-2,68 (pseudo-t, CH₂, 4H), 6,98 (s, H₄, 1H). RMN ¹³C (CDCl₃) : 12,1 (s), 20,7 (s), 27,8 (s), 30,0 (s), 30,8(s), 37,8(s), 129,2(d, ²J_{CP} = 23,0 Hz), 152,7(d, ³J_{CP} = 11,7 Hz), 161,5 (d, ³J_{CP} = 85,5 Hz). RMN ³¹P (CDCl₃) : 268,1 (s). HRMS EI⁺ : 408,2812 (calculée : 408,2797 pour C₂₃H₄₅Si₂P).

3,5-Bis(méthyl)phosphinine **6**

Rendement : 186 mg (1,5 mmol, 75 %). RMN ¹H (C₆D₆) : 2,07 (s, 6H, CH₃), 6,79 (s, 1H, H₄), 8,17 (d, ²J_{PH} = 38,1 Hz). RMN ¹³C (C₆D₆) : 24,5 (d, ³J_{PC} = 2,8 Hz, CH₃), 132,5 (d, ²J_{PC} = 18,7 Hz), 133,4 (d, ³J_{PC} = 15,2 Hz) 150,5 (d, ¹J_{PC} = 50,1 Hz). RMN ³¹P (CD₂Cl₂) : 203,7 (t, ²J_{PH} = 38,1 Hz). HRMS EI⁺ : 124,0447 (calculée : 124,0442 pour C₇H₉P).

3,5-Bis(hexyl)phosphinine 7

Rendement : 502 mg (1,9 mmol 95 %). RMN ^1H (CD_2Cl_2) : 0,80 (pseudo-s, CH_3 , 6H), 1,22 (m, CH_2 , 12H), 1,54 (m, CH_2 , 4H), 2,58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, CH_2 , 4H), 7,1 (s, H_4 , 1H), 8,24 (d, $^2J_{\text{HP}} = 37,8$ Hz, H_2 , H_6 , 2H). RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) : 13,1 (s, CH_3), 21,9 (s, CH_2), 28,8 (s, CH_2), 30,9 (d, CH_2), 31,0 (s, CH_2), 38,6 (s, CH_2), 130,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18,9$ Hz, C_3), 148,6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15,1$ Hz, C_4), 149,3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 49,6$ Hz, C_2). RMN ^{31}P (CD_2Cl_2) : 204,1 (t, $^2J_{\text{PH}} = 37,8$ Hz). HRMS EI^+ : 264,2003 (calculée : 264,2007 pour $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{P}$).

IV.2. Partie III – Chapitre III**IV.2.a. Monoacylation du phospharuthénocène 1**

Le phospharuthénocène **1** (340 mg, $9,8 \cdot 10^{-4}$ M) est dissout dans le dichlorométhane (4 mL) et traité successivement à température ambiante par TfOH (360 mg, 2,4 mmol) et Ac_2O (270 mg, 2,7 mmol). La solution jaune tourne à l'orange, après 4 minutes d'agitation, elle est traitée par de la pyridine (1 mL, excès). La solution est ensuite diluée dans 20 mL de dichlorométhane et lavée par un mélange de saumure et d'acide chlorhydrique (1 : 1, 2x50 mL) avant d'être séchée sur sulfate de magnésium. Le mélange réactionnel est chromatographié sur alumine neutre, élué par du dichlorométhane. Le produit de monoacylation est obtenu sous la forme d'un solide jaune (274 mg, 72 %).

Complexe **2** : RMN ^1H (CDCl_3) : 4,06 (d, $^2J_{\text{PC}} = 37,3$ Hz, 1H), 2,15 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, 3H), 2,12 (s, 3H), 1,93 (s, 3H), 1,71 (s, 15H) ppm. RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$: -31,9 ppm.

IV.2.b. Mono- et bis-acylation du phospharuthénocène 1

Une solution de chlorure d'aluminium fraîchement distillé (662 mg, 5,0 mmol) et de chlorure d'acétyle (324 mg, 4,9 mmol) dans le dichlorométhane (3 mL) est agitée pendant 10 minutes avant d'être refroidie à 0 °C. Le phospharuthénocène **1** (551 mg, 1,3 mmol) est ajouté et la solution pourpre est agitée pendant une minute avant l'ajout de pyridine (1 mL, excès). La solution est ensuite dissoute dans 25 mL de dichlorométhane et lavée par un mélange de saumure et d'acide chlorhydrique (1 : 1, 2x40 mL) avant d'être séchée sur sulfate de magnésium. Le mélange réactionnel est chromatographié sur alumine neutre, élué par du dichlorométhane. Le produit de monoacylation (142 mg, 29,1 %) et de diacylation (274 mg, 49,7 %) sont obtenus sous forme de solides jaunes. Une recristallisation finale dans le méthanol à reflux permet d'obtenir des produits analytiquement purs.

Complexe **3** : RMN ^1H (CDCl_3) : 2,24 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, 6H), 2,17 (s, 6H), 1,78 (s, 15H) ppm. RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$: -11,2 ppm.

Annexe

Cristallographique

ANNEXE I : STRUCTURES OBTENUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les données de diffraction aux rayons X sont enregistrées à 150,0(1) K sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD qui utilise une source aux rayons X Mo K α ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) et un monochromateur au graphite. Toutes les mesures utilisent des scans phi et omega. Les structures aux rayons X ont été résolues à l'aide des programmes SIR 97¹ et Shelxl-97². Les dessins ont été réalisés à l'aide des programmes ORTEP III³ et POV-RAY pour Windows.

Annexe I : structures obtenues par diffraction des rayons X	263
I. Partie I	264
I.1. Partie I – Préambule	264
I.1.a. Complexe 6	264
I.1.b. Complexe 7	265
I.1.c. Complexe 9	268
I.1.d. Complexe 10	271
I.2. Partie I – Chapitre I	273
I.2.a. Complexe $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(P(OPh)_3)_2][BF_4]$ (12b)	273
I.3. Partie I - Chapitre III	276
I.3.a. Complexe $[PtCl_2(DPP-Xantphos)]$ (2)	276
I.3.b. Complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(dpppe)][OTf]$ (3)	278
I.3.c. Complexe $[Pt(CH_2CH_2CH_2NHBn-\kappa-C,N)(DPPE)][OTf]$ (4)	281
I.3.d. Complexe $[Pt(\eta^3\text{-allyle})(DPP-Xantphos)][PF_6]$ (5)	283
I.3.e. Complexe $[Pt(DPP-Xantphos)]_2$ (7)	286
I.3.f. Complexe $[Pt(\eta^2\text{-alcool allylique})(DPP-Xantphos)]$ (8)	289
II. Partie III	292
II.1. Partie III – Chapitre III	292
II.1.a. Produit de monoacylation	292
II.1.b. Produit de diacylation	294

¹ A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, an integrated package of computer programs for the solution and refinement of crystal structures using single crystal data.

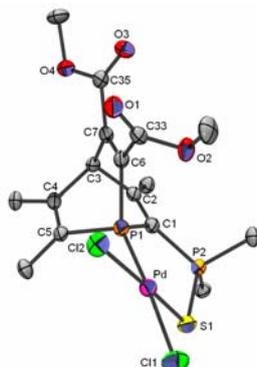
² G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Allemagne, 1997.

³ L. J. Farrugia, ORTEP-3, Department of Chemistry, University of Glasgow, Royaume Uni, 2000.

I. PARTIE I

I.1. Partie I – Préambule

I.1.a. Complexe 6



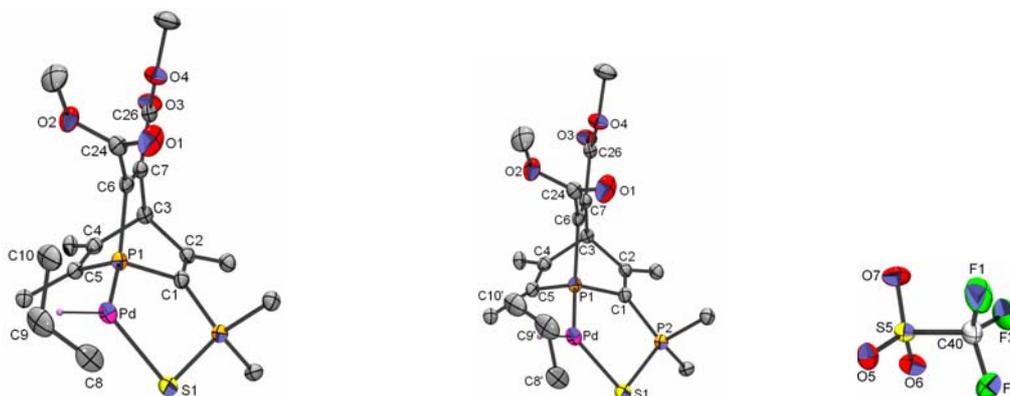
Compound	6
Molecular formula	$C_{36}H_{30}Cl_2O_4P_2PdS, CH_2Cl_2$
Molecular weight	882.83
Crystal habit	pale orange plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.14x0.08
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a(Å)	11.0880(10)
b(Å)	17.2800(10)
c(Å)	19.3660(10)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
V(Å ³)	3710.5(4)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.580
F(000)	1784
μ (cm ⁻¹)	0.970
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8149 min, 0.9264 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.00
HKL ranges	-9 15 ; -24 24 ; -27 25
Reflections measured	24611
Unique data	10818
Rint	0.0372
Reflections used	8689
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	446
Reflections / parameter	19
wR2	0.0903
R1	0.0347
Flack's parameter	0.201(19)
Weights a, b	0.0415 ; 0.0000
GoF	1.008
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.610(0.093) / -0.525(0.093)

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **6**

Pd(1)-P(1)	2.1753(8)	Pd(1)-S(1)	2.3070(8)
Pd(1)-Cl(2)	2.3158(8)	Pd(1)-Cl(1)	2.3570(8)

C1(3)-C(37)	1.761(4)	C1(4)-C(37)	1.745(4)
S(1)-P(2)	2.026(1)	P(1)-C(1)	1.823(3)
P(1)-C(6)	1.825(3)	P(1)-C(5)	1.831(3)
P(2)-C(1)	1.790(3)	P(2)-C(14)	1.800(4)
P(2)-C(8)	1.801(3)	O(1)-C(33)	1.194(3)
O(2)-C(33)	1.337(4)	O(2)-C(34)	1.451(4)
O(3)-C(35)	1.200(4)	O(4)-C(35)	1.333(4)
O(4)-C(36)	1.455(4)	C(1)-C(2)	1.339(4)
C(2)-C(20)	1.483(4)	C(2)-C(3)	1.533(4)
C(3)-C(7)	1.522(4)	C(3)-C(4)	1.547(4)
C(4)-C(5)	1.355(4)	C(4)-C(21)	1.482(4)
C(5)-C(27)	1.472(4)	C(6)-C(7)	1.328(4)
C(6)-C(33)	1.510(4)	C(7)-C(35)	1.504(4)
C(8)-C(9)	1.375(4)	C(8)-C(13)	1.392(5)
C(9)-C(10)	1.387(5)	C(10)-C(11)	1.374(5)
C(11)-C(12)	1.359(5)	C(12)-C(13)	1.397(5)
C(14)-C(15)	1.377(4)	C(14)-C(19)	1.405(4)
C(15)-C(16)	1.383(5)	C(16)-C(17)	1.376(5)
C(17)-C(18)	1.370(5)	C(18)-C(19)	1.377(5)
C(21)-C(26)	1.390(4)	C(21)-C(22)	1.391(4)
C(22)-C(23)	1.391(5)	C(23)-C(24)	1.395(5)
C(24)-C(25)	1.383(5)	C(25)-C(26)	1.394(5)
C(27)-C(28)	1.388(4)	C(27)-C(32)	1.395(4)
C(28)-C(29)	1.384(5)	C(29)-C(30)	1.386(6)
C(30)-C(31)	1.370(6)	C(31)-C(32)	1.384(5)
P(1)-Pd(1)-S(1)	90.67(3)	P(1)-Pd(1)-C1(2)	83.33(3)
S(1)-Pd(1)-C1(2)	172.87(3)	P(1)-Pd(1)-C1(1)	176.26(4)
S(1)-Pd(1)-C1(1)	88.47(3)	C1(2)-Pd(1)-C1(1)	97.26(3)
P(2)-S(1)-Pd(1)	104.43(4)	C(1)-P(1)-C(6)	97.5(1)
C(1)-P(1)-C(5)	99.1(1)	C(6)-P(1)-C(5)	98.7(1)
C(1)-P(1)-Pd(1)	114.5(1)	C(6)-P(1)-Pd(1)	124.4(1)
C(5)-P(1)-Pd(1)	117.9(1)	C(1)-P(2)-C(14)	109.7(1)
C(1)-P(2)-C(8)	112.8(2)	C(14)-P(2)-C(8)	105.8(2)
C(1)-P(2)-S(1)	107.3(1)	C(14)-P(2)-S(1)	112.1(1)
C(8)-P(2)-S(1)	109.3(1)	C(33)-O(2)-C(34)	113.9(2)
C(35)-O(4)-C(36)	115.2(3)	C(2)-C(1)-P(2)	133.3(2)
C(2)-C(1)-P(1)	114.0(2)	P(2)-C(1)-P(1)	112.6(2)
C(1)-C(2)-C(5)	129.1(3)	C(1)-C(2)-C(3)	114.7(3)
C(20)-C(2)-C(3)	116.3(3)	C(7)-C(3)-C(2)	109.8(2)
C(7)-C(3)-C(4)	110.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	107.2(2)
C(5)-C(4)-C(21)	126.4(3)	C(5)-C(4)-C(3)	116.5(3)
C(21)-C(4)-C(3)	117.0(3)	C(4)-C(5)-C(27)	127.0(3)
C(4)-C(5)-P(1)	111.4(2)	C(27)-C(5)-P(1)	121.5(2)
C(7)-C(6)-C(33)	126.4(3)	C(7)-C(6)-P(1)	111.7(2)
C(33)-C(6)-P(1)	121.9(2)	C(6)-C(7)-C(35)	122.1(3)
C(6)-C(7)-C(3)	117.8(3)	C(35)-C(7)-C(3)	120.0(3)
C(9)-C(8)-C(13)	119.6(3)	C(9)-C(8)-P(2)	120.6(3)
C(13)-C(8)-P(2)	119.8(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120.3(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(4)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(4)	C(8)-C(13)-C(12)	119.1(3)
C(15)-C(14)-C(19)	120.4(3)	C(15)-C(14)-P(2)	122.5(2)
C(19)-C(14)-P(2)	117.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.4(4)	C(18)-C(17)-C(16)	121.4(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120.1(3)	C(18)-C(19)-C(14)	118.9(3)
C(26)-C(21)-C(22)	118.8(3)	C(26)-C(21)-C(4)	120.4(3)
C(22)-C(21)-C(4)	120.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.0(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)	C(21)-C(26)-C(25)	120.8(3)
C(28)-C(27)-C(32)	118.8(3)	C(28)-C(27)-C(5)	121.3(3)
C(32)-C(27)-C(5)	119.8(3)	C(29)-C(28)-C(27)	120.8(3)
C(28)-C(29)-C(30)	119.6(4)	C(31)-C(30)-C(29)	120.4(3)
C(30)-C(31)-C(32)	120.3(4)	C(31)-C(32)-C(27)	120.2(3)
O(1)-C(33)-O(2)	125.2(3)	O(1)-C(33)-C(6)	124.9(3)
O(2)-C(33)-C(6)	109.9(2)	O(3)-C(35)-O(4)	125.5(3)
O(3)-C(35)-C(7)	124.8(3)	O(4)-C(35)-C(7)	109.6(3)
C1(4)-C(37)-C1(3)	111.7(2)		

I.1.b. Complexe 7



Compound	7
Molecular formula	$C_{35}H_{35}O_4P_2PdS, CF_3O_3S$
Molecular weight	917.14
Crystal habit	pale yellow block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.14
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	9.8490(10)
b(Å)	11.2220(10)
c(Å)	19.0690(10)
α (°)	92.4700(10)
β (°)	101.4400(10)
γ (°)	109.4600(10)
V(Å ³)	1934.1(3)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.575
F(000)	932
μ (cm ⁻¹)	0.735
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8669 min, 0.9041 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -15 15 ; -26 25
Reflections measured	16812
Unique data	11233
Rint	0.0205
Reflections used	9303
Criterion	I > 2 σ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	529
Reflections / parameter	17
wR2	0.0959
R1	0.0342
Weights a, b	0.0544 ; 0.0000
GoF	1.030
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.914(0.078) / -0.940(0.078)

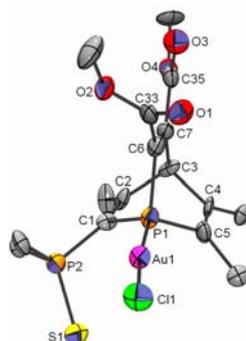
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **7**

Pd(1)-C(8A)	2.07(2)	Pd(1)-C(10)	2.13(1)
Pd(1)-C(9)	2.128(3)	Pd(1)-C(10A)	2.17(2)
Pd(1)-C(9A)	2.196(6)	Pd(1)-C(8)	2.229(7)
Pd(1)-P(1)	2.2541(5)	Pd(1)-S(1)	2.3877(5)
S(1)-P(2)	2.0090(6)	P(1)-C(1)	1.826(2)
P(1)-C(6)	1.828(2)	P(1)-C(5)	1.842(2)
P(2)-C(11)	1.792(2)	P(2)-C(1)	1.793(2)
P(2)-C(17)	1.800(2)	O(1)-C(24)	1.196(2)
O(2)-C(24)	1.325(2)	O(2)-C(25)	1.447(2)
O(3)-C(26)	1.207(2)	O(4)-C(26)	1.329(2)
O(4)-C(27)	1.447(2)	C(1)-C(2)	1.338(2)
C(2)-C(23)	1.497(2)	C(2)-C(3)	1.541(2)
C(3)-C(7)	1.523(3)	C(3)-C(4)	1.545(2)
C(3)-H(3)	1.0000	C(4)-C(5)	1.346(2)

