INSTITUT POLYTECHNIQUE DE PARIS

NNT : 2022IPPAX131

Thèse de doctorat

Ingénierie de ligands iminophosphorane et phosphine mixtes pour la chimie de coordination et la catalyse

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°626 Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (ED IP Paris)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 13 Décembre 2022, par

Thibault Tannoux

Composition du Jury :

Jérôme Hannedouche Directeur de recherche, Université Paris Saclay Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, ICMMO	Président
Agnès Labande Chargée de recherche, Laboratoire de Chimie de Coordination, LCC	Rapportrice
Raluca Malacea Kabbara Chargée de recherche, Université de Bourgogne Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne	Rapportrice
Christophe Darcel Professeur, Université Rennes 1 Institut des sciences chimiques de Rennes, ISCR	Examinateur
Audrey Auffrant Directrice de recherche, École Polytechnique Laboratoire de chimie Moléculaire, LCM	Directrice de thèse

Remerciements

Ce manuscrit résume un peu plus de trois années de travail et est l'apogée de mes études en chimie. Il est le résultat d'énormément de travail qui a commencé à l'université et s'est poursuivi ici à Polytechnique. Pendant toutes ces années j'ai reçu l'aide de beaucoup de personnes que je vais essayer de remercier dans ces quelques lignes. Mon doctorat aura été perturbé par la pandémie du covid qui ne sera pas remerciée ici.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse : Audrey. Elle m'aura guidé pendant ces trois années qui ne furent pas faciles. Elle a toujours été à l'écoute et était toujours prête et disponible pour me conseiller et me guider malgré mon entêtement sur certains projets. Je la remercie particulièrement pour m'avoir aidé pendant la rédaction de ce manuscrit pendant laquelle j'ai eu de nombreux doutes, cependant ses conseils m'ont permis de rendre un travail dont je suis fier.

Je remercie également les personnes qui ont accepté de faire partie de mon jury, les docteures Agnès Labande et Raluca Malacea Kabbara qui ont relu attentivement mon manuscrit. Je remercie également le docteur Jérôme Hannedouche, le président du jury qui a été d'excellent conseil pendant la soutenance. J'aimerais enfin remercier le professeur Christophe Darcel qui aura été mon professeur pendant quatre années à l'université et qui m'a donné goût à la chimie organométallique et qui m'a orienté durant ces années cruciales de formation.

J'ai eu peu de stagiaires pendant ces trois années mais j'ai eu le plaisir de commencer à guider Ingrid qui a fait son stage de première année de master au laboratoire et qui est ensuite revenue pour y commencer sa thèse. Elle a tout de suite pris le bon pli et je suis sûr que ses trois années seront remplies de succès. Elle aura la chance de réaliser ces trois années de thèse avec Laureen avec qui elle se chamaille constamment mais je suis persuadé que cela ne fera que pousser leurs chimies vers de plus haut sommets.

Pendant ces trois années j'ai côtoyé énormément de gens au quotidien au laboratoire, je remercie Bibi avec qui les conversations étaient toujours endiablées sur le moindre sujet, et qui m'a initié à l'art des jeux de société qui prennent 10 plombes à expliquer.

J'ai également pu bénéficier de l'aide de Anne-flo qui était la gestionnaire du laboratoire et qui m'a aidé souvent pour toutes les démarches administratives qui nous font nous arracher les cheveux, je lui souhaite beaucoup de bonheur dans son nouveau travail.
Je tiens à remercier Duncan avec qui j'ai eu d'innombrables conversation sur la chimie du phosphore mais aussi sur le foot et les péripéties de Liverpool. Ses apparitions en blouse m'effraieront toujours autant car c'était le moment où l'on savait qu'il fallait évacuer le bâtiment.

Je tiens à remercier également tous les permanents du deuxième étage : Sophie qui m'a aidé un nombre incalculable de fois pour les analyses de masses de mes produits (merci d'avoir enduré mon absence de connaissance sur le sujet). Merci à Christophe, Olivier, Gilles et Sylvaine que l'on allait toujours voir quand on avait pété un truc ou juste besoin d'un coup de main que ce soit dans le labo ou au bureau. Merci également à Edith et Stéphane que j'ai moins côtoyé en laboratoire mais qui était toujours de bonne humeur.
Milles mercis à Nicolas qui se sera coltiné tous mes cristaux (et pas que des beaux) et qui aura sorti presque toutes les structures RX dans ce manuscrit. Tu es toujours patient, attentionné et prêt à rigoler et c'est un plaisir de travailler avec toi.
Merci à Cédric qui aura pris le relais du directeur de laboratoire pendant ma thèse et qui était toujours prêt à aider tous les thésards, ton soutien nous a toujours apporté beaucoup de sérénité.
Je remercie également Corinne qui était directrice du laboratoire quand j'ai commencé ma thèse et qui nous avais tous très bien accueillis.

J'ai au final peu travaillé avec lui, car il finissait sa thèse quand je l'ai commencé, mais je souhaite remercier grandement Louis. Il a toujours été présent, que ce soit dans les projets que j'ai repris mais aussi silencieusement au cours de ces trois années.
Quelques doctorants ont fini leur doctorat pendant mes années au laboratoire et je veux remercier particulièrement Valériu avec qui j'avais de longues conversations sur le sport et moins sur la chimie. Je veux également remercier Maxime qui m'a beaucoup aidé jusqu'à la fin. Il a toujours été là quand j'étais en panique sur la RMN ou la boîte à gant, sa présence m'aura été plus que bénéfique. Je remercie de la même manière Paul-Alexis qui m'a aidé à me détendre au laboratoire et était toujours prêt à déconner avec moi.
Bon courage à Nolwenn qui va finir sa thèse cette année et bon courage aux nouveaux et aux moins nouveaux qui ont commencé leurs thèses : Adrien, Lucie, Cate et Noman !

J’ai commencé ma thèse avec trois autres personnes : Mengyu à qui il reste encore un an de travail et qui j’espère va connaître beaucoup de succès plus tard.
J’ai également eu le plaisir d’avoir Thomas qui commençait son post doc quand je suis arrivé, qui est un véritable puit de connaissance et qui est toujours prêt à aider et à distiller des conseils, tu as enfin eu ce poste au CNRS et tu le mérites énormément.
C’est probablement avec Pauline que j’ai passé le plus de mon temps au laboratoire, nous avons connu plus ou moins les mêmes batailles pendant trois ans et la sienne s’achève bientôt. Cela a été un plaisir de partager ces moments avec toi (certains plus que d’autres). Je te souhaite beaucoup de courage pour la fin et pour la suite.

Je souhaiterais remercier tous mes amis de l’université : Léry, Marie, Justyna, Rebecca, Ménelik avec qui j’aurais appris le sens de l’alcoolisme et de la camaraderie, sans eux ces années d’université auraient été beaucoup moins épanouissantes. Je peux aussi citer les amis que j’ai pu me faire en stage comme David et Andrea qui sont eux aussi devenu docteur. Mais aussi ma chère Fanny qui y comprend moins en chimie.
Je remercie tous mes amis qui ne pourront jamais lire ce manuscrit sans s’endormir mais qui m’ont toujours soutenu que ce soit par leur attention ou leur bêtise : Raphaël, Selim, Lucie, Willy, Maxime, Erwan, Louis, Valentin, Lomig, Bastien et Martin. Je ne me priverais pas de les faire m’appeler docteur parce que je sais que ça les embêtera.

Merci à Coline qui m’a aidé pendant ces deux dernières années et sans qui je n’aurais pas eu une présentation aussi badass, merci pour ton soutien, ton attention et ton amitié. Peu de mots peuvent décrire ce que tu représentes à mes yeux.
Merci à mon colocataire, Mic, qui m’a supporté et que j’ai supporté pendant trois ans, qui est mon frère en tout sauf de nom, même si pour lui la chimie c’est de la cuisine.
Merci à mon frère, Bertrand, qui adore les sciences mais cela fait longtemps qu’il n’y comprend plus grand-chose et qui est toujours là pour moi. Merci à mes parents dont le soutien est infaillible, qui m’ont aidé à encaisser les hauts et les bas et qui sont inlassablement fiers de moi, leur amour est plus que ce que je pourrais demander. Et merci à mes grands-mères qui elles aussi sont toujours là pour moi et prêtes à me soutenir.

Liste des abréviations

Ac	Acétyle
Alk	Alkyle
Ar	Aryle
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
COD	1,5-Cyclooctadiène
Cy	Cyclohéxyle
DCM	Dichlorométhane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DMSO	Diméthylsulfoxide
Et	Ethyle
EtOAc	Acétate d'éthyle
HMDS	Hexaméthyldisilazane
***i*Pr**	*iso*-propyle
KHMDS	Bis(triméthylsilyl)amidure de potassium
Me	Méthyle
MeCN	Acétonitrile
Mes	Mésityle
MS	Spectroscopie de masse
NHC	Carbène N-htérocyclique
ORTEP	Oak Rigde Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phényle
ppm	Partie par million

RMN	Résonnance magnétique nucléaire
***t*Bu**	*tertio*-butyle
t.a	Température ambiante
Tf	Triflurométhylsulfonate
THF	Tetrahydrofurane
TMEDA	Tétraméthyléthylènediamine
Tol	Toluène

Sommaire

Chapitre I Introduction bibliographique à la fonction iminophosphorane et aux ligands coopératifs 13

A) La fonction Iminophosphorane 14

A.1) Les méthodes de synthèse 14

A.1.a) La réaction de Staudinger 14

A.1.b) La réaction de Kirsanov 15

A.2) Nature de la liaison PN 16

A.2.a) Etude de modèles 16

A.2.b) Etude mixte expérimentale et théorique 18

A.2.c) Basicité des iminophosphoranes 21

A.3) Réactivité en chimie (bio)organique 23

A.3.a) Aza-Wittig 23

A.3.b) Ligation de Staudinger 25

A.3.c) Hydrolyse 26

A.3.d) Réductivtié redox 26

A.4) Les iminophosphoranes en chimie de coordination 27

B) Non-innocence : redox actif et coopération métal ligand 28

B.1) Définition 28

B.2) Redox actif 28

B.3) Coopération métal-ligand 30

C) Complexes avec ligands tridentes iminophosphoranes et leurs applications 38

C.1) Les ligands tridentes pinces 38

C.2) Ligands pinces iminophosphorane 40

C.2.a) NCN 40

C.2.b) NNN 42

C.2.c) NNP 48

C.2.d) Non-pince 51
D) Objectifs de la thèse 52
Chapitre II Complexe NNP de Fer^{II} : synthèse, coordination et catalyse. 53
A) Ligands NNP et précédents travaux 54
A.1) Synthèse du ligand L1 54
A.2) Complexation 55
B) Coordination au fer et catalyse 60
B.1) Chimie de coordination à partir de précurseurs halogénures 60
B.2) Nouvelle voie d'accès au complexe triflate $L1^{Ph}Fe(OTf)_2$ et étude de réactivité 66
B.3) Réactivité des complexes de fer II 71
B.3.a) Déprotonation de $[L1^{Ph}Fe(^tBuNC)_3](OTf)_2$ 71
B.3.b) Réactivité avec CO 72
B.3.c) Réactivité vers des complexes Fe-H 73
B.3.d) Essais de catalyse 76
B.3.e) Hydrosilylation 77
C) Conclusion et perspectives 81
Chapitre III Paires de Lewis Frustrées et synthèses de dérivés indazole 83
A) Paires de Lewis frustrées et objectif initial 84
B) Synthèse des composés indazoles 86
B.1) Synthèse du précurseur 86
B.2) Réactivité des précurseurs avec PR_3 88
C) Etude par calculs DFT 97
D) Réactivité des composés indazoles 100
D.1) Synthèse d'iminophosphorane 100
D.2) Réactivité des iminophosphoranes 102
E) Conclusions et perspectives 104
Chapitre IV Synthèse et complexation de ligand NNP 107

A) Synthèse de ligand NNP à partir de dérivés hydroxyphosphine 108
A.1) Objectifs 108
A.2) Synthèse du ligand 110
A.2.a) Synthèse de NNP 110
A.2.b) Essais de synthèse de ligands pentavalent 113
A.2.c) Complexations 117
B) Synthèse et complexation du ligand L3 121
B.1) Synthèse et caractérisation 121
B.2) Coordination 122
B.2.a) Fer 122
B.2.b) Cobalt 127
B.2.c) Manganèse 129
C) Synthèse et complexation de ligand comportant un groupement phényl supplémentaire 134
C.1) Synthèse des ligands 134
C.1.a) Synthèse de **L4** 134
C.1.b) Synthèse du ligand **L5** 136
C.1.c) Synthèse du ligand **L6** 137
C.2) Complexations des ligands **L4**, **L5** et **L6** 138
C.2.a) Complexation du ligand **L4** 138
C.2.b) Complexation du ligand **L5** 141
C.2.c) Complexation du ligand **L6** 143
D) Conclusions et perspectives 144
Chapitre V Synthèse de ligands NNN mono-iminophosphorane et complexes de fer 146
A) Synthèse de ligand NNN 147
A.1) Synthèse du précurseur mono-azoture 147
A.2) Synthèse de dérivés iminophosphorane 149

A.2.a) Triphénylphosphine 149
A.2.b) Trimésitylphosphine 151
A.2.c) Tricyclohexylphosphine 151
A.2.d) Triéthylphosphine 154
A.2.e) Méthyldiphénylphosphine 155
B) Coordination au Fe^{II} et Fe^{III} 156
B.1) Coordination au Fe^{II} 156
B.2) Coordination au Fe^{III} 160
C) Conclusions et perspectives 162
Chapitre VI Conclusion générale 164
Chapitre VII Experimental part 167
A) General Considerations 168
B) Chapter II 170
C) Chapter III 175
D) Chapter IV 183
E) Chapter V 188
Chapitre VIII Références 195

Chapitre I

Introduction bibliographique à la fonction iminophosphorane et aux ligands coopératifs

A) La fonction Iminophosphorane

A.1) Les méthodes de synthèse

A.1.a) La réaction de Staudinger

Les iminophosphoranes ont été décrits pour la première fois par Staudinger et Mayer en 1919 (Schéma 1).[1] La synthèse de Staudinger décrivait l'oxydation d'une phosphine (PR_3) par un azoture (RN_3) conduisant à une nouvelle liaison phosphorée où le phosphore au degré d'oxydation cinq présente une double liaison P=N. La nature de cette liaison sera discutée ultérieurement.

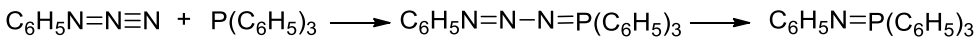


Schéma 1 : Premier exemple de la réaction de Staudinger

Staudinger postula que la réaction passait par un intermédiaire phosphazoture, qu'il parvint à isoler en 1921 en réalisant la réaction à basse température.[2]

La réaction est décrite comme violente à cause du dégagement de diazote. C'est par ailleurs un des avantages de cette réaction : son économie d'atome. Celle-ci a cependant des inconvénients, la manipulation d'azoture pouvant être dangereuse, particulièrement pour les composés de faible masse moléculaire.

Le mécanisme de la réaction fut élucidé plus tard dans la deuxième moitié du 20eme siècle, mais la réactivité des iminophosphoranes fit l'objet de revue dès les années 80 et 90.[3,4]

Temple en 1967[5] réalise une étude cinétique qui propose que la réaction passe potentiellement par deux états de transition *cis* et *trans*, le *cis* étant le plus stable. Il postule également la formation d'un cycle à 4 chaînons qui donne l'iminophosphorane après dégagement de N_2.

L'année suivante en 1968,[6] Bock et Schnolle réalisèrent un marquage isotopique pour identifier quel azote de l'azoture restait lié au phosphore. C'est l'azote δ lié au carbone qui reste fixé au phosphore, l'élimination de N_2 se faisant par un cycle à 4 comme le postulait Temple (Schéma 2).

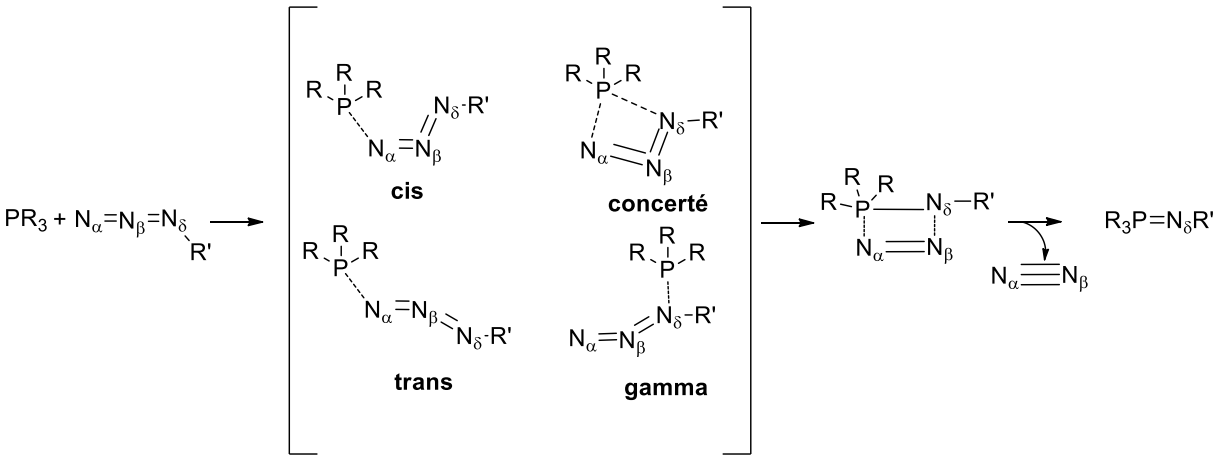


Schéma 2 : Mécanisme de la réaction de Staudinger.

Une étude théorique de Wang[7] en 2004 définit mieux ces états de transitions et confirme ce que Temple supposait : la plus grande stabilité de la forme cis. Il proposa deux autres formes : une forme gamma où le phosphore attaque directement l'azote δ avec une barrière d'activation plus haute que la forme cis et une forme concertée toujours avec une barrière d'activation plus haute que la forme cis. Enfin, pour que la réaction s'achève et dégage le diazote, la molécule passe par un cycle à 4 comme proposé par Temple puis Bock et Schnolle.

A.1.b) La réaction de Kirsanov

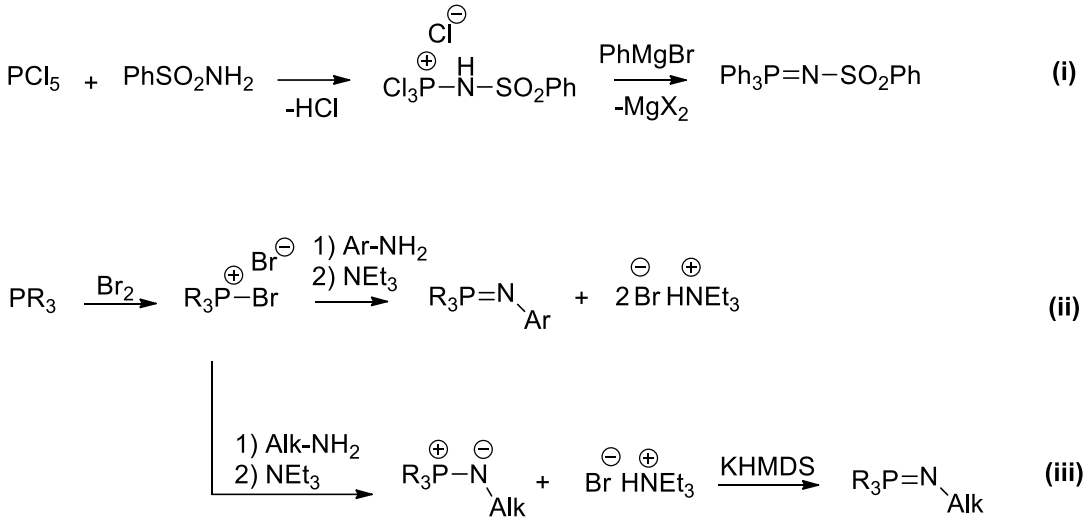


Schéma 3 : Evolution de la réaction de Kirsanov.

En 1950 Kirsanov[8] établit une nouvelle méthode pour synthétiser les iminophosphoranes à partir d'un mélange de phosphore pentachlorure et de phénysulfonamide. (Schéma 3, **i**).

Cette réaction sera étendue successivement par Horner et Oediger en 1959[9] à de simples phosphines. Celles-ci sont oxydées par du dibrome, le phosphonium ainsi formé réagit ensuite avec une amine aromatique et deux équivalents de triéthylamine pour capter le bromure d'hydrogène et déprotoner l'aminophosphonium formé (Schéma 3, **ii**).

En 1963, Zimmer et Singh[10] adaptent cette synthèse aux alkylamines (Schéma 3, **iii**), dans ce cas la triéthylamine n'est pas assez basique pour déprotoner l'aminophosphine formée, l'addition d'une base plus forte comme le KHMDS est nécessaire pour obtenir l'iminophosphorane.

Cette dernière méthode peut s'avérer très utile, en effet les aminophosphoniums résistent à l'humidité et sont donc plus stables à l'air contrairement aux iminophosphoranes ce qui facilite leur utilisation et leur stockage.[11]

A.2) Nature de la liaison PN

A.2.a) Etude de modèles

Les iminophosphoranes, aussi appelés phosphinimines sont les analogues azotés des ylures de phosphore. Ils peuvent être représentés par deux formes limites : une forme ylure et une forme ylène (Figure 1).

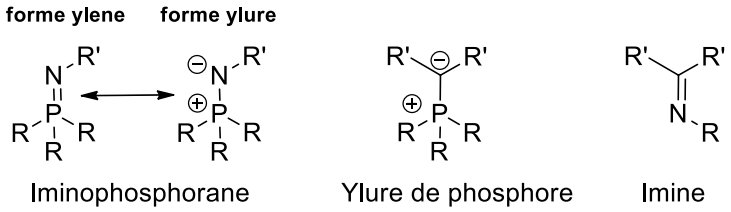


Figure 1 : Représentation d'iminophosphorane, ylure de phosphore et imine.

La particularité de cette liaison a été étudiée au fil des dernières décennies. Des études théoriques à partir de modèle comme $HNPH_3$ établissent relativement tôt que la liaison P-N est particulière, présentant un fort caractère de double liaison, puisque la longueur ne correspond pas à une liaison simple tout en ayant des caractéristiques la rapprochant des ylures de phosphore.[12]

L'énergie de rotation de la liaison P-N inférieure à 2 kcal/mol[13,14] est contradictoire avec la présence d'une double liaison. En 1994 Gilheany exclut dans sa revue exhaustive d'études théoriques des phosphines et de composé P^V la participation d'orbitales d, trop hautes en énergie, dans la liaison PN. La forte interaction entre P et N est expliqué par la rétrodonation des doublets libres de l'azote vers les orbitales σ* du phosphore.[15] Une autre étude par Koga[16] en 1997 qui étudie différents composés N-X (X = pnictogène comme P/As/Sb/Bi) démontre que la liaison P-N est ionique mais présente des caractéristiques de double liaison, ce caractère diminue pour les pnictogènes plus lourds où la rétrodonation est plus difficile.

Le phénomène ne se limite pas aux iminophosphoranes. Il existe au sein de composés oxygènes ou soufrés. Une étude théorique comparant différents composés $R_3P(O)$ (R = halogène, alkyl, alkoxy, amine) montre également un indice de liaison faible de l'ordre de 1.3 et une forte polarisation P-O.[17]

Stalke en 2004 propose finalement un argumentaire en défaveur de phosphore hypervalent (V) fondé sur la densité électronique des composés iminophosphoranes et ylure de phosphore.[18]

Le phénomène d'hyperconjugaison explique la forte interaction entre les atomes P-N, leur faible distance et la barrière de rotation relativement faible autour de cette liaison.[19]

Il est tout de même intéressant de se pencher sur la différence entre imine, ylure de phosphore et iminophosphorane (Figure 1) et pour mieux comprendre la différence entre ces trois molécules des calculs DFT (*Density Functional Theory*) ont étés réalisés sur ce sujet dans les thèses de L. Boubekeur et A. Buchard[20,21] en prenant pour modèle $HNPH_3$ pour l'iminophosphorane, ainsi que $HNCH_2$ et H_2CPH_3 respectivement pour l'imine et l'ylure. Ils ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31+G* pour chacun de ces atomes.

L'analyse NBO (*Natural Bond Order*) est une représentation des orbitales en localisant la densité électronique sur les atomes et limitant donc la délocalisation (comme sur une représentation de Lewis).

L'étude de ces molécules par NBO montre une simple polarisation de la liaison pour l'imine tandis que les ylures de phosphore et les iminophosphoranes présentent une différence de charge nette. L'indice de Wiberg (2.03) et le taux d'occupation de l'orbitale p (1.99) corroborent aussi le fait qu'une imine comporte une double liaison. Pour les ylures (Indice de Wiberg : 1.37, taux d'occupation de l'orbitale p : 1.656) et les iminophosphoranes (Indice de Wiberg : 1.34, taux d'occupation de l'orbitale p : 1.760) en revanche la distribution des charges et l'ordre de liaison sont en faveur d'une écriture zwitterionique.

Cependant, celle-ci ne correspond pas à la longueur de la liaison iminophosphorane (1.58 Å) car elle est trop courte pour une liaison simple, et est donc davantage en accord avec une double liaison. Il faut donc analyser plus finement les orbitales mises en jeu dans cette liaison.

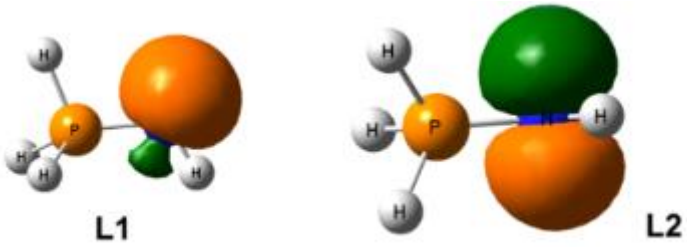


Figure 2 : Représentation de L1 et L2

L'analyse NBO de $HNPH_3$ montre 2 paires libres (Figure 2) localisées sur l'atome d'azote, la première paire (L1) est hybridée sp_x (47% s, 53% p, taux d'occupation : 1.88), la seconde (L2) est une orbitale p (taux d'occupation : 1.76). La délocalisation des électrons se fait vers les orbitales vides

σ* P-H induisant une stabilisation de 17 kcal.mol^{-1} pour l'orbitale hybride (Figure 3) et de 33 kcal.mol^{-1} pour l'orbitale p (Figure 4).

Les iminophosphoranes ne possèdent donc pas de système π et peuvent être décrits avec une liaison simple polarisée et raccourcie en raison de l'hyperconjugaison négative des doublets de l'azote vers les orbitales σ* du phosphore.

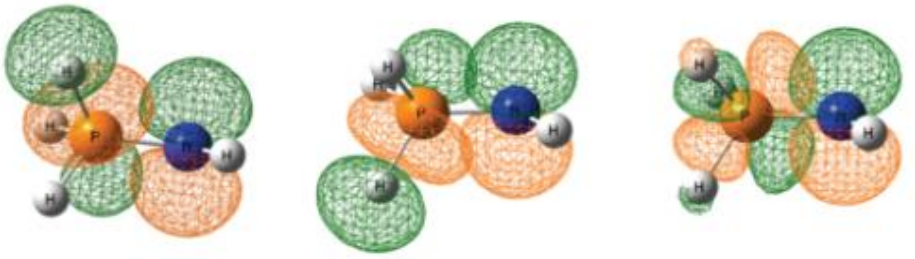


Figure 3 : Interactions stabilisantes entre L1 et trois orbitales σ(P-H) antiliantes*

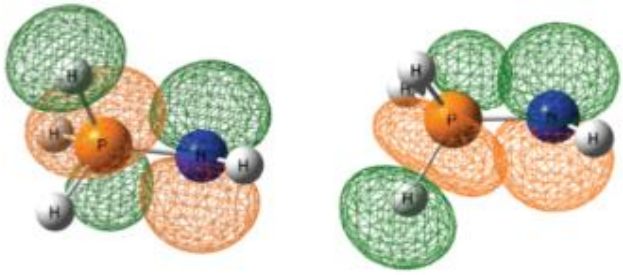


Figure 4 : Interactions stabilisantes entre L2 et deux orbitales σ(P-H) antiliantes.*

C'est pour cette raison que l'on peut considérer les iminophosphoranes comme des analogues azotés des ylures de phosphore. Cependant la différence de densité de charge entre l'azote et le carbone font qu'ils ont un formalisme différent au sens de Green,[22] les ylures sont des ligands X tandis que les iminophosphoranes sont des ligands L.

Cela explique pourquoi, en cohérence avec la littérature, les liaisons iminophosphoranes seront représentées avec une double liaison dans le reste de ce manuscrit.

A.2.b) Etude mixte expérimentale et théorique

Il n'existe pas de comparaison directe entre iminophosphoranes et ylures de phosphore en termes de propriétés électroniques dans la littérature. Nous nous sommes donc intéressés à la question. En collaborant avec Y. Canac et A. Monari nous avons réalisé une étude expérimentale et théorique s'appuyant sur des complexes de rhodium dicarbonyle (Schéma 4) comportant un ligand bidente phosphine-ylure rigide.

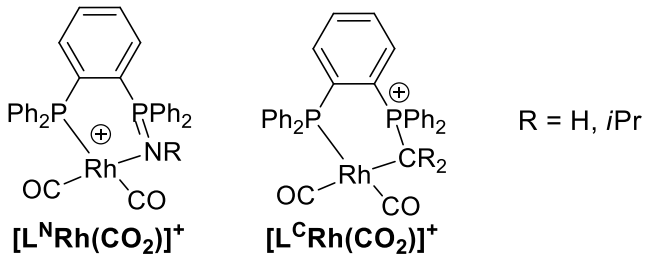


Schéma 4 : Complexes de rhodium carbonylé.

Les ylures de phosphore sont considérés comme des ligands X (1 électron) selon le formalisme de Green tandis que les iminophosphoranes sont des donneurs L (2 électrons). Les complexes formés avec des ligands mixtes phosphine-ylure diffèrent donc par la localisation de la charge. Elle est sur le phosphore pour le complexe ylure et sur le métal pour l'iminophosphorane. Plusieurs données permettent de discuter des effets électroniques au sein de ces 2 complexes.

Complexes	σ_{CO} (exp), (**moyenne**)	σ_{CO} (calcd) (**moyenne**)	E_P^{oxb} (exp)	E^{oxb}(calc)
$[L^C Rh(CO)_2]^+$	2024, 2082 (**2053**)	1924, 1994 (**1959**)	1.29	1.63
$[L^N Rh(CO)_2]^+$	2018, 2084 (**2051**)	1930, 2003 (**1966**)	1.17	1.47
$[L^{Cipr} Rh(CO)_2]^+$	-	1921, 1989 (**1955**)	-	
$[L^{Cipr2} Rh(CO)_2]^+$	-	1907, 1978 (**1942**)	-	
$[L^{NH} Rh(CO)_2]^+$	-	1934, 2006 (**1970**)	-	

Tableau 1 : Fréquences expérimentales et théoriques de vibration infra-rouge (cm^{-1}), et énergie potentielle d'oxydation pour les complexes rhodium carbonyles (V).

Sans entrer dans le détail de l'étude, les fréquences de vibrations pour les carbonyles mesurées sont de 2024 cm^{-1} et 2082 cm^{-1} pour le complexe ylure de phosphore et 2018 cm^{-1} et 2084 cm^{-1} pour l'iminophosphorane (Tableau 1). Elles sont très proches mais la valeur moyenne est légèrement plus faible pour **$[L^N Rh(CO)_2]^+$** par rapport à **$[L^C Rh(CO)_2]^+$**. Cela irait dans le sens d'une meilleure donation par l'iminophosphorane, ce qui parait contre-intuitif. Ce faible écart est également étonnant, dans la mesure où on attend une bien meilleure donation de la part de l'ylure de phosphore. Pour parvenir à rationaliser ces observations, des calculs DFT ont été effectués. Les valeurs théoriques sont également relativement proches, avec une valeur moyenne légèrement supérieure pour le complexe iminophosphorane. Il y a bien sûr un écart entre les valeurs expérimentales et théoriques puisqu'il

s'agit des valeurs harmoniques pures. Néanmoins, le calcul retrouve des fréquences de vibrations voisines, qui pourraient s'expliquer par la différence de substitution au niveau de l'atome ylidique. En effet l'azote de l'iminophosphorane porte un groupement isopropyle le carbone seulement deux hydrogènes.

Pour s'affranchir de l'effet du substituant, les fréquences des composés modèles avec un NH et un ou deux substituants iPr sur le carbone ont été calculées. L'évolution constatée est celle attendue, à savoir que l'introduction d'un substituant alkyle améliore la rétrodonation et donc abaisse la fréquence de vibration. Au contraire, la suppression du substituant a pour effet de renforcer la liaison CO ce qui se traduit par une faible augmentation de la fréquence de vibration (+ 4 cm^{-1} en moyenne). Cela montre que le substituant de l'azote est un bon levier pour moduler les propriétés électroniques. Par ailleurs, une étude précédente de l'équipe toulousaine avait observé avec un substituant benzoimidazole une meilleure donation de l'iminophosphorane par rapport au NHC mais plus faible que celle de l'ylure de phosphore.[23]

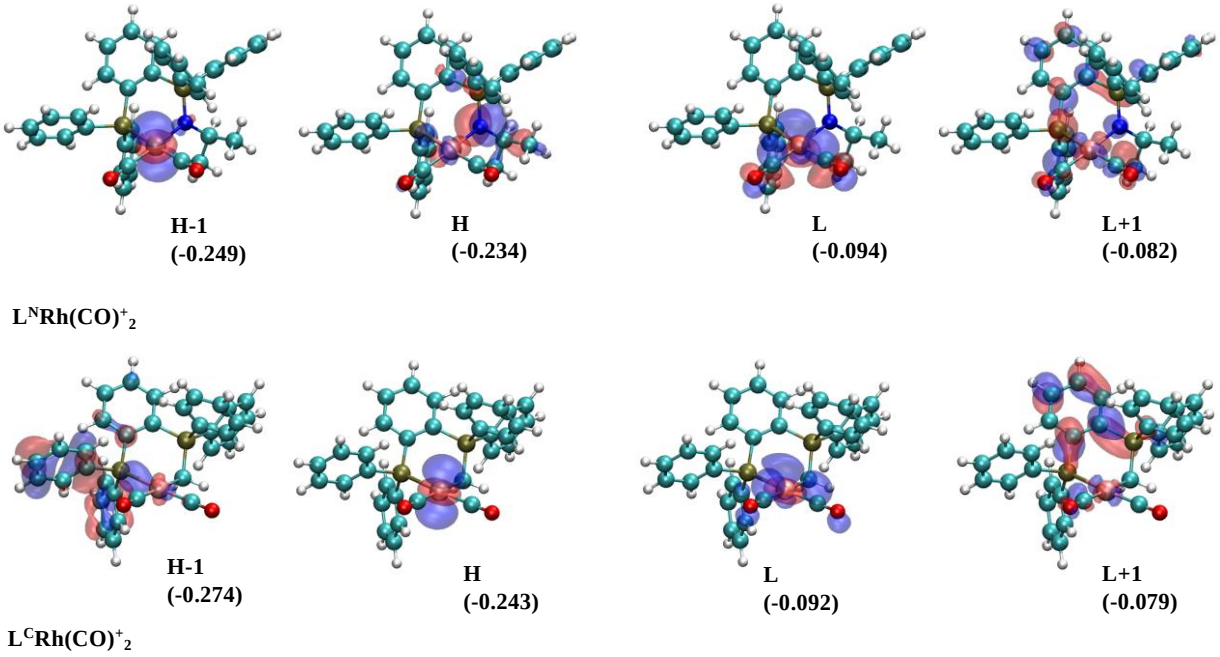


Figure 5 : Orbitale frontière de Khon-Sham des complexes [LNRh(CO)$_2$]+ and [LCRh(CO)$_2$]+. Les énergies de Hartree sont données en parenthèses.

L'étude en cyclovoltammétrie montre deux oxydations et une réduction pour chaque complexe. **[L^NRh(CO)$_2$][BF_4]** est réduit à -1.35 V vs ESC et **[L^CRh(CO)$_2$][OTf]** à -1.56 V vs ESC ce qui est en accord avec une LUMO plus élevée pour ce dernier. En outre le complexe à ligand iminophosphorane est oxydé plus facilement (1.17 contre 1.29 V vs ESC) que le complexe ylure, ce qui suppose une HOMO plus haute en énergie. La deuxième oxydation est au même potentiel pour les deux complexes. Ces données correspondent à l'écart HOMO-LUMO qui a été calculé de 3.55 et 4.11 eV pour les complexes iminophosphoranes et ylures respectivement. Néanmoins pour que le potentiel

d'oxydation soit un reflet de la densité électronique au métal il convient de s'assurer que ce dernier est bien dans chaque cas le siège de la première oxydation. Or, si pour **[L^{C}Rh(CO)$_2$][OTf]** dans la HOMO la densité électronique se situe sur le rhodium, pour **[L^{N}Rh(CO)$_2$][BF$_4$]** elle est localisée principalement sur l'azote du complexe iminophosphorane (Figure 5).

Cette étude montre donc que tout en étant proche d'un point de vue électronique il peut exister des différences fines entre ces 2 types de ligand. De plus l'iminophosphorane, qui est intrinsèquement un moins bon électrodonneur que l'ylure de phosphore, peut parvenir à égaler ce dernier par adjonction d'un substituant donneur. C'est un outil précieux car la synthèse des iminophosphoranes substitués est plus aisée que celles de leur analogue ylure de phosphore, qui eux sont synthétiquement plus accessibles sans substituant. Cette étude montre donc qu'ils peuvent être des outils complémentaires en chimie de coordination.

A.2.c) Basicité des iminophosphoranes

Les iminophosphoranes, de par la présence de deux paires libres sur l'azote, sont d'excellentes bases,[24] et sont considérés comme des bases dures selon la classification de Pearson.[25] Ces molécules sont des bases neutres qui vont former des anions sans contre-cation métallique, et donc très réactifs. Elles sont également peu nucléophiles et solubles dans les solvants apolaires. Il est possible de jouer sur les substituants (comme vu dans la partie précédente) pour augmenter leur basicité et/ou leur encombrement, ce qui les rend pratiques pour des déprotonations spécifiques en chimie organique.

Schwesinger développe en 1987 une superbase comportant quatre fonctions iminophosphoranes qui atteint un pKa de 42.[26,27] En utilisant des groupes aminés plus encombrés, il parvint en 1993 à un pKa de 47 dans l'acétonitrile (Figure 6). Par comparaison des bases comme la pyridine ou le DABCO ont un pKa de 12.59 et 18.29 dans l'acétonitrile respectivement.[24]

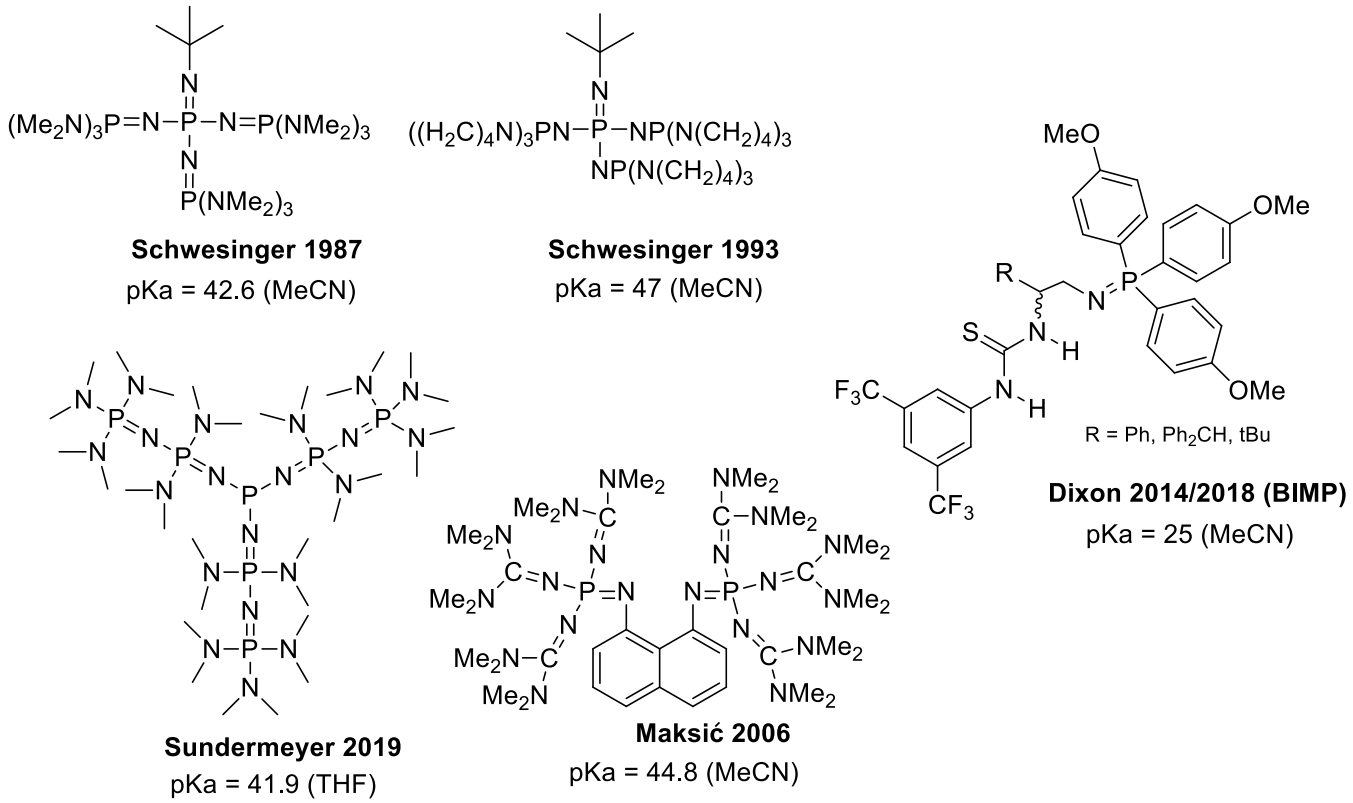


Figure 6 : Exemples de bases comportant un motif iminophosphorane.

Des nouvelles espèces basiques ont été préparées permettant de classer selon leur pKA des dizaines de bases neutres. Leur forte basicité et neutralité facilite la mise au point d'échelles de classification car peu de bases neutres sont disponibles à des pKa aussi élevés et ceux-ci peuvent être facilement prédits et mesurés.[28,29]

Suite à ces travaux, de nouvelles méthodes de synthèse de superbase ont été développées, notamment à partir de guanidinate par Maksić pour former des guanidinophosphazenes qui ont un potentiel basique bien supérieur, leur pKa est de l'ordre de 20-30 dans le THF.[30,31]

Des phosphoazenyl phosphine (PAPs) ont étés développés par le groupe de Sundermeyer en 2019, ils sont plus basiques que les dérivées développés par Schwesinger qui les ont inspirés (Figure 6).[32]

Ces superbases ont été utilisées en catalyse ces dernières années. Dixon et son équipe ont en 2014[33]pu accomplir la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'ester cyclique en utilisant les BIMP comme catalyseur organique (Figure 6). En 2018[34] il est utilisé pour l'addition de Michael de façon énantionsélective de bicycle nucléophile sur des nitrooléfines.

Les avancées dans ce domaine sont nombreuses et ont récemment fait l'objet de revues qui comparent ces différentes superbases[35] et décrivent leurs différentes applications en catalyse.[36]

A.3) Réactivité en chimie (bio)organique

A.3.a) Aza-Wittig

La réactivité la plus connue et la plus utilisée des iminophosphoranes en chimie organique est la réaction d'aza-Wittig. Elle a été étudiée dès 1919 et permet la formation d'imine par attaque nucléophile d'un iminophosphorane sur un dérivé carbonylé, de l'oxyde de phosphine se forme concomitamment.

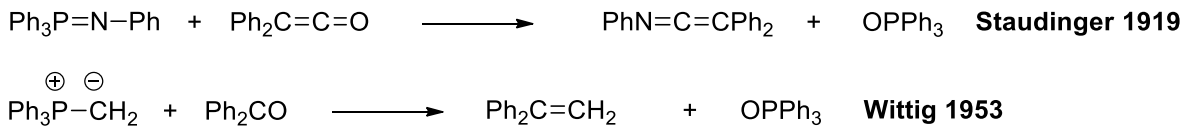


Schéma 5 : Réaction de Staudinger et d'aza-Wittig.

Les détails de la réaction ne furent explorés que près de trente années plus tard par Wittig et son équipe ; quand ils tentèrent de piéger des ylures de phosphore à l'aide de benzophenone et obtinrent du diphénylethene ainsi que de l'oxyde de triphénylphosphine (Schéma 5).[37] Cette réactivité a ensuite été utilisée par son groupe pour préparer des oléfines. La réaction d'aza-Wittig est l'application aux iminophosphoranes de cette réaction.

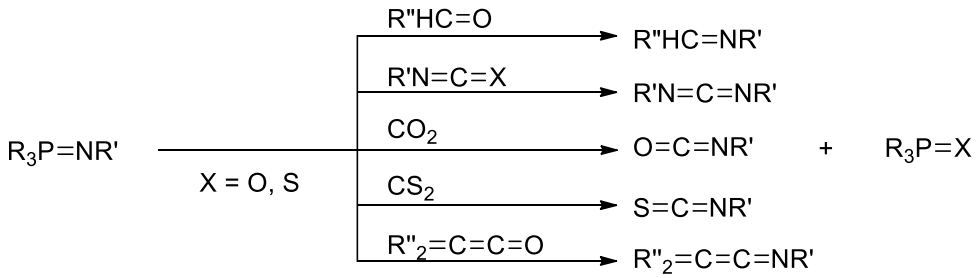


Schéma 6 : Exemples de réactivité d'aza-Wittg.

La nature du produit formé dépend du partenaire carbonylé de la réaction : des imines à partir d'aldéhyde ou cétone, des carbodiimides à partir d'iso- ou thicyanate, des isocyanates et thiocyanates à partir de CO_2 ou CS_2, ou encore des ketenimes à partir de ketene (Schéma 6).[38]

La réaction d'aza-Wittig a également démontré ces dernières décennies sa commodité pour la synthèse d'hétérocycles azotés en raison du nombre de groupement avec lesquels elle est compatible et des conditions douces employées.[39,40]

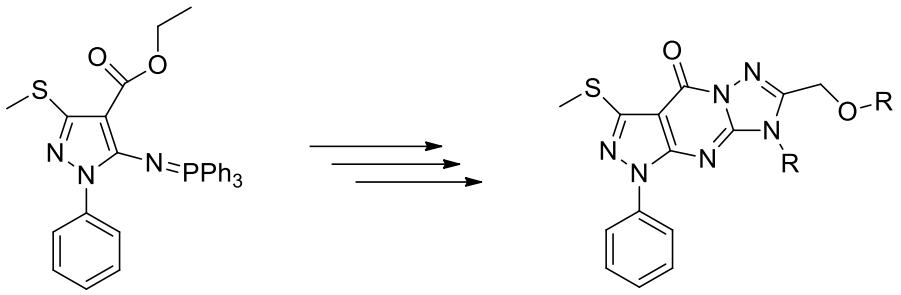


Schéma 7 : Exemple de synthèse d'héterocycles complexes par le groupe de Luo.

La synthèse totale en un pot et en tandem a permis de produire de nombreux hétérocycles complexes qui peuvent être utilisés dans la pharmacologie actuelle (Schéma 7).[41,42]

Il est intéressant de noter que d'autres hétérocycles peuvent être obtenus non pas par une réaction d'aza-Wittig mais par cyclisation de l'espèce phospha-azoture, l'intermédiaire qui mène aux iminophosphoranes par dégagement de N_2. Ces composés ont été isolés par Staudinger dès 1919 en jouant sur la température de réaction. C'est également possible en changeant les propriétés stériques et électroniques des phosphines et azotures impliqués dans la réaction, comme Bourissou le résuma en 2009.[43]

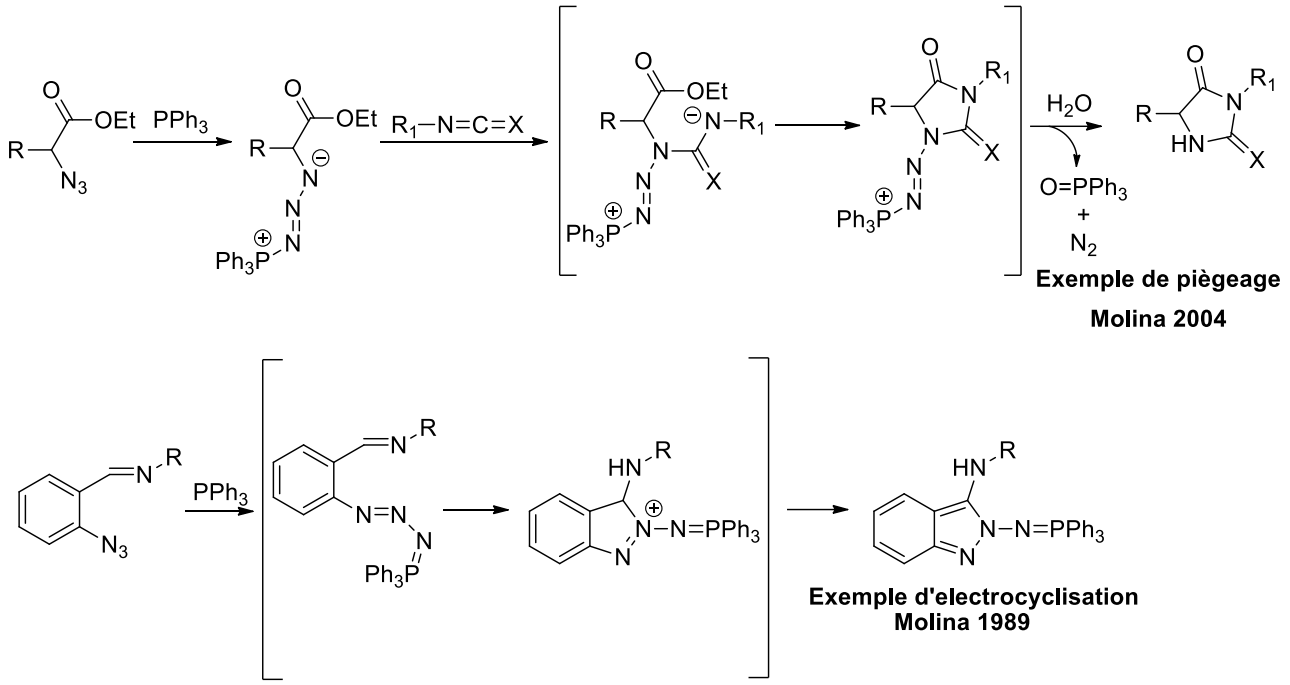


Schéma 8 : Exemples de piégeage d'intermédiaires phosphazotures

Une fois piégées, ces molécules peuvent être utilisées dans des cyclisations[44] où le phosphore est éliminé sous forme d'oxyde de triphénylphosphine avec un dégagement de N_2 pour donner une hydantoine (Schéma 8).