C(4)-C(28)	1.488(2)	C(5)-C(34)	1.482(2)
C(6)-C(7)	1.336(2)	C(6)-C(24)	1.493(3)
C(7)-C(26)	1.497(2)	C(8)-C(9)	1.441(7)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.45(1)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-H(10A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
C(8A)-C(9A)	1.35(2)	C(8A)-H(8A1)	0.9900
C(8A)-H(8A2)	0.9900	C(9A)-C(10A)	1.31(2)
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(10A)-H(10C)	0.9900
C(10A)-H(10D)	0.9900	C(11)-C(16)	1.391(2)
C(11)-C(12)	1.392(3)	C(12)-C(13)	1.389(3)
C(12)-H(12)	0.9240	C(13)-C(14)	1.380(3)
C(13)-H(13)	0.8820	C(14)-C(15)	1.375(3)
C(14)-H(14)	0.9053	C(15)-C(16)	1.381(3)
C(15)-H(15)	0.7978	C(16)-H(16)	0.9647
C(17)-C(18)	1.392(3)	C(17)-C(22)	1.395(3)
C(18)-C(19)	1.387(3)	C(18)-H(18)	0.9298
C(19)-C(20)	1.375(3)	C(19)-H(19)	0.9069
C(20)-C(21)	1.384(3)	C(20)-H(20)	0.9051
C(21)-C(22)	1.380(3)	C(21)-H(21)	0.8460
C(22)-H(22)	0.9043	C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800	C(23)-H(23C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-C(29)	1.388(3)	C(28)-C(33)	1.398(3)
C(29)-C(30)	1.388(3)	C(29)-H(29)	0.8087
C(30)-C(31)	1.379(3)	C(30)-H(30)	0.8676
C(31)-C(32)	1.375(3)	C(31)-H(31)	0.9217
C(32)-C(33)	1.393(3)	C(32)-H(32)	1.0370
C(33)-H(33)	0.8393	C(34)-C(35)	1.398(2)
C(34)-C(39)	1.399(2)	C(35)-C(36)	1.389(3)
C(35)-H(35)	0.8560	C(36)-C(37)	1.375(3)
C(36)-H(36)	0.9006	C(37)-C(38)	1.389(3)
C(37)-H(37)	0.9873	C(38)-C(39)	1.382(3)
C(38)-H(38)	0.9859	C(39)-H(39)	0.9444
S(5)-O(7)	1.438(2)	S(5)-O(6)	1.439(2)
S(5)-O(5)	1.440(1)	S(5)-C(40)	1.824(2)
F(1)-C(40)	1.331(3)	F(2)-C(40)	1.332(3)
F(3)-C(40)	1.337(2)		
C(8A)-Pd(1)-C(10)	64.3(6)	C(8A)-Pd(1)-C(9)	30.7(5)
C(10)-Pd(1)-C(9)	39.9(2)	C(8A)-Pd(1)-C(10A)	63.0(8)
C(10)-Pd(1)-C(10A)	10.7(4)	C(9)-Pd(1)-C(10A)	34.9(6)
C(8A)-Pd(1)-C(9A)	36.6(6)	C(10)-Pd(1)-C(9A)	31.2(3)
C(9)-Pd(1)-C(9A)	27.6(2)	C(10A)-Pd(1)-C(9A)	35.0(6)
C(8A)-Pd(1)-C(8)	8.2(6)	C(10)-Pd(1)-C(8)	69.9(3)
C(9)-Pd(1)-C(8)	38.5(2)	C(10A)-Pd(1)-C(8)	69.7(6)
C(9A)-Pd(1)-C(8)	40.4(3)	C(8A)-Pd(1)-P(1)	166.1(5)
C(10)-Pd(1)-P(1)	102.5(3)	C(9)-Pd(1)-P(1)	135.6(1)
C(10A)-Pd(1)-P(1)	103.2(6)	C(9A)-Pd(1)-P(1)	131.9(2)
C(8)-Pd(1)-P(1)	172.3(2)	C(8A)-Pd(1)-S(1)	103.4(5)
C(10)-Pd(1)-S(1)	167.7(3)	C(9)-Pd(1)-S(1)	128.8(1)
C(10A)-Pd(1)-S(1)	162.6(5)	C(9A)-Pd(1)-S(1)	137.2(2)
C(8)-Pd(1)-S(1)	97.9(2)	P(1)-Pd(1)-S(1)	89.70(2)
P(2)-S(1)-Pd(1)	98.99(2)	C(1)-P(1)-C(6)	97.40(8)
C(1)-P(1)-C(5)	98.44(8)	C(6)-P(1)-C(5)	97.38(8)
C(1)-P(1)-Pd(1)	110.91(6)	C(6)-P(1)-Pd(1)	125.59(6)
C(5)-P(1)-Pd(1)	121.68(6)	C(11)-P(2)-C(1)	109.09(8)
C(11)-P(2)-C(17)	107.63(8)	C(1)-P(2)-C(17)	108.91(8)
C(11)-P(2)-S(1)	112.20(6)	C(1)-P(2)-S(1)	108.67(6)
C(17)-P(2)-S(1)	110.29(6)	C(24)-O(2)-C(25)	115.9(2)
C(26)-O(4)-C(27)	115.5(2)	C(2)-C(1)-P(2)	132.8(1)
C(2)-C(1)-P(1)	114.4(1)	P(2)-C(1)-P(1)	112.7(1)
C(1)-C(2)-C(23)	129.1(2)	C(1)-C(2)-C(3)	115.3(2)
C(23)-C(2)-C(3)	115.5(1)	C(7)-C(3)-C(2)	108.8(1)
C(7)-C(3)-C(4)	109.2(1)	C(2)-C(3)-C(4)	108.2(1)
C(7)-C(3)-H(3)	110.2	C(2)-C(3)-H(3)	110.2
C(4)-C(3)-H(3)	110.2	C(5)-C(4)-C(28)	125.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	117.5(2)	C(28)-C(4)-C(3)	116.9(1)
C(4)-C(5)-C(34)	129.0(2)	C(4)-C(5)-P(1)	111.8(1)
C(34)-C(5)-P(1)	119.0(1)	C(7)-C(6)-C(24)	128.5(2)
C(7)-C(6)-P(1)	113.1(1)	C(24)-C(6)-P(1)	118.4(1)
C(6)-C(7)-C(26)	125.7(2)	C(6)-C(7)-C(3)	117.0(2)
C(26)-C(7)-C(3)	117.3(1)	C(9)-C(8)-Pd(1)	66.9(2)
C(9)-C(8)-H(8A)	117.0	Pd(1)-C(8)-H(8A)	117.0
C(9)-C(8)-H(8B)	117.0	Pd(1)-C(8)-H(8B)	117.0

H(8A)-C(8)-H(8B)	114.0	C(8)-C(9)-C(10)	119.4(5)
C(8)-C(9)-Pd(1)	74.5(3)	C(10)-C(9)-Pd(1)	70.0(4)
C(8)-C(9)-H(9)	120.3	C(10)-C(9)-H(9)	120.3
Pd(1)-C(9)-H(9)	127.1	C(9)-C(10)-Pd(1)	70.1(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	116.6	Pd(1)-C(10)-H(10A)	116.6
C(9)-C(10)-H(10B)	116.6	Pd(1)-C(10)-H(10B)	116.6
H(10A)-C(10)-H(10B)	113.6	C(9A)-C(8A)-Pd(1)	76.6(8)
C(9A)-C(8A)-H(8A1)	115.8	Pd(1)-C(8A)-H(8A1)	115.8
C(9A)-C(8A)-H(8A2)	115.8	Pd(1)-C(8A)-H(8A2)	115.8
H(8A1)-C(8A)-H(8A2)	112.8	C(10A)-C(9A)-C(8A)	113(1)
C(10A)-C(9A)-Pd(1)	72(1)	C(8A)-C(9A)-Pd(1)	66.8(8)
C(10A)-C(9A)-H(9A)	123.3	C(8A)-C(9A)-H(9A)	123.3
Pd(1)-C(9A)-H(9A)	130.4	C(9A)-C(10A)-Pd(1)	74(1)
C(9A)-C(10A)-H(10C)	116.2	Pd(1)-C(10A)-H(10C)	116.2
C(9A)-C(10A)-H(10D)	116.2	Pd(1)-C(10A)-H(10D)	116.2
H(10C)-C(10A)-H(10D)	113.2	C(16)-C(11)-C(12)	120.2(2)
C(16)-C(11)-P(2)	118.4(2)	C(12)-C(11)-P(2)	121.3(1)
C(13)-C(12)-C(11)	118.8(2)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
C(11)-C(12)-H(12)	120.6	C(14)-C(13)-C(12)	120.7(2)
C(14)-C(13)-H(13)	119.6	C(12)-C(13)-H(13)	119.6
C(15)-C(14)-C(13)	120.2(2)	C(15)-C(14)-H(14)	119.9
C(13)-C(14)-H(14)	119.9	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(15)-C(16)-C(11)	120.1(2)	C(15)-C(16)-H(16)	120.0
C(11)-C(16)-H(16)	120.0	C(18)-C(17)-C(22)	120.1(2)
C(18)-C(17)-P(2)	120.7(2)	C(22)-C(17)-P(2)	119.2(1)
C(19)-C(18)-C(17)	119.3(2)	C(19)-C(18)-H(18)	120.4
C(17)-C(18)-H(18)	120.4	C(20)-C(19)-C(18)	120.3(2)
C(20)-C(19)-H(19)	119.8	C(18)-C(19)-H(19)	119.8
C(19)-C(20)-C(21)	120.6(2)	C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C(21)-C(20)-H(20)	119.7	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(2)
C(22)-C(21)-H(21)	120.1	C(20)-C(21)-H(21)	120.1
C(21)-C(22)-C(17)	119.8(2)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
C(17)-C(22)-H(22)	120.1	C(2)-C(23)-H(23A)	109.5
C(2)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(2)-C(23)-H(23C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	O(1)-C(24)-O(2)	124.6(2)
O(1)-C(24)-C(6)	123.7(2)	O(2)-C(24)-C(6)	111.6(1)
O(2)-C(25)-H(25A)	109.5	O(2)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	O(2)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
O(3)-C(26)-O(4)	124.7(2)	O(3)-C(26)-C(7)	123.2(2)
O(4)-C(26)-C(7)	112.1(2)	O(4)-C(27)-H(27A)	109.5
O(4)-C(27)-H(27B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
O(4)-C(27)-H(27C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(29)-C(28)-C(33)	119.1(2)
C(29)-C(28)-C(4)	121.1(2)	C(33)-C(28)-C(4)	119.8(2)
C(30)-C(29)-C(28)	120.3(2)	C(30)-C(29)-H(29)	119.9
C(28)-C(29)-H(29)	119.9	C(31)-C(30)-C(29)	120.2(2)
C(31)-C(30)-H(30)	119.9	C(29)-C(30)-H(30)	119.9
C(32)-C(31)-C(30)	120.2(2)	C(32)-C(31)-H(31)	119.9
C(30)-C(31)-H(31)	119.9	C(31)-C(32)-C(33)	120.1(2)
C(31)-C(32)-H(32)	119.9	C(33)-C(32)-H(32)	119.9
C(32)-C(33)-C(28)	120.0(2)	C(32)-C(33)-H(33)	120.0
C(28)-C(33)-H(33)	120.0	C(35)-C(34)-C(39)	117.8(2)
C(35)-C(34)-C(5)	121.3(2)	C(39)-C(34)-C(5)	120.8(2)
C(36)-C(35)-C(34)	121.2(2)	C(36)-C(35)-H(35)	119.4
C(34)-C(35)-H(35)	119.4	C(37)-C(36)-C(35)	120.2(2)
C(37)-C(36)-H(36)	119.9	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
C(36)-C(37)-C(38)	119.6(2)	C(36)-C(37)-H(37)	120.2
C(38)-C(37)-H(37)	120.2	C(39)-C(38)-C(37)	120.5(2)
C(39)-C(38)-H(38)	119.8	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(38)-C(39)-C(34)	120.8(2)	C(38)-C(39)-H(39)	119.6
C(34)-C(39)-H(39)	119.6	O(7)-S(5)-O(6)	115.5(1)
O(7)-S(5)-O(5)	114.8(1)	O(6)-S(5)-O(5)	114.7(1)
O(7)-S(5)-C(40)	103.4(1)	O(6)-S(5)-C(40)	102.9(1)
O(5)-S(5)-C(40)	103.1(1)	F(1)-C(40)-F(2)	107.1(2)
F(1)-C(40)-F(3)	107.3(2)	F(2)-C(40)-F(3)	107.4(2)
F(1)-C(40)-S(5)	112.1(2)	F(2)-C(40)-S(5)	111.7(2)
F(3)-C(40)-S(5)	111.0(2)		

I.1.c. Complexe 9



Compound	9
Molecular formula	C ₃₆ H ₃₀ AuClO ₄ P ₂ S
Molecular weight	853.02
Crystal habit	colorless plate
Crystal dimensions(mm)	0.14x0.08x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	Pn
a(Å)	8.6970(10)
b(Å)	12.6110(10)
c(Å)	31.127(2)
α(°)	90.00
β(°)	90.946(3)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3413.5(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.660
F(000)	1680
μ(cm ⁻¹)	4.581
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5664 min, 0.9345 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	23.81
HKL ranges	-9 9 ; -14 12 ; -35 35
Reflections measured	15288
Unique data	9721
Rint	0.0457
Reflections used	7701
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	812
Reflections / parameter	9
wR2	0.0769
R1	0.0430
Flack's parameter*	0.455(7)
Weights a, b	0.0158 ; 0.0000
GoF	0.976
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.683(0.127) / -0.718(0.127)

* Refined as an inversion twin.

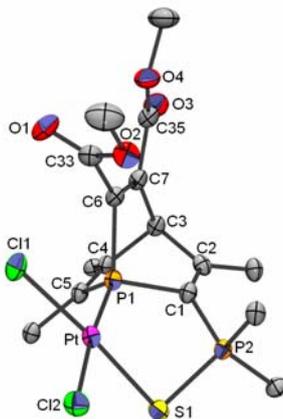
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **9**

Au(1)-P(1)	2.210(3)	Au(1)-Cl(1)	2.270(3)
Au(2)-P(3)	2.205(3)	Au(2)-Cl(2)	2.286(3)
S(1)-P(2)	1.953(4)	S(2)-P(4)	1.949(4)
P(1)-C(5)	1.76(2)	P(1)-C(1)	1.83(1)
P(1)-C(6)	1.83(1)	P(2)-C(1)	1.79(1)
P(2)-C(8)	1.80(1)	P(2)-C(14)	1.82(1)
P(3)-C(42)	1.84(1)	P(3)-C(37)	1.85(1)
P(3)-C(41)	1.87(1)	P(4)-C(44)	1.79(1)

P(4)-C(51)	1.79(1)	P(4)-C(37)	1.80(1)
O(1)-C(33)	1.22(2)	O(2)-C(33)	1.31(1)
O(2)-C(34)	1.45(2)	O(3)-C(35)	1.24(2)
O(4)-C(35)	1.33(2)	O(4)-C(36)	1.49(1)
O(5)-C(69)	1.22(2)	O(6)-C(69)	1.34(2)
O(6)-C(70)	1.41(2)	O(7)-C(71)	1.16(2)
O(8)-C(71)	1.34(2)	O(8)-C(72)	1.47(1)
C(1)-C(2)	1.34(2)	C(2)-C(20)	1.48(2)
C(2)-C(3)	1.58(2)	C(3)-C(7)	1.51(2)
C(3)-C(4)	1.56(1)	C(4)-C(5)	1.33(2)
C(4)-C(21)	1.50(2)	C(5)-C(27)	1.52(2)
C(6)-C(7)	1.31(2)	C(6)-C(33)	1.50(2)
C(7)-C(35)	1.50(2)	C(8)-C(13)	1.37(2)
C(8)-C(9)	1.39(2)	C(9)-C(10)	1.40(2)
C(10)-C(11)	1.36(2)	C(11)-C(12)	1.43(2)
C(12)-C(13)	1.32(2)	C(14)-C(15)	1.38(2)
C(14)-C(19)	1.40(1)	C(15)-C(16)	1.39(2)
C(16)-C(17)	1.37(2)	C(17)-C(18)	1.34(2)
C(18)-C(19)	1.39(2)	C(21)-C(26)	1.39(2)
C(21)-C(22)	1.41(2)	C(22)-C(23)	1.42(2)
C(23)-C(24)	1.38(2)	C(24)-C(25)	1.34(2)
C(25)-C(26)	1.37(2)	C(27)-C(32)	1.36(2)
C(27)-C(28)	1.40(2)	C(28)-C(29)	1.39(2)
C(29)-C(30)	1.38(2)	C(30)-C(31)	1.35(2)
C(31)-C(32)	1.37(1)	C(37)-C(38)	1.33(2)
C(38)-C(56)	1.51(2)	C(38)-C(39)	1.52(2)
C(39)-C(43)	1.51(2)	C(39)-C(40)	1.56(1)
C(40)-C(41)	1.35(2)	C(40)-C(57)	1.47(2)
C(41)-C(63)	1.46(2)	C(42)-C(43)	1.34(2)
C(42)-C(69)	1.49(2)	C(43)-C(71)	1.50(2)
C(44)-C(45)	1.39(2)	C(44)-C(49)	1.42(2)
C(45)-C(46)	1.42(2)	C(46)-C(47)	1.43(2)
C(47)-C(48)	1.35(2)	C(48)-C(49)	1.40(2)
C(50)-C(51)	1.38(2)	C(50)-C(55)	1.42(2)
C(51)-C(52)	1.40(2)	C(52)-C(53)	1.37(2)
C(53)-C(54)	1.37(2)	C(54)-C(55)	1.37(2)
C(57)-C(62)	1.34(2)	C(57)-C(58)	1.42(2)
C(58)-C(59)	1.39(2)	C(59)-C(60)	1.38(2)
C(60)-C(61)	1.38(2)	C(61)-C(62)	1.37(2)
C(63)-C(68)	1.37(2)	C(63)-C(64)	1.38(2)
C(64)-C(65)	1.38(2)	C(65)-C(66)	1.36(2)
C(66)-C(67)	1.37(2)	C(67)-C(68)	1.38(2)
P(1)-Au(1)-Cl(1)	172.6(1)	P(3)-Au(2)-Cl(2)	174.8(1)
C(5)-P(1)-C(1)	99.4(7)	C(5)-P(1)-C(6)	98.1(6)
C(1)-P(1)-C(6)	96.9(6)	C(5)-P(1)-Au(1)	117.1(5)
C(1)-P(1)-Au(1)	124.7(4)	C(6)-P(1)-Au(1)	115.8(5)
C(1)-P(2)-C(8)	104.8(6)	C(1)-P(2)-C(14)	107.0(5)
C(8)-P(2)-C(14)	103.8(6)	C(1)-P(2)-S(1)	111.4(4)
C(8)-P(2)-S(1)	114.1(4)	C(14)-P(2)-S(1)	114.8(4)
C(42)-P(3)-C(37)	97.1(5)	C(42)-P(3)-C(41)	98.5(5)
C(37)-P(3)-C(41)	97.6(6)	C(42)-P(3)-Au(2)	117.8(4)
C(37)-P(3)-Au(2)	123.2(4)	C(41)-P(3)-Au(2)	117.6(4)
C(44)-P(4)-C(51)	105.5(6)	C(44)-P(4)-C(37)	109.2(6)
C(51)-P(4)-C(37)	105.1(6)	C(44)-P(4)-S(2)	113.3(5)
C(51)-P(4)-S(2)	112.5(4)	C(37)-P(4)-S(2)	110.7(4)
C(33)-O(2)-C(34)	117(1)	C(35)-O(4)-C(36)	117(1)
C(69)-O(6)-C(70)	117(1)	C(71)-O(8)-C(72)	112(1)
C(2)-C(1)-P(2)	129(1)	C(2)-C(1)-P(1)	113(1)
P(2)-C(1)-P(1)	117.4(7)	C(1)-C(2)-C(20)	132(1)
C(1)-C(2)-C(3)	116(1)	C(20)-C(2)-C(3)	112(1)
C(7)-C(3)-C(4)	108(1)	C(7)-C(3)-C(2)	109(1)
C(4)-C(3)-C(2)	106(1)	C(5)-C(4)-C(21)	129(1)
C(5)-C(4)-C(3)	114(1)	C(21)-C(4)-C(3)	116(1)
C(4)-C(5)-C(27)	122(1)	C(4)-C(5)-P(1)	116(1)
C(27)-C(5)-P(1)	122(1)	C(7)-C(6)-C(33)	130(1)
C(7)-C(6)-P(1)	112(1)	C(33)-C(6)-P(1)	119(1)
C(6)-C(7)-C(35)	120(1)	C(6)-C(7)-C(3)	119(1)
C(35)-C(7)-C(3)	121(1)	C(13)-C(8)-C(9)	117(1)
C(13)-C(8)-P(2)	122(1)	C(9)-C(8)-P(2)	121(1)
C(8)-C(9)-C(10)	121(1)	C(11)-C(10)-C(9)	120(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119(1)	C(13)-C(12)-C(11)	119(1)
C(12)-C(13)-C(8)	125(2)	C(15)-C(14)-C(19)	120(1)
C(15)-C(14)-P(2)	121(1)	C(19)-C(14)-P(2)	119(1)
C(14)-C(15)-C(16)	119(1)	C(17)-C(16)-C(15)	121(1)
C(18)-C(17)-C(16)	120(1)	C(17)-C(18)-C(19)	122(1)
C(18)-C(19)-C(14)	118(1)	C(26)-C(21)-C(22)	118(1)

C(26)-C(21)-C(4)	123(1)	C(22)-C(21)-C(4)	118(1)
C(21)-C(22)-C(23)	120(1)	C(24)-C(23)-C(22)	118(2)
C(25)-C(24)-C(23)	122(2)	C(24)-C(25)-C(26)	121(2)
C(25)-C(26)-C(21)	121(1)	C(32)-C(27)-C(28)	117(1)
C(32)-C(27)-C(5)	123(1)	C(28)-C(27)-C(5)	121(1)
C(29)-C(28)-C(27)	121(1)	C(30)-C(29)-C(28)	118(1)
C(31)-C(30)-C(29)	123(1)	C(30)-C(31)-C(32)	117(1)
C(27)-C(32)-C(31)	124(1)	O(1)-C(33)-O(2)	125(1)
O(1)-C(33)-C(6)	124(1)	O(2)-C(33)-C(6)	111(1)
O(3)-C(35)-O(4)	123(1)	O(3)-C(35)-C(7)	124(1)
O(4)-C(35)-C(7)	113(1)	C(38)-C(37)-P(4)	134(1)
C(38)-C(37)-P(3)	112(1)	P(4)-C(37)-P(3)	114.5(7)
C(37)-C(38)-C(56)	127(1)	C(37)-C(38)-C(39)	119(1)
C(56)-C(38)-C(39)	113(1)	C(43)-C(39)-C(38)	110(1)
C(43)-C(39)-C(40)	111(1)	C(38)-C(39)-C(40)	106(1)
C(41)-C(40)-C(57)	121(1)	C(41)-C(40)-C(39)	117(1)
C(57)-C(40)-C(39)	121(1)	C(40)-C(41)-C(63)	127(1)
C(40)-C(41)-P(3)	112(1)	C(63)-C(41)-P(3)	121(1)
C(43)-C(42)-C(69)	128(1)	C(43)-C(42)-P(3)	113(1)
C(69)-C(42)-P(3)	119.7(8)	C(42)-C(43)-C(71)	119(1)
C(42)-C(43)-C(39)	117(1)	C(71)-C(43)-C(39)	124(1)
C(45)-C(44)-C(49)	118(1)	C(45)-C(44)-P(4)	121(1)
C(49)-C(44)-P(4)	121(1)	C(44)-C(45)-C(46)	123(1)
C(45)-C(46)-C(47)	116(2)	C(48)-C(47)-C(46)	122(2)
C(47)-C(48)-C(49)	121(1)	C(48)-C(49)-C(44)	120(1)
C(51)-C(50)-C(55)	118(1)	C(50)-C(51)-C(52)	120(1)
C(50)-C(51)-P(4)	118(1)	C(52)-C(51)-P(4)	122(1)
C(53)-C(52)-C(51)	120(1)	C(52)-C(53)-C(54)	121(1)
C(53)-C(54)-C(55)	121(1)	C(54)-C(55)-C(50)	120(1)
C(62)-C(57)-C(58)	120(1)	C(62)-C(57)-C(40)	121(1)
C(58)-C(57)-C(40)	119(1)	C(59)-C(58)-C(57)	118(1)
C(60)-C(59)-C(58)	121(1)	C(61)-C(60)-C(59)	118(2)
C(62)-C(61)-C(60)	122(2)	C(57)-C(62)-C(61)	121(1)
C(68)-C(63)-C(64)	118(1)	C(68)-C(63)-C(41)	121(1)
C(64)-C(63)-C(41)	121(1)	C(63)-C(64)-C(65)	121(1)
C(66)-C(65)-C(64)	121(1)	C(65)-C(66)-C(67)	118(1)
C(66)-C(67)-C(68)	122(1)	C(63)-C(68)-C(67)	120(1)
O(5)-C(69)-O(6)	125(1)	O(5)-C(69)-C(42)	124(1)
O(6)-C(69)-C(42)	111(1)	O(7)-C(71)-O(8)	129(1)
O(7)-C(71)-C(43)	123(1)	O(8)-C(71)-C(43)	109(1)

I.1.d. Complexe 10



Compound	10
Molecular formula	$C_{36}H_{30}Cl_2O_4P_2PtS, CHCl_3$
Molecular weight	1005.96
Crystal habit	pale yellow plate
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a(Å)	10.1160(10)
b(Å)	15.5140(10)
c(Å)	12.8540(10)
α (°)	90.00
β (°)	103.9400(10)
γ (°)	90.00

V(Å ³)	1957.9(3)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.706
F(000)	988
μ(cm ⁻¹)	4.098
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4945 min, 0.6847 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.01
HKL ranges	-14 14 ; -19 21 ; -18 18
Reflections measured	9170
Unique data	9170
Rint	0.0000
Reflections used	8614
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	455
Reflections / parameter	18
wR2	0.0629
R1	0.0260
Flack's parameter	-0.010(4)
Weights a, b	0.0333 ; 0.0000
GoF	1.015
difference peak / hole (e Å ⁻³)	2.000(0.099) / -1.184(0.099)

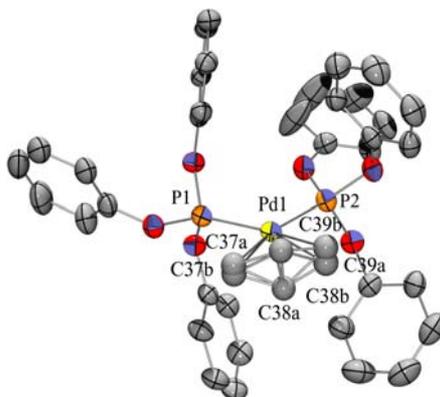
Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **10**

Pt(1)-P(1)	2.184(1)	Pt(1)-Cl(1)	2.310(1)
Pt(1)-S(1)	2.313(1)	Pt(1)-Cl(2)	2.334(1)
Cl(3)-C(37)	1.745(6)	Cl(4)-C(37)	1.757(6)
Cl(5)-C(37)	1.759(5)	S(1)-P(2)	2.020(1)
P(1)-C(1)	1.840(4)	P(1)-C(6)	1.843(4)
P(1)-C(5)	1.845(4)	P(2)-C(1)	1.784(4)
P(2)-C(14)	1.788(4)	P(2)-C(8)	1.795(4)
O(1)-C(33)	1.194(5)	O(2)-C(33)	1.330(5)
O(2)-C(34)	1.448(6)	O(3)-C(35)	1.193(5)
O(4)-C(35)	1.336(5)	O(4)-C(36)	1.445(5)
C(1)-C(2)	1.334(5)	C(2)-C(20)	1.495(5)
C(2)-C(3)	1.548(5)	C(3)-C(7)	1.518(5)
C(3)-C(4)	1.549(5)	C(4)-C(5)	1.331(5)
C(4)-C(21)	1.491(5)	C(5)-C(27)	1.473(5)
C(6)-C(7)	1.331(5)	C(6)-C(33)	1.490(5)
C(7)-C(35)	1.506(5)	C(8)-C(13)	1.386(5)
C(8)-C(9)	1.387(5)	C(9)-C(10)	1.388(6)
C(10)-C(11)	1.383(7)	C(11)-C(12)	1.369(7)
C(12)-C(13)	1.396(6)	C(14)-C(15)	1.378(5)
C(14)-C(19)	1.401(6)	C(15)-C(16)	1.399(6)
C(16)-C(17)	1.372(7)	C(17)-C(18)	1.385(7)
C(18)-C(19)	1.390(6)	C(21)-C(22)	1.384(6)
C(21)-C(26)	1.404(5)	C(22)-C(23)	1.387(5)
C(23)-C(24)	1.392(6)	C(24)-C(25)	1.363(7)
C(25)-C(26)	1.393(6)	C(27)-C(32)	1.392(5)
C(27)-C(28)	1.400(5)	C(28)-C(29)	1.378(6)
C(29)-C(30)	1.370(6)	C(30)-C(31)	1.398(6)
C(31)-C(32)	1.367(5)		
P(1)-Pt(1)-Cl(1)	92.71(3)	P(1)-Pt(1)-S(1)	88.84(3)
Cl(1)-Pt(1)-S(1)	175.76(4)	P(1)-Pt(1)-Cl(2)	174.31(3)
Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	91.34(4)	S(1)-Pt(1)-Cl(2)	87.40(3)
P(2)-S(1)-Pt(1)	96.67(4)	C(1)-P(1)-C(6)	97.0(2)
C(1)-P(1)-C(5)	98.7(2)	C(6)-P(1)-C(5)	98.1(2)
C(1)-P(1)-Pt(1)	110.0(1)	C(6)-P(1)-Pt(1)	125.4(1)
C(5)-P(1)-Pt(1)	122.1(1)	C(1)-P(2)-C(14)	110.3(2)
C(1)-P(2)-C(8)	109.0(2)	C(14)-P(2)-C(8)	111.6(2)
C(1)-P(2)-S(1)	105.2(1)	C(14)-P(2)-S(1)	109.7(1)
C(8)-P(2)-S(1)	110.8(1)	C(33)-O(2)-C(34)	115.2(3)
C(35)-O(4)-C(36)	115.2(4)	C(2)-C(1)-P(2)	134.0(3)
C(2)-C(1)-P(1)	114.8(3)	P(2)-C(1)-P(1)	110.7(2)
C(1)-C(2)-C(20)	128.7(3)	C(1)-C(2)-C(3)	114.4(3)
C(20)-C(2)-C(3)	116.8(3)	C(7)-C(3)-C(2)	109.0(3)
C(7)-C(3)-C(4)	109.0(3)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(3)

C(5)-C(4)-C(21)	126.3(3)	C(5)-C(4)-C(3)	117.9(3)
C(21)-C(4)-C(3)	115.8(3)	C(4)-C(5)-C(27)	130.0(3)
C(4)-C(5)-P(1)	111.7(3)	C(27)-C(5)-P(1)	118.3(3)
C(7)-C(6)-C(33)	127.1(3)	C(7)-C(6)-P(1)	111.0(3)
C(33)-C(6)-P(1)	122.0(3)	C(6)-C(7)-C(35)	125.3(3)
C(6)-C(7)-C(3)	119.2(3)	C(35)-C(7)-C(3)	115.6(3)
C(13)-C(8)-C(9)	120.3(3)	C(13)-C(8)-P(2)	119.6(3)
C(9)-C(8)-P(2)	120.1(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119.1(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.2(4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(4)	C(8)-C(13)-C(12)	119.8(4)
C(15)-C(14)-C(19)	119.7(4)	C(15)-C(14)-P(2)	122.2(3)
C(19)-C(14)-P(2)	118.1(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(4)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(4)
C(17)-C(18)-C(19)	119.9(4)	C(18)-C(19)-C(14)	119.7(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.0(4)	C(22)-C(21)-C(4)	120.8(3)
C(26)-C(21)-C(4)	121.1(4)	C(21)-C(22)-C(23)	121.7(4)
C(22)-C(23)-C(24)	119.1(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(4)
C(32)-C(27)-C(28)	118.4(4)	C(32)-C(27)-C(5)	120.3(3)
C(28)-C(27)-C(5)	121.2(3)	C(29)-C(28)-C(27)	119.6(4)
C(30)-C(29)-C(28)	121.9(4)	C(29)-C(30)-C(31)	118.4(4)
C(32)-C(31)-C(30)	120.5(4)	C(31)-C(32)-C(27)	121.1(3)
O(1)-C(33)-O(2)	125.7(4)	O(1)-C(33)-C(6)	124.3(4)
O(2)-C(33)-C(6)	110.0(3)	O(3)-C(35)-O(4)	125.2(4)
O(3)-C(35)-C(7)	123.3(4)	O(4)-C(35)-C(7)	111.5(3)
Cl(3)-C(37)-Cl(4)	110.5(3)	Cl(3)-C(37)-Cl(5)	110.5(3)
Cl(4)-C(37)-Cl(5)	110.2(3)		

I.2. Partie I – Chapitre I

I.2.a. Complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{OPh})_3)_2][\text{BF}_4]$ (12b)



Compound	pdpophall
Molecular formula	$2(\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}), \text{C}_6\text{H}_{14}, 2(\text{BF}_4)$
Molecular weight	892.87
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.20x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a(Å)	9.8304(2)
b(Å)	31.1336(6)
c(Å)	15.0312(2)
•(°)	90.00
•(°)	120.1770(10)
•(°)	90.00
V(Å ³)	3976.92(12)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.491
F(000)	1816
•(cm ⁻¹)	0.613
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8375 min, 0.9412 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK•
•(Å)	0.71073
Monochromator	graphite

T (K) 150.0(1)
 Scan mode phi and omega scans
 Maximum • 28.70
 HKL ranges -13 13 ; -42 42 ; -20 20
 Reflections measured 19418
 Unique data 10252
 Rint 0.0197
 Reflections used 8151
 Criterion $I > 2 \cdot I$
 Refinement type Fsqd
 Hydrogen atoms mixed
 Parameters refined 507
 Reflections / parameter 16
 wR2 0.1303
 R1 0.0443
 Weights a, b 0.0739 ; 1.7027
 GoF 1.085
 difference peak / hole (e Å⁻³) 1.024(0.082) / -0.958(0.082)

Table: Distances (Å) et angles (deg)