Ceci se produit avec l'ajout d'un isocyanate (Schéma 8), mais des électrocyclisations permettant de conserver le motif N-N-N et le groupement phosphoré peuvent également se produire.[45]

A.3.b) Ligation de Staudinger

Bien que les azotures soient toxiques, par exemple le sodium azide (NaN_3),[46] ils sont abondamment utilisés dans de nombreux domaines comme l'agriculture ou l'armement à cause de leurs propriétés thermiques ou explosives. Ils sont également particulièrement utiles à l'interface de la chimie et la biologie. Leur réactivité permet une vaste gamme d'utilisation[47] particulièrement pour la bioconjugaison, la liaison entre biomolécules. La ligation de Staudinger a déjà fait l'objet de revues sur son utilité et son champ d'application.[48]

On distingue trois différents types de ligation de Staudinger. La première, la Ligation de Staudinger par Trace, (Voir Schéma 9) voit l'iminophosphorane être synthétisé par réaction de Staudinger à la surface d'une biomolécule comme une protéine où un glycoside.[49] La réaction d'aza-Wittig forme ensuite un amide et l'oxyde de phosphore, dans ce cas la partie phosphorée reste présente sur la molécule. Une fois le marqueur placé celui-ci peut ensuite être reconnu par des anticorps.

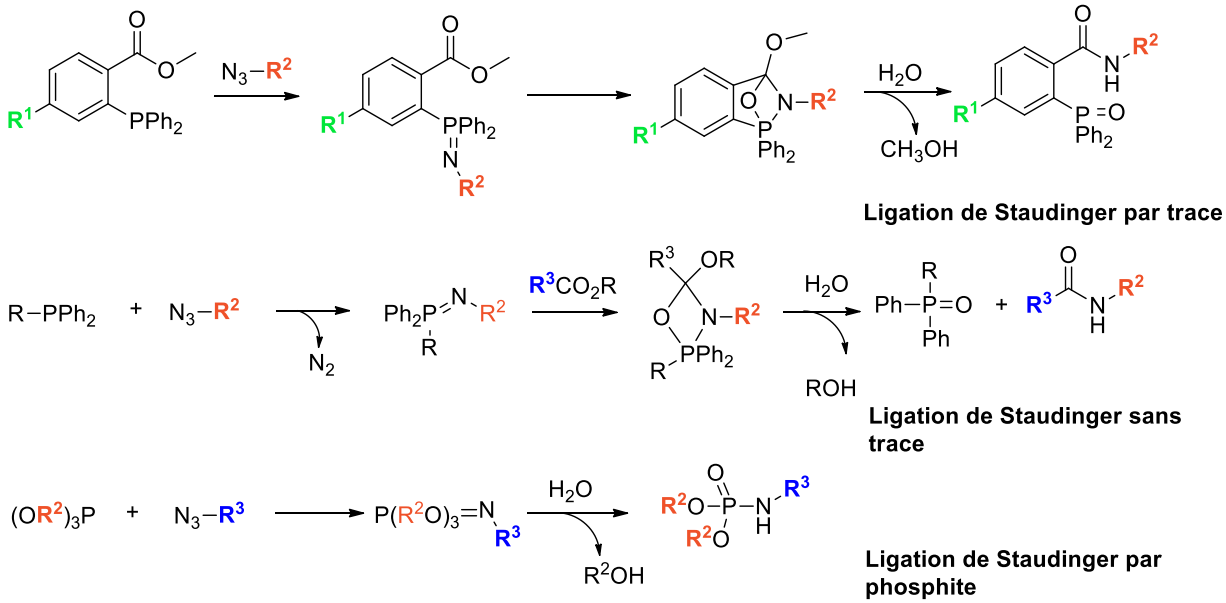


Schéma 9 : Ligations de Staudinger.

La Ligation de Staudinger sans Trace fonctionne sur le même principe mais élimine la partie phosphorée et permet de lier deux biomolécules ensemble par une liaison peptidique (Schéma 9). Il est également possible de fixer des sondes par cette méthode.

Enfin la Ligation de Staudinger par Phosphite (Schéma 9) est utilisée pour sa sélectivité différente des deux précédents exemples et pour sa compatibilité avec le milieu aqueux. C'est une réaction de Staudinger sans réaction aza-Wittig.[50]

A.3.c) Hydrolyse

L'hydrolyse des iminophosphoranes est importante à étudier car elle contribue pour beaucoup à leur « fragilité », en effet ils peuvent s'hydrolyser en milieu acide ou basique.

En milieu acide, l'iminophosphorane est protoné et forme un ion phosphonium qui peut subir l'attaque nucléophile de l'eau. En milieu basique c'est l'ion hydroxyle qui va réaliser une attaque nucléophile sur le phosphore électrodéficient (Schéma 10).

Les groupements donneurs tel que les alkyles qui rendent l'iminophosphorane plus basique font qu'ils sont plus sensibles à l'hydrolyse et ils pourront être hydrolysé s'ils sont exposés à l'air pour donner l'oxyde de phosphine et l'amine correspondant. Les aryle-iminophosphoranes sont moins sensibles.

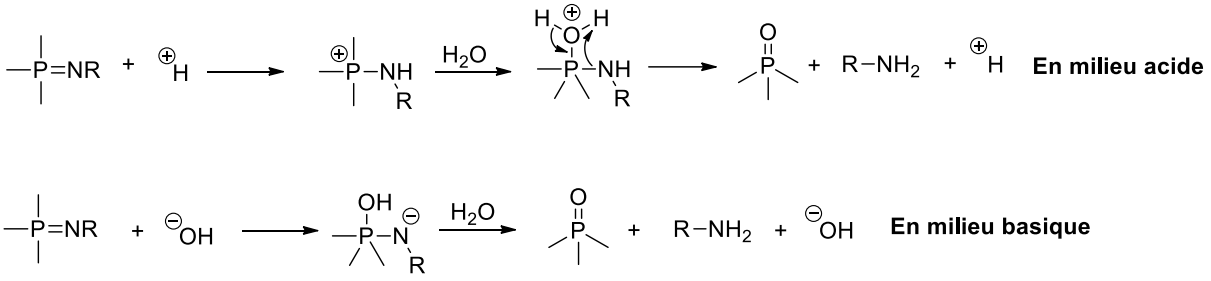


Schéma 10 : Hydrolyse des iminophosphoranes en milieu acide et basique.

Cependant, cette réduction des iminophosphoranes en amine peut être une stratégie de synthèse en chimie organique.[4]

A.3.d) Réductivité redox

Les iminophosphoranes peuvent être de fort réducteur organique neutre, de par leur grande capacité électrodonneuse σ et π. Hanson et al,[51] ont synthétisé un bis iminophosphorane et l'ont comparé à son équivalent aminé pour réduire du 1-bromonaphtalène en napthalène en conditions douces.

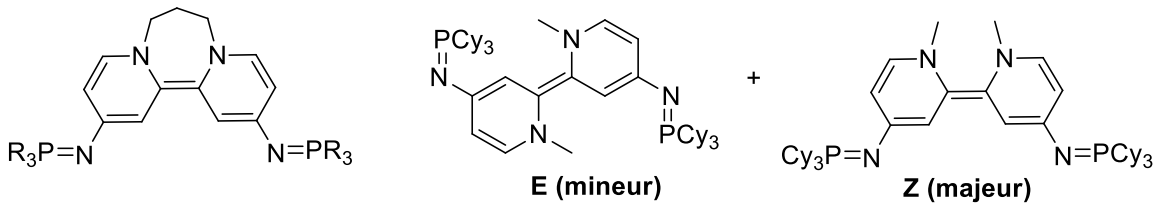


Figure 7 : Exemples de forts réducteurs organiques neutres avec une fonction iminophosphorane.

Quelques exemples sont donnés en Figure 7, les dérivés tricyclohexyles sont à ce jour un des plus forts réducteurs organiques décrit dans la littérature.

La possibilité de moduler la richesse électronique de l'azote via son substituant et celui du phosphore devrait apporter de nouveaux développements dans ce champ d'application dans le futur.

A.4) Les iminophosphoranes en chimie de coordination

Les iminophosphoranes sont de forts donneurs σ et π de par les doublets libres sur l'azote. Ce caractère peut être renforcé en ajustant les groupements sur le phosphore, même s'ils n'interviennent pas directement dans la coordination, par exemple en plaçant des groupements alkyles donneurs. Les substituants du phosphore permettent également de moduler l'encombrement du ligand.

L'absence de système π empêche la rétrodonation de la part du métal vers l'iminophosphorane, et donc explique qu'ils ne sont pas réduits en présence de métaux réducteurs.

Comme vu précédemment dans l'étude de leur basicité, ils sont considérés comme des bases dures dans la théorie HSAB.[25] Cela signifie qu'ils sont bien adaptés à la coordination à des centres métalliques pauvres comme ceux du haut du tableau périodique, les éléments f ou les métaux à haut degré d'oxydation.[52]

La coordination s'accompagne souvent d'une élongation de la liaison P-N et d'un raccourcissement des liaisons P-C du fait de la diminution de l'hyperconjugaison entre l'azote et le phosphore. En effet les iminophosphoranes libres auront une longueur de liaison moyenne de 1.58 Å alors qu'elle est en moyenne de 1.61 Å pour ceux liés à un centre métallique.

Il est intéressant de noter que si les iminophosphoranes nus sont sensibles à l'eau, ils la tolèrent une fois coordinés, des exemples de catalyse en milieu biphasique ont d'ailleurs été décrits.[53]

Les complexes à ligand iminophosphorane ont fait l'objet d'applications en catalyse [54,55] qui seront détaillées à la section C.

Plus récemment, ils ont trouvé des applications dans le domaine biomédical par exemple la cyclotoxicité à l'encontre de cellules cancéreuses.[56] Des complexes de platine, de palladium et d'or à ligands iminophosphorane ont été évalués et comparée à celle du cis-platine un traitement commun pour de nombreux cancers.[57]

Du fait de leur capacité à se coordiner à des métaux durs comme les lanthanides ou les actinides, des iminophosphorane ont été étudiés pour le recyclage de déchets radioactifs comme l'uranium (VI). La synthèse de N–Hydroxy–N–Trioctyl Iminophosphorane[58] a en effet permis de capter des ions uraniums (VI) en solution.

Avant de dresser un panorama des complexes à ligand iminophosphorane, nous évoquerons dans la partie suivante les ligands non-innocents.

B) Non-innocence : redox actif et coopération métal ligand

B.1) Définition

La non-innocence d'un ligand souligne sa capacité à participer à la transformation chimique, un effet qui va au-delà de son influence stérique et électronique sur le métal. C'est un concept développé par C. K. Jørgensen en 1966[59] quand il observe que des complexes présentent des métaux avec des degrés d'oxydation mal définis « Ligands are innocent when they allow oxidation states of the central atoms to be defined ». On différencie les ligands redox actifs où des électrons peuvent être stockés/libérés par le ligand et les ligands coopératifs où une liaison covalente est cassée, entraînant une modification du mode de coordination et créant un pôle basique à même d'accepter un proton. Les revues de Lyaskosvkyy et de Bruin[60] et Elsby et Baker[61] regroupent ces 2 types de non-innocence.

B.2) Redox actif

Le stockage d'électrons sur le ligand permet aux métaux de la première rangée du tableau périodique d'avoir une activité se rapprochant de celles des métaux nobles en allant au-delà du simple transfert mono-électronique.[62]

La non-innocence redox a été particulièrement utilisée dans les années 2000.[63,64] Un des exemples les plus représentatifs est le complexe de fer à ligand bi(imino)pyridine développé par Chirik et son groupe en 2009,[65] le complexe est réduit deux fois et les électrons sont stockés sur les carbones du ligand sans réduction du fer (Schéma 11).

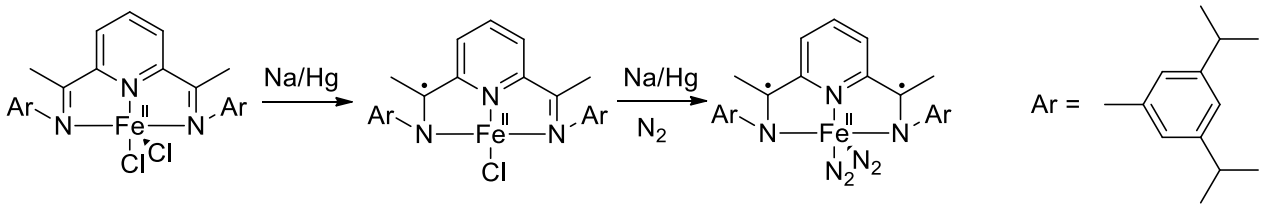


Schéma 11 : Complexe redox actif au fer de Chirik.

Dans le contexte de la chimie verte et l'utilisation de métaux non-nobles ce complexe a été très prisé dans les années qui ont suivi, une revue a résumé les différentes réactions qu'il catalyse,[66] comme par exemple la polymérisation d'oléfine,[67] la cycloaddition et cycloisomérisation [68] ou même l'hydrosilylation.[69]

Un autre exemple intéressant de réservoir d'électrons est le complexe de zirconium de Heyduk [70] qui permet la synthèse d'aniline et d'azobenzène à partir de diphényle hydrazine. L'hydrazine se lie au

zirconium en entrainant le départ du solvant coordiné (L = THF, Schéma 12) et la formation du complexe **2** (forme diamide).

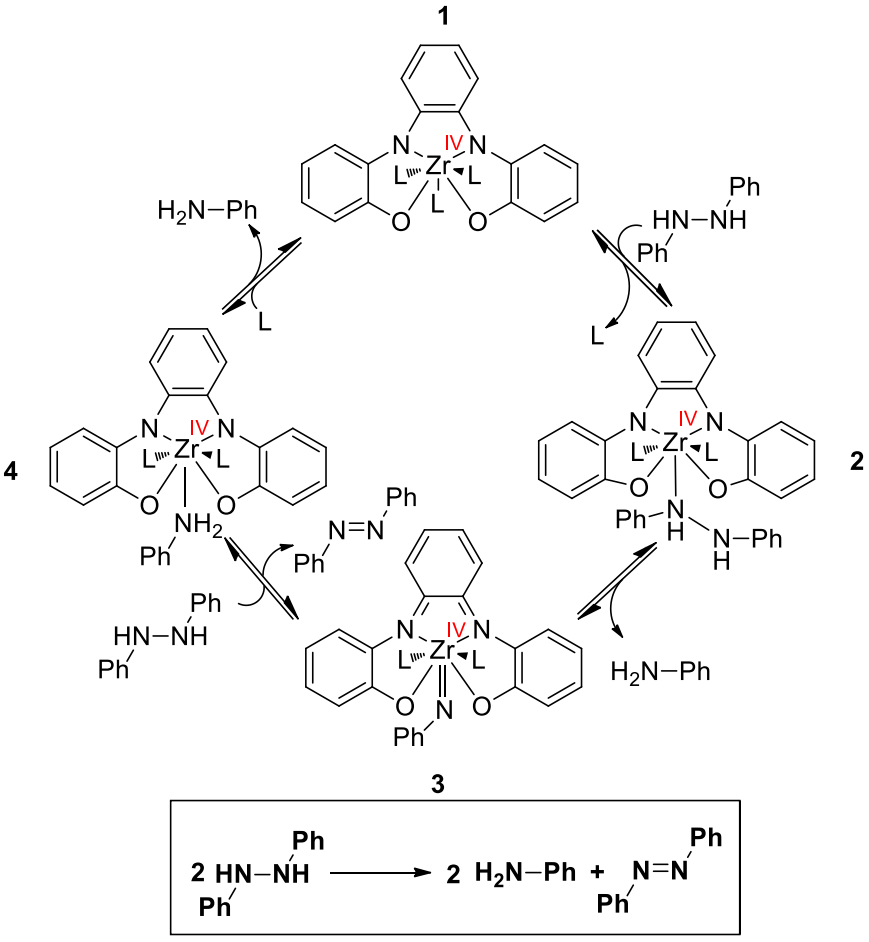


Schéma 12 : Cycle catalytique de la disproportion de diphenyl hydrazine.

Pour produire de l'aniline le complexe fournit deux électrons, pour cela le ligand et non le métal (déjà à l'état d'oxydation IV) s'oxyde en complexe bisimido (**3)** à ligand diradicalaire.

L'ajout d'un deuxième équivalent d'hydrazine produit l'azobenzene et conduit à **4**, où le ligand est à nouveau sous forme réduite. L'élimination d'une seconde aniline permet de fermer le cycle en redonnant **1**.

La réaction a donc produit deux anilines et un azobenzene à partir de deux phénylhydrazine par oxydoréduction sans modifier l'état d'oxydation du zirconium.

L'exemple ci-dessous a trait à un complexe de Ni^{II} porteur de ligand bisiminopyridine pour réaliser la réduction de l'eau en dihydrogène.[71] Le complexe de Ni^{II} (Schéma 13) est d'abord réduit au niveau du ligand, puis l'espèce Ni^{II}-H se forme par un mécanisme concerté de transfert de proton et d'électron. Celle-ci est ensuite protonée pour reformer l'espèce catalytique.

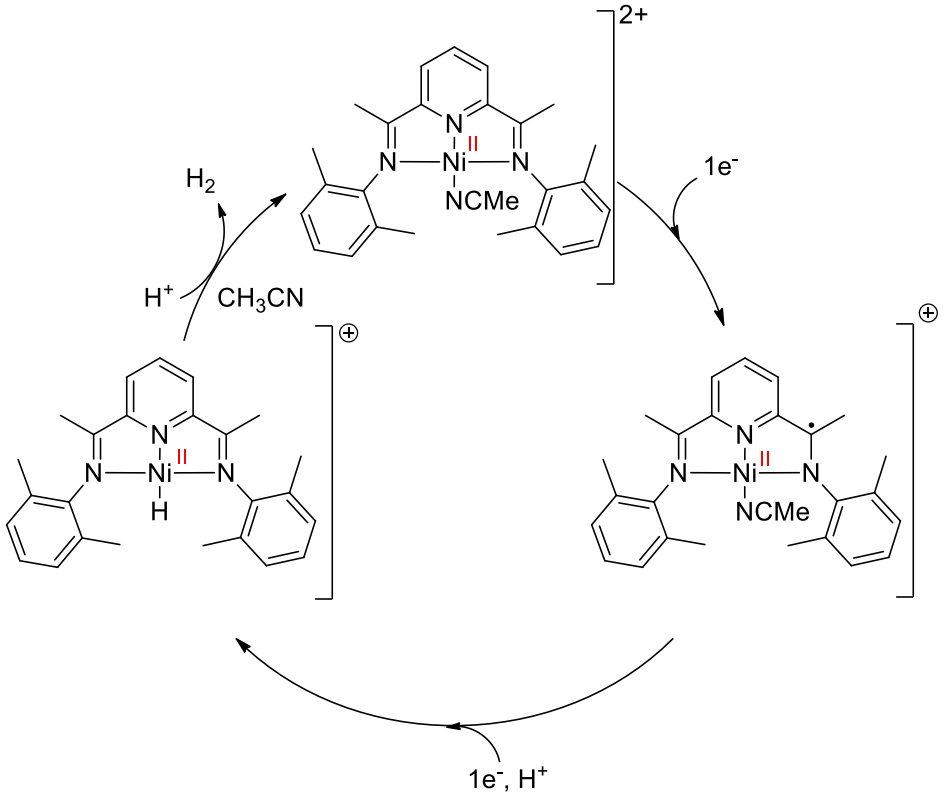


Schéma 13 : Réduction de l'eau en H_2 par un complexe de nickel.

B.3) Coopération métal-ligand

Dans les exemples qui suivent il ne s'agira pas de transfert d'électrons mais de modification de liaison covalente à laquelle participent le métal et le ligand.

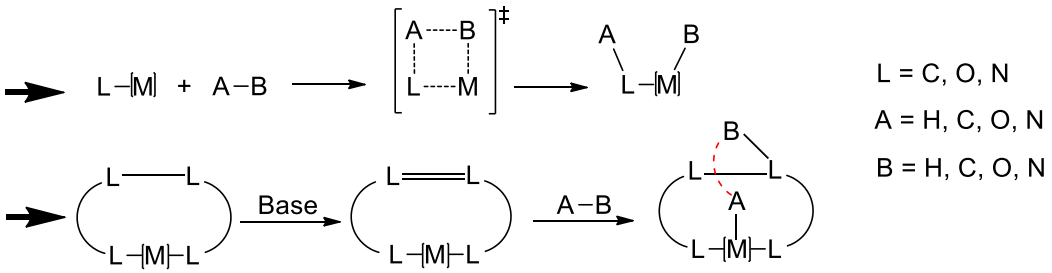


Schéma 14 : Exemples de coopérations métal-ligand.

Dans le cas de cette coopération métal ligand (« metal ligand cooperation » : MLC), les deux sont modifiés durant la catalyse. Cet aspect a été revu extensivement par Milstein et Khusnutdinova.[72] Dans cette partie nous discuterons des ligands qui présentent des propriétés de base de Lewis, soit

directement par l'un de leurs atomes, soit après déprotonation induisant une modification de structure et en particulier une déaromatisation (Schéma 14). La liaison rouge dans le schéma indique que la ou les liaisons séparant A et B ne sont pas forcément rompues au cours de la catalyse.[73]

Ce type de ligand a beaucoup été utilisé dans des réactions d'hydrogénation, que ce soit avec du dihydrogène gazeux ou à partir d'un donneur sacrificiel comme un alcool (isopropanol par exemple) dans des réactions d'hydrogénation par transfert ou plus récemment dans des réactions d'auto-transfert d'H_2 ou H_2 borrowing en anglais. Dans ce dernier cas, l'équivalent d'H_2 provient du substrat, il est stocké au sein du complexe grâce à la coopérativité métal ligand et redonné dans une dernière étape au substrat transformé pour donner le produit final (Schéma 15).

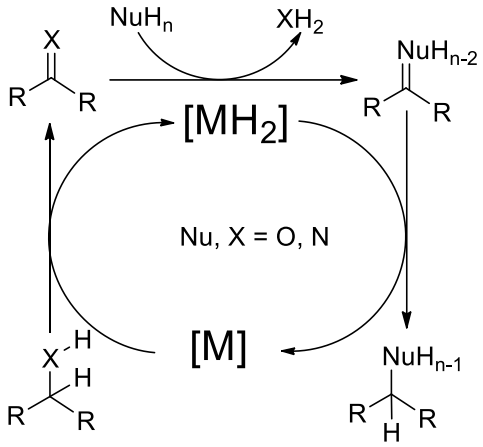


Schéma 15 : Processus d'auto-transfert de dihydrogène.

Le premier exemple de coopération remonte à Shvo qui réalisa l'hydrogénation de cétone à partir d'un catalyseur au ruthénium (Schéma 16).[74] L'espèce active est engendrée à partir d'un dimère, ensuite la cétone accepte un proton, ce qui conduit à la réaromatisation du cyclopentadiène alors que le métal accepte un hydrure.

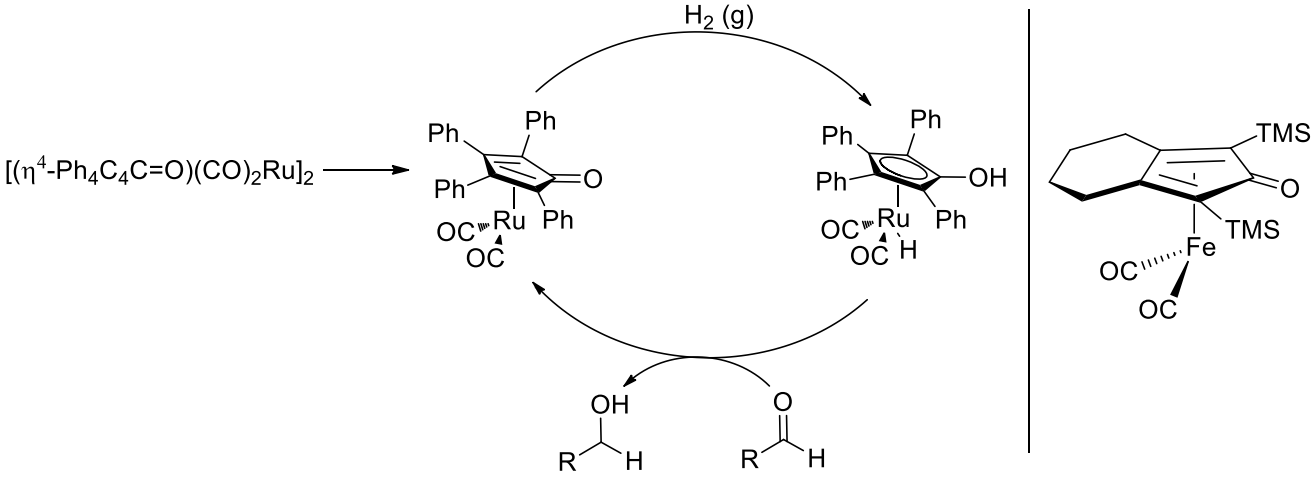


Schéma 16 : Cycle catalytique du catalyseur de Shvo et catalyseur de Knölker.