Pd(1)-C(37A)	2.18(1)	Pd(1)-C(37B)	2.186(8)
Pd(1)-C(38A)	2.192(5)	Pd(1)-C(38B)	2.198(7)
Pd(1)-C(39A)	2.210(7)	Pd(1)-C(39B)	2.214(7)
Pd(1)-P(2)	2.2684(7)	Pd(1)-P(1)	2.2693(7)
P(1)-O(2)	1.592(2)	P(1)-O(3)	1.594(2)
P(1)-O(1)	1.596(2)	P(2)-O(6)	1.583(2)
P(2)-O(4)	1.599(2)	P(2)-O(5)	1.600(2)
O(2)-C(7)	1.418(3)	O(5)-C(25)	1.408(3)
O(1)-C(1)	1.408(3)	O(3)-C(13)	1.402(3)
O(4)-C(19)	1.420(3)	C(7)-C(8)	1.367(5)
C(7)-C(12)	1.377(4)	C(12)-C(11)	1.400(5)
C(12)-H(12)	0.9500	C(11)-C(10)	1.364(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(10)-C(9)	1.375(6)
C(10)-H(10)	0.9500	C(9)-C(8)	1.402(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(1)-C(6)	1.380(4)	C(1)-C(2)	1.384(4)
C(6)-C(5)	1.391(4)	C(6)-H(6)	0.9500
C(5)-C(4)	1.366(5)	C(5)-H(5)	0.9500
C(4)-C(3)	1.386(5)	C(4)-H(4)	0.9500
C(3)-C(2)	1.390(4)	C(3)-H(3)	0.9500
C(2)-H(2)	0.9500	C(13)-C(18)	1.379(4)
C(13)-C(14)	1.385(3)	C(14)-C(15)	1.389(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.384(5)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.378(4)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.389(4)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-H(18)	0.9500
C(25)-C(30)	1.373(4)	C(25)-C(26)	1.374(4)
C(30)-C(29)	1.382(4)	C(30)-H(30)	0.9500
C(29)-C(28)	1.372(5)	C(29)-H(29)	0.9500
C(28)-C(27)	1.382(5)	C(28)-H(28)	0.9500
C(27)-C(26)	1.384(4)	C(27)-H(27)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(19)-C(20)	1.374(4)
C(19)-C(24)	1.382(4)	C(20)-C(21)	1.391(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.366(6)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.388(6)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.383(5)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500
O(6)-C(31)	1.406(3)	C(31)-C(36)	1.359(4)
C(31)-C(32)	1.370(5)	C(36)-C(35)	1.394(4)
C(36)-H(36)	0.9500	C(35)-C(34)	1.372(6)
C(35)-H(35)	0.9500	C(34)-C(33)	1.376(7)
C(34)-H(34)	0.9500	C(33)-C(32)	1.389(5)
C(33)-H(33)	0.9500	C(32)-H(32)	0.9500
B(1)-F(3)	1.370(4)	B(1)-F(4)	1.376(4)
B(1)-F(1)	1.376(4)	B(1)-F(2)	1.377(4)
C(37A)-C(38A)	1.435(5)	C(38A)-C(39A)	1.290(4)
C(37B)-C(38B)	1.440(4)	C(38B)-C(39B)	1.274(4)
C(40)-C(41)	1.43(1)	C(40)-H(40A)	0.9800
C(40)-H(40B)	0.9800	C(40)-H(40C)	0.9800
C(42)-C(42)#3	1.25(2)	C(42)-C(41)	1.41(1)
C(42)-H(42A)	0.9900	C(42)-H(42B)	0.9900
C(41)-H(41A)	0.9900	C(41)-H(41B)	0.9900
C(37A)-Pd(1)-C(37B)	6.1(4)	C(37A)-Pd(1)-C(38A)	38.3(2)
C(37B)-Pd(1)-C(38A)	36.0(2)	C(37A)-Pd(1)-C(38B)	35.7(3)
C(37B)-Pd(1)-C(38B)	38.3(1)	C(38A)-Pd(1)-C(38B)	28.2(2)
C(37A)-Pd(1)-C(39A)	67.4(2)	C(37B)-Pd(1)-C(39A)	67.2(2)

C(38A)-Pd(1)-C(39A)	34.1(1)	C(38B)-Pd(1)-C(39A)	36.6(2)
C(37A)-Pd(1)-C(39B)	67.9(3)	C(37B)-Pd(1)-C(39B)	68.9(2)
C(38A)-Pd(1)-C(39B)	39.9(2)	C(38B)-Pd(1)-C(39B)	33.6(1)
C(39A)-Pd(1)-C(39B)	10.9(2)	C(37A)-Pd(1)-P(2)	163.9(2)
C(37B)-Pd(1)-P(2)	163.8(2)	C(38A)-Pd(1)-P(2)	127.9(1)
C(38B)-Pd(1)-P(2)	128.5(1)	C(39A)-Pd(1)-P(2)	96.9(1)
C(39B)-Pd(1)-P(2)	96.1(1)	C(37A)-Pd(1)-P(1)	95.0(2)
C(37B)-Pd(1)-P(1)	94.7(2)	C(38A)-Pd(1)-P(1)	127.8(1)
C(38B)-Pd(1)-P(1)	128.2(1)	C(39A)-Pd(1)-P(1)	161.7(1)
C(39B)-Pd(1)-P(1)	161.6(1)	P(2)-Pd(1)-P(1)	100.96(2)
O(2)-P(1)-O(3)	104.6(1)	O(2)-P(1)-O(1)	106.4(1)
O(3)-P(1)-O(1)	94.3(1)	O(2)-P(1)-Pd(1)	111.57(8)
O(3)-P(1)-Pd(1)	119.47(7)	O(1)-P(1)-Pd(1)	118.30(8)
O(6)-P(2)-O(4)	100.5(1)	O(6)-P(2)-O(5)	105.7(1)
O(4)-P(2)-O(5)	99.8(1)	O(6)-P(2)-Pd(1)	114.47(8)
O(4)-P(2)-Pd(1)	114.77(8)	O(5)-P(2)-Pd(1)	119.12(8)
C(7)-O(2)-P(1)	123.7(2)	C(25)-O(5)-P(2)	122.2(2)
C(1)-O(1)-P(1)	121.1(2)	C(13)-O(3)-P(1)	122.7(2)
C(19)-O(4)-P(2)	117.5(2)	C(8)-C(7)-C(12)	123.2(3)
C(8)-C(7)-O(2)	120.5(3)	C(12)-C(7)-O(2)	116.3(3)
C(7)-C(12)-C(11)	118.1(3)	C(7)-C(12)-H(12)	121.0
C(11)-C(12)-H(12)	121.0	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(4)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7	C(10)-C(9)-C(8)	120.7(4)
C(10)-C(9)-H(9)	119.6	C(8)-C(9)-H(9)	119.6
C(7)-C(8)-C(9)	117.3(4)	C(7)-C(8)-H(8)	121.3
C(9)-C(8)-H(8)	121.3	C(6)-C(1)-C(2)	121.5(3)
C(6)-C(1)-O(1)	122.2(2)	C(2)-C(1)-O(1)	116.2(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118.9(3)	C(1)-C(6)-H(6)	120.6
C(5)-C(6)-H(6)	120.6	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7	C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(3)	C(1)-C(2)-H(2)	120.8
C(3)-C(2)-H(2)	120.8	C(18)-C(13)-C(14)	121.7(2)
C(18)-C(13)-O(3)	123.2(2)	C(14)-C(13)-O(3)	115.1(2)
C(13)-C(14)-C(15)	118.3(3)	C(13)-C(14)-H(14)	120.8
C(15)-C(14)-H(14)	120.8	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(3)
C(16)-C(15)-H(15)	119.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(17)-C(16)-C(15)	119.5(3)	C(17)-C(16)-H(16)	120.2
C(15)-C(16)-H(16)	120.2	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(3)
C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(18)-C(17)-H(17)	119.7
C(13)-C(18)-C(17)	118.9(2)	C(13)-C(18)-H(18)	120.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.5	C(30)-C(25)-C(26)	122.3(3)
C(30)-C(25)-O(5)	121.0(3)	C(26)-C(25)-O(5)	116.7(2)
C(25)-C(30)-C(29)	118.6(3)	C(25)-C(30)-H(30)	120.7
C(29)-C(30)-H(30)	120.7	C(28)-C(29)-C(30)	120.3(3)
C(28)-C(29)-H(29)	119.8	C(30)-C(29)-H(29)	119.8
C(29)-C(28)-C(27)	120.3(3)	C(29)-C(28)-H(28)	119.9
C(27)-C(28)-H(28)	119.9	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(3)
C(28)-C(27)-H(27)	119.9	C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(25)-C(26)-C(27)	118.4(3)	C(25)-C(26)-H(26)	120.8
C(27)-C(26)-H(26)	120.8	C(20)-C(19)-C(24)	122.7(3)
C(20)-C(19)-O(4)	119.6(3)	C(24)-C(19)-O(4)	117.8(3)
C(19)-C(20)-C(21)	118.2(3)	C(19)-C(20)-H(20)	120.9
C(21)-C(20)-H(20)	120.9	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(4)
C(22)-C(21)-H(21)	119.9	C(20)-C(21)-H(21)	119.9
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.7
C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(4)
C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(19)-C(24)-C(23)	118.0(3)	C(19)-C(24)-H(24)	121.0
C(23)-C(24)-H(24)	121.0	C(31)-O(6)-P(2)	130.1(2)
C(36)-C(31)-C(32)	121.8(3)	C(36)-C(31)-O(6)	124.8(3)
C(32)-C(31)-O(6)	113.1(3)	C(31)-C(36)-C(35)	119.1(3)
C(31)-C(36)-H(36)	120.5	C(35)-C(36)-H(36)	120.5
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(4)	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(36)-C(35)-H(35)	119.9	C(35)-C(34)-C(33)	119.6(3)
C(35)-C(34)-H(34)	120.2	C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(32)-C(33)-H(33)	119.7	C(31)-C(32)-C(33)	118.7(4)
C(31)-C(32)-H(32)	120.7	C(33)-C(32)-H(32)	120.7
F(3)-B(1)-F(4)	111.4(3)	F(3)-B(1)-F(1)	107.0(3)
F(4)-B(1)-F(1)	108.3(3)	F(3)-B(1)-F(2)	110.0(3)
F(4)-B(1)-F(2)	109.7(3)	F(1)-B(1)-F(2)	110.4(3)
C(38A)-C(37A)-Pd(1)	71.2(4)	C(39A)-C(38A)-C(37A)	126.8(6)

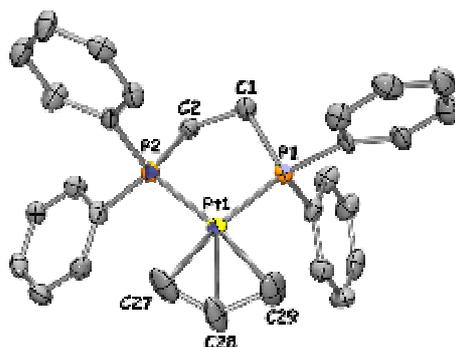
Reflections used 9040
 Criterion $I > 2 \cdot I$
 Refinement type Fsqd
 Hydrogen atoms constr
 Parameters refined 480
 Reflections / parameter 18
 wR2 0.0896
 R1 0.0351
 Weights a, b 0.0415 ; 0.0000
 GoF 1.023
 difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) 2.030(0.124) / -1.512(0.124)

Table. Distances (Å) et angles (deg)

Pt(1)-P(2)	2.292(1)	Pt(1)-P(1)	2.2933(8)
Pt(1)-Cl(1)	2.3234(8)	Pt(1)-Cl(2)	2.3274(8)
P(1)-C(22)	1.827(3)	P(1)-C(25)	1.830(3)
P(1)-C(2)	1.841(3)	P(2)-C(12)	1.823(4)
P(2)-C(41)	1.830(4)	P(2)-C(38)	1.846(4)
O(11)-C(1)	1.385(4)	O(11)-C(13)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.380(4)	C(1)-C(6)	1.383(4)
C(2)-C(3)	1.417(4)	C(3)-C(4)	1.369(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.379(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.399(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.528(4)
C(7)-C(8)	1.519(5)	C(7)-C(14)	1.523(5)
C(7)-C(15)	1.546(5)	C(8)-C(9)	1.389(5)
C(8)-C(13)	1.390(4)	C(9)-C(10)	1.354(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.393(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.400(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.374(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.374(5)	C(16)-C(21)	1.386(4)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.388(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.367(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.378(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.398(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.467(4)
C(22)-C(23)	1.362(4)	C(23)-C(24)	1.445(5)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.344(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.471(5)
C(26)-C(31)	1.381(5)	C(26)-C(27)	1.405(5)
C(27)-C(28)	1.377(5)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.381(6)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.371(6)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.391(5)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(37)	1.400(5)
C(32)-C(33)	1.403(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.384(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.389(7)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.373(7)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.399(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.455(6)	C(38)-C(39)	1.343(5)
C(39)-C(40)	1.449(7)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.343(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.458(6)	C(42)-C(47)	1.378(5)
C(42)-C(43)	1.403(5)	C(43)-C(44)	1.394(7)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.376(7)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.367(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.377(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
P(2)-Pt(1)-P(1)	113.39(3)	P(2)-Pt(1)-Cl(1)	166.20(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(1)	80.41(3)	P(2)-Pt(1)-Cl(2)	80.66(3)
P(1)-Pt(1)-Cl(2)	165.87(3)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(2)	85.54(3)
C(22)-P(1)-C(25)	92.1(2)	C(22)-P(1)-C(2)	100.8(2)
C(25)-P(1)-C(2)	99.5(1)	C(22)-P(1)-Pt(1)	113.5(1)
C(25)-P(1)-Pt(1)	114.8(1)	C(2)-P(1)-Pt(1)	129.1(1)
C(12)-P(2)-C(41)	102.0(2)	C(12)-P(2)-C(38)	96.8(2)
C(41)-P(2)-C(38)	92.0(2)	C(12)-P(2)-Pt(1)	130.2(1)
C(41)-P(2)-Pt(1)	111.0(1)	C(38)-P(2)-Pt(1)	117.6(1)
C(1)-O(11)-C(13)	110.8(2)	C(2)-C(1)-C(6)	124.9(3)
C(2)-C(1)-O(11)	115.8(3)	C(6)-C(1)-O(11)	119.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.1(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.5(2)

C(3)-C(2)-P(1)	122.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(3)	C(3)-C(4)-H(4)	119.3
C(5)-C(4)-H(4)	119.3	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(1)-C(6)-C(5)	116.7(3)	C(1)-C(6)-C(7)	117.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)	125.7(3)	C(8)-C(7)-C(14)	112.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	105.1(3)	C(14)-C(7)-C(6)	112.3(3)
C(8)-C(7)-C(15)	110.3(3)	C(14)-C(7)-C(15)	108.5(3)
C(6)-C(7)-C(15)	108.3(3)	C(9)-C(8)-C(13)	116.3(3)
C(9)-C(8)-C(7)	126.1(3)	C(13)-C(8)-C(7)	117.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)	C(10)-C(9)-H(9)	119.4
C(8)-C(9)-H(9)	119.4	C(9)-C(10)-C(11)	121.4(4)
C(9)-C(10)-H(10)	119.3	C(11)-C(10)-H(10)	119.3
C(10)-C(11)-C(12)	119.7(4)	C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(12)-C(11)-H(11)	120.2	C(13)-C(12)-C(11)	116.6(3)
C(13)-C(12)-P(2)	122.2(3)	C(11)-C(12)-P(2)	121.2(3)
C(12)-C(13)-O(11)	116.2(3)	C(12)-C(13)-C(8)	124.7(3)
O(11)-C(13)-C(8)	119.0(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(17)-C(16)-C(21)	120.8(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(16)-H(16)	119.6
C(16)-C(17)-C(18)	120.0(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.0	C(19)-C(18)-C(17)	120.2(3)
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(3)	C(18)-C(19)-H(19)	120.1
C(20)-C(19)-H(19)	120.1	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(16)-C(21)-C(20)	118.2(3)	C(16)-C(21)-C(22)	121.7(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)	C(23)-C(22)-C(21)	125.4(3)
C(23)-C(22)-P(1)	107.7(2)	C(21)-C(22)-P(1)	126.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	115.8(3)	C(22)-C(23)-H(23)	122.1
C(24)-C(23)-H(23)	122.1	C(25)-C(24)-C(23)	116.2(3)
C(25)-C(24)-H(24)	121.9	C(23)-C(24)-H(24)	121.9
C(24)-C(25)-C(26)	125.0(3)	C(24)-C(25)-P(1)	108.1(3)
C(26)-C(25)-P(1)	126.5(3)	C(31)-C(26)-C(27)	119.0(3)
C(31)-C(26)-C(25)	122.2(3)	C(27)-C(26)-C(25)	118.7(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.5(5)	C(28)-C(27)-H(27)	119.8
C(26)-C(27)-H(27)	119.8	C(27)-C(28)-C(29)	119.9(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.0	C(29)-C(28)-H(28)	120.0
C(30)-C(29)-C(28)	120.0(4)	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(28)-C(29)-H(29)	120.0	C(29)-C(30)-C(31)	120.7(5)
C(29)-C(30)-H(30)	119.7	C(31)-C(30)-H(30)	119.7
C(26)-C(31)-C(30)	119.9(4)	C(26)-C(31)-H(31)	120.1
C(30)-C(31)-H(31)	120.1	C(37)-C(32)-C(33)	120.5(4)
C(37)-C(32)-H(32)	119.8	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(32)-C(33)-H(33)	119.8	C(33)-C(34)-C(35)	118.8(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.6	C(35)-C(34)-H(34)	120.6
C(36)-C(35)-C(34)	121.4(4)	C(36)-C(35)-H(35)	119.3
C(34)-C(35)-H(35)	119.3	C(35)-C(36)-C(37)	120.9(4)
C(35)-C(36)-H(36)	119.6	C(37)-C(36)-H(36)	119.6
C(36)-C(37)-C(32)	118.0(4)	C(36)-C(37)-C(38)	120.4(4)
C(32)-C(37)-C(38)	121.5(3)	C(39)-C(38)-C(37)	126.6(4)
C(39)-C(38)-P(2)	107.3(3)	C(37)-C(38)-P(2)	125.6(3)
C(38)-C(39)-C(40)	116.4(4)	C(38)-C(39)-H(39)	121.8
C(40)-C(39)-H(39)	121.8	C(41)-C(40)-C(39)	116.5(4)
C(41)-C(40)-H(40)	121.8	C(39)-C(40)-H(40)	121.8
C(40)-C(41)-C(42)	128.8(4)	C(40)-C(41)-P(2)	107.8(3)
C(42)-C(41)-P(2)	123.4(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.6(4)
C(47)-C(42)-C(41)	121.9(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(4)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(4)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(42)-C(43)-H(43)	119.8	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(4)
C(45)-C(44)-H(44)	120.2	C(43)-C(44)-H(44)	120.2
C(46)-C(45)-C(44)	120.5(5)	C(46)-C(45)-H(45)	119.7
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	C(45)-C(46)-C(47)	119.7(5)
C(45)-C(46)-H(46)	120.1	C(47)-C(46)-H(46)	120.1
C(46)-C(47)-C(42)	122.0(4)	C(46)-C(47)-H(47)	119.0
C(42)-C(47)-H(47)	119.0		

I.3.b. Complexe [Pt(η^3 -allyle)(dppe)][OTf] (3)



Compound	gm569
Molecular formula	$C_{27}H_{29}P_2Pt, CF_3O_3S$
Molecular weight	783.62
Crystal habit	Colorless Needle
Crystal dimensions(mm)	0.34x0.16x0.06
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a(Å)	9.553(1)
b(Å)	11.704(1)
c(Å)	13.583(1)
•(°)	90.00
•(°)	109.365(1)
•(°)	90.00
V(Å ³)	1432.8(2)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.816
F(000)	768
•(cm ⁻¹)	5.132
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2743 min, 0.7482 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
•(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum •	30.02
HKL ranges	-10 13 ; -16 13 ; -19 13
Reflections measured	9793
Unique data	6832
Rint	0.0453
Reflections used	6004
Criterion	$I > 2 \cdot I$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	350
Reflections / parameter	17
wR2	0.1309
R1	0.0468
Flack's parameter	0.026(11)
Weights a, b	0.0793 ; 0.0000
GoF	1.022
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.692(0.266) / -3.417(0.266)

Table. Distances (Å) et angles (deg)

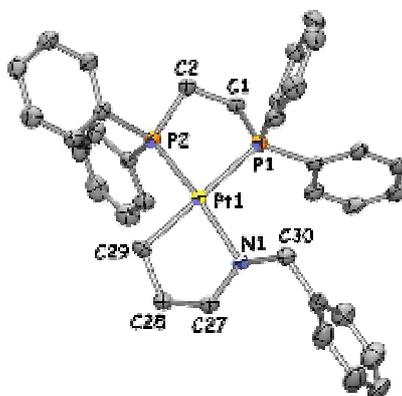
Pt(1)-C(28B)	2.18(3)	Pt(1)-C(27A)	2.18(1)
Pt(1)-C(28A)	2.18(1)	Pt(1)-C(29A)	2.19(1)
Pt(1)-P(1)	2.261(2)	Pt(1)-P(2)	2.264(2)
P(1)-C(3)	1.812(8)	P(1)-C(9)	1.823(8)
P(1)-C(1)	1.85(1)	P(2)-C(15)	1.811(8)
P(2)-C(21)	1.819(8)	P(2)-C(2)	1.87(1)
C(1)-C(2)	1.53(1)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.39(1)
C(3)-C(8)	1.41(1)	C(4)-C(5)	1.39(1)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.42(1)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.40(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.39(1)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.41(1)	C(9)-C(14)	1.44(1)
C(10)-C(11)	1.37(1)	C(10)-H(10)	0.9500

C(11)-C(12)	1.43(1)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.38(1)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.40(1)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.41(1)
C(15)-C(20)	1.41(1)	C(16)-C(17)	1.39(1)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.38(1)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.38(1)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.43(1)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.37(1)	C(21)-C(26)	1.38(1)
C(22)-C(23)	1.36(1)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.38(1)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.35(1)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.37(1)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27A)-C(28A)	1.31(2)
C(27A)-H(27A)	0.9900	C(27A)-H(27B)	0.9900
C(28A)-C(29A)	1.36(2)	C(28A)-H(28A)	0.9500
C(29A)-H(29A)	0.9900	C(29A)-H(29B)	0.9900
C(28B)-H(28B)	0.9500	S(1)-O(1)	1.41(1)
S(1)-O(3)	1.42(1)	S(1)-O(2)	1.445(8)
S(1)-C(30)	1.85(1)	F(1)-C(30)	1.31(1)
F(2)-C(30)	1.31(1)	F(3)-C(30)	1.31(1)
C(28B)-Pt(1)-C(27A)	38(1)	C(28B)-Pt(1)-C(28A)	25(1)
C(27A)-Pt(1)-C(28A)	34.9(4)	C(28B)-Pt(1)-C(29A)	32(1)
C(27A)-Pt(1)-C(29A)	66.6(4)	C(28A)-Pt(1)-C(29A)	36.2(5)
C(28B)-Pt(1)-P(1)	129(1)	C(27A)-Pt(1)-P(1)	167.5(3)
C(28A)-Pt(1)-P(1)	136.1(4)	C(29A)-Pt(1)-P(1)	102.1(3)
C(28B)-Pt(1)-P(2)	139(1)	C(27A)-Pt(1)-P(2)	104.4(3)
C(28A)-Pt(1)-P(2)	135.6(4)	C(29A)-Pt(1)-P(2)	171.0(3)
P(1)-Pt(1)-P(2)	86.80(8)	C(3)-P(1)-C(9)	104.7(4)
C(3)-P(1)-C(1)	106.2(4)	C(9)-P(1)-C(1)	104.8(4)
C(3)-P(1)-Pt(1)	116.7(3)	C(9)-P(1)-Pt(1)	117.0(3)
C(1)-P(1)-Pt(1)	106.3(3)	C(15)-P(2)-C(21)	106.5(4)
C(15)-P(2)-C(2)	106.2(4)	C(21)-P(2)-C(2)	105.4(4)
C(15)-P(2)-Pt(1)	112.0(3)	C(21)-P(2)-Pt(1)	118.1(3)
C(2)-P(2)-Pt(1)	107.8(3)	C(2)-C(1)-P(1)	109.4(6)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.8	P(1)-C(1)-H(1A)	109.8
C(2)-C(1)-H(1B)	109.8	P(1)-C(1)-H(1B)	109.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2	C(1)-C(2)-P(2)	108.5(6)
C(1)-C(2)-H(2A)	110.0	P(2)-C(2)-H(2A)	110.0
C(1)-C(2)-H(2B)	110.0	P(2)-C(2)-H(2B)	110.0
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4	C(4)-C(3)-C(8)	120.7(8)
C(4)-C(3)-P(1)	118.3(7)	C(8)-C(3)-P(1)	121.0(7)
C(5)-C(4)-C(3)	121(1)	C(5)-C(4)-H(4)	119.6
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	C(4)-C(5)-C(6)	118(1)
C(4)-C(5)-H(5)	121.0	C(6)-C(5)-H(5)	121.0
C(7)-C(6)-C(5)	122(1)	C(7)-C(6)-H(6)	119.1
C(5)-C(6)-H(6)	119.1	C(8)-C(7)-C(6)	119(1)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3	C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(7)-C(8)-C(3)	119(1)	C(7)-C(8)-H(8)	120.3
C(3)-C(8)-H(8)	120.3	C(10)-C(9)-C(14)	119.7(8)
C(10)-C(9)-P(1)	122.8(7)	C(14)-C(9)-P(1)	117.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	119(1)	C(11)-C(10)-H(10)	120.8
C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(10)-C(11)-C(12)	122(1)
C(10)-C(11)-H(11)	119.0	C(12)-C(11)-H(11)	119.0
C(13)-C(12)-C(11)	120(1)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(11)-C(12)-H(12)	119.9	C(12)-C(13)-C(14)	119(1)
C(12)-C(13)-H(13)	120.6	C(14)-C(13)-H(13)	120.6
C(13)-C(14)-C(9)	121(1)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(9)-C(14)-H(14)	119.6	C(16)-C(15)-C(20)	118.3(8)
C(16)-C(15)-P(2)	119.9(6)	C(20)-C(15)-P(2)	121.8(7)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(8)	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(15)-C(16)-H(16)	119.6	C(18)-C(17)-C(16)	121(1)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	C(16)-C(17)-H(17)	119.6
C(17)-C(18)-C(19)	120(1)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8	C(18)-C(19)-C(20)	120(1)
C(18)-C(19)-H(19)	120.2	C(20)-C(19)-H(19)	120.2
C(15)-C(20)-C(19)	120(1)	C(15)-C(20)-H(20)	120.0
C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(22)-C(21)-C(26)	118.8(8)
C(22)-C(21)-P(2)	120.5(6)	C(26)-C(21)-P(2)	120.5(7)
C(23)-C(22)-C(21)	119.1(8)	C(23)-C(22)-H(22)	120.5
C(21)-C(22)-H(22)	120.5	C(22)-C(23)-C(24)	121.5(8)
C(22)-C(23)-H(23)	119.2	C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(25)-C(24)-C(23)	120.4(8)	C(25)-C(24)-H(24)	119.8
C(23)-C(24)-H(24)	119.8	C(24)-C(25)-C(26)	117.9(8)

C(24)-C(25)-H(25)	121.0	C(26)-C(25)-H(25)	121.0
C(25)-C(26)-C(21)	122(1)	C(25)-C(26)-H(26)	118.8
C(21)-C(26)-H(26)	118.8	C(28A)-C(27A)-Pt(1)	72.6(8)
C(28A)-C(27A)-H(27A)	116.3	Pt(1)-C(27A)-H(27A)	116.3
C(28A)-C(27A)-H(27B)	116.3	Pt(1)-C(27A)-H(27B)	116.3
H(27A)-C(27A)-H(27B)	113.3	C(27A)-C(28A)-C(29A)	128(1)
C(27A)-C(28A)-Pt(1)	72.5(8)	C(29A)-C(28A)-Pt(1)	72.0(8)
C(27A)-C(28A)-H(28A)	116.0	C(29A)-C(28A)-H(28A)	116.0
Pt(1)-C(28A)-H(28A)	134.1	C(28A)-C(29A)-Pt(1)	71.8(8)
C(28A)-C(29A)-H(29A)	116.4	Pt(1)-C(29A)-H(29A)	116.4
C(28A)-C(29A)-H(29B)	116.4	Pt(1)-C(29A)-H(29B)	116.4
H(29A)-C(29A)-H(29B)	113.4	Pt(1)-C(28B)-H(28B)	136.3
O(1)-S(1)-O(3)	114.5(7)	O(1)-S(1)-O(2)	116.0(7)
O(3)-S(1)-O(2)	115.0(6)	O(1)-S(1)-C(30)	105.0(6)
O(3)-S(1)-C(30)	100.6(5)	O(2)-S(1)-C(30)	103.2(5)
F(1)-C(30)-F(2)	109(1)	F(1)-C(30)-F(3)	105(1)
F(2)-C(30)-F(3)	108(1)	F(1)-C(30)-S(1)	111.5(8)
F(2)-C(30)-S(1)	112.3(7)	F(3)-C(30)-S(1)	111.2(8)

I.3.c. Complexe [Pt(CH₂CH₂CH₂NHBn- κ -C,N)(DPPE)][OTf]

(4)



Compound	gm604
Molecular formula	C ₂₇ H ₃₇ NP ₂ Pt,CF ₃ O ₃ S
Molecular weight	889.77
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	16.778(1)
b(Å)	11.396(1)
c(Å)	18.459(1)
•(°)	90.00
•(°)	97.226(1)
•(°)	90.00
V(Å ³)	3501.4(4)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.688
F(000)	1764
•(cm ⁻¹)	4.212
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3647 min, 0.6781 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
•(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum •	30.02
HKL ranges	-23 18 ; -14 16 ; -25 25
Reflections measured	27902
Unique data	10142
Rint	0.0422
Reflections used	7598
Criterion	I > 2 \cdot I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	439

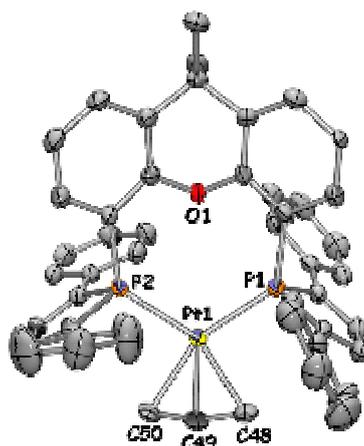
Reflections / parameter 17
 wR2 0.0697
 R1 0.0323
 Weights a, b 0.0271 ; 0.0000
 GoF 1.012
 difference peak / hole (e Å⁻³) 2.061(0.130) / -1.396(0.130)

Table. Distances (Å) et angles (deg)

Pt(1)-C(29)	2.096(3)	Pt(1)-N(1)	2.136(2)
Pt(1)-P(2)	2.2308(8)	Pt(1)-P(1)	2.3052(8)
P(1)-C(9)	1.814(3)	P(1)-C(3)	1.823(3)
P(1)-C(1)	1.830(3)	P(2)-C(21)	1.821(3)
P(2)-C(15)	1.826(3)	P(2)-C(2)	1.836(3)
N(1)-C(30)	1.491(4)	N(1)-C(27)	1.507(4)
C(1)-C(2)	1.540(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.395(4)
C(3)-C(8)	1.397(4)	C(4)-C(5)	1.384(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.385(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.384(5)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.379(5)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.394(4)	C(9)-C(14)	1.400(4)
C(10)-C(11)	1.383(4)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.393(5)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.389(5)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.391(4)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(20)	1.387(4)
C(15)-C(16)	1.391(5)	C(16)-C(17)	1.374(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.378(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.369(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.397(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.386(4)	C(21)-C(26)	1.403(4)
C(22)-C(23)	1.377(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.386(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.386(5)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.377(4)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.510(4)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900
C(28)-C(29)	1.525(4)	C(28)-H(28A)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9900	C(29)-H(29A)	1.05(3)
C(29)-H(29B)	0.92(3)	C(30)-C(31)	1.502(4)
C(30)-H(30A)	0.9900	C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-C(32)	1.383(5)	C(31)-C(36)	1.392(4)
C(32)-C(33)	1.366(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.382(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.383(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.383(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	S(1)-O(2)	1.438(3)
S(1)-O(3)	1.440(3)	S(1)-O(1)	1.442(3)
S(1)-C(37)	1.814(4)	F(1)-C(37)	1.349(4)
F(2)-C(37)	1.338(4)	F(3)-C(37)	1.318(4)
C(29)-Pt(1)-N(1)	82.9(1)	C(29)-Pt(1)-P(2)	93.5(1)
N(1)-Pt(1)-P(2)	170.61(7)	C(29)-Pt(1)-P(1)	178.6(1)
N(1)-Pt(1)-P(1)	97.83(7)	P(2)-Pt(1)-P(1)	85.62(3)
C(9)-P(1)-C(3)	103.5(1)	C(9)-P(1)-C(1)	106.1(2)
C(3)-P(1)-C(1)	103.2(1)	C(9)-P(1)-Pt(1)	115.1(1)
C(3)-P(1)-Pt(1)	122.8(1)	C(1)-P(1)-Pt(1)	104.5(1)
C(21)-P(2)-C(15)	104.8(1)	C(21)-P(2)-C(2)	103.7(2)
C(15)-P(2)-C(2)	102.8(1)	C(21)-P(2)-Pt(1)	123.3(1)
C(15)-P(2)-Pt(1)	110.9(1)	C(2)-P(2)-Pt(1)	109.2(1)
C(30)-N(1)-C(27)	111.7(2)	C(30)-N(1)-Pt(1)	119.0(2)
C(27)-N(1)-Pt(1)	108.6(2)	C(2)-C(1)-P(1)	107.2(2)
C(2)-C(1)-H(1A)	110.3	P(1)-C(1)-H(1A)	110.3
C(2)-C(1)-H(1B)	110.3	P(1)-C(1)-H(1B)	110.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5	C(1)-C(2)-P(2)	109.3(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.8	P(2)-C(2)-H(2A)	109.8
C(1)-C(2)-H(2B)	109.8	P(2)-C(2)-H(2B)	109.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3	C(4)-C(3)-C(8)	119.0(3)
C(4)-C(3)-P(1)	122.4(2)	C(8)-C(3)-P(1)	118.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(3)	C(5)-C(4)-H(4)	119.9
C(3)-C(4)-H(4)	119.9	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(6)-C(5)-H(5)	119.8

C(7)-C(6)-C(5)	119.5(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.2
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(8)-C(7)-C(6)	120.6(3)
C(8)-C(7)-H(7)	119.7	C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(7)-C(8)-C(3)	120.2(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.9
C(3)-C(8)-H(8)	119.9	C(10)-C(9)-C(14)	119.7(3)
C(10)-C(9)-P(1)	118.1(2)	C(14)-C(9)-P(1)	122.0(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(3)	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(12)-C(13)-C(14)	119.4(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.3	C(14)-C(13)-H(13)	120.3
C(13)-C(14)-C(9)	120.2(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.9
C(9)-C(14)-H(14)	119.9	C(20)-C(15)-C(16)	119.3(3)
C(20)-C(15)-P(2)	119.9(2)	C(16)-C(15)-P(2)	120.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(4)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(19)-C(18)-H(17)	119.6(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.2
C(17)-C(18)-H(18)	120.2	C(18)-C(19)-C(20)	120.8(4)
C(18)-C(19)-H(19)	119.6	C(20)-C(19)-H(19)	119.6
C(15)-C(20)-C(19)	119.4(3)	C(15)-C(20)-H(20)	120.3
C(19)-C(20)-H(20)	120.3	C(22)-C(21)-C(26)	119.0(3)
C(22)-C(21)-P(2)	121.3(2)	C(26)-C(21)-P(2)	119.6(2)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(3)	C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(21)-C(22)-H(22)	120.0	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)
C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
C(25)-C(24)-C(23)	118.9(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.5
C(23)-C(24)-H(24)	120.5	C(26)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(26)-C(25)-H(25)	119.7	C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(21)-C(26)-H(26)	119.8	N(1)-C(27)-C(28)	107.3(2)
N(1)-C(27)-H(27A)	110.2	C(28)-C(27)-H(27A)	110.2
N(1)-C(27)-H(27B)	110.2	C(28)-C(27)-H(27B)	110.2
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.5	C(27)-C(28)-C(29)	108.6(3)
C(27)-C(28)-H(28A)	110.0	C(29)-C(28)-H(28A)	110.0
C(27)-C(28)-H(28B)	110.0	C(29)-C(28)-H(28B)	110.0
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.4	C(28)-C(29)-Pt(1)	106.6(2)
C(28)-C(29)-H(29A)	108(2)	Pt(1)-C(29)-H(29A)	117(2)
C(28)-C(29)-H(29B)	109(2)	Pt(1)-C(29)-H(29B)	106(2)
H(29A)-C(29)-H(29B)	110(3)	N(1)-C(30)-C(31)	113.2(3)
N(1)-C(30)-H(30A)	108.9	C(31)-C(30)-H(30A)	108.9
N(1)-C(30)-H(30B)	108.9	C(31)-C(30)-H(30B)	108.9
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.7	C(32)-C(31)-C(36)	118.6(3)
C(32)-C(31)-C(30)	120.6(3)	C(36)-C(31)-C(30)	120.8(3)
C(33)-C(32)-C(31)	121.6(3)	C(33)-C(32)-H(32)	119.2
C(31)-C(32)-H(32)	119.2	C(32)-C(33)-C(34)	119.5(4)
C(32)-C(33)-H(33)	120.3	C(34)-C(33)-H(33)	120.3
C(33)-C(34)-C(35)	120.4(4)	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(35)-C(34)-H(34)	119.8	C(34)-C(35)-C(36)	119.6(4)
C(34)-C(35)-H(35)	120.2	C(36)-C(35)-H(35)	120.2
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(4)	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8	O(2)-S(1)-O(3)	114.7(2)
O(2)-S(1)-O(1)	115.0(2)	O(3)-S(1)-O(1)	115.6(2)
O(2)-S(1)-C(37)	103.9(2)	O(3)-S(1)-C(37)	102.9(2)
O(1)-S(1)-C(37)	102.3(2)	F(3)-C(37)-F(2)	107.4(3)
F(3)-C(37)-F(1)	107.5(3)	F(2)-C(37)-F(1)	105.6(3)
F(3)-C(37)-S(1)	112.7(3)	F(2)-C(37)-S(1)	112.5(2)
F(1)-C(37)-S(1)	110.7(3)		