Ce travail a inspiré Knölker[75] qui a développé un complexe de fer pour l'hydrogénation de dérivés carbonylés (Schéma 16). Casey en a développé l'utilisation en catalyse pour l'hydrogénation sélective de cétone.[76] Cela a même été récemment étendu à l'hydrogénation d'amine.[77]

De nombreux dérivés du catalyseur de Knölker ont aussi été utilisés ces dernières années dans des réactions d'autotransfert mettant en jeu des alcools allyliques ou aliphatiques, ce qui a conduit à de nouvelles méthodes de formation d'amine ou d'alkylation de dérivés carbonylé. (Schéma 17).[78]

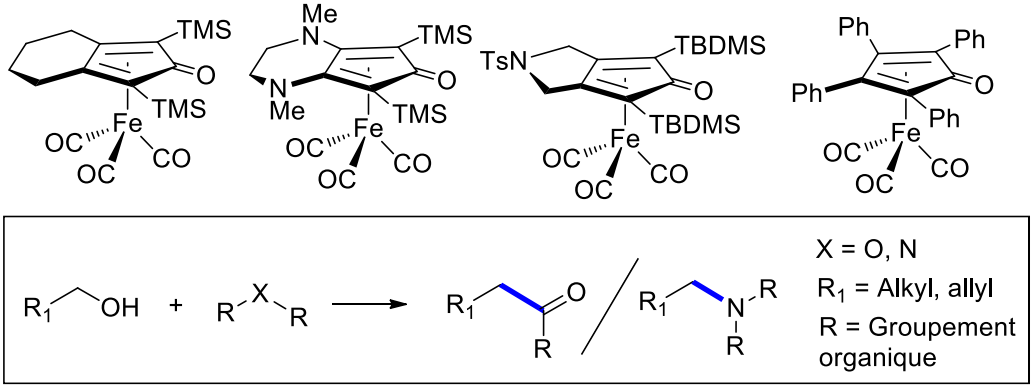


Schéma 17 : Exemples de dérivés de Knölker et exemple de réactivité.

L'entité coopérante au sein du ligand peut également être un atome d'azote, comme le montre Noyori au début des années 2000 avec l'étude du mécanisme de la réaction d'hydrogénation avec des complexes de ruthénium à ligand diamine (Schéma 18). Il a montré que la présence d'un groupement NH était essentielle pour de bonnes performances des catalyseurs. La liaison H-H est cassée de façon hétérolytique en fournissant un proton (sur l'azote) et un hydrure (sur le métal). Ceux-ci peuvent ensuite réduire le dérivé carbonylé en alcool.

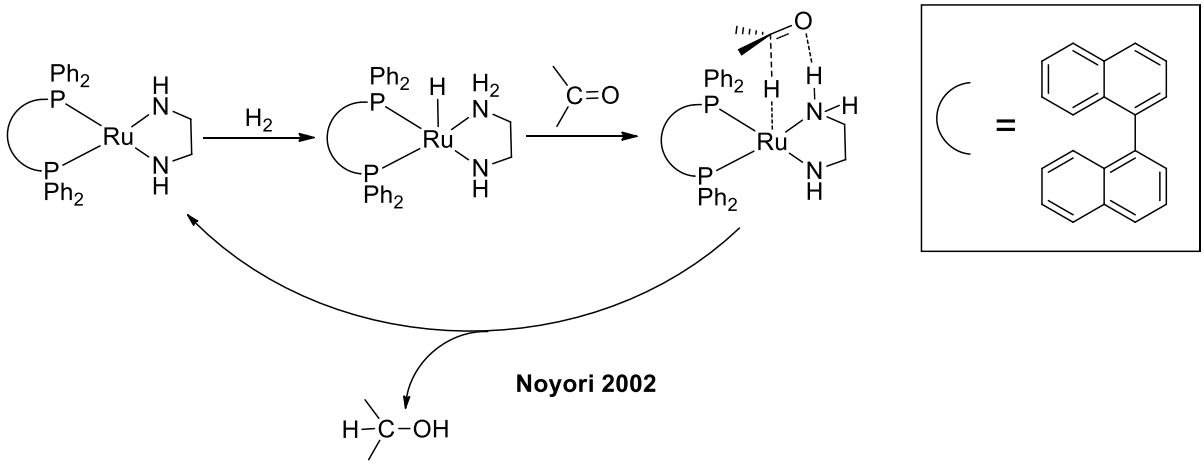


Schéma 18 : Etude de la coopération métal ligand avec un catalyseur au ruthénium.

Ce système catalytique peut réduire sélectivement la double liaison C=O en présence d'autres liaisons insaturées et transforme différents substrats contenant des cétones, des amines, des hétérocycles ou

des oléfines. Ils peuvent également réaliser cette hydrogénation de façon asymétrique en adaptant la structure du ligand.[79–81]

Ce travail pionnier de Noyori a conduit au développement de différents complexes associant métal du groupe 8 et amine. Par exemple le laboratoire a étudié il y a quelques années des complexes de Ru à ligand tri ou tétradente où dans certains cas l'iminophosphorane sert de base (Schéma 19).[82,83] Ces complexes de ruthénium ont permis l'hydrogénation par transfert d'hydrogène d'acétophénone et ont ensuite été étendus à d'autres cétones. Dans ces cas l'hydrogène utilisé provient d'isopropanol.

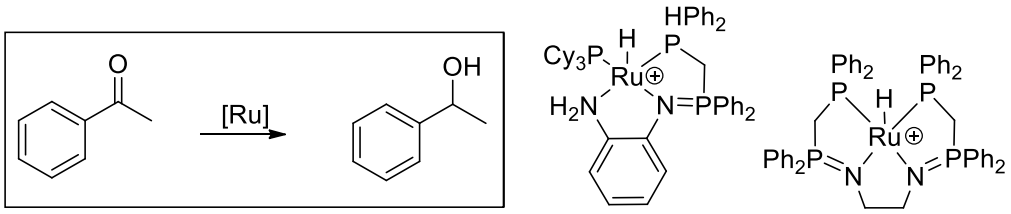


Schéma 19 : Complexes de ruthénium dérivés de ceux de Noyori pour l'hydrogénation de cétone par transfert d'hydrogène.

Le groupe de Morris[84] a mis au point plusieurs complexes de fer ou ruthénium a ligand diphosphine diamine (Schéma 20) à même d'hydrogéner des cétones ou des imines. Le transfert de l'hydrure du métal vers le carbone électrophile, et celui du proton porté par l'azote vers l'oxygène permet la formation de 1-phényléthanol à partir d'acétophénone par un mécanisme concerté. Ici aussi l'addition d'isopropanol permet l'hydrogénation du complexe par protonation de l'azote et transfert de l'hydrogène du carbone vers le métal, ce qui produit de l'acétone et régénère l'espèce active.

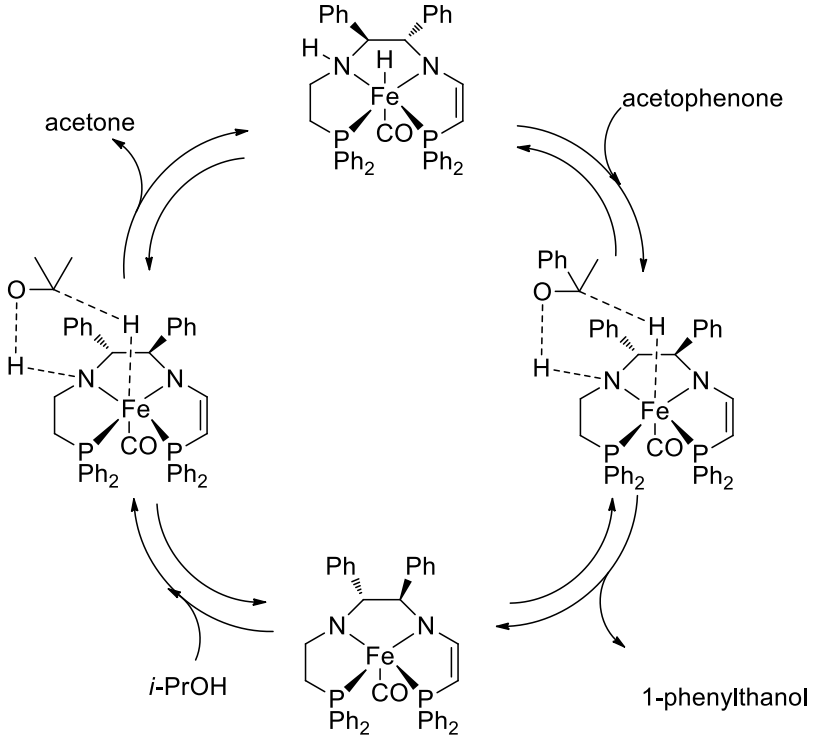


Schéma 20 : Hydrogénation d'acétophénone par un catalyseur au fer.

C'est un mécanisme par sphère externe appelé ainsi puisqu'aucune liaison covalente n'est formée entre le substrat et le métal. Un autre mécanisme impliquant un intermédiaire alcoolate a également été observé.[85] C'est un mécanisme par sphère interne avec la formation et destruction d'une liaison covalente avec le métal. Ce dernier mécanisme se rapproche de celui de la réaction de Meerwein–Ponndorf–Verley en chimie organique (Schéma 21).[86]

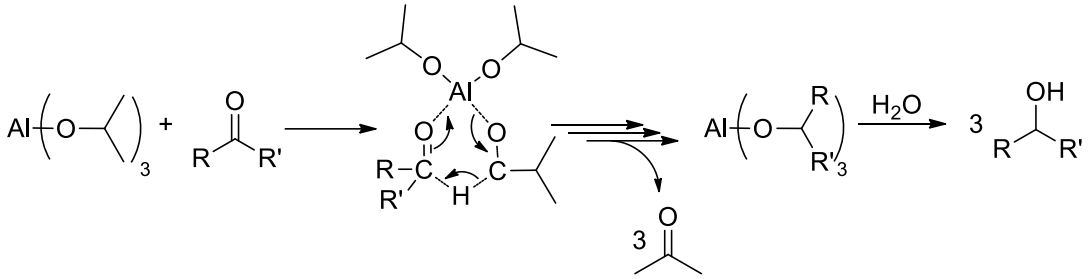


Schéma 21 : Mécanisme de Meerwein-Ponndorf-Verley.

Il est intéressant de noter que de telles réactions peuvent se faire de manière asymétrique si le catalyseur contient un élément de chiralité comme le groupe de Morris l'a montré avec des catalyseurs au fer.[87]

Le processus d'aromatisation/déaromatisation a été considérablement développé, notamment par Milstein.[72,88,89] Les ligands à motif lutidines sont très utilisés (Schéma 22) mais le concept a aussi été étendu à des complexes à motif acridines.[90] Une base déprotone un des méthylènes en alpha de la pyridine entraînant la déaromatisation du cycle, la position benzylique devenue basique est capable de réagir avec un élément électrophile du substrat alors que le métal enrichi en électrons peut se lier à la partie nucléophile (dans le cas de H_2, le proton se fixe en position benzylique et l'hydrure sur le métal).

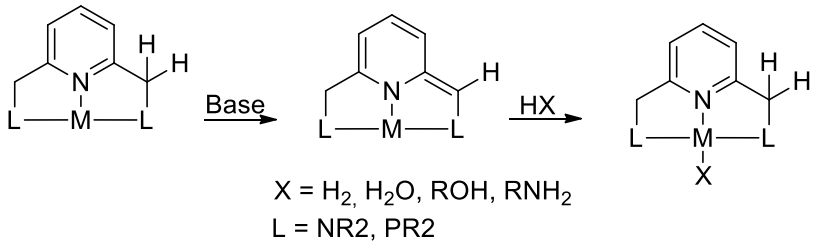


Schéma 22 : Exemple de processus de processus d'aromatisation/déaromatisation avec un complexe lutidinique.

Le mécanisme proposé par Milstein met en jeu une β-élimination. L'espèce active réagit avec l'alcool pour former un complexe alcoolate. L'aromaticité est restaurée par la protonation de la position benzylique. La décoordination de l'amine hémilabile du métal libère un site pour la coordination de l'alcoolate (Schéma 23, **a**), pour permettre l'élimination de l'alcool en aldéhyde (**b**). Ensuite une recoordination du bras amine va entraîner la β-élimination de dihydrogène et la reformation du complexe actif (**c**).

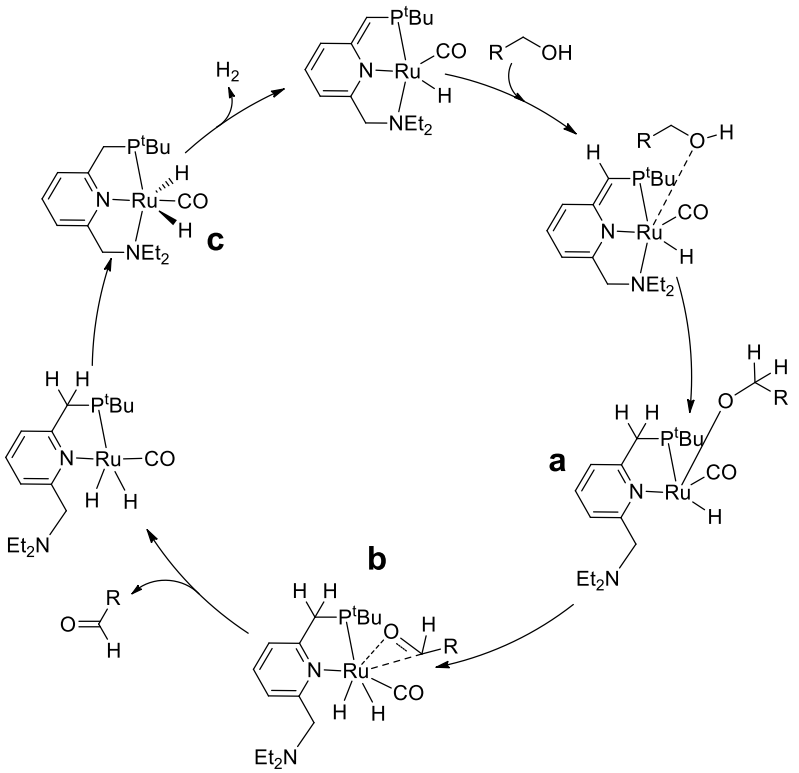


Schéma 23 : Mécanisme d'auto-transfert de dihydrogène par β-éliminaiton.

Après formation de l'aldéhyde, celui-ci peut être transformé de plusieurs manières. L'addition d'un deuxième alcool forme un hémiacétal qui peut être déshydrogéné ensuite en ester (Schéma 24, **i**).[91] Si une amine est ajoutée, un hémiaminoacétal est formé (**ii**), celui-ci selon ses substituants peut : soit se déshydrater en imine (**iii**),[92] puis être hydrogéné en amine secondaire (**iv**),[93] ou être déshydrogéné directement et former un amide (**v**).[94] Récemment ces catalyseurs ont été utilisés pour la synthèse d'amide primaire à partir d'alcool et d'ammoniac.[95]

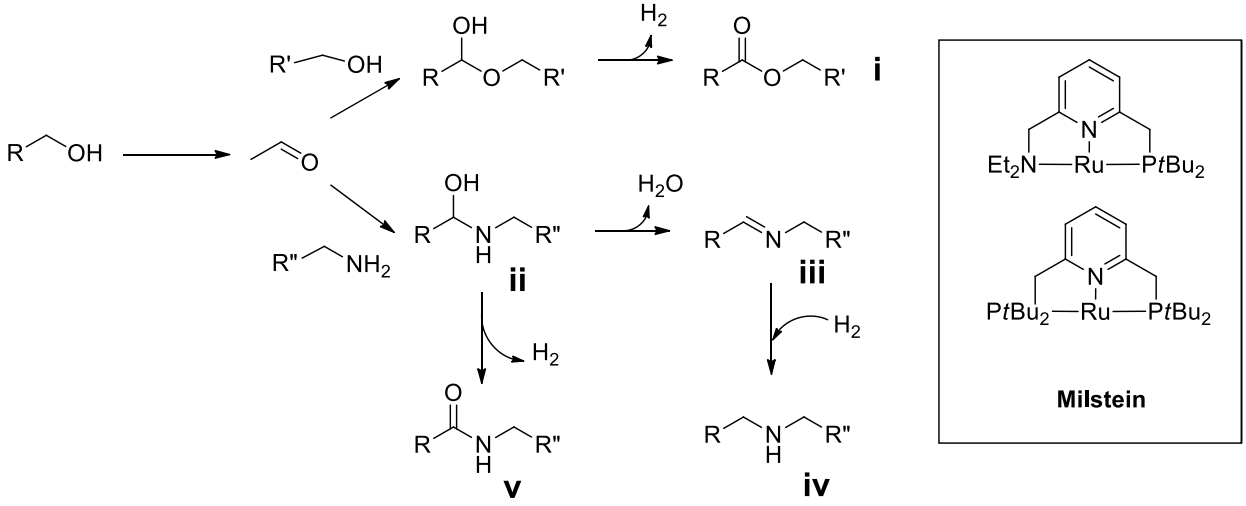


Schéma 24 : Exemples de réactivités par auto-transfert de dihydrogène d'un alcool.

Cette stratégie a été étendue aux métaux non-nobles comme le fer et le manganèse. Le catalyseur au fer (Figure 8, **A**) catalyse la déshydrogénation d'acide formique en H_2 et CO_2, sans coopération métal ligand. La réaction fait intervenir la coordination de l'acide au fer.[96]

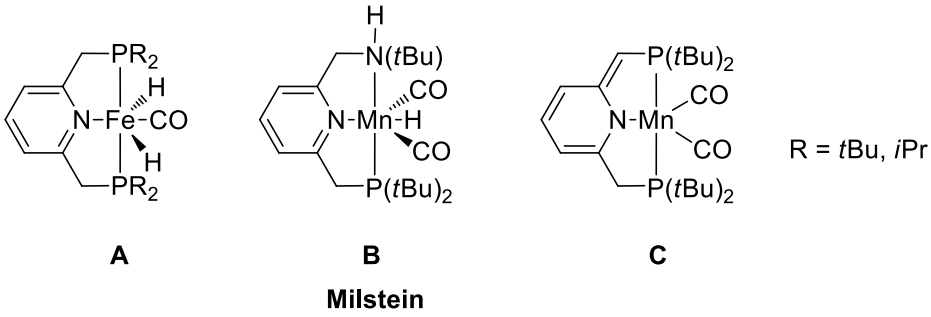


Figure 8 : Catalyseurs au fer et au manganèse développé par le groupe de Milstein.

En revanche la catalyse d'hydrogénation de cétone[97] et de CO_2[98] fait intervenir une coopération métal ligand avec déaromatisation. En 2016 le complexe **B** a été utilisé pour l'hydrogénation d'ester en alcool, l'hydrogène sur l'azote servant de donneur de proton, sans mise en jeu d'une déaromatisation.[99] Le complexe **C** catalyse la formation d'imine à partir d'alcools et d'amines[100] et l'addition de Michael à partir de dérivés nitriles.[101]

Ce squelette a fait l'objet de différentes modifications. Huang a introduit une pyridine au lieu d'une phosphine/amine[102] et le groupe de Pidko a synthétisé le dérivé dicarbénique utilisé pour des réactions d'hydrogénation d'ester en alcools (Figure 9).[103]

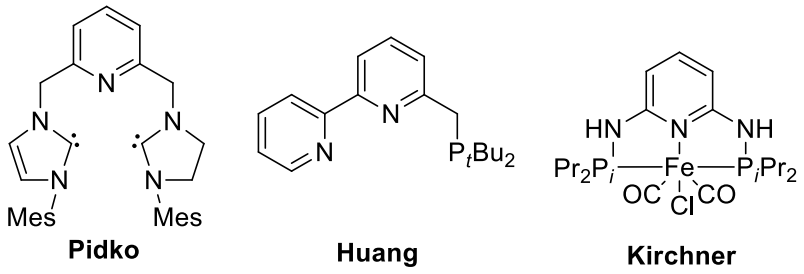


Figure 9 : Exemple de dérivés lutidiniques.

Sur la dernière décennie, de nombreux groupes ont exploité cette réactivité.[61,104–106] Kirchner par exemple en 2013 présente un ligand « PNNNP » (Figure 9) en remplaçant les groupements alkyles de la lutidine par des amines, les protons en alpha de la pyridine sont ainsi plus acides et plus facilement déprotonés.[107]

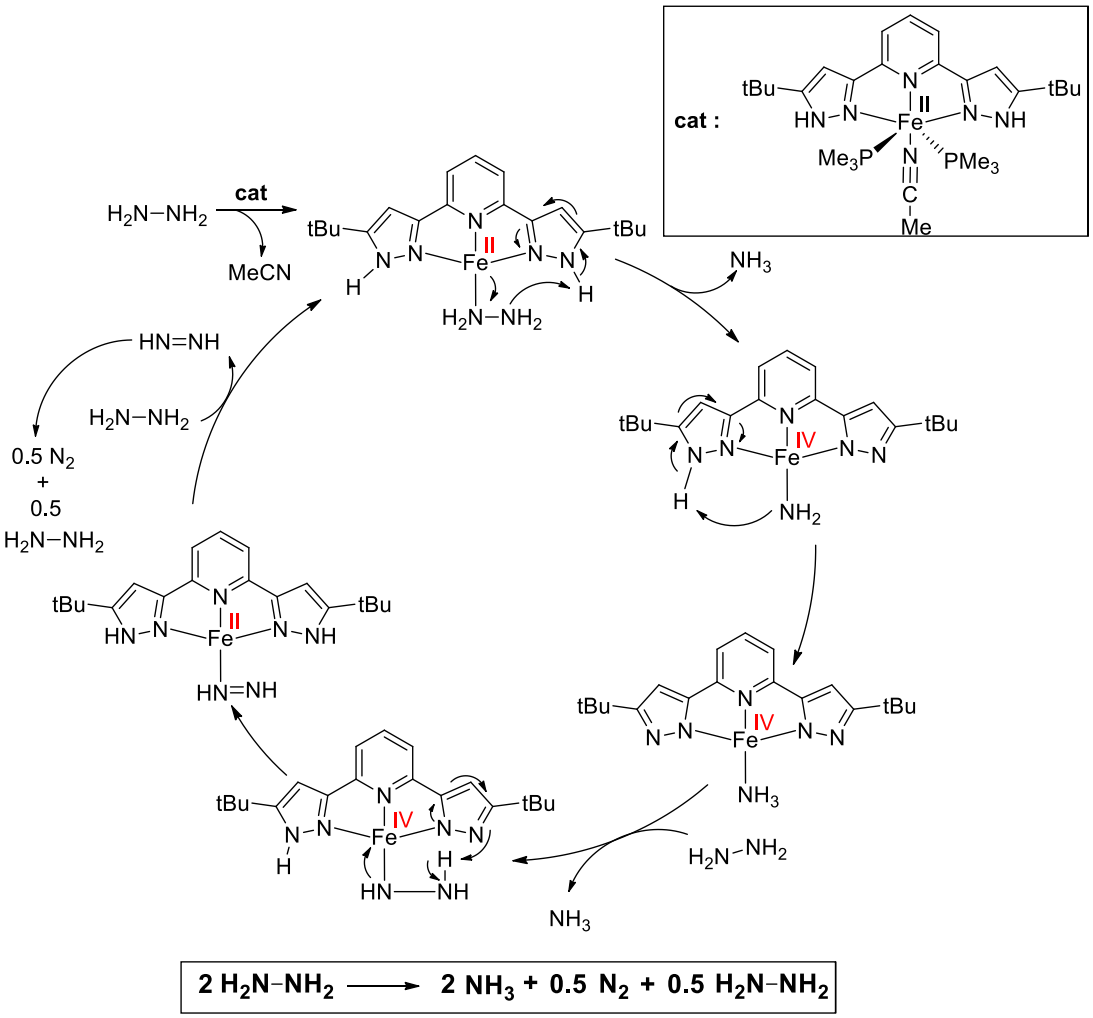


Schéma 25 : Cycle catalytique de dismutation d'hydrazine par un catalyseur au fer.

Le dernier exemple de coopération métal ligand par déaromatisation présenté ici n'implique pas d'hydrogénation de substrat. Il rappelle la dismutation d'hydrazine par un catalyseur zirconium redox actif décrit précédemment. Une réactivité comparable peut être obtenue à l'aide d'un ligand NNN bipyrazole-pyrdine via un réarrangement.[108] Le mécanisme (Schéma 25) met en jeu le transfert d'électron assisté par un proton. L'utilisation de phénylhydrazine a permis d'élucider le mécanisme en isolant le complexe diazene.

Après coordination de l'hydrazine au fer, la déprotonation du pyrazole et le transfert d'électron du fer à l'amidure induit la rupture de la liaison N-N pour conduire au complexe de fer (IV). Ensuite le transfert de proton du deuxième pyrazole forme le ligand ammoniac sans changement du degré d'oxydation du métal.

La substitution de l'ammoniac par un deuxième équivalent d'hydrazine induit une réaction acido-basique avec l'un des pyrazoles conduisant au complexe diazene de Fe^{II} après transfert d'électrons du ligand vers le fer. Une dernière addition d'hydrazine reforme le complexe de départ tout en produisant du diazene qui se dégrade en N_2 et en hydrazine.

Ces exemples de dismutation visent à illustrer la variété des réactions réalisables grâce à la coopération métal-ligand, pour ces réactions elle s'accompagne de transfert d'électrons.