I.3.d. Complexe [Pt(η^3 -allyle)(DPP-Xantphos)][PF₆] (5)



Compound	gm501
Molecular formula	C ₅₀ H ₄₁ OP ₂ Pt,F ₆ P, 3CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	1314.61
Crystal habit	Yellow Needle
Crystal dimensions(mm)	0.44x0.08x0.08
Crystal system	
Space group	Pccn
a(Å)	26.901(1)
b(Å)	15.131(1)
c(Å)	25.864(1)
•(°)	90.00
•(°)	90.00
•(°)	90.00
V(Å ³)	10527.7(9)
Z	8
d(g·cm ⁻³)	1.659
F(000)	5216
•(cm ⁻¹)	3.122
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3404 min, 0.7883 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
•(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum □	27.48
HKL ranges	-34 23 ; -19 19 ; -33 33
Reflections measured	82151
Unique data	12052
Rint	0.0533
Reflections used	8848
Criterion	I > 2·I
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	553
Reflections / parameter	16
wR2	0.1124
R1	0.0378
Weights a, b	0.0578 ; 9.3800
GoF	1.087
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.354(0.115) / -1.448(0.115)

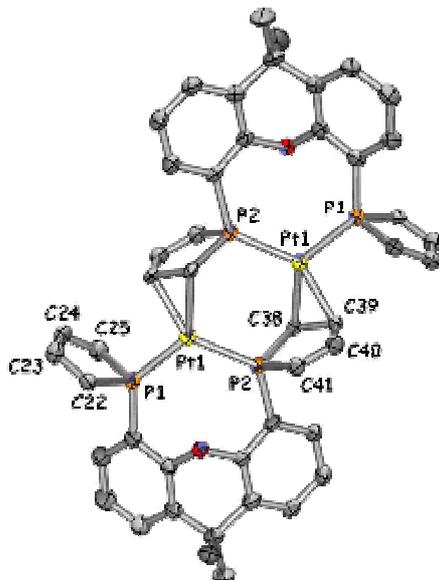
Table. Distances (Å) et angles (deg)

Pt(1)-C(49)	2.153(5)	Pt(1)-C(50)	2.161(5)
Pt(1)-C(48)	2.182(4)	Pt(1)-P(2)	2.304(1)
Pt(1)-P(1)	2.310(1)	P(1)-C(22)	1.818(4)
P(1)-C(2)	1.827(4)	P(1)-C(25)	1.840(4)
P(2)-C(38)	1.819(4)	P(2)-C(12)	1.824(4)
P(2)-C(41)	1.828(4)	O(1)-C(1)	1.380(5)
O(1)-C(13)	1.393(5)	C(1)-C(2)	1.379(6)
C(1)-C(6)	1.393(6)	C(2)-C(3)	1.409(6)
C(3)-C(4)	1.375(6)	C(4)-C(5)	1.427(6)
C(5)-C(6)	1.381(6)	C(6)-C(7)	1.534(6)
C(7)-C(15)	1.533(6)	C(7)-C(8)	1.538(6)
C(7)-C(14)	1.541(7)	C(8)-C(9)	1.374(6)
C(8)-C(13)	1.395(6)	C(9)-C(10)	1.387(7)

C(10)-C(11)	1.379(6)	C(11)-C(12)	1.383(6)
C(12)-C(13)	1.387(6)	C(16)-C(17)	1.386(7)
C(16)-C(21)	1.389(7)	C(17)-C(18)	1.369(8)
C(18)-C(19)	1.40(1)	C(19)-C(20)	1.373(8)
C(20)-C(21)	1.394(7)	C(21)-C(22)	1.470(7)
C(22)-C(23)	1.342(6)	C(23)-C(24)	1.426(7)
C(24)-C(25)	1.352(6)	C(25)-C(26)	1.447(7)
C(26)-C(31)	1.395(6)	C(26)-C(27)	1.399(6)
C(27)-C(28)	1.377(7)	C(28)-C(29)	1.392(8)
C(29)-C(30)	1.377(7)	C(30)-C(31)	1.390(6)
C(32)-C(37)	1.367(7)	C(32)-C(33)	1.372(8)
C(33)-C(34)	1.362(8)	C(34)-C(35)	1.36(1)
C(35)-C(36)	1.39(1)	C(36)-C(37)	1.384(7)
C(37)-C(38)	1.463(7)	C(38)-C(39)	1.355(6)
C(39)-C(40)	1.441(7)	C(40)-C(41)	1.361(6)
C(41)-C(42)	1.454(6)	C(42)-C(47)	1.396(6)
C(42)-C(43)	1.408(6)	C(43)-C(44)	1.375(7)
C(44)-C(45)	1.385(7)	C(45)-C(46)	1.383(7)
C(46)-C(47)	1.381(6)	C(48)-C(49)	1.372(8)
C(49)-C(50)	1.323(7)	P(3)-F(2)	1.581(3)
P(3)-F(5)	1.582(3)	P(3)-F(6)	1.587(4)
P(3)-F(1)	1.588(4)	P(3)-F(4)	1.593(4)
P(3)-F(3)	1.596(4)		
C(49)-Pt(1)-C(50)	35.7(2)	C(49)-Pt(1)-C(48)	36.9(2)
C(50)-Pt(1)-C(48)	67.9(2)	C(49)-Pt(1)-P(2)	119.9(2)
C(50)-Pt(1)-P(2)	87.2(1)	C(48)-Pt(1)-P(2)	155.1(1)
C(49)-Pt(1)-P(1)	123.4(2)	C(50)-Pt(1)-P(1)	156.2(1)
C(48)-Pt(1)-P(1)	88.7(1)	P(2)-Pt(1)-P(1)	115.98(4)
C(22)-P(1)-C(2)	105.5(2)	C(22)-P(1)-C(25)	92.7(2)
C(2)-P(1)-C(25)	104.8(2)	C(22)-P(1)-Pt(1)	107.3(1)
C(2)-P(1)-Pt(1)	128.3(1)	C(25)-P(1)-Pt(1)	112.2(1)
C(38)-P(2)-C(12)	102.0(2)	C(38)-P(2)-C(41)	92.7(2)
C(12)-P(2)-C(41)	106.3(2)	C(38)-P(2)-Pt(1)	110.0(1)
C(12)-P(2)-Pt(1)	128.3(1)	C(41)-P(2)-Pt(1)	111.4(1)
C(1)-O(1)-C(13)	111.9(3)	C(2)-C(1)-O(1)	117.3(3)
C(2)-C(1)-C(6)	123.3(4)	O(1)-C(1)-C(6)	119.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.6(4)	C(1)-C(2)-P(1)	121.2(3)
C(3)-C(2)-P(1)	120.1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(4)
C(5)-C(6)-C(1)	117.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)	125.4(4)
C(1)-C(6)-C(7)	117.0(4)	C(15)-C(7)-C(6)	112.1(4)
C(15)-C(7)-C(8)	111.8(4)	C(6)-C(7)-C(8)	105.0(3)
C(15)-C(7)-C(14)	109.4(4)	C(6)-C(7)-C(14)	109.0(4)
C(8)-C(7)-C(14)	109.4(4)	C(9)-C(8)-C(13)	116.8(4)
C(9)-C(8)-C(7)	126.1(4)	C(13)-C(8)-C(7)	117.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)	121.6(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.6(4)	C(11)-C(12)-C(13)	117.7(4)
C(11)-C(12)-P(2)	121.2(3)	C(13)-C(12)-P(2)	121.1(3)
C(12)-C(13)-O(1)	117.8(3)	C(12)-C(13)-C(8)	123.3(4)
O(1)-C(13)-C(8)	118.9(4)	C(17)-C(16)-C(21)	121.3(5)
C(18)-C(17)-C(16)	120.5(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(5)
C(20)-C(19)-C(18)	119.6(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121.9(5)
C(16)-C(21)-C(20)	117.4(5)	C(16)-C(21)-C(22)	121.9(4)
C(20)-C(21)-C(22)	120.6(4)	C(23)-C(22)-C(21)	126.9(4)
C(23)-C(22)-P(1)	107.3(4)	C(21)-C(22)-P(1)	125.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)	116.2(4)	C(25)-C(24)-C(23)	117.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	128.2(4)	C(24)-C(25)-P(1)	105.5(3)
C(26)-C(25)-P(1)	126.2(3)	C(31)-C(26)-C(27)	117.4(4)
C(31)-C(26)-C(25)	122.4(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.2(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(5)	C(27)-C(28)-C(29)	121.2(5)
C(30)-C(29)-C(28)	118.9(5)	C(29)-C(30)-C(31)	120.0(5)
C(30)-C(31)-C(26)	121.7(4)	C(37)-C(32)-C(33)	121.4(5)
C(34)-C(33)-C(32)	121.5(6)	C(35)-C(34)-C(33)	117.9(6)
C(34)-C(35)-C(36)	121.5(6)	C(37)-C(36)-C(35)	120.3(6)
C(32)-C(37)-C(36)	117.4(5)	C(32)-C(37)-C(38)	122.5(4)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(5)	C(39)-C(38)-C(37)	127.7(4)
C(39)-C(38)-P(2)	107.9(3)	C(37)-C(38)-P(2)	124.3(3)
C(38)-C(39)-C(40)	115.7(4)	C(41)-C(40)-C(39)	116.7(4)
C(40)-C(41)-C(42)	126.8(4)	C(40)-C(41)-P(2)	106.8(3)
C(42)-C(41)-P(2)	126.4(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.2(4)
C(47)-C(42)-C(41)	122.2(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.6(4)
C(44)-C(43)-C(42)	121.0(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.8(4)
C(46)-C(45)-C(44)	119.1(5)	C(47)-C(46)-C(45)	120.4(5)
C(46)-C(47)-C(42)	121.5(4)	C(49)-C(48)-Pt(1)	70.4(3)
C(50)-C(49)-C(48)	128.4(6)	C(50)-C(49)-Pt(1)	72.5(3)

C(48)-C(49)-Pt(1)	72.7(3)	C(49)-C(50)-Pt(1)	71.8(3)
F(2)-P(3)-F(5)	90.7(2)	F(2)-P(3)-F(6)	89.2(2)
F(5)-P(3)-F(6)	179.4(3)	F(2)-P(3)-F(1)	90.5(2)
F(5)-P(3)-F(1)	89.4(2)	F(6)-P(3)-F(1)	90.0(2)
F(2)-P(3)-F(4)	179.6(2)	F(5)-P(3)-F(4)	89.1(2)
F(6)-P(3)-F(4)	91.0(2)	F(1)-P(3)-F(4)	89.1(2)
F(2)-P(3)-F(3)	89.8(2)	F(5)-P(3)-F(3)	90.5(2)
F(6)-P(3)-F(3)	90.1(2)	F(1)-P(3)-F(3)	179.6(2)
F(4)-P(3)-F(3)	90.5(2)		

I.3.e. Complexe [Pt(DPP-Xantphos)]₂ (7)



Compound	gm482
Molecular formula	C ₉₄ H ₇₂ O ₂ P ₄ Pt ₂ , C ₇ H ₈
Molecular weight	1839.71
Crystal habit	Red Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(Å)	12.040(1)
b(Å)	16.028(1)
c(Å)	23.565(1)
•(°)	106.751(1)
•(°)	90.883(1)
•(°)	107.407(1)
V(Å ³)	4129.3(5)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.480
F(000)	1836
•(cm ⁻¹)	3.512
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5401 min, 0.7202 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK•
•(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum •	27.50
HKL ranges	-13 15 ; -20 19 ; -30 30
Reflections measured	42203
Unique data	18903
Rint	0.0431
Reflections used	13324
Criterion	I > 2•I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	923
Reflections / parameter	14
wR2	0.1151
R1	0.0395

Weights a, b 0.0597 ; 0.0000
 GoF 1.015
 difference peak / hole (e Å⁻³) 2.035(0.132) / -1.570(0.132)

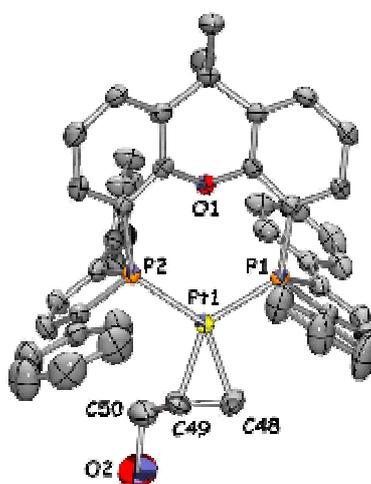
Table. Distances (Å) et angles (deg)

Pt(1)-C(70)	2.113(4)	Pt(1)-C(69)	2.178(4)
Pt(1)-P(1)	2.263(1)	Pt(1)-P(2)	2.292(1)
Pt(2)-C(39)	2.114(4)	Pt(2)-C(38)	2.187(4)
Pt(2)-P(4)	2.265(1)	Pt(2)-P(3)	2.289(1)
P(1)-C(25)	1.822(5)	P(1)-C(22)	1.833(5)
P(1)-C(2)	1.839(5)	P(2)-C(38)	1.834(5)
P(2)-C(41)	1.841(4)	P(2)-C(12)	1.855(5)
P(3)-C(72)	1.835(5)	P(3)-C(69)	1.836(5)
P(3)-C(49)	1.863(5)	P(4)-C(85)	1.815(5)
P(4)-C(88)	1.821(5)	P(4)-C(59)	1.833(5)
O(1)-C(1)	1.381(5)	O(1)-C(13)	1.391(6)
O(2)-C(48)	1.376(6)	O(2)-C(60)	1.383(6)
C(1)-C(2)	1.383(7)	C(1)-C(6)	1.414(7)
C(2)-C(3)	1.404(7)	C(3)-C(4)	1.376(7)
C(4)-C(5)	1.379(8)	C(5)-C(6)	1.384(7)
C(6)-C(7)	1.523(7)	C(7)-C(14)	1.525(7)
C(7)-C(8)	1.551(8)	C(7)-C(15)	1.557(7)
C(8)-C(9)	1.379(7)	C(8)-C(13)	1.395(6)
C(9)-C(10)	1.382(8)	C(10)-C(11)	1.376(7)
C(11)-C(12)	1.405(7)	C(12)-C(13)	1.385(7)
C(16)-C(17)	1.389(7)	C(16)-C(21)	1.401(7)
C(17)-C(18)	1.36(1)	C(18)-C(19)	1.39(1)
C(19)-C(20)	1.369(7)	C(20)-C(21)	1.412(7)
C(21)-C(22)	1.458(7)	C(22)-C(23)	1.372(7)
C(23)-C(24)	1.435(7)	C(24)-C(25)	1.359(7)
C(25)-C(26)	1.461(7)	C(26)-C(27)	1.338(8)
C(26)-C(31)	1.41(1)	C(27)-C(28)	1.38(1)
C(28)-C(29)	1.27(1)	C(29)-C(30)	1.45(1)
C(30)-C(31)	1.36(1)	C(32)-C(33)	1.388(8)
C(32)-C(37)	1.405(8)	C(33)-C(34)	1.39(1)
C(34)-C(35)	1.35(1)	C(35)-C(36)	1.417(8)
C(36)-C(37)	1.385(7)	C(37)-C(38)	1.478(6)
C(38)-C(39)	1.443(6)	C(39)-C(40)	1.448(7)
C(40)-C(41)	1.348(7)	C(41)-C(42)	1.473(7)
C(42)-C(47)	1.380(8)	C(42)-C(43)	1.406(7)
C(43)-C(44)	1.379(8)	C(44)-C(45)	1.36(1)
C(45)-C(46)	1.39(1)	C(46)-C(47)	1.368(8)
C(48)-C(49)	1.382(7)	C(48)-C(53)	1.404(7)
C(49)-C(50)	1.404(7)	C(50)-C(51)	1.387(7)
C(51)-C(52)	1.389(8)	C(52)-C(53)	1.371(8)
C(53)-C(54)	1.523(8)	C(54)-C(55)	1.509(8)
C(54)-C(61)	1.51(1)	C(54)-C(62)	1.517(8)
C(55)-C(60)	1.374(7)	C(55)-C(56)	1.379(7)
C(56)-C(57)	1.403(8)	C(57)-C(58)	1.370(7)
C(58)-C(59)	1.391(7)	C(59)-C(60)	1.372(7)
C(63)-C(68)	1.378(7)	C(63)-C(64)	1.397(7)
C(64)-C(65)	1.39(1)	C(65)-C(66)	1.36(1)
C(66)-C(67)	1.349(7)	C(67)-C(68)	1.399(8)
C(68)-C(69)	1.483(6)	C(69)-C(70)	1.455(6)
C(70)-C(71)	1.475(7)	C(71)-C(72)	1.342(7)
C(72)-C(73)	1.483(7)	C(73)-C(78)	1.39(1)
C(73)-C(74)	1.407(8)	C(74)-C(75)	1.32(1)
C(75)-C(76)	1.38(1)	C(76)-C(77)	1.39(1)
C(77)-C(78)	1.38(1)	C(79)-C(84)	1.371(8)
C(79)-C(80)	1.383(8)	C(80)-C(81)	1.378(8)
C(81)-C(82)	1.36(1)	C(82)-C(83)	1.376(8)
C(83)-C(84)	1.391(7)	C(84)-C(85)	1.478(7)
C(85)-C(86)	1.341(7)	C(86)-C(87)	1.451(7)
C(87)-C(88)	1.340(7)	C(88)-C(89)	1.490(7)
C(89)-C(94)	1.375(8)	C(89)-C(90)	1.392(8)
C(90)-C(91)	1.365(8)	C(91)-C(92)	1.38(1)
C(92)-C(93)	1.38(1)	C(93)-C(94)	1.399(8)
C(70)-Pt(1)-C(69)	39.6(2)	C(70)-Pt(1)-P(1)	96.3(1)
C(69)-Pt(1)-P(1)	132.3(1)	C(70)-Pt(1)-P(2)	142.7(1)
C(69)-Pt(1)-P(2)	106.6(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	120.33(4)
C(39)-Pt(2)-C(38)	39.2(2)	C(39)-Pt(2)-P(4)	97.6(1)
C(38)-Pt(2)-P(4)	134.4(1)	C(39)-Pt(2)-P(3)	143.3(1)
C(38)-Pt(2)-P(3)	106.5(1)	P(4)-Pt(2)-P(3)	118.60(4)
C(25)-P(1)-C(22)	91.0(2)	C(25)-P(1)-C(2)	105.4(2)

C(22)-P(1)-C(2)	103.0(2)	C(25)-P(1)-Pt(1)	111.9(2)
C(22)-P(1)-Pt(1)	109.7(2)	C(2)-P(1)-Pt(1)	128.9(2)
C(38)-P(2)-C(41)	91.0(2)	C(38)-P(2)-C(12)	104.0(2)
C(41)-P(2)-C(12)	95.8(2)	C(38)-P(2)-Pt(1)	110.7(2)
C(41)-P(2)-Pt(1)	125.4(2)	C(12)-P(2)-Pt(1)	123.8(2)
C(72)-P(3)-C(69)	91.3(2)	C(72)-P(3)-C(49)	99.3(2)
C(69)-P(3)-C(49)	102.8(2)	C(72)-P(3)-Pt(2)	119.4(2)
C(69)-P(3)-Pt(2)	112.5(2)	C(49)-P(3)-Pt(2)	125.3(2)
C(85)-P(4)-C(88)	90.3(2)	C(85)-P(4)-C(59)	102.7(2)
C(88)-P(4)-C(59)	105.3(2)	C(85)-P(4)-Pt(2)	112.2(2)
C(88)-P(4)-Pt(2)	110.1(2)	C(59)-P(4)-Pt(2)	129.2(2)
C(1)-O(1)-C(13)	113.5(3)	C(48)-O(2)-C(60)	113.1(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.4(4)	O(1)-C(1)-C(6)	118.7(4)
C(2)-C(1)-C(6)	122.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.5(4)
C(1)-C(2)-P(1)	118.7(4)	C(3)-C(2)-P(1)	122.7(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(5)	C(5)-C(6)-C(1)	116.6(5)
C(5)-C(6)-C(7)	127.2(5)	C(1)-C(6)-C(7)	116.2(4)
C(6)-C(7)-C(14)	112.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)	106.2(4)
C(14)-C(7)-C(8)	111.6(5)	C(6)-C(7)-C(15)	109.2(5)
C(14)-C(7)-C(15)	109.8(5)	C(8)-C(7)-C(15)	107.5(4)
C(9)-C(8)-C(13)	117.7(5)	C(9)-C(8)-C(7)	125.6(5)
C(13)-C(8)-C(7)	116.7(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(5)	C(10)-C(11)-C(12)	121.3(5)
C(13)-C(12)-C(11)	116.3(4)	C(13)-C(12)-P(2)	121.6(4)
C(11)-C(12)-P(2)	122.1(4)	C(12)-C(13)-O(1)	118.3(4)
C(12)-C(13)-C(8)	123.6(5)	O(1)-C(13)-C(8)	118.1(4)
C(17)-C(16)-C(21)	121.3(5)	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(6)
C(17)-C(18)-C(19)	121.0(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.6(6)
C(19)-C(20)-C(21)	121.5(6)	C(16)-C(21)-C(20)	116.8(5)
C(16)-C(21)-C(22)	122.0(5)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(5)
C(23)-C(22)-C(21)	126.6(5)	C(23)-C(22)-P(1)	107.8(4)
C(21)-C(22)-P(1)	125.5(4)	C(22)-C(23)-C(24)	115.7(5)
C(25)-C(24)-C(23)	115.1(5)	C(24)-C(25)-C(26)	125.7(5)
C(24)-C(25)-P(1)	108.9(4)	C(26)-C(25)-P(1)	124.9(4)
C(27)-C(26)-C(31)	116.6(6)	C(27)-C(26)-C(25)	122.1(6)
C(31)-C(26)-C(25)	121.1(5)	C(26)-C(27)-C(28)	123.9(8)
C(29)-C(28)-C(27)	121.3(7)	C(28)-C(29)-C(30)	118.3(6)
C(31)-C(30)-C(29)	120.5(8)	C(30)-C(31)-C(26)	119.3(7)
C(33)-C(32)-C(37)	122.9(6)	C(32)-C(33)-C(34)	118.8(7)
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.8(7)
C(37)-C(36)-C(35)	119.9(6)	C(36)-C(37)-C(32)	116.9(5)
C(36)-C(37)-C(38)	120.1(5)	C(32)-C(37)-C(38)	123.0(5)
C(39)-C(38)-C(37)	123.1(4)	C(39)-C(38)-P(2)	108.7(3)
C(37)-C(38)-P(2)	122.2(3)	C(39)-C(38)-Pt(2)	67.7(2)
C(37)-C(38)-Pt(2)	113.3(3)	P(2)-C(38)-Pt(2)	108.5(2)
C(38)-C(39)-C(40)	112.6(4)	C(38)-C(39)-Pt(2)	73.2(3)
C(40)-C(39)-Pt(2)	102.0(3)	C(41)-C(40)-C(39)	117.1(4)
C(40)-C(41)-C(42)	125.9(4)	C(40)-C(41)-P(2)	109.7(3)
C(42)-C(41)-P(2)	124.2(4)	C(47)-C(42)-C(43)	116.8(5)
C(47)-C(42)-C(41)	123.1(5)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(5)
C(44)-C(43)-C(42)	122.1(6)	C(45)-C(44)-C(43)	119.0(6)
C(44)-C(45)-C(46)	120.5(6)	C(47)-C(46)-C(45)	119.8(7)
C(46)-C(47)-C(42)	121.8(6)	O(2)-C(48)-C(49)	118.1(4)
O(2)-C(48)-C(53)	118.5(5)	C(49)-C(48)-C(53)	123.3(5)
C(48)-C(49)-C(50)	117.2(4)	C(48)-C(49)-P(3)	122.1(4)
C(50)-C(49)-P(3)	120.7(4)	C(51)-C(50)-C(49)	120.8(5)
C(50)-C(51)-C(52)	119.6(5)	C(53)-C(52)-C(51)	121.9(5)
C(52)-C(53)-C(48)	117.2(5)	C(52)-C(53)-C(54)	126.1(5)
C(48)-C(53)-C(54)	116.7(5)	C(55)-C(54)-C(61)	108.6(6)
C(55)-C(54)-C(62)	113.8(5)	C(61)-C(54)-C(62)	106.9(6)
C(55)-C(54)-C(53)	107.2(4)	C(61)-C(54)-C(53)	109.1(5)
C(62)-C(54)-C(53)	111.1(6)	C(60)-C(55)-C(56)	116.3(5)
C(60)-C(55)-C(54)	118.0(5)	C(56)-C(55)-C(54)	125.7(5)
C(55)-C(56)-C(57)	121.4(5)	C(58)-C(57)-C(56)	119.4(5)
C(57)-C(58)-C(59)	120.8(5)	C(60)-C(59)-C(58)	117.2(4)
C(60)-C(59)-P(4)	120.9(4)	C(58)-C(59)-P(4)	121.8(4)
C(59)-C(60)-C(55)	124.7(5)	C(59)-C(60)-O(2)	116.6(4)
C(55)-C(60)-O(2)	118.7(4)	C(68)-C(63)-C(64)	120.1(6)
C(65)-C(64)-C(63)	119.7(6)	C(66)-C(65)-C(64)	120.1(5)
C(67)-C(66)-C(65)	120.0(6)	C(66)-C(67)-C(68)	122.3(5)
C(63)-C(68)-C(67)	117.7(5)	C(63)-C(68)-C(69)	122.3(5)
C(67)-C(68)-C(69)	119.9(4)	C(70)-C(69)-C(68)	121.9(4)
C(70)-C(69)-P(3)	108.9(3)	C(68)-C(69)-P(3)	123.5(3)
C(70)-C(69)-Pt(1)	67.8(2)	C(68)-C(69)-Pt(1)	110.2(3)
P(3)-C(69)-Pt(1)	110.5(2)	C(69)-C(70)-C(71)	111.3(5)
C(69)-C(70)-Pt(1)	72.6(2)	C(71)-C(70)-Pt(1)	101.8(3)

C(72)-C(71)-C(70)	117.4(4)	C(71)-C(72)-C(73)	124.9(5)
C(71)-C(72)-P(3)	110.2(4)	C(73)-C(72)-P(3)	124.8(4)
C(78)-C(73)-C(74)	118.9(6)	C(78)-C(73)-C(72)	122.3(5)
C(74)-C(73)-C(72)	118.7(6)	C(75)-C(74)-C(73)	120.5(8)
C(74)-C(75)-C(76)	121.8(8)	C(75)-C(76)-C(77)	118.9(7)
C(78)-C(77)-C(76)	120.0(8)	C(77)-C(78)-C(73)	119.6(7)
C(84)-C(79)-C(80)	120.5(5)	C(81)-C(80)-C(79)	121.1(6)
C(82)-C(81)-C(80)	118.4(5)	C(81)-C(82)-C(83)	121.1(6)
C(82)-C(83)-C(84)	120.8(6)	C(79)-C(84)-C(83)	117.9(5)
C(79)-C(84)-C(85)	123.4(4)	C(83)-C(84)-C(85)	118.7(5)
C(86)-C(85)-C(84)	125.7(5)	C(86)-C(85)-P(4)	110.0(4)
C(84)-C(85)-P(4)	124.3(4)	C(85)-C(86)-C(87)	114.4(5)
C(88)-C(87)-C(86)	115.3(5)	C(87)-C(88)-C(89)	126.4(5)
C(87)-C(88)-P(4)	109.3(4)	C(89)-C(88)-P(4)	124.2(4)
C(94)-C(89)-C(90)	117.8(5)	C(94)-C(89)-C(88)	121.9(5)
C(90)-C(89)-C(88)	120.3(5)	C(91)-C(90)-C(89)	122.5(6)
C(90)-C(91)-C(92)	119.8(6)	C(93)-C(92)-C(91)	118.7(6)
C(92)-C(93)-C(94)	121.3(7)	C(89)-C(94)-C(93)	119.9(6)

I.3.f. Complexe [Pt(η^2 -alcool allylique)(DPP-Xantphos)] (8)



Compound	gm538
Molecular formula	C ₅₀ H ₄₂ O ₂ P ₂ Pt, CH ₂ Cl ₂ C ₃ H ₆ O
Molecular weight	1074.87
Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.30x0.28
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	12.011(1)
b(Å)	13.184(1)
c(Å)	16.089(1)
α(°)	102.534(1)
β(°)	96.772(1)
γ(°)	104.360(1)
V(Å ³)	2369.3(3)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.507
F(000)	1080
μ(cm ⁻¹)	3.185
Absorption corrections	multi-scan ; 0.4484 min, 0.4692 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-16 16 ; -18 18 ; -22 20
Reflections measured	31550
Unique data	13756
Rint	0.0426
Reflections used	11947
Criterion	I > 2σI)

Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	511
Reflections / parameter	23
wR2	0.1127
R1	0.0363
Weights a, b	0.0735 ; 0.0000
GoF	1.067
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.293(0.122) / -1.441(0.122)

Table. Distances (Å) et angles (deg)

Pt(1)-C(48)	2.116(4)	Pt(1)-C(49)	2.121(2)
Pt(1)-P(1)	2.268(1)	Pt(1)-P(2)	2.2679(8)
P(1)-C(22)	1.821(4)	P(1)-C(25)	1.825(3)
P(1)-C(2)	1.836(3)	P(2)-C(41)	1.814(3)
P(2)-C(12)	1.830(3)	P(2)-C(38)	1.834(3)
O(1)-C(1)	1.373(4)	O(1)-C(13)	1.387(4)
C(1)-C(2)	1.383(4)	C(1)-C(6)	1.406(4)
C(2)-C(3)	1.406(5)	C(3)-C(4)	1.391(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.379(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.384(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.524(5)
C(7)-C(8)	1.528(5)	C(7)-C(15)	1.539(5)
C(7)-C(14)	1.572(5)	C(8)-C(9)	1.380(5)
C(8)-C(13)	1.399(4)	C(9)-C(10)	1.394(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.371(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.404(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.382(5)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.379(6)	C(16)-C(21)	1.397(6)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.381(6)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.382(7)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.363(7)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.390(5)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.471(5)
C(22)-C(23)	1.344(5)	C(23)-C(24)	1.446(6)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.364(5)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.462(5)
C(26)-C(27)	1.393(5)	C(26)-C(31)	1.398(6)
C(27)-C(28)	1.387(7)	C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.359(8)	C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.388(7)	C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(31)	1.380(6)	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.387(5)
C(32)-C(37)	1.400(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.377(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.389(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.383(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.387(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.464(5)	C(38)-C(39)	1.342(5)
C(39)-C(40)	1.458(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.356(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.465(5)	C(42)-C(47)	1.372(6)
C(42)-C(43)	1.386(6)	C(43)-C(44)	1.411(7)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.360(8)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.354(8)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.393(6)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-C(49)	1.430(5)	C(48)-H(48A)	0.9900
C(48)-H(48B)	0.9900	C(49)-C(50B)	1.2289
C(49)-C(50A)	1.4157	C(49)-H(49A)	1.0000
C(49)-H(49B)	1.0000	O(2A)-C(50A)	1.4900
O(2A)-H(2A)	0.8400	C(50A)-H(50A)	0.9900
C(50A)-H(50B)	0.9900	O(2B)-C(50B)	1.4907
O(2B)-H(2B)	0.8400	C(50B)-H(50C)	0.9900
C(50B)-H(50D)	0.9900	Cl(1)-C(51)	1.7070
Cl(2)-C(51)	1.6290	C(51)-H(51A)	0.9900
C(51)-H(51B)	0.9900		
C(48)-Pt(1)-C(49)	39.5(1)	C(48)-Pt(1)-P(1)	100.1(1)
C(49)-Pt(1)-P(1)	139.42(5)	C(48)-Pt(1)-P(2)	142.9(1)
C(49)-Pt(1)-P(2)	103.59(5)	P(1)-Pt(1)-P(2)	116.96(3)
C(22)-P(1)-C(25)	91.7(2)	C(22)-P(1)-C(2)	102.1(2)