Mon travail de doctorat a pour but le développement de nouveaux ligands phosphorés et azotés contenant en particulier la fonction iminophosphorane. Aussi, la dernière partie de cette introduction sera consacrée aux ligands mixtes comportant un iminophosphorane, en se focalisant sur les tridentes.

C) Complexes avec ligands tridentes iminophosphoranes et leurs applications

C.1) Les ligands tridentes pinces

Les ligands pinces ont étés définis dans les années 70 par Moulton et Shaw.[109] Ce sont des ligands qui se coordinent de façon méridional (mer) i.e où les trois fonctions coordinantes sont coplanaires. Ils ont été largement utilisés car il est facile de moduler leur stabilité et réactivité.

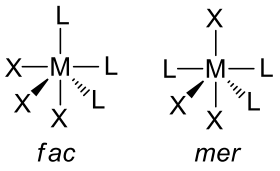


Figure 10 : Représentation des modes de coordination fac et mer.

Le terme pince (pincer en anglais) arrive cependant plus tard par van Koten en 1989.[110] Initialement, ce terme réfère à un ligand comportant un carbone anion entouré par 2 groupements coordinants latéraux. L'intérêt majeur de ces ligands est leur stabilité. Ils intègrent des ligands qui se dégraderaient ou se dé-coordineraient s'ils n'étaient pas intégrés à la pince, comme un phényle ou une pyridine par exemple.

La stabilité thermique est une qualité recherchée en catalyse homogène, ces complexes résistent à des températures de l'ordre de 100°C. Un des exemples les plus extrêmes par van Koten peut être sublimé à l'air à 240°C sans dégradation.[110]

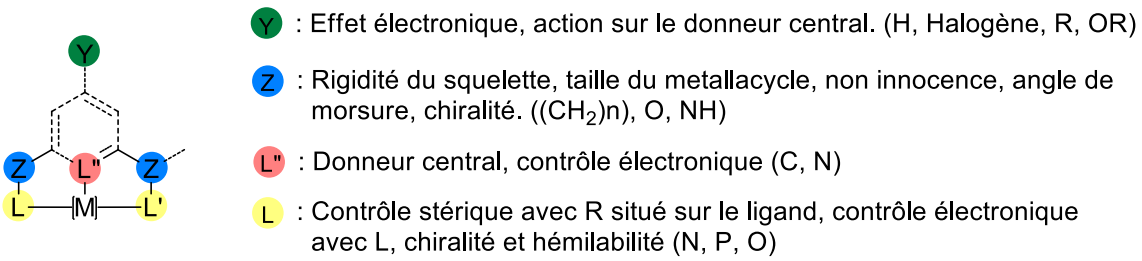


Figure 11 : Représentation d'un ligand pince et de ses variables.

Les ligands pinces vont typiquement former des métallacycles à 5 chaînons mais cela peut être ajusté grâce à la longueur de leur connecteur (Z) (Figure 11).

Ces connecteurs peuvent également être non-innocents ce que nous avons discuté dans la partie précédente.

La possibilité de modification des ligands pinces est certainement ce qui fait leur plus grande force. Les groupements Y permettent de moduler les propriétés électroniques du donneur central (L") avec peu ou pas de d'influence stérique. Enfin, les groupements ancillaires L et L' vont permettre un contrôle stérique et électronique du complexe.

En comptant le métal, il y a donc 6 variables qui peuvent être modifiées pour contrôler la réactivité de ces complexes, ce qui les rend extrêmement adaptables.

Il n'existe pas de classification officielle pour ces complexes à ce jour, ils sont nommés selon les 3 atomes coordinants, PCP étant le premier décrit par Moulton et Shaw.

Crabtree et Peris en 2018[111] proposèrent une distinction entre système « palindromique » ou non, où la pince PNP est palindromique, contrairement à NNP. Les seconds sont beaucoup plus rares car leur synthèse est plus délicate.

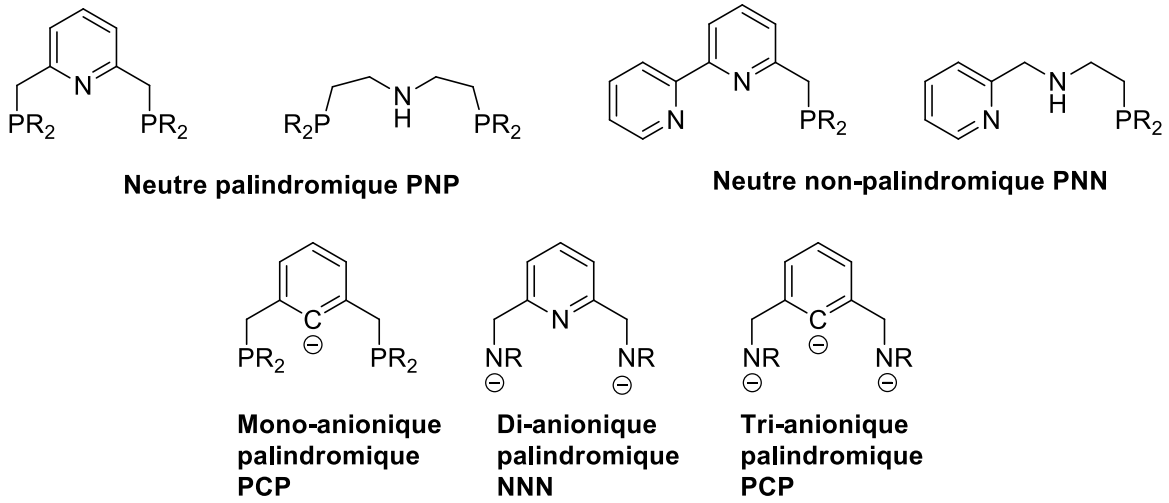


Figure 12 : Représentation de ligand pinces palindromiques et non-palindromiques

Les pinces peuvent également être séparées entre neutres, mono-, -di ou tri-anioniques selon la charge sur leur ligand, les espèces anioniques sont particulièrement adaptées pour stabiliser des métaux de haute valence (Figure 12).[112]

De nos jours les ligands pinces désignent n'importe quels ligands tridentes se coordinant de façon méridionale au métal. Ils ont fait l'objet de nombreuses revues[113–115] ou de livres.[116]

C.2) Ligands pinces iminophosphorane

Les iminophosphoranes sont particulièrement utilisés pour se lier à des métaux durs comme cela a été discuté auparavant, leur association avec des groupements plus mous ouvre la possibilité de coordination à une plus vaste gamme de métaux.

Nous avons participé à une revue sur les iminophosphoranes tridentes revue récemment parue dans *Coordination Chemical Reviews*, la partie qui suit cite quelques-uns de ces complexes.

C.2.a) NCN

Ces dernières décennies ont vu une augmentation de l'utilisation des ligands iminophosphoranes et ils sont de plus en plus utilisés dans la synthèse de ligand pince palindromique ou non. Les premiers exemples remontent à la fin des années 90. Cavell en 1999[117] (Figure 13) a mis au point le bi(iminophosphoranyl)méthanediure lié par un carbone dianionique (PCP) qui continue à être largement utilisés en version dianionique.

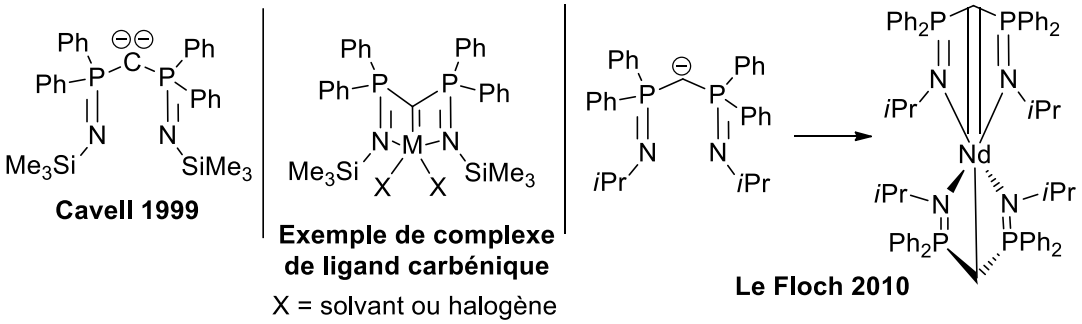


Figure 13 : Ligands bis(iminophosphoranyl)méthanediure.

Le ligand géminal dianionique a fait l'objet de plusieurs revues par Cantat *et al*[118] ainsi que par le groupe de S. T. Liddle.[119] Il peut être coordiné à des métaux pauvres en électrons (Zr, Hf), des lanthanides ou des métaux riches (Ru, Pd). Liddle s'est également servi de ces ligands pour complexer des actinides comme l'uranium. Les ligands bi(iminophosphoranyl)méthanediure ont permis la synthèse de complexe carbenique, que ce soit avec des métaux de transitions pauvres en électrons ou même des lanthanides.[120]

La possibilité d'utiliser ce ligand en version neutre, monoanionique ou dianionique (Figure 13) permet de coordiner une vaste gamme d'éléments allant des alkalino-terreux et lanthanides ainsi qu'aux groupes 3 à 12 du tableau périodique. Pour citer un exemple d'application, lors des travaux au laboratoire il avait été montré que le complexe de Nd^{III} comportant un ligand carbénique et un ligand anionique pouvait être transformé *in situ* en catalyseur de la polymérisation de lactide avec du Nd^{III} (Figure 13).[121]

En 2011, le groupe de Stephan décrit trois nouveaux ligands pince dont un NCN qui est l'analogue bis(iminophosphorane) de celui décrit par van Koten (Figure 14).[122]

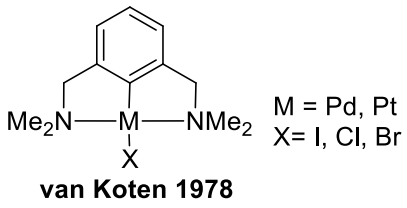


Figure 14 : Complexe diamine de van Koten.

La coordination de celui-ci avec $[PdCl_2(PhCN)_2]$ forme le complexe plan carré souhaité, en revanche avec $[PdCl_2(COD)_2]$ la structure est plus étonnante.

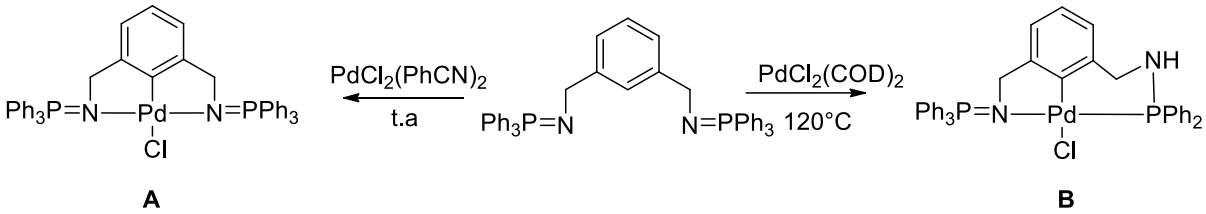


Schéma 26 : Coordination du ligand NCN.

En effet les études RMN et par diffraction par rayon X montrent que l'un des groupements iminophosphoranes s'est transformé en aminophoshine avec la perte d'un phényle transféré sur le métal (Schéma 26).

Cette réactivité est attribuée par le groupe de Stephan à la différence de ligands ancilliaires sur le palladium, les benzonitriles sont substitués par les iminophosphoranes en position *trans*, ce qui rapproche le cycle benzène du métal et permet l'élimination de HCl après activation C-H (Schéma 27).

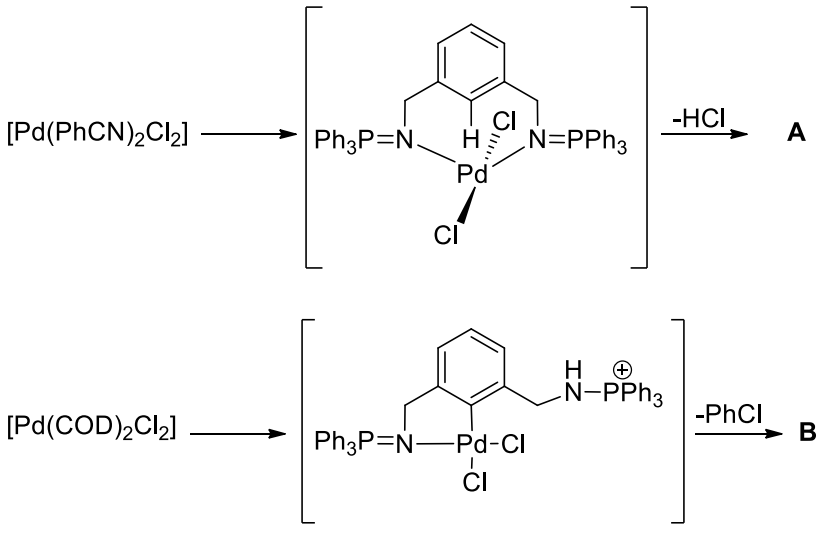


Schéma 27 : Etats de transition théorisé par D. Stephan.

En revanche le déplacement d'un groupement COD dans la seconde coordination libère un emplacement en *cis*, ce qui entraînerait la C-H activation d'un des substituants aryles du phosphore, facilitant ensuite la réduction de l'iminophosphorane en aminophosphine et l'élimination de chlorobenzene. Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être démontrée.[123]

C.2.b) NNN

En 2000, Bochmann a synthétisé une série de complexe en associant un ligand neutre à cœur pyridine NNN (Figure 15) avec des métaux de la première rangée du tableau périodique,[124,125] comme du vanadium, cobalt, fer et nickel. Après activation au MAO ils ont été utilisés pour de la polymérisation de l'éthène. Seuls les complexes de vanadium ont donné des résultats satisfaisants.

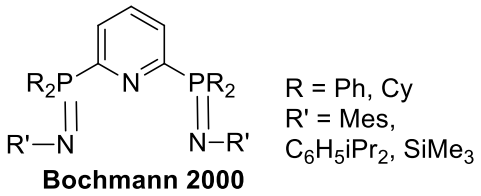


Figure 15 : Ligands NNN de Bochmann.

Le groupe de Stephan a étudié la coordination de deux familles de ligands NNN aux métaux du groupe 10 comme le palladium[126] et le nickel (Schéma 28). Le cas du ligand aliphatique sera particulièrement étudié, l'échange de contre anion et la substitution du chlore coordiné menant au complexe Ni-H capable d'insérer l'éthylène ou d'éliminer du dihydrogène par cyclométallation d'un phényle porté par le phosphore.[127,128]

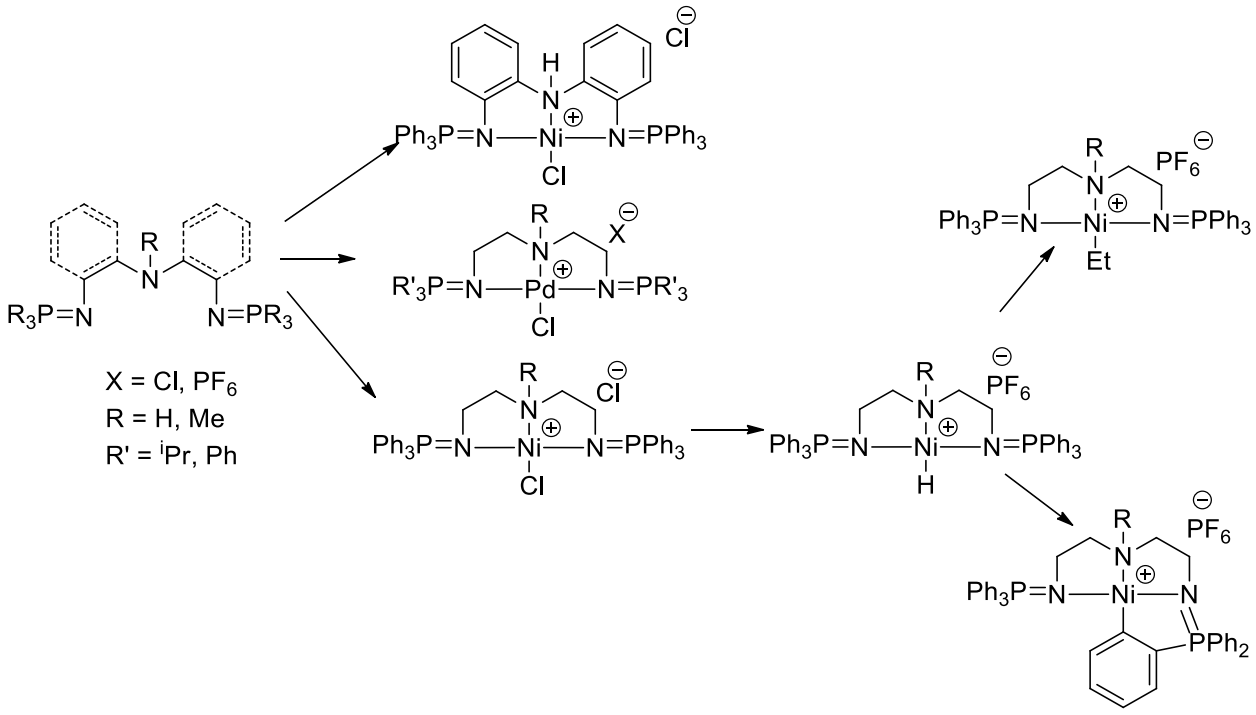


Schéma 28 : Coordination et réactivité des complexes de nickel et palladium de ligands NNN.

Le groupe de Hayes a décrit ces dernières années de nombreux complexes de lanthanides comportant des ligands NNN à squelette carbazole ou pyrazoles. Les dérivés du carbazole ont donné des complexes cyclométallés par activation C-H des phényles des phosphores (Figure 16, ligand **A,** complexe **D**).[129] La modification des substituants de l'azote et du phosphore pour éviter cette réactivité n'a pas permis de parvenir à un résultat pleinement satisfaisant. Le ligand **B** défavorise la cyclométallation mais active les C-H des groupements PMe_2[130] tandis que le ligand **C** forme des liaisons avec les lanthanides auquel il est coordiné sans cyclométallation.[131]

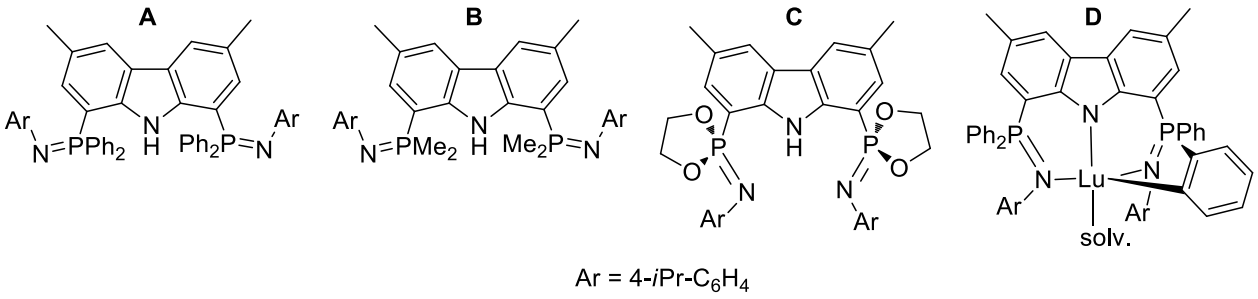


Figure 16 : Exemples de ligands et complexe développés par le groupe de Hayes.

Dans le but d'obtenir des complexes plus résistants, le cœur carbazole est remplacé par un pyrazole afin de réduire l'angle de morsure et ainsi éviter cette cyclométallation. Des complexes de lutécium, scandium et d'erbium ont été synthétisés et ont montré une bonne stabilité thermique (Schéma 29).[132] L'association de ces ligands avec du rhodium a permis l'activation de petites molécules comme le monoxyde de carbone, le dihydrogène, ou l'éthylène.

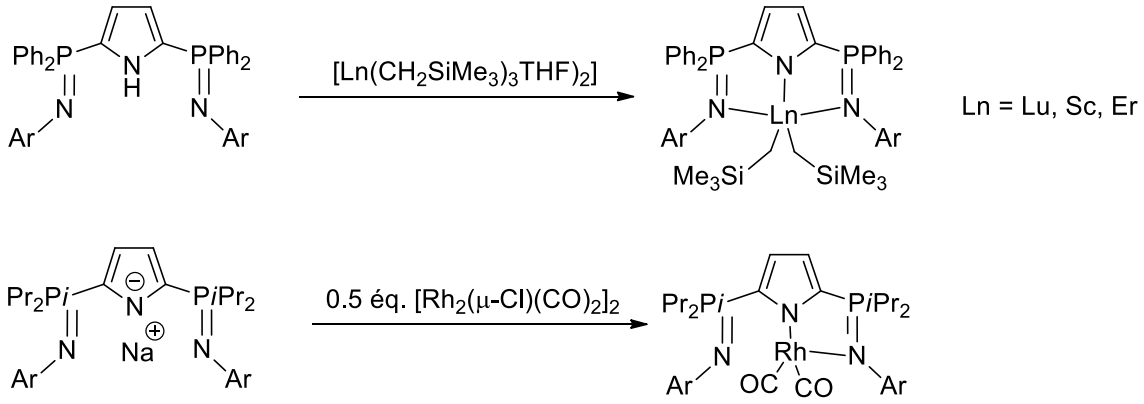


Schéma 29 : Complexation de ligands pyrazoles développés par le groupe de Hayes.

Dans chaque cas l'iminophosphorane est un élément clé du système car il participe en tant que base de Lewis au processus d'activation.

Par exemple dans le cas de l'hydrogénation d'éthylène (Schéma 30) la réaction met en jeu un intermédiaire résultant de la protonation de l'iminophosphorane. Cet intermédiaire est un complexe hydrure dimérique ponté par un phényle.

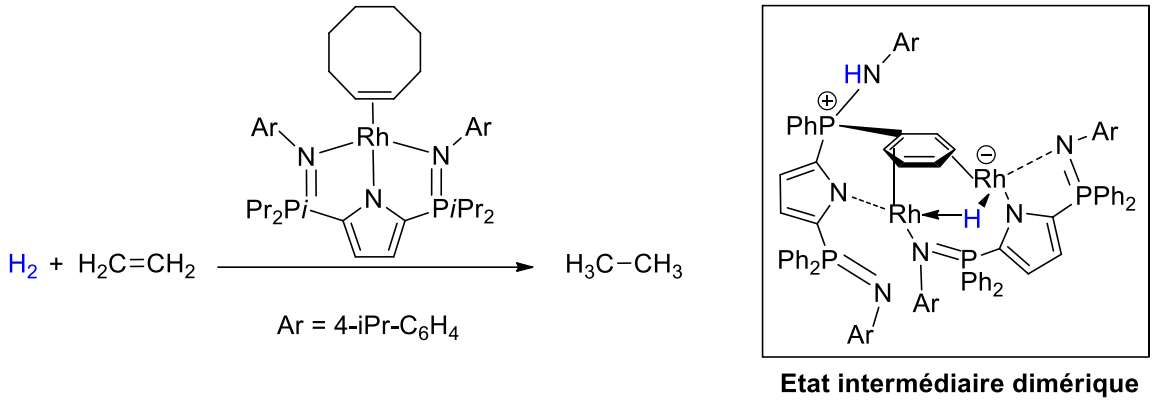


Schéma 30 : Réaction d'hydrogénation d'éthylène avec état intermédiaire dimérique.

Pour la desoxygenation de CO à température ambiante, c'est l'association du complexe avec un acide de Lewis ($B(C_6F_5)_3$) qui permet d'activer le monoxyde de carbone. La présence d'isopropyle sur le phosphore permet d'ailleurs d'augmenter la densité électronique au niveau de l'azote de l'iminophosphorane. Cela va ensuite permettre la desoxygénation du monoxyde de (Schéma 31).[133] Cette réactivité s'apparente à celle des paires de Lewis frustrées qui sera évoquée au troisième chapitre de ce manuscrit.[134]

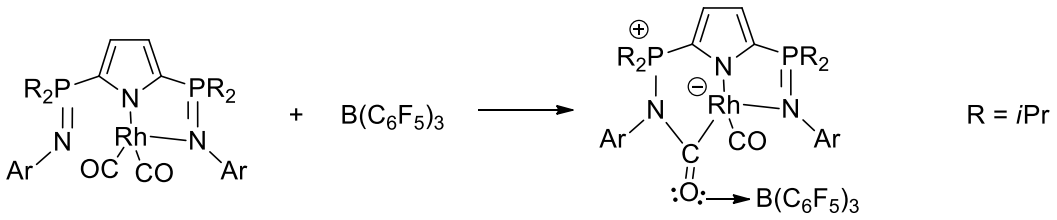


Schéma 31 : Activation de monoxyde de carbone avec un complexe de rhodium et un acide de Lewis

Plus récemment dans notre laboratoire, la synthèse de ligand bis-iminophosphorane NNN a été réalisée. Le groupe de A. Auffrant a formé divers complexes dont deux exemples sont représentés au Schéma 32. Le ligand présente une coordination bidente sur le Cu^{I} et tridente sur le Cu^{II}, l'hémilabilité de l'iminophosphorane est contrôlée par le degré d'oxydation du cuivre. Le complexe de cuivre (I) a été utilisé dans des réactions de cyclopropanation du styrène dans l'idée qu'il stabiliserait l'intermédiaire carbène de cette réaction et a donné de bons résultats.[135]

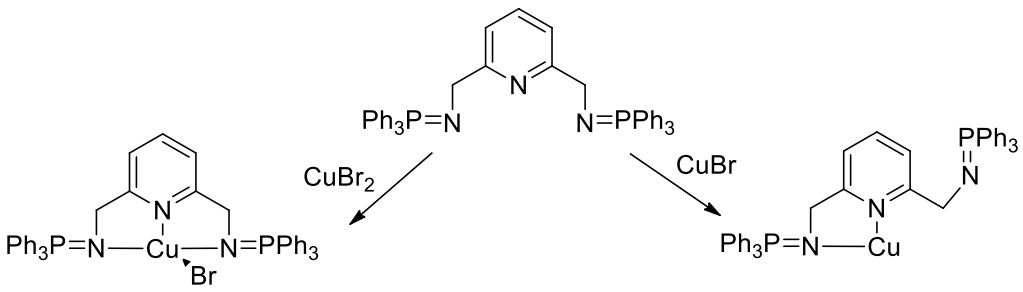


Schéma 32 : Synthèse de complexes de cuivre (I) et (II).

Le laboratoire a également élaboré un ligand pince NNN associant une amidoquinoline et un iminophosphorane[136] qui a pu être coordiné à du palladium et du nickel. Après déprotonation de l'amide, la coordination conduit aux complexes tricoordinés chlorés. La substitution du chlore par un hydrure n'a pas permis d'isoler le complexe nickel-hydrure. Il a été envisagé de l'obtenir par insertion de Ni^0 dans la liaison Ni-H.

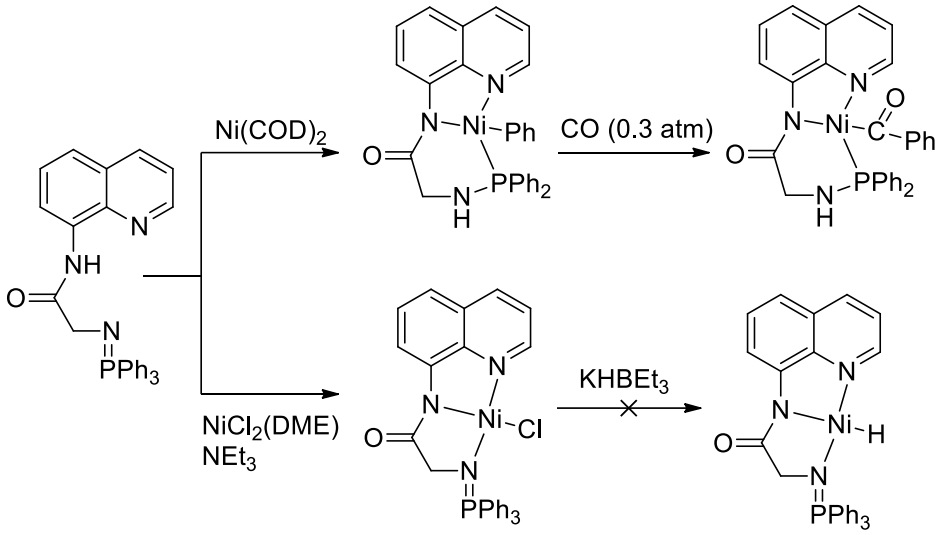


Schéma 33 : Synthèse de complexe de nickel avec un ligand NNN.

Cependant une réactivité différente est observée menant à la formation d'un complexe de Ni^{II} à ligand aminophosphine (Schéma 33). Cette réactivité a été étudiée par calculs DFT, le mécanisme met en jeu le transfert de proton grâce à la basicité de l'iminophosphorane et du centre métallique. L'ajout de monoxyde de carbone sur ce complexe aboutit à l'insertion du CO dans la liaison Ni-Ph. Cette réactivité est spécifique au nickel, le Pd^0 conduisant à un mélange de produits. Là encore la réactivité est due à la richesse électronique des iminophosphoranes, elle peut également être mise à profit en catalyse.

Le groupe de Wang a développé dès 2007 une gamme de ligand tridente iminophosphorane comportant un amidure associé à une amine, un imidazole ou une quinoline (Figure 17). Leurs complexes de Ni^{II} ont été utilisés dans des couplages de Kumada[137] et Negishi.[138]

En 2011[139], d'autres ligands comportant une quinoline ont été utilisés pour former des complexes de zinc et d'aluminium (Figure 17). Ils ont été utilisés dans la polymérisation par ouverture de cycle (« ring opening polymerisation » : ROP) de caprolactone et de lactone pour obtenir des biopolymères avec des résultats moyens.

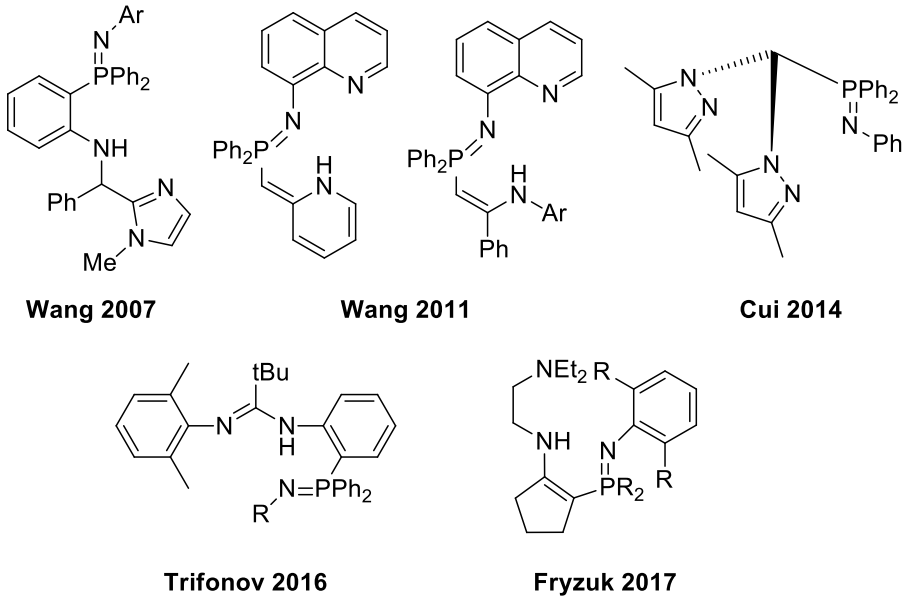


Figure 17 : Exemples de ligands NNN.

Un des avantages de ces ligands est leur facilité de synthèse à partir des azotures par simple addition de la phosphine-amine commerciale correspondante à température ambiante (Schéma 34). Ils sont isolés par lavage.

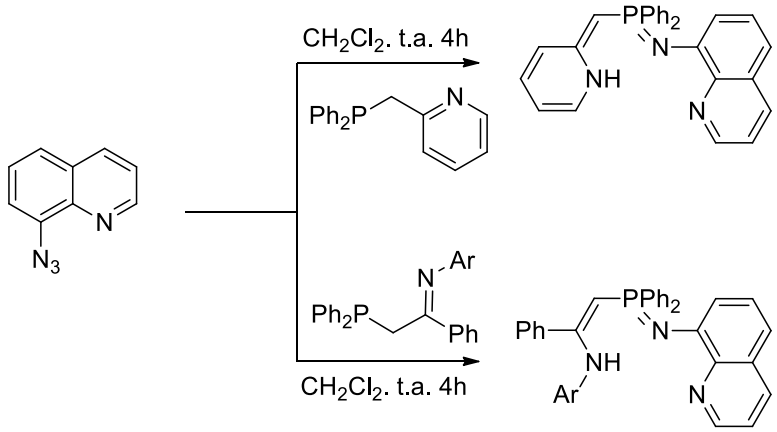


Schéma 34 : Synthèses des ligands du groupe de Wang.

La bonne affinité des iminophosphoranes pour les éléments f a déjà été évoquée, elle a permis de mettre au point une variété de catalyseur de polymérisation. Le groupe de Trifonov en 2016 [140] a étudié l'influence du groupement iminophosphorane sur la catalyse de la polymérisation d'isoprène (Figure 18).[141]

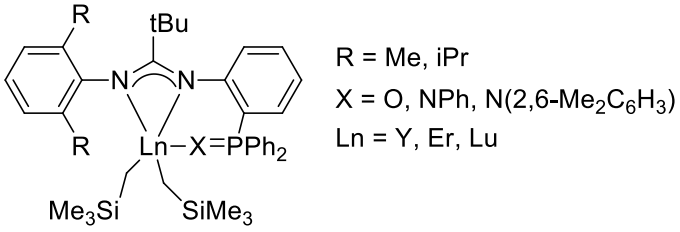


Figure 18 : Complexation des ligands développés par le groupe de Trifonov avec des lanthanides.

Son groupe a observé que les dérivés PO sont plus actifs que les dérivés PN et également que la stéréosélectivité change avec l'introduction de ce dernier. La gêne stérique introduite au niveau de l'azote de l'iminophosphorane permet un basculement de la sélectivité également, le ligand PO mène à une sélectivité 1-4 *cis*, le groupement NPh à une sélectivité 1-4 *trans*. Avec le groupement N(2,6-$Me_2C_6H_3$) une sélectivité 1-4 *cis* comparable aux dérivés PO est retrouvée (98.5% pour PO, 98.2% pour PN(2,6-$Me_2C_6H_3$).

Dans un autre registre le groupe de Fryzuk en 2017 a développé des ligands NNN à motif cyclopentène avec l'idée de mettre à profit la richesse électronique des iminophosphoranes pour l'activation de N_2. Cependant les complexes réduits conduisent à une variété de complexes sans incorporation de diazote.(Schéma 35).[142] L'investigation de ces complexes pour l'hydrosilylation d'alcène a conduit à des performances moyennes.

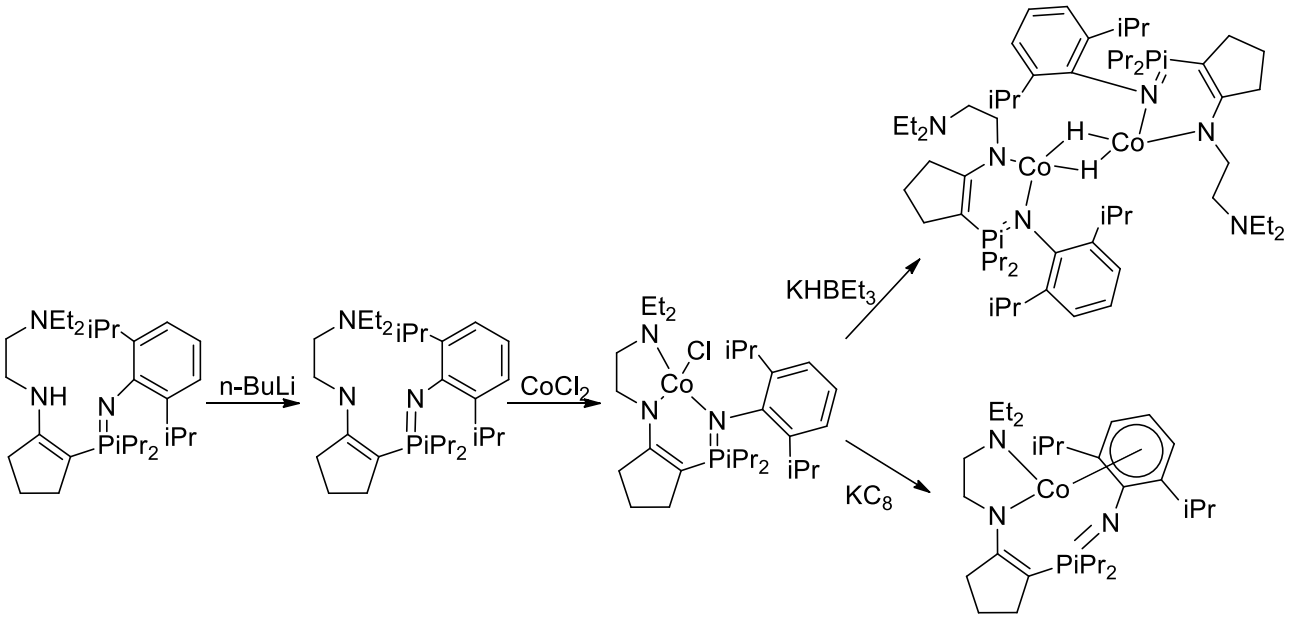


Schéma 35 : Coordination et réactivité du complexe de Fryzuk.

C.2.c) NNP

Pour ce type de ligand il est possible de former l'iminophosphorane dans la sphère de coordination du métal. Cela a été particulièrement décrit à partir de ligand diphosphine (Figure 19).

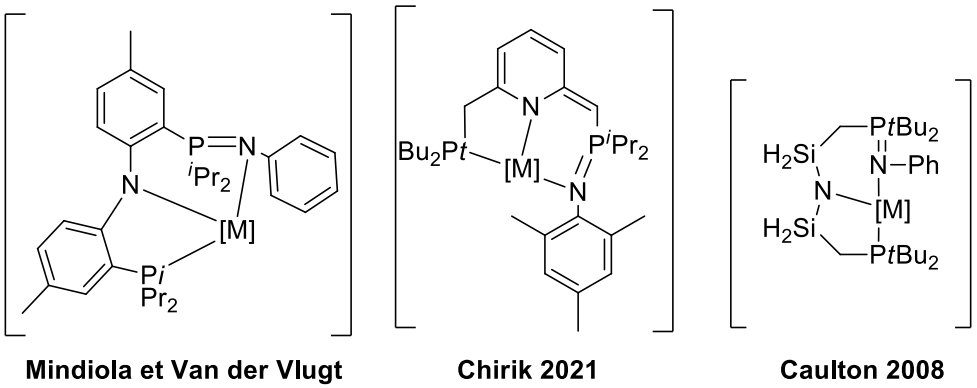


Figure 19 : Exemples de complexes iminophosphoranes NNP.

Le groupe de Mindiola en 2006 [143] avait pour but de réaliser l'activation de N_2 avec des complexes de niobium de basse valence. Cependant, en testant la réactivité du complexe PNP (Schéma 36) avec le diazobenzene ils ont observé l'oxydation de la phosphine en iminophosphorane et la réduction du diazobenzène.

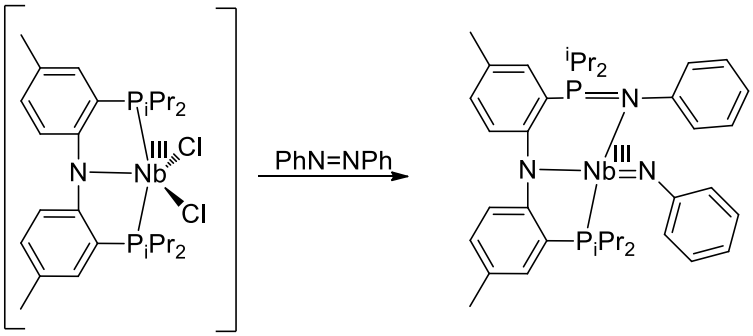


Schéma 36 : Réaction d'un complexe NNP de niobium avec du diazobenzene.

Cette oxydation partielle du ligand a été observée à plusieurs reprises, toujours par Mindiola en 2008[144] lors de l'activation thermique d'un complexe de fer.

La même année, ce même groupe[145] décrit la réactivité de dimère de Ni^{I} avec du diphénylazométhane pour former un complexe en T à ligand iminophosphorane (Schéma 37, i).

Dans le cas des complexes de nickel, le même résultat a été obtenu d'une autre manière par le groupe de van der Vlugt.[146] Le transfert d'azote est observé par irradiation du complexe de nickel-azoture dans le benzène (ii). Le complexe de cobalt analogue a une réactivité légèrement différente puisque la formation du monomère nécessite l'ajout d'acide.[147]

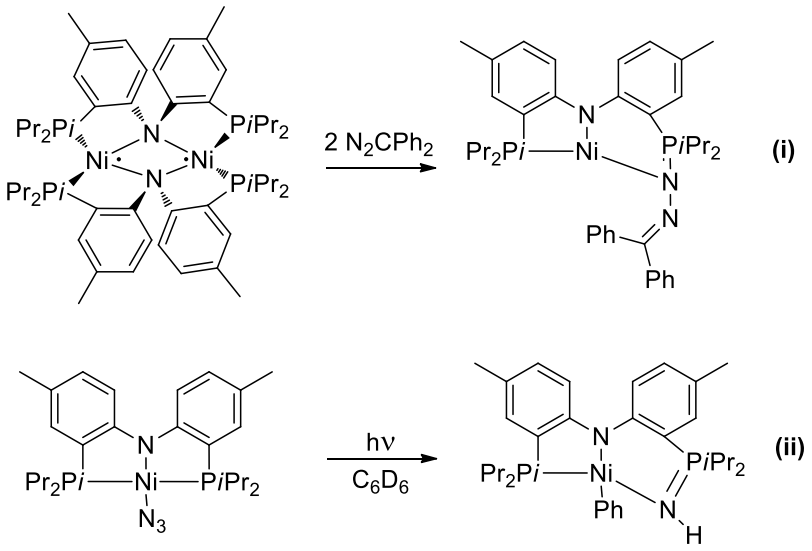


Schéma 37 : Synthèse d'iminophosphorane à partir de complexes de nickel.

Caulton décrit en 2008,[148] pour des complexes de PNP de Co^{II}, une réactivité similaire à celle des complexe de Nb^{II}, puisqu'il observe le transfert du groupement NPh sur le phosphore (Schéma 38).

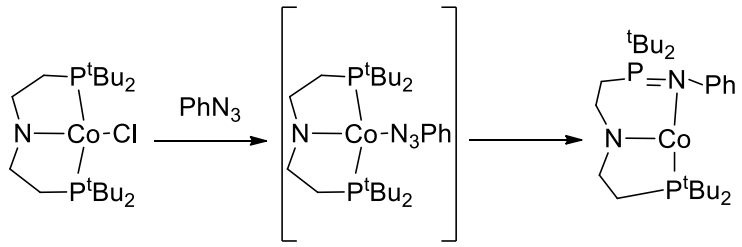


Schéma 38 : Synthèse d'un iminophosphorane par réduction d'un azoture

Ces méthodes sont différentes, les métaux le sont également mais le principe reste le même :la fonction iminophosphorane est obtenue par des processus concertés de transfert d'électrons et de coopération métal-ligand qui vont réduire les composés azotés et oxyder le phosphore.

Plus récemment Chirik a isolé un complexe de cobalt tricoordiné résultant de l'activation thermique du complexe azoture. Le transfert du groupement azoté se fait de façon régiosélective sur le bras déprotoné pour des raisons thermodynamique (Schéma 39).[149] Sous atmosphère de CO (g), ce dernier s'insère au niveau du carbone benzylique pour conduire après réaromatisation de la pyridine au complexe dicarbonyle.

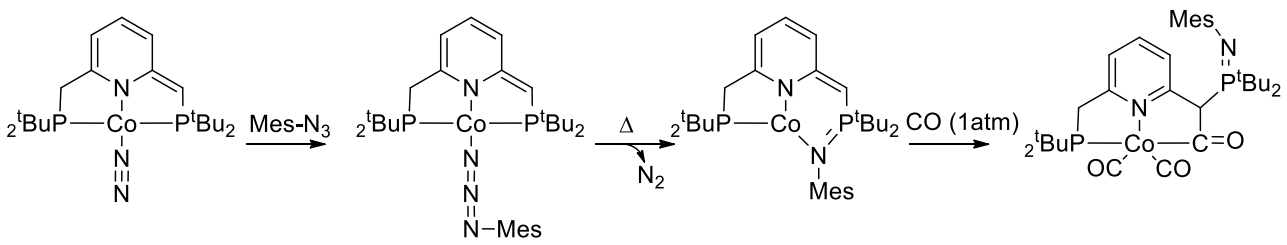


Schéma 39 : Réactivité d'un complexe de cobalt NNP.

Il existe cependant des exemples de synthèse directe de ligand NNP. Le groupe de Wang (Figure 20) a préparé des ligands pinces et testé leurs complexes de nickel comme catalyseurs dans des couplages de Kumada et Negishi.[137,138,150] Par la suite, les complexes de nickel et cobalt ont été testés pour l'oligomérisation d'éthylène et ont donné des performances moyennes.[151]

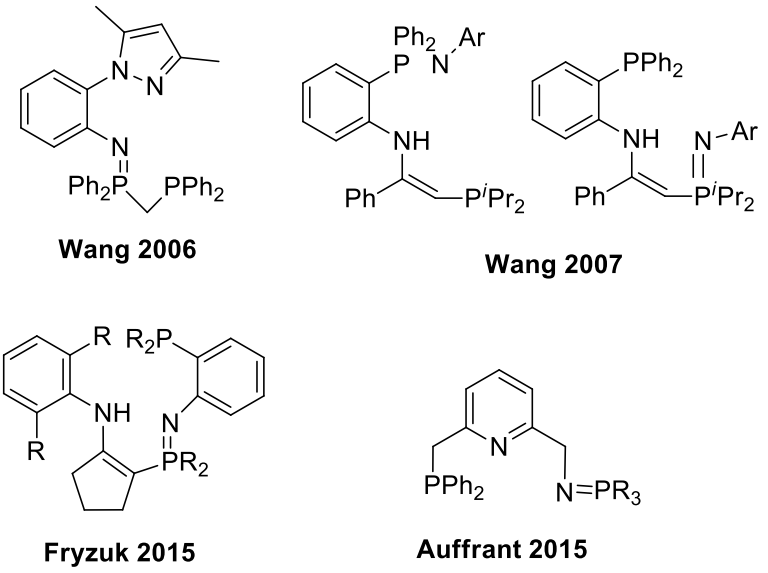


Figure 20 : Exemples de ligands NNP.

En 2015, Fryzuk[152] développe un nouveau ligand NNP à squelette cyclopentène, toujours avec l'objectif de l'utiliser pour la réduction de N_2. Le complexe de Fe^{II} est réduit avec du KC_8 et conduit à un dimère où le groupement N_2 a été partiellement réduit (Schéma 40). L'étude DFT montre que la présence de l'iminophosphorane permet une orientation favorable des orbitales pour permettre le transfert d'électrons du fer vers l'azote.

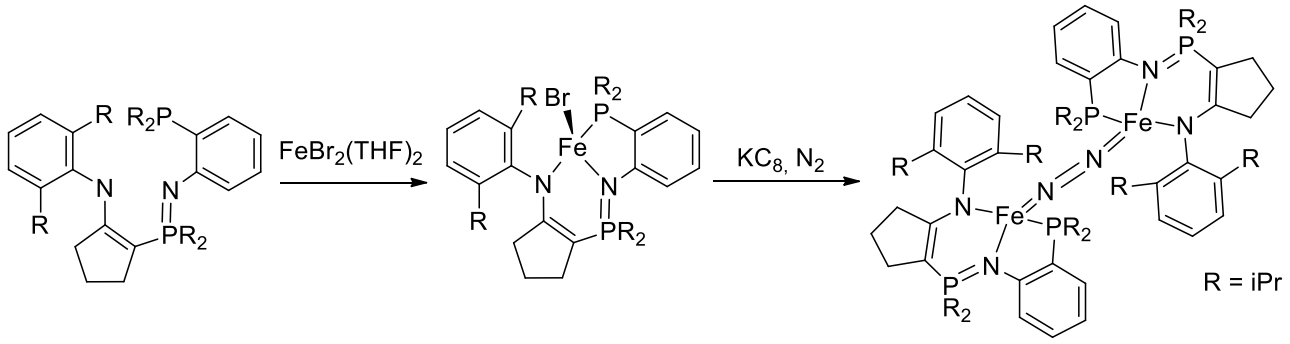


Schéma 40 : Complexation du ligand NNP de Fryzuk avec du fer et dimérisation.

Au laboratoire, un autre type de ligand non-palindromique combinant une phosphine et un iminophosphorane a été décrite. Il a été coordiné à des métaux riches comme le palladium(II)[153] et le ruthénium(II)(Schéma 41).[154] La réactivité de ces complexes sera détaillée dans le chapitre suivant puisque je me suis intéressé à la réactivité de ces compelxes de fer(II).

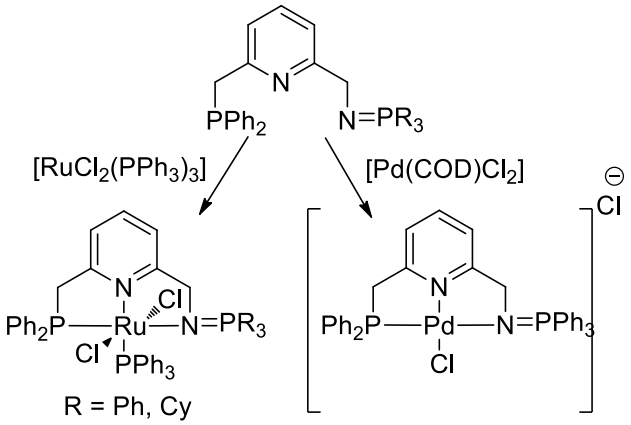


Schéma 41 : Complexe au ruthénium et palladium d'un ligand NNP.

C.2.d) Non-pince

Il est à noter que les iminophosphoranes peuvent également être intégrés à des ligands non pinces, mais les exemples sont bien plus limités. Le groupe de Cui a utilisé en 2014[155] des ligands héteroscorpionates qui conduisent à des complexes zwiterioniques de terres rares (Schéma 42). Ces complexes ont donné de bons résultats comme catalyseurs de la polymérisation de lactide par ouverture de cycle. La coordination au métal alcalino-terreux a été décrite plus récemment avec du calcium.[156]

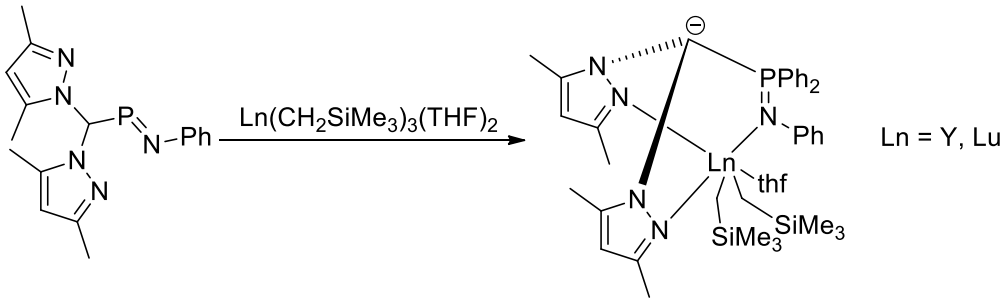


Schéma 42 : Complexation de ligand héteroscorpionate.

D) Objectifs de la thèse

Le but de cette thèse est le développement de ligands associant des atomes d'azotes et de phosphores, à des fonctions iminophosphoranes, et de mettre en évidence une réactivité coopérative. En termes de métaux, nous avons privilégié des métaux non-nobles pour tous les avantages qu'ils présentent en termes de chimie verte et d'impact sur l'environnement.

Le chapitre suivant discutera de la synthèse de complexe de fer(II) à ligand NNP potentiellement coopératif et à son utilisation en catalyse. Nous commencerons donc la discussion des résultats par un chapitre sur le ligand NNP développé au laboratoire et sa complexation au fer ainsi que son application en catalyse.

Le troisième chapitre portera sur nos tentatives de développer un catalyseur organique combinant les propriétés acides de Lewis d'un phosphonium à la basicité de l'iminophosphorane en s'inspirant de la chimie des paires de Lewis frustrés. Néanmoins, lors de cette étude nous avons mis en évidence une autre réactivité de l'intermédiaire phosphazoture et isolé des indazoles substitués par un aminophosphonium comportant donc l'enchainement N-N-N-P qui a peu d'équivalent dans la littérature.

Dans un quatrième chapitre nous décrirons nos efforts pour accéder à des ligands tridentes NNP comportant une amine secondaire centrale, comme pole basique, une phosphine et une pyridine.

Enfin nous conclurons ce manuscrit sur la synthèse d'un nouveau ligand NNN incluant une amine secondaire centrale, une pyridine et un iminophosphorane et sur sa coordination à des précurseurs de fer.

Chapitre II

Complexe NNP de Fer^{II} : synthèse, coordination et catalyse.

A) Ligands NNP et précédents travaux

Le laboratoire a développé il y a quelques années la synthèse d'un nouveau ligand NNP proche de ceux développés par le groupe de Milstein puisque l'iminophosphorane y remplace la phosphine ou l'amine. L'association de différents groupements donneurs ; une phosphine, une pyridine et un iminophosphorane lui permet de coordiner une large gamme de métaux. De plus, deux éléments au sein de ce ligand peuvent permettre une coopération avec le métal : la présence des bras méthylènes qui peuvent être déprotonés et l'iminophosphorane basique.

A.1) Synthèse du ligand L1

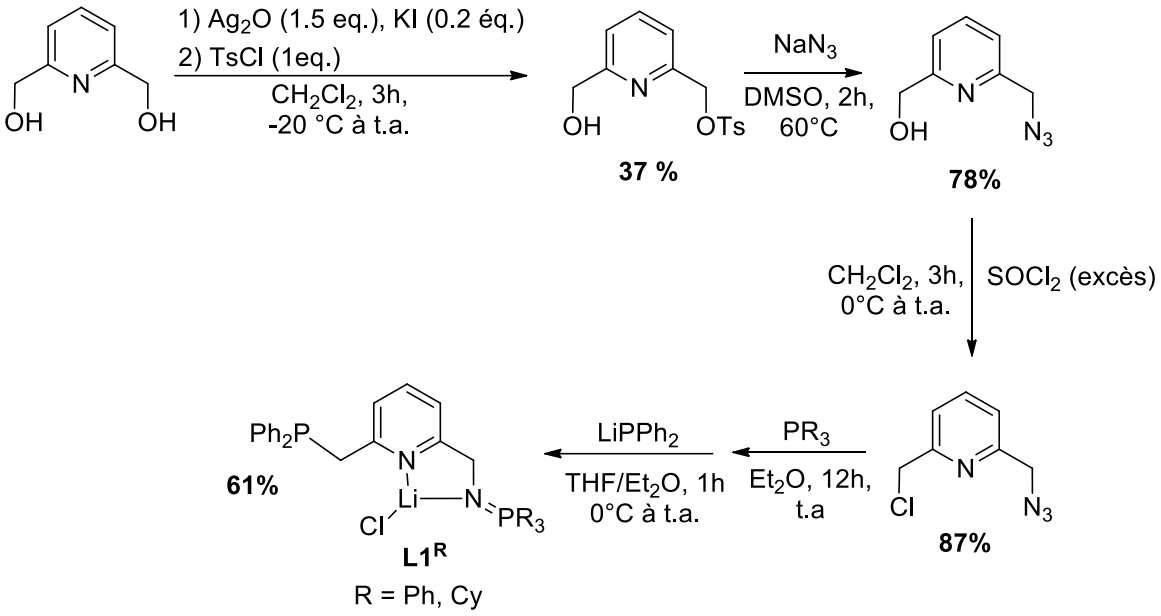


Schéma 43 : Synthèse du ligand L1.

Le ligand **L1^{R}** est synthétisé en quatre étapes à partir du 2-6 pyridineméthanol (Schéma 43). L'étape la plus délicate est celle visant à le désymétriser avec la transformation d'un seul groupement hydroxyle en tosyle. Ensuite ce dernier est substitué par un azoture puis l'hydroxyle restant est substitué par un chlore. L'iminophosphorane et la phosphine sont introduit séquentiellement, au cours de la dernière étape, par une réaction de Staudinger puis par une réaction de substitution respectivement pour conduire au ligand **L1^{R}**. Le ligand a été synthétisé avec des phényles ou des cyclohexyles sur le P de l'iminophosphorane. La seule différence en termes de synthèse est la nécessité de chauffer pour éliminer N_2 dans le cas de la trialkylphosphine. L'utilisation de cyclohexyle permet d'engendrer un iminophosphorane plus basique et encombré.

L'avancée de la dernière réaction peut être suivie par RMN ^{31}P, l'addition de la première phosphine formant l'iminophosphorane induit l'apparition d'un singulet à 6.7 ppm et 22.3 ppm pour les dérivés phényle et cyclohexyle respectivement. L'introduction de la seconde phosphine conduit pour chaque

ligand à deux singulets en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ à -12 ppm (PPh_2), 9 ppm ($N=PPh_3$) et -10 ppm (PPh_2), 30.4 ($N=PCy_3$) pour les dérivés phényle et cyclohexyle respectivement. Le choix a été fait de conserver un équivalent de LiCl au sein du ligand car il était observé que cela augmentait son temps de conservation.

A.2) Complexation

L'étude de la coordination a débuté par les métaux nobles lors de thèses précédentes, dont les principaux résultats sont rappelés ci-après.

L'ajout de $[Pd(COD)Cl_2]$ à **L1^{Ph}** forme le complexe [**L1^{Ph}PdCl$_2$**] (Schéma 44) de géométrie plan carrée selon l'analyse par diffraction par rayons X. La coordination entraine un déblindage des signaux du phosphore en RMN ^{31}P qui résonnent comme des doublets à 35.1 ppm (PPh_2) et 33.9 ppm ($N=PPh_3$).

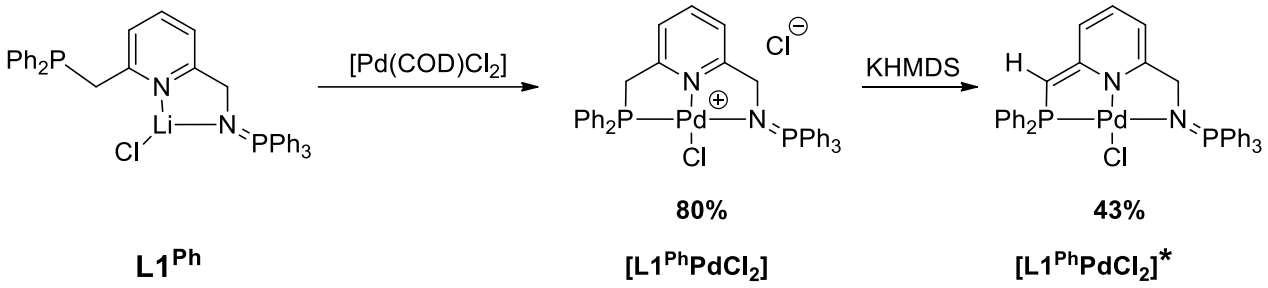


Schéma 44 : Synthèse de complexes de palladium avec L1^{Ph} et [Pd(COD)Cl$_2$].

La déprotonation de **[L1^{Ph}PdCl$_2$]** en **[L1^{Ph}PdCl]*** change peu la géométrie du complexe si ce n'est le gain en planéité du au métallacycle à 5 chaînons contenant le bras déprotoné. Du fait de la conjugaison : les angles dièdres de P2-C7-C5-N2 et N2-C1-C6-N1 sont mesurés à 5.8° et 26.2° respectivement alors qu'ils sont de 25.4° et 19.4° pour **[L1^{Ph}PdCl$_2$]** (Figure 21).

La déaromatisation de la pyridine est facilement mise en évidence en RMN ^{1}H, en effet un proton de la pyridine est fortement blindé avec un déplacement à 5.28 ppm. Le carbone de la pyridine porteur du bras déprotoné est déblindé de 10 ppm alors que les autres carbones du cycle sont blindés entre 4 et 24 ppm. Les déplacements des noyaux de phosphore changent peu, avec des déplacements de 34.8 (PPh_2) et 32.9 ppm ($N=PPh_3$) ce qui est très proche du complexe cationique. En revanche, les constantes de couplage $J_{c,c}$ du carbone benzylique et des carbones pyridiniques avec PPh_2 augmentent, ce qui confirme que la déprotonation a lieu de ce côté.

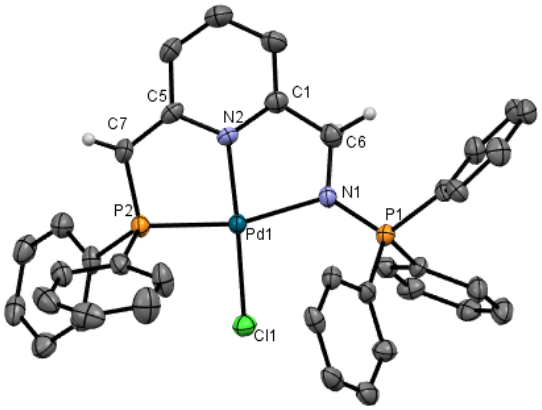


Figure 21 : Structure radiocristallographique de ***[L1^{Ph}PdCl]*.*** *Les atomes d'hydrogènes des cycles ont été omis pour clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : N1–P1 1.595(5), N1–Pd1 2.124(5), P2–Pd1 2.218(2), N2–Pd1 1.994(5), Cl1–Pd1 2.313(2), C7–P2 1.742(7), N2–C1 1.358(8), C1–C2 1.37(1), C2–C3 1.43(1), C3–C4 1.34(1), C4–C5 1.44(1), C5–N2 1.389(8), C1–C6 1.50(1), C5–C7 1.38(1), C7–H7 0.87(8), C6–H6A 0.90(7), C6–H6B 1.08(7); N1–Pd1–P2 161.8(1), N2–Pd1–Cl1 176.1(2), N1–Pd1–N2 79.8(2), P2–Pd1–N2 84.4(2), N1–Pd1–Cl1 102.8(1), P2–Pd1–Cl1 93.46(6).*

Un complexe comparable, **[L1^{Ph}PdMe]***, est obtenu par ajout d'un autre précurseur de palladium contenant une base ([PdMe$_2$(TMEDA)]) au ligand **L1** (Schéma 45). Le complexe neutre résulte d'une déprotonation par la base interne et se forme en éliminant du méthane, les déplacements chimiques des noyaux phosphores sont peu différents du complexe **[L1^{Ph}PdCl$_2$]** et montrent deux doublets à 33.7 et 29 ppm.

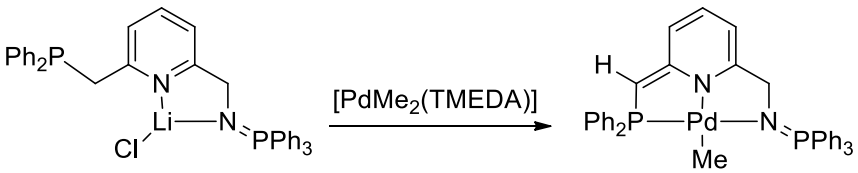


Schéma 45 : Synthèse de complexes de palladium avec L1^{Ph} et [PdMe$_2$(TMEDA)]

La réactivité de ces complexes a ensuite été étudiée, l'ajout d'un excès de méthanol deutéré à **[L1^{Ph}PdCl$_2$]** forme un complexe deutéré où le proton en α de la phosphine est substitué par un deutérium. Ce complexe est en équilibre avec sa forme non deutérée. Cela contraste avec les études de Milstein pour des homologues PNP[157] (Schéma 46) qui montraient que l'ajout d'un alcool engendrait un équilibre avec la forme cationique de ces complexes.

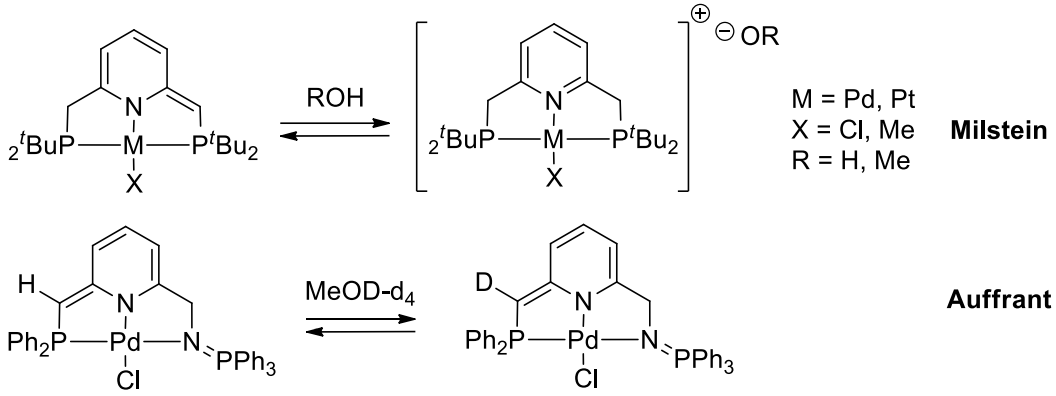


Schéma 46 : Réactivité des ligands PNP de Milstein et NNP de Auffrant avec un alcool.

La tentative de déméthylation du complexe **[L1^{Ph}PdMe]***, avec l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ mène à un alkylborane zwitterionique, **[L1^{Ph}PdMe-B(C_6F_5)]**, assez original (Schéma 47). Ce dernier est bien moins plan que le complexe **[L1^{Ph}PdCl$_2$]**. Cela s'explique par l'encombrement dû aux substituants du bore et à leur interactions π-π avec la pyridine et un phényle de la phosphine (Figure 22). Les angles dièdres P2-C7-C5-N2 et N2-C1-C6-P1 sont mesurés à 34.9° et 29.9° ce qui montre la déformation des métallacycles.

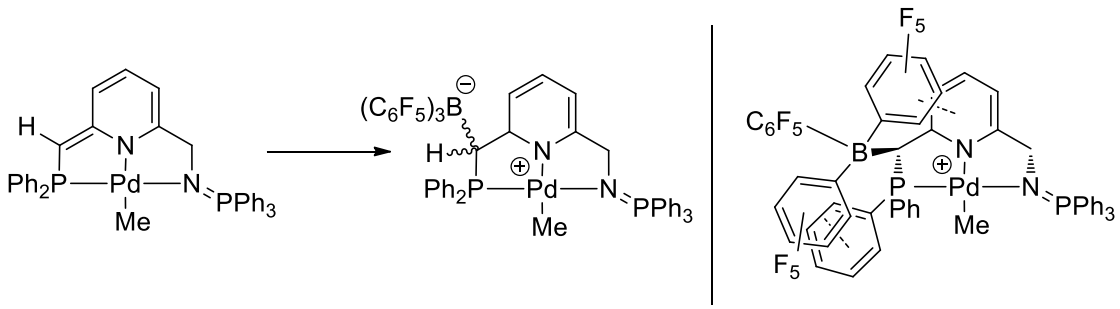


*Schéma 47 : Réaction du complexe [**L1^{Ph}PdMe**]* avec l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$].*

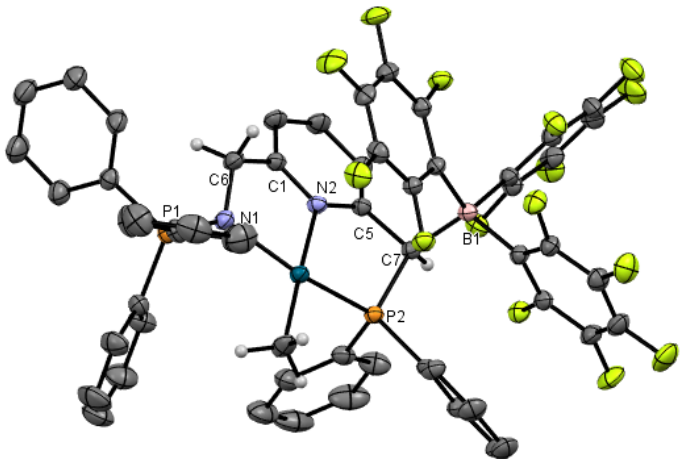


*Figure 22 : Structure radiocristallographique de [**L1^{Ph}PdMe-B(C_6F_5)]***. Les atomes d'hydrogènes des cycles ont été omis pour clarté. longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés N1–P1 1.597(2), N1–Pd1 2.136(2), P2–Pd1 2.2078(6), N2–Pd1 2.073(2), C38–Pd1 2.056(2), C5–C7 1.515(3), C7–P2 1.868(2), C7–B1 1.710(3), C7–H7 0.94(3); N1–Pd1–P2 159.60(6), N2–Pd1–C38 177.6(1), N1–Pd1–N2 80.11(7), P2–Pd1–N2 81.95(5), N1–Pd1–C38 101.9(1), P2–Pd1–C38 95.81(7), P2–C7–B1 122.9(1), C5–C7–B1 108.0(2), B1–C7–H7 104(2).*

La stabilité de ces complexes tetracoordinés de Pd et la difficulté qu'il y aurait à faire entrer un substrat dans la sphère de coordination du métal a conduit à étudier les complexes de Ru^{II} dont l'hexacoordinence offrait plus de perspectives en catalyse.

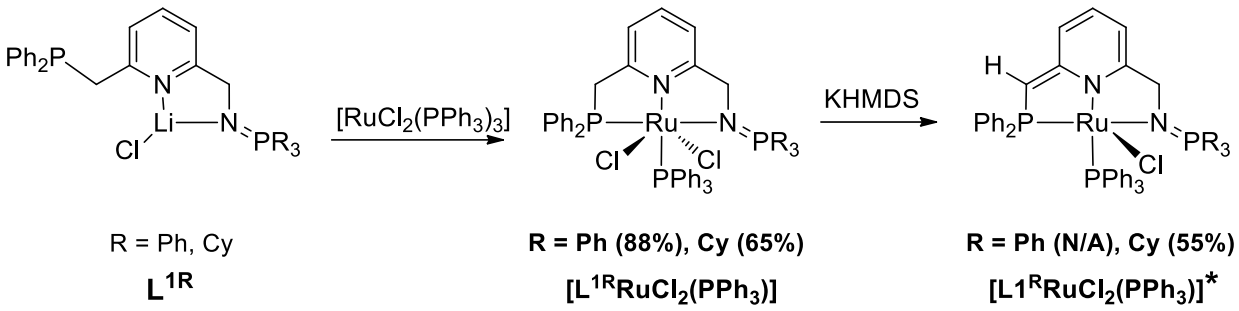


Schéma 48 : Synthèse de complexes de ruthénium avec L1^{R}et [Ru(PPh$_3$)$_3$Cl$_2$]

Les complexes dichlorés **[L1^{Ph}RuCl$_2$(PPh$_3$)]**, **[L1^{Cy}RuCl$_2$(PPh$_3$)]** sont synthétisés à partir du précurseur [Ru(PPh$_3$)$_3$Cl$_2$] (Schéma 48). Ces deux complexes présentent une géométrie octaédrique distordue avec une coordination méridionale du ligand. Dans le cas du ligand **L1^{Cy}**, 2 isomères sont formés avec les ligands chlorures en *cis* ou *trans* l'un de l'autre (Figure 23).

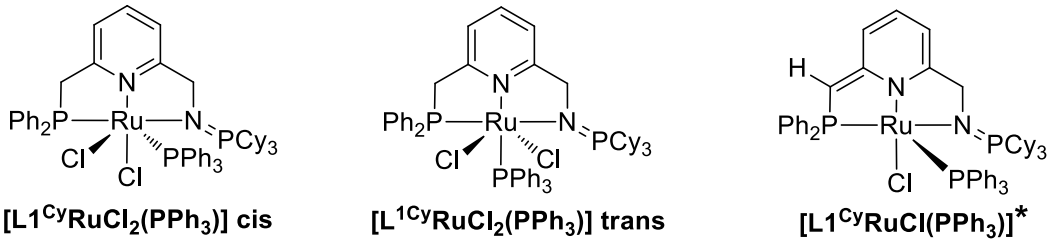


*Figure 23 : Isomères cis, trans de [**L1^{Cy}RuCl$_2$(PPh$_3$)**] et complexe déprotoné [**L1^{Cy}RuCl(PPh$_3$)**]**

La déprotonation de ces complexes dichlorures conduit comme dans le cas des complexes de palladium à une perte d'aromaticité de la pyridine. La structure du complexe **[L1^{Cy}RuCl(PPh$_3$)]*** montre une pyramide à base carrée distordue dont le ligand tridente et le chlorure forment la base.

La synthèse des complexes Ru-H a été tentée par substitution des chlorures, néanmoins la réaction des complexes **[L1^{R}RuCl$_2$(PPh$_3$)]** avec des donneurs d'hydrures comme $NaBH_4$ ou $KHBEt_3$ a conduit à des mélanges de composés. De la même façon il n'a pas été possible d'obtenir de complexe hydrure en activant H_2 que ce soit avec les complexes **[L1^{R}RuCl$_2$(PPh$_3$)]**, ou **[L1^{R}RuCl$_2$(PPh$_3$)]*** en présence de base où après déhalogénation. C'est pourquoi leur synthèse a été menée à partir d'un autre précurseur de ruthénium : [RuHCl(PPh$_3$)$_3$] pour conduire aux complexes **[L1^{R}RuHCl(PPh$_3$)]** **(**Schéma 49**)**.

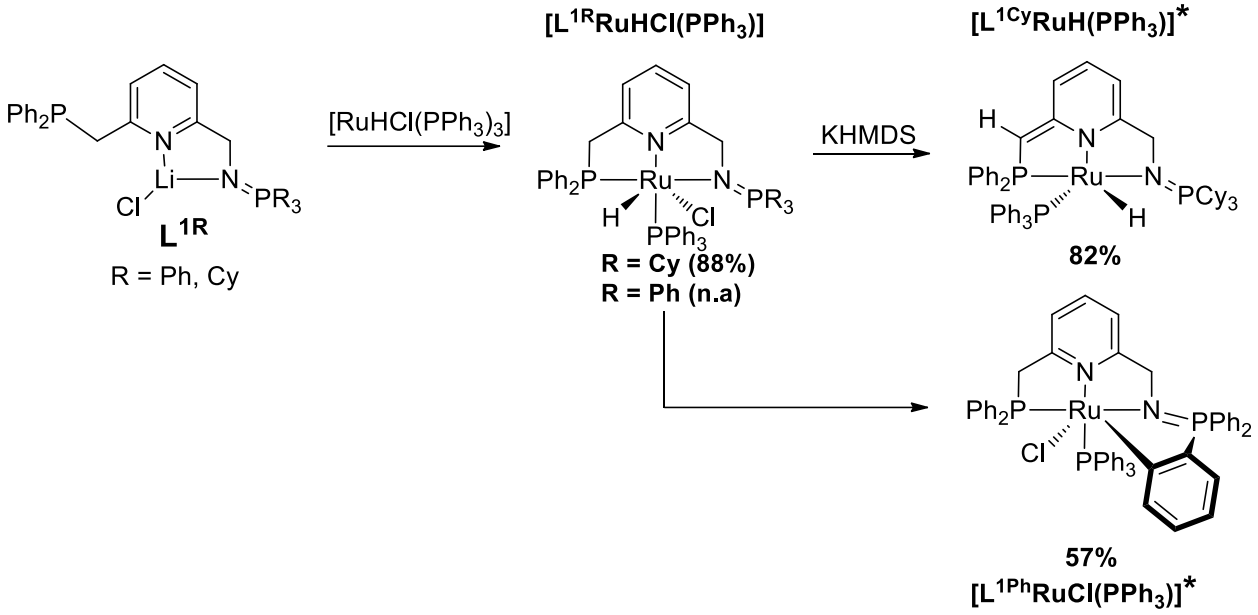


Schéma 49 : Synthèse et réactivité de complexes de ruthénium à partir de [RuHCl(PPh$_3$)$_3$]

Une forte disparité de stabilité est observée suivant la nature des substituants du P de l'iminophosphorane. **[L1^{Ph}RuHCl(PPh$_3$)]** évolue via l'activation d'un CH d'un phényle porté par le phosphore de l'iminophosphorane pour conduire au complexe **[L1^{R}RuCl(PPh$_3$)]*** (Schéma 49) après élimination d'H_2. De ce fait **[L1^{Ph}RuHCl(PPh$_3$)]** n'a été caractérisé que par spectroscopie RMN qui montre la formation d'un seul isomère dans lequel l'hydrogène se situe en *cis* des 2 groupements phosphorés avec PPh_3 en position apicale. **[L1^{R}RuCl(PPh$_3$)]*** réagit sous atmosphère de H_2 pour redonner **[L1^{Ph}RuHCl(PPh$_3$)],** mais cette transformation est lente et partielle.

[L1^{Cy}RuHCl(PPh$_3$)], existe sous la forme de deux isomères qui ont été caractérisés par RMN multinoyaux. L'un d'eux qui est représenté au Schéma 49 a pu être analysé par diffraction des rayons X. Il possède un hydrure en cis des 2 groupements phosphine et en trans du chlore.

Le complexe **[L1^{Cy}RuHCl(PPh$_3$)] (**Schéma 49**)** est stable en solution pendant plusieurs jours et a donc pu être déprotoné pour former le complexe déaromatisé **[L1^{Cy}RuH(PPh$_3$)]*** qui a été caractérisé par RMN multinoyaux. Après déprotonation ; il n'y a plus de problèmes d'isomérie. La déprotonation a pour conséquence la disparition d'un des protons méthylèniques côté diphénylphosphine. La déaromatisation de la pyridine s'accompagne du blindage d'un de ses protons à 5.47 ppm. Ce complexe présente une stabilité limitée en solution c'est pourquoi il a été engendré *in situ* à partir de **[L1^{Cy}RuHCl(PPh$_3$)]** pour mener les réactions catalytiques.

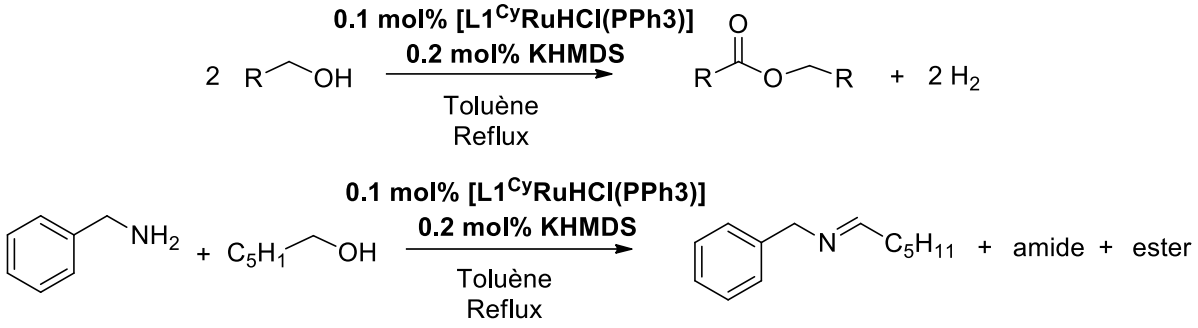


Schéma 50 : Réactions de couplages déshydrogénant d'alcools et d'amines

Il a permis de réaliser le couplage déshydrogénant d'alcools en esters (Schéma 50) en utilisant 0.1 mol % de catalyseur et 0.2 mol% de base. La réaction fonctionne bien pour des alcools aliphatiques cependant ces performances ne rivalisent pas avec celles des catalyseurs NNP au ruthénium décrits par Milstein.[91] **[L1^{Cy}RuH(PPh$_3$)]*** a également été utilisé dans le couplage déshydrogénant d'alcool et d'amines primaires avec de la benzylamine et de l'hexan-1-ol pour former majoritairement l'imine correspondante.[158]

Tous les complexes de Ru obtenus à partir de **L1^{R}** conservent une triphenylphosphine dans leur sphère de coordination et cet encombrement, qui n'existe pas pour les complexes à ligand diphosphine ou phosphine amine décrits dans la littérature, explique peut-être les moins bonnes performances catalytiques. Compte tenu de la bonne affinité des iminophosphoranes pour les cations métalliques de la première ligne du tableau périodique, et de l'existence de nombreux précurseurs de fer(II) comportant peu de ligand ancillaire, c'est sur ce métal que nous nous sommes ensuite focalisés.

B) Coordination au fer et catalyse

B.1) Chimie de coordination à partir de précurseurs halogénures

Les travaux sur le fer ont commencé avec un doctorant précédent et ont été repris durant ma thèse.

La réaction de **L1^{Ph}** avec le dichlorure de fer ($FeCl_2$) dans le THF conduit à la formation d'un précipité jaune qui est filtré et lavé avec du THF pour obtenir le complexe paramagnétique **[L1^{Ph}FeCl$_2$]** (Schéma 51) avec un rendement de 62%. Celui-ci ne présente aucun signal en RMN ^{31}P.

L'analyse par diffraction par rayons X du complexe montre une géométrie tétraédrique où le métal est coordiné par les 2 azotes du ligand et les 2 chlorures (Figure 2) alors que le groupement phosphine pointe à l'opposé du métal, probablement pour limiter la gêne stérique. Cela souligne la préférence du fer(II) pour le ligand iminophosphorane par rapport à la phosphine.

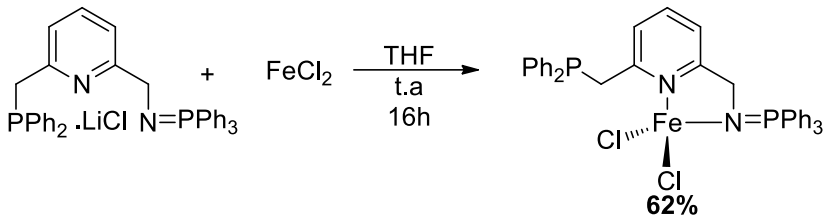


Schéma 51 : Synthèse de ***[L1^{Ph}FeCl$_2$]***

La spectrométrie de masse met en évidence la présence du cation $[L1^{Ph}FeCl]^+$. Le moment magnétique mesuré en solution dans CD_2Cl_2 est de 4.8 μ_B et correspond à un complexe haut-spin de Fe^{II} tétraédrique selon la formule « spin-only » $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$ avec un spin de 2.

La coordination de **L1^{Ph}** à $FeBr_2$ s'effectue de la même façon que pour son analogue chloré (Schéma 52). $FeBr_2$ est ajouté à une solution de **L1^{Ph}** dans le THF, un précipité orange apparaît après 16h de réaction. Celui-ci est filtré et lavé au THF pour obtenir le complexe **[L1^{Ph}FeBr$_2$]** avec un rendement de 53%.

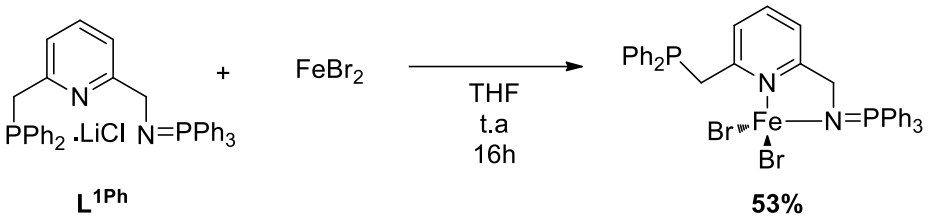


Schéma 52 : Synthèse de ***[L^{1Ph}FeBr$_2$]***

[L1^{Ph}FeBr$_2$] et **[L1^{Ph}FeCl$_2$]** présentent des signaux fortement blindés et déblindés en RMN ^{1}H paramagnétique où le spectre proton est enregistré avec des paramètres spécifiques pour l'analyse de composé paramagnétique : un plus grand nombre de scan, une plus grande fenêtre d'acquisition ainsi qu'un temps de relaxation plus long entre les scans (d1). Pour le complexe chloré on observe des signaux de -61.5 jusqu'à 230.1 ppm tandis que les signaux se situent entre -67.6 et 72.4 ppm pour le bromé. Des cristaux de ce dernier ont été obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentrée de dichlorométhane et ont pu être analysés.

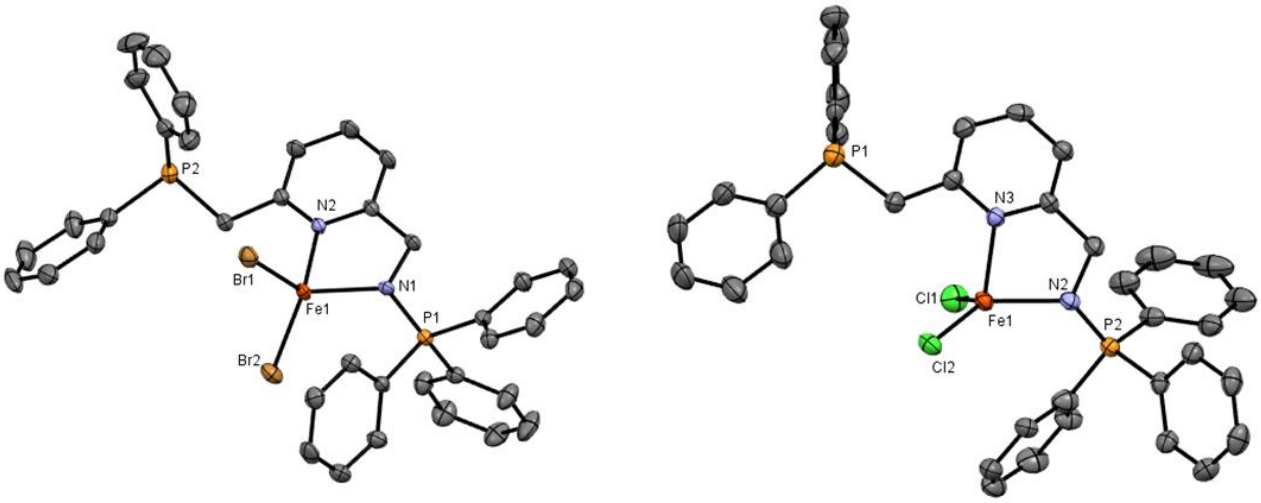


Figure 24 : Structure radiocristallographique de ***[L1^{Ph}FeBr$_2$]*** *et* ***[L1^{Ph}FeCl$_2$].*** *Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour* ***[L1^{Ph}FeBr$_2$]*** *: Fe1-N1 2.022(3), Fe1- N2 2.133(3), N1-P1 1.609(3), Fe1-Br1 2.4212(7), Fe1-Br2 2.3786(7), Br2-Fe1-Br1 116.58(2), N1-Fe1-Br1 118.80(9), N1-Fe1-Br2 113.08(9), N1-Fe1-N2 80.86(11), N2-Fe1-Br1 108.35(8), N2-Fe1-Br2 113.62(8). Pour* ***[L1^{Ph}FeCl$_2$]*** *: Fe-N2 2.043(3), Fe1-N3 2.101(3), P2-N2 1.605(3), Fe1-Cl1 2.2591(10), Fe1-Cl2 2.2819(10), Cl1- Fe1-Cl2 120.11(4,) N2-Fe1-Cl1 114.06(9), N2-Fe1- Cl2 118.92(9), N2-Fe1-N3 80.55(11), N3- Fe1-Cl1 108.42(8), N3-Fe1-Cl2 105.86(8).*

La structure est proche de celle obtenue pour le complexe **[L1^{Ph}FeCl$_2$]**. Le fer présente une géométrie tétraédrique, l'indice $\tau 4$[159] permet de quantifier la part de géométrie plan carré/tétraédrique et a été calculé à 0.88 ce qui est comparable au complexe chloré (0.85 pour **[L1^{Ph}FeCl$_2$]**). Seuls les azotes et les bromures sont liés au métal. Les complexes obtenus sont neutres et le bras phosphine est décoordiné du centre métallique. Les longueurs de liaisons (Figure 24) changent peu : la liaison iminophosphorane N_P-P_V est d'une longueur similaire de 1.609(3) Å pour le dérivé bromé contre 1.605(3) Å dans l'analogue chloré.

La coordination de l'iminophosphorane n'est que peu perturbée par le changement d'halogénures : la liaison Fe-N_P est mesurée à 2.022(3)Å pour le dérivé bromé contre 2.043(3)Å pour le dérivé chloré. Seule la longueur de la liaison Fe-N_{Pyr} diffère avec un léger allongement **[L1^{Ph}FeBr$_2$]** (2.133(3) Å par rapport à 2.101(3) Å pour **[L1^{Ph}FeCl$_2$]**. Les liaisons Fer-halogène sont légèrement plus allongées pour le dérivé bromé 2.3953 vs 2.2705 Å pour le dérivé chloré, cela s'explique aisément par la taille des deux ions.

L'étude de réactivité s'est focalisée sur le complexe **[L1^{Ph}FeCl$_2$]**. L'addition de donneurs d'hydrures comme $NaBH_4$, $KHBEt_3$ ou encore $LiAlH_4$ entraîne des changements de couleur du mélange

réactionnel et l'apparition de signaux caractéristiques d'hydrures dans le spectre RMN proton du mélange réactionnel, cependant aucun produit ne peut être isolé et caractérisé.

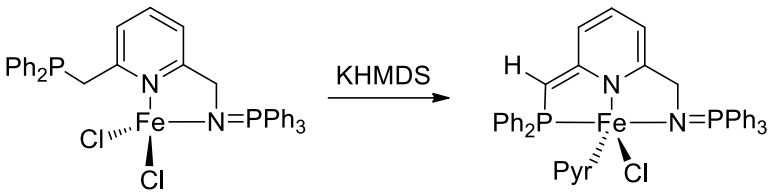


Schéma 53 : Déprotonation du complexe ***[L1^{Ph}FeCl$_2$]*** *par KHMDS*

L'ajout d'un équivalent de KHMDS à **[L1^{Ph}FeCl$_2$]** conduit à un assombrissement de la solution, comparable à celui décrit pour les complexes de ruthénium (Schéma 53). Le paramagnétisme du complexe engendré ne permet pas son étude par RMN, en revanche des cristaux ont été obtenus depuis une solution de toluène contenant de la pyridine permettant l'étude du complexe. Le complexe déprotoné **[L1^{Ph}FeCl$_2$]*** est, comme pour les complexes de palladium et de ruthénium vu auparavant, déprotoné au niveau du bras phosphinomethyle. Une pyridine est coordinée au fer de par les conditions de cristallisation.

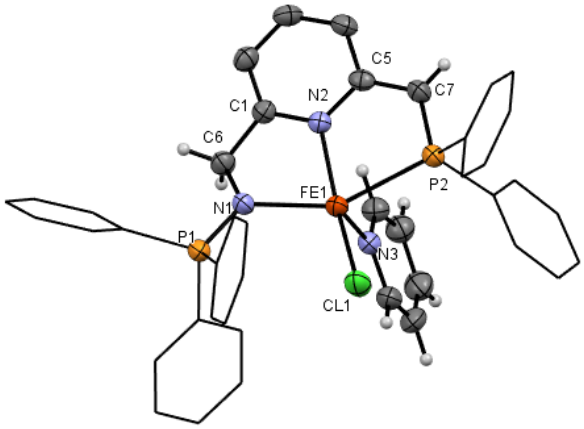


Figure 25 : Structure radiocristallographique de ***[L1^{Ph}FeClPyr]****. Les atomes d'hydrogènes des cycles ont été omis et les cycles dessinés en mode « fil de fer » par soucis de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1-N2 2.137(3), Fe1-N1 2.153(3), Fe1-N3 2.176(4), Fe1-Cl1 2.316(1), Fe1-P2 2.510(1), P1-N1 1.590(3), N2-Fe1-N1 77.8(1), N2-Fe1-P2 77.6(1), N1-Fe1-P2 150.5(1), P1-N1-Fe1128.1(2)* .

Raisonnant que le complexe déprotoné, **[L1^{Ph}FeCl$_2$]**, devrait être en mesure d'activer de façon coopérative un alcool en présence de base, il a été mis en présence d'hexan-1-ol et de KHMDS, néanmoins aucune réaction n'est observée. Cela contraste avec les résultats de l'équipe de Milstein avec des complexes analogues PNP (phosphine-pyridine-phosphine) et NNP (phosphine-pyridine-amine) de fer(II) et peut s'expliquer par une moins bonne acidité de Lewis dans le cas de **[L1^{Ph}FeCl]*** qui rendrait difficile l'activation de l'alcool.

L'introduction de ligand π-accepteur comme des carbonyles pourrait permettre d'améliorer ce paramètre, néanmoins aucune réaction n'est observée lorsque **[L1^{Ph}FeCl$_2$]** est placé sous une faible

pression de CO (0.3 bar). Etonnamment, aucun signe de dégradation du complexe par réaction d'aza-Wittig pour produire l'oxyde de triphenylphosphine n'a pu être mis en évidence expérimentalement (Schéma 54).

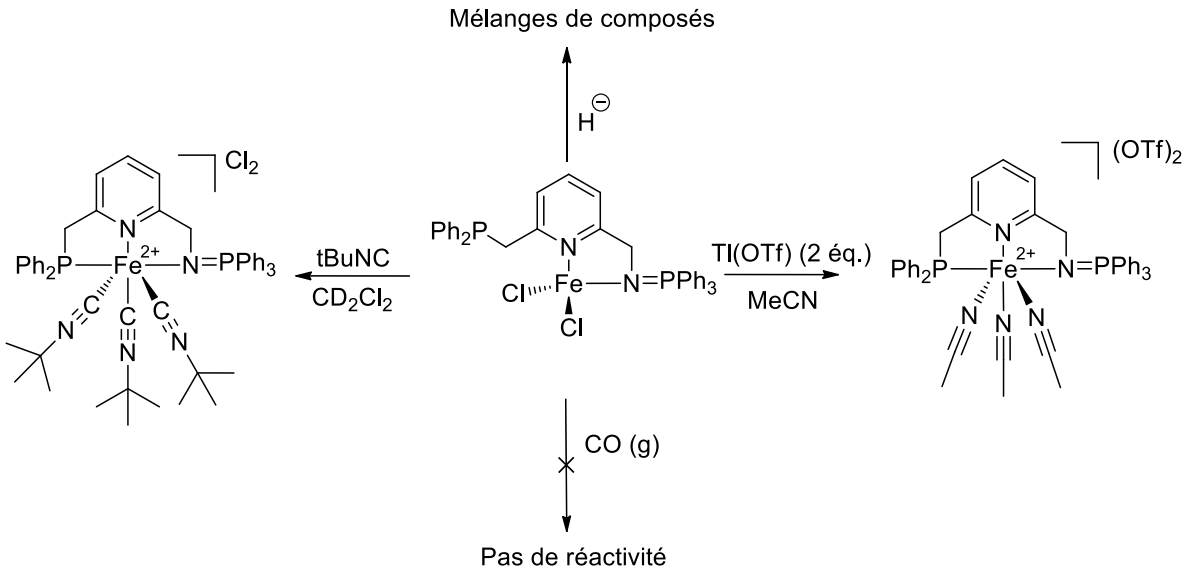


Schéma 54 : Réactivité du complexe ***[L1^{Ph}FeCl$_2$]***.

Afin d'améliorer son électrophilie, le complexe **[L1^{Ph}FeCl$_2$]** a été cationisé. Dans la mesure où la première oxydation de ce complexe dans le dichlorométhane a été mesurée à 0.28 V par rapport à l'ECS, les sels d'argent ne sont pas appropriés pour effectuer cette déhalogénation puisque le potentiel redox du couple Ag^+/Ag est de 1.11V vs ESC dans CH_2Cl_2.[160] Les premiers essais ont donc été réalisés avec du chlorure de gallium mais cela conduit à un mélange de produits duquel a pu être cristallisé un produit de dégradation : un complexe de fer dimérique avec des chlores pontant. Les sels de thallium[161] représentent une alternative aux sels d'argent

L'addition de deux équivalents de [TlOTf] dans l'acétonitrile forme le complexe cationique octaédrique **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$**. Ce complexe a été analysé en RMN du proton et des cristaux, formés en présence d'acétonitrile ; ont permis l'obtention d'une structure radiocristallographique confirmant la formation de **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** (Figure 26, gauche).

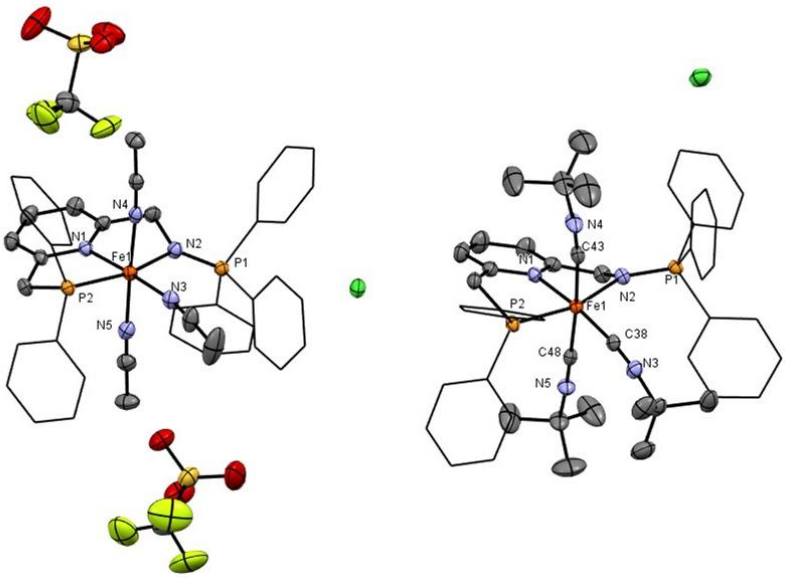


Figure 26 : Structure radiocristallographique de ***[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](Cl)$_2$*** *et* ***[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$****. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour clarté ainsi qu'une molécule de dichlorométhane pour* ***[L1^{Ph}Fe(^{CNtBu})$_3$](Cl)$_2$*** *et d'acétonitrile pour* ***[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$****.Les phényles sont représentés en mode « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés pour* ***[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](Cl)$_2$****: Fe1-P2 2.2035(8), Fe1-N1 1.992(2), Fe1-N2 2.055(2), Fe1-C38 1.854(3), Fe1-C43 1.899(3), Fe1-C48 1.889(3), P1-N2 1.604(2), N1-Fe1-P2 83.60(7), N1-Fe1-N2 79.27(10), N2-Fe1-P2 162.32(7). Pour* ***[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$****: Fe1-P2 2.2338(15), Fe1-N1 1.972(4), Fe1-N2 2.060(4), Fe1-N3 1.933(5), Fe1-N4 1.932(5), Fe1-N5 1.925(5), P1-N2 1.589(4), N1-Fe1-P2 83.32(12), N1-Fe1-N2 81.77(17), N2-Fe1-P2 164.87(13).*

La même réaction conduite en présence d'un équivalent de tert-butylisonitrile permet la formation d'un seul complexe **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$**. On obtient le même complexe avec un ajout d'un ou trois équivalents d'isonitrile. Le complexe formé est diamagnétique de par sa géométrie octaédrique et le champ fort imposé par les ligands isonitriles. Cela permet d'obtenir un spectre RMN ^{31}P où deux doublets à 75.3 et 47.2 ppm ($^3J_{P,P}$= 5.5 Hz) sont observés. Les groupements méthyles des isonitriles sont blindés et ne sont pas équivalents, puisqu'ils résonnent à 1.0 (18H) et 1.2 ppm (9H). Un suivi RMN permet également d'observer la formation d'un intermédiaire caractérisé par 2 doublets en RMN ^{31}P à 75.0 et 45.2 ppm.

Les structures radiocristallographique de **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$** et **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** peuvent être comparées. Les longueurs de liaisons sont presque identiques entre les deux composés. Celle de l'iminophosphorane varie peu avec une longueur de 1.604 (2) Å pour **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$** contre 1.589 (4) Å pour **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$**. Seule la liaison Fe-P est vraiment affectée, elle est plus allongée pour le dérivé acétonitrile avec une longueur de 2.2338 (15) Å par rapport à 2.2035 (8) Å pour le dérivé isonitrile. L'appauvrissement du métal par rétrodonation vers les isonitriles π-accepteur contracte la sphère de coordination ce qui explique cette liaison plus courte.

Il est difficile de comparer ces données avec celles de la littérature puisque la base de Cambridge ne contient aucun exemple de complexe de fer(II) comportant à la fois un ligand iminophosphorane et

un ligand isonitrile, il n'existe pas non plus d'exemple de complexe de fer isonitrile avec un autre type de ligand NNP. Le groupe de Kirchner a décrit un complexe de fer octaédrique avec trois isonitriles supporté par un ligand di(aminodisopropyl)phosphine-pyridine (Figure 27).[162] Pour le complexe de Kirchner les longueurs Fe-C sont de 1.854 (2) Å pour l'isonitrile en *trans* de la pyridine et 1.889(2) et 1.881(2) Å pour les carbones en position apicale. Pour **[L1^{Ph}Fe(*t*BuNC)$_3$](Cl)$_2$**, les longueurs de liaisons sont de 1.854(3) Å pour le carbone en trans de la pyridine et 1.899(3) et 1.889(3) Å pour les isonitriles en position apicale