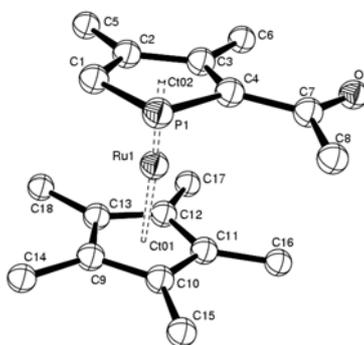
C(25)-P(1)-C(2)	103.0(2)	C(22)-P(1)-Pt(1)	111.2(1)
C(25)-P(1)-Pt(1)	113.8(1)	C(2)-P(1)-Pt(1)	128.4(1)
C(41)-P(2)-C(12)	103.8(2)	C(41)-P(2)-C(38)	91.9(2)
C(12)-P(2)-C(38)	104.3(1)	C(41)-P(2)-Pt(1)	111.2(1)
C(12)-P(2)-Pt(1)	127.3(1)	C(38)-P(2)-Pt(1)	112.4(1)
C(1)-O(1)-C(13)	112.7(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.2(3)
O(1)-C(1)-C(6)	118.6(3)	C(2)-C(1)-C(6)	123.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)	C(1)-C(2)-P(1)	121.3(2)
C(3)-C(2)-P(1)	121.1(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(4)-C(5)-C(6)	121.7(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.1	C(6)-C(5)-H(5)	119.1
C(5)-C(6)-C(1)	117.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)	126.2(3)
C(1)-C(6)-C(7)	116.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	106.8(3)
C(6)-C(7)-C(15)	111.7(3)	C(8)-C(7)-C(15)	111.3(3)
C(6)-C(7)-C(14)	108.9(3)	C(8)-C(7)-C(14)	107.6(3)
C(15)-C(7)-C(14)	110.3(3)	C(9)-C(8)-C(13)	117.5(3)
C(9)-C(8)-C(7)	125.9(3)	C(13)-C(8)-C(7)	116.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.8(3)	C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(10)-C(9)-H(9)	120.1	C(11)-C(10)-C(9)	121.8(3)
C(11)-C(10)-H(10)	119.1	C(9)-C(10)-H(10)	119.1
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.0
C(12)-C(11)-H(11)	120.0	C(13)-C(12)-C(11)	117.1(3)
C(13)-C(12)-P(2)	119.4(2)	C(11)-C(12)-P(2)	123.5(3)
C(12)-C(13)-O(1)	117.4(3)	C(12)-C(13)-C(8)	123.9(3)
O(1)-C(13)-C(8)	118.7(3)	C(7)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(7)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(7)-C(15)-H(15A)	109.5
C(7)-C(15)-H(15B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(7)-C(15)-H(15C)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(17)-C(16)-C(21)	120.8(4)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6	C(21)-C(16)-H(16)	119.6
C(16)-C(17)-C(18)	120.5(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(17)-C(18)-C(19)	118.6(4)
C(17)-C(18)-H(18)	120.7	C(19)-C(18)-H(18)	120.7
C(20)-C(19)-C(18)	121.2(4)	C(20)-C(19)-H(19)	119.4
C(18)-C(19)-H(19)	119.4	C(19)-C(20)-C(21)	121.1(4)
C(19)-C(20)-H(20)	119.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.5
C(20)-C(21)-C(16)	117.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(4)
C(16)-C(21)-C(22)	121.2(4)	C(23)-C(22)-C(21)	126.6(3)
C(23)-C(22)-P(1)	109.0(3)	C(21)-C(22)-P(1)	124.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)	115.1(3)	C(22)-C(23)-H(23)	122.5
C(24)-C(23)-H(23)	122.5	C(25)-C(24)-C(23)	116.1(3)
C(25)-C(24)-H(24)	121.9	C(23)-C(24)-H(24)	121.9
C(24)-C(25)-C(26)	127.9(3)	C(24)-C(25)-P(1)	107.6(3)
C(26)-C(25)-P(1)	124.5(3)	C(27)-C(26)-C(31)	117.7(4)
C(27)-C(26)-C(25)	121.0(4)	C(31)-C(26)-C(25)	121.1(3)
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(4)	C(28)-C(27)-H(27)	119.7
C(26)-C(27)-H(27)	119.7	C(29)-C(28)-C(27)	120.6(4)
C(29)-C(28)-H(28)	119.7	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(28)-C(29)-C(30)	120.1(4)	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(30)-C(29)-H(29)	120.0	C(31)-C(30)-C(29)	119.5(5)
C(31)-C(30)-H(30)	120.2	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(30)-C(31)-C(26)	121.3(4)	C(30)-C(31)-H(31)	119.4
C(26)-C(31)-H(31)	119.4	C(33)-C(32)-C(37)	120.5(4)
C(33)-C(32)-H(32)	119.7	C(37)-C(32)-H(32)	119.7
C(34)-C(33)-C(32)	120.5(4)	C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(32)-C(33)-H(33)	119.7	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(4)
C(33)-C(34)-H(34)	120.1	C(35)-C(34)-H(34)	120.1
C(36)-C(35)-C(34)	119.2(4)	C(36)-C(35)-H(35)	120.4
C(34)-C(35)-H(35)	120.4	C(35)-C(36)-C(37)	122.1(4)
C(35)-C(36)-H(36)	118.9	C(37)-C(36)-H(36)	118.9
C(36)-C(37)-C(32)	117.7(3)	C(36)-C(37)-C(38)	121.5(3)
C(32)-C(37)-C(38)	120.4(3)	C(39)-C(38)-C(37)	125.2(3)
C(39)-C(38)-P(2)	107.8(3)	C(37)-C(38)-P(2)	126.9(3)
C(38)-C(39)-C(40)	115.9(3)	C(38)-C(39)-H(39)	122.0
C(40)-C(39)-H(39)	122.0	C(41)-C(40)-C(39)	115.2(3)
C(41)-C(40)-H(40)	122.4	C(39)-C(40)-H(40)	122.4
C(40)-C(41)-C(42)	126.4(3)	C(40)-C(41)-P(2)	108.2(3)
C(42)-C(41)-P(2)	125.2(3)	C(47)-C(42)-C(43)	117.4(4)
C(47)-C(42)-C(41)	122.4(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(4)
C(42)-C(43)-C(44)	120.7(5)	C(42)-C(43)-H(43)	119.7
C(44)-C(43)-H(43)	119.7	C(45)-C(44)-C(43)	119.5(5)
C(45)-C(44)-H(44)	120.3	C(43)-C(44)-H(44)	120.3
C(46)-C(45)-C(44)	120.7(5)	C(46)-C(45)-H(45)	119.6

C(44)-C(45)-H(45)	119.6	C(45)-C(46)-C(47)	119.6(5)
C(45)-C(46)-H(46)	120.2	C(47)-C(46)-H(46)	120.2
C(42)-C(47)-C(46)	122.0(5)	C(42)-C(47)-H(47)	119.0
C(46)-C(47)-H(47)	119.0	C(49)-C(48)-Pt(1)	70.5(2)
C(49)-C(48)-H(48A)	116.6	Pt(1)-C(48)-H(48A)	116.6
C(49)-C(48)-H(48B)	116.6	Pt(1)-C(48)-H(48B)	116.6
H(48A)-C(48)-H(48B)	113.6	C(50B)-C(49)-C(50A)	88.1
C(50B)-C(49)-C(48)	127.2(3)	C(50A)-C(49)-C(48)	127.9(2)
C(50B)-C(49)-Pt(1)	128.81(5)	C(50A)-C(49)-Pt(1)	120.24(5)
C(48)-C(49)-Pt(1)	70.1(2)	C(50B)-C(49)-H(49A)	23.0
C(50A)-C(49)-H(49A)	110.9	C(48)-C(49)-H(49A)	110.9
Pt(1)-C(49)-H(49A)	110.9	C(50B)-C(49)-H(49B)	108.5
C(50A)-C(49)-H(49B)	21.2	C(48)-C(49)-H(49B)	108.5
Pt(1)-C(49)-H(49B)	108.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	131.5
C(50A)-O(2A)-H(2A)	109.5	C(49)-C(50A)-O(2A)	110.6
C(49)-C(50A)-H(50A)	109.5	O(2A)-C(50A)-H(50A)	109.5
C(49)-C(50A)-H(50B)	109.5	O(2A)-C(50A)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50A)-H(50B)	108.1	C(50B)-O(2B)-H(2B)	109.5
C(49)-C(50B)-O(2B)	120.4	C(49)-C(50B)-H(50C)	107.2
O(2B)-C(50B)-H(50C)	107.2	C(49)-C(50B)-H(50D)	107.2
O(2B)-C(50B)-H(50D)	107.2	H(50C)-C(50B)-H(50D)	106.8
Cl(2)-C(51)-Cl(1)	121.6	Cl(2)-C(51)-H(51A)	106.9
Cl(1)-C(51)-H(51A)	106.9	Cl(2)-C(51)-H(51B)	106.9
Cl(1)-C(51)-H(51B)	106.9	H(51A)-C(51)-H(51B)	106.7

II. PARTIE III

II.1. Partie III – Chapitre III

II.1.a. Produit de monoacylation



Compound	dcprcstar_acetyl
Molecular formula	C ₁₈ H ₂₆ OPRu
Molecular weight	389.42
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.60x0.60x0.50
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(Å)	7.659(1)
b(Å)	8.325(1)
c(Å)	15.112(1)
α(°)	81.950(1)
β(°)	75.804(1)
γ(°)	68.760(1)
V(Å ³)	869.28(16)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.488
F(000)	400
μ(cm ⁻¹)	0.990
Absorption corrections	multi-scan ; 0.5879 min, 0.6372 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)

Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-10 10 ; -11 11 ; -21 18
Reflections measured	10110
Unique data	4994
Rint	0.0228
Reflections used	4652
Criterion	I > 2 σ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	198
Reflections / parameter	23
wR2	0.0603
R1	0.0249
Weights a, b	0.0123 ; 0.7263
GoF	1.091
difference peak / hole (e \AA^{-3})	0.761(0.075) / -0.825(0.075)
Bond lengths (A) and angles (deg) for dcprcstar_acetyl	

Ru(1)-C(9)	2.171(2)	Ru(1)-C(13)	2.172(2)
Ru(1)-C(10)	2.181(2)	Ru(1)-C(11)	2.190(2)
Ru(1)-C(3)	2.191(2)	Ru(1)-C(4)	2.194(2)
Ru(1)-C(12)	2.196(2)	Ru(1)-C(2)	2.203(2)
Ru(1)-C(1)	2.205(2)	Ru(1)-P(1)	2.3930(6)
P(1)-C(1)	1.756(2)	P(1)-C(4)	1.800(2)
O(1)-C(7)	1.220(3)	C(1)-C(2)	1.419(3)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(3)	1.428(3)
C(2)-C(5)	1.506(3)	C(3)-C(4)	1.439(3)
C(3)-C(6)	1.506(3)	C(4)-C(7)	1.476(3)
C(5)-H(5A)	0.9800	C(5)-H(5B)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-C(8)	1.510(3)	C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800
C(10)-C(9)	1.434(2)	C(10)-C(11)	1.434(3)
C(10)-C(15)	1.500(3)	C(11)-C(12)	1.438(3)
C(11)-C(16)	1.499(3)	C(12)-C(13)	1.424(3)
C(12)-C(17)	1.500(3)	C(13)-C(9)	1.434(3)
C(13)-C(18)	1.508(3)	C(9)-C(14)	1.499(3)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800	C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800		
C(9)-Ru(1)-C(13)	38.55(7)	C(9)-Ru(1)-C(10)	38.47(7)
C(13)-Ru(1)-C(10)	64.36(7)	C(9)-Ru(1)-C(11)	64.22(7)
C(13)-Ru(1)-C(11)	64.08(7)	C(10)-Ru(1)-C(11)	38.30(7)
C(9)-Ru(1)-C(3)	165.05(7)	C(13)-Ru(1)-C(3)	127.98(7)
C(10)-Ru(1)-C(3)	152.99(7)	C(11)-Ru(1)-C(3)	119.82(7)
C(9)-Ru(1)-C(4)	156.03(7)	C(13)-Ru(1)-C(4)	164.71(7)
C(10)-Ru(1)-C(4)	124.37(7)	C(11)-Ru(1)-C(4)	113.77(7)
C(3)-Ru(1)-C(4)	38.33(7)	C(9)-Ru(1)-C(12)	64.11(7)
C(13)-Ru(1)-C(12)	38.06(7)	C(10)-Ru(1)-C(12)	64.12(7)
C(11)-Ru(1)-C(12)	38.29(7)	C(3)-Ru(1)-C(12)	109.26(7)
C(4)-Ru(1)-C(12)	130.62(7)	C(9)-Ru(1)-C(2)	130.60(7)
C(13)-Ru(1)-C(2)	107.81(7)	C(10)-Ru(1)-C(2)	168.97(7)
C(11)-Ru(1)-C(2)	147.21(8)	C(3)-Ru(1)-C(2)	37.94(7)
C(4)-Ru(1)-C(2)	65.17(7)	C(12)-Ru(1)-C(2)	115.16(8)
C(9)-Ru(1)-C(1)	111.44(7)	C(13)-Ru(1)-C(1)	114.51(7)
C(10)-Ru(1)-C(1)	136.63(8)	C(11)-Ru(1)-C(1)	174.91(8)
C(3)-Ru(1)-C(1)	65.09(7)	C(4)-Ru(1)-C(1)	68.97(7)
C(12)-Ru(1)-C(1)	143.38(8)	C(2)-Ru(1)-C(1)	37.55(8)
C(9)-Ru(1)-P(1)	116.39(5)	C(13)-Ru(1)-P(1)	147.05(5)
C(10)-Ru(1)-P(1)	110.79(5)	C(11)-Ru(1)-P(1)	133.84(6)
C(3)-Ru(1)-P(1)	72.21(5)	C(4)-Ru(1)-P(1)	45.95(5)
C(12)-Ru(1)-P(1)	171.89(6)	C(2)-Ru(1)-P(1)	71.13(6)
C(1)-Ru(1)-P(1)	44.68(6)	C(1)-P(1)-C(4)	88.9(1)
C(1)-P(1)-Ru(1)	61.97(6)	C(4)-P(1)-Ru(1)	61.17(6)
C(2)-C(1)-P(1)	114.6(2)	C(2)-C(1)-Ru(1)	71.2(1)

Crystal system	orthorhombic
Space group	P n m a
a(Å)	11.928(1)
b(Å)	15.895(1)
c(Å)	10.051(1)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
V(Å ³)	1905.6(3)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.493
F(000)	876
μ (cm ⁻¹)	0.915
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8381 min, 0.9471 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 16 ; -22 20 ; -14 14
Reflections measured	17091
Unique data	2872
Rint	0.0287
Reflections used	2245
Criterion	I > 2 σ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	119
Reflections / parameter	18
wR2	0.0765
R1	0.0283
Weights a, b	0.0318 ; 1.4445
GoF	1.068
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.661(0.084) / -0.832(0.084)

Bond lengths (Å) and angles (deg) for dcprcstar_bisacetyl

Ru(1)-C(6)#8	2.181(2)	Ru(1)-C(6)	2.181(2)
Ru(1)-C(7)#8	2.185(2)	Ru(1)-C(7)	2.185(2)
Ru(1)-C(8)	2.191(3)	Ru(1)-C(2)	2.206(2)
Ru(1)-C(2)#8	2.206(2)	Ru(1)-C(1)	2.213(2)
Ru(1)-C(1)#8	2.213(2)	Ru(1)-P(1)	2.3843(8)
P(1)-C(1)#8	1.790(2)	P(1)-C(1)	1.790(2)
O(1)-C(4)	1.223(3)	C(1)-C(2)	1.439(3)
C(1)-C(4)	1.476(3)	C(2)-C(2)#8	1.432(4)
C(2)-C(3)	1.505(3)	C(3)-H(3A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(3)-H(3C)	0.9800
C(4)-C(5)	1.509(3)	C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-C(6)#8	1.425(4)	C(6)-C(7)	1.430(3)
C(6)-C(9)	1.503(3)	C(7)-C(8)	1.431(3)
C(7)-C(10)	1.507(3)	C(8)-C(7)#8	1.431(3)
C(8)-C(11)	1.509(5)	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800		
C(6)#8-Ru(1)-C(6)	38.1(1)	C(6)#8-Ru(1)-C(7)#8	38.23(8)
C(6)-Ru(1)-C(7)#8	63.92(8)	C(6)#8-Ru(1)-C(7)	63.92(8)
C(6)-Ru(1)-C(7)	38.23(8)	C(7)#8-Ru(1)-C(7)	64.0(1)
C(6)#8-Ru(1)-C(8)	63.9(1)	C(6)-Ru(1)-C(8)	63.9(1)
C(7)#8-Ru(1)-C(8)	38.18(7)	C(7)-Ru(1)-C(8)	38.18(7)
C(6)#8-Ru(1)-C(2)	120.51(8)	C(6)-Ru(1)-C(2)	107.20(7)
C(7)#8-Ru(1)-C(2)	155.47(8)	C(7)-Ru(1)-C(2)	124.48(8)
C(8)-Ru(1)-C(2)	161.04(5)	C(6)#8-Ru(1)-C(2)#8	107.20(7)
C(6)-Ru(1)-C(2)#8	120.51(8)	C(7)#8-Ru(1)-C(2)#8	124.48(8)
C(7)-Ru(1)-C(2)#8	155.47(8)	C(8)-Ru(1)-C(2)#8	161.04(5)
C(2)-Ru(1)-C(2)#8	37.9(1)	C(6)#8-Ru(1)-C(1)	153.61(8)
C(6)-Ru(1)-C(1)	121.69(8)	C(7)#8-Ru(1)-C(1)	166.33(8)
C(7)-Ru(1)-C(1)	111.78(8)	C(8)-Ru(1)-C(1)	130.38(8)
C(2)-Ru(1)-C(1)	38.01(7)	C(2)#8-Ru(1)-C(1)	65.18(7)

C(6)#8-Ru(1)-C(1)#8	121.69(8)	C(6)-Ru(1)-C(1)#8	153.61(8)
C(7)#8-Ru(1)-C(1)#8	111.78(8)	C(7)-Ru(1)-C(1)#8	166.33(8)
C(8)-Ru(1)-C(1)#8	130.38(8)	C(2)-Ru(1)-C(1)#8	65.18(7)
C(2)#8-Ru(1)-C(1)#8	38.01(7)	C(1)-Ru(1)-C(1)#8	69.1(1)
C(6)#8-Ru(1)-P(1)	159.45(6)	C(6)-Ru(1)-P(1)	159.45(6)
C(7)#8-Ru(1)-P(1)	124.59(6)	C(7)-Ru(1)-P(1)	124.59(6)
C(8)-Ru(1)-P(1)	109.9(1)	C(2)-Ru(1)-P(1)	72.17(5)
C(2)#8-Ru(1)-P(1)	72.17(5)	C(1)-Ru(1)-P(1)	45.65(6)
C(1)#8-Ru(1)-P(1)	45.65(6)	C(1)#8-P(1)-C(1)	89.0(1)
C(1)#8-P(1)-Ru(1)	62.13(6)	C(1)-P(1)-Ru(1)	62.13(6)
C(2)-C(1)-C(4)	125.1(2)	C(2)-C(1)-P(1)	113.5(2)
C(4)-C(1)-P(1)	121.5(2)	C(2)-C(1)-Ru(1)	70.7(1)
C(4)-C(1)-Ru(1)	125.1(1)	P(1)-C(1)-Ru(1)	72.22(7)
C(2)#8-C(2)-C(1)	112.0(1)	C(2)#8-C(2)-C(3)	123.1(1)
C(1)-C(2)-C(3)	124.9(2)	C(2)#8-C(2)-Ru(1)	71.06(5)
C(1)-C(2)-Ru(1)	71.3(1)	C(3)-C(2)-Ru(1)	126.7(1)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.5	C(2)-C(3)-H(3B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(2)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(1)-C(4)-C(5)	117.7(2)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(6)#8-C(6)-C(7)	108.1(1)
C(6)#8-C(6)-C(9)	126.4(2)	C(7)-C(6)-C(9)	125.4(2)
C(6)#8-C(6)-Ru(1)	70.94(6)	C(7)-C(6)-Ru(1)	71.1(1)
C(9)-C(6)-Ru(1)	126.6(2)	C(6)-C(7)-C(8)	107.9(2)
C(6)-C(7)-C(10)	124.6(2)	C(8)-C(7)-C(10)	127.3(2)
C(6)-C(7)-Ru(1)	70.7(1)	C(8)-C(7)-Ru(1)	71.2(1)
C(10)-C(7)-Ru(1)	126.6(2)	C(7)#8-C(8)-C(7)	107.9(3)
C(7)#8-C(8)-C(11)	126.0(1)	C(7)-C(8)-C(11)	126.0(1)
C(7)#8-C(8)-Ru(1)	70.7(1)	C(7)-C(8)-Ru(1)	70.7(1)
C(11)-C(8)-Ru(1)	126.6(2)	C(6)-C(9)-H(9A)	109.5
C(6)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(6)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5
C(7)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(7)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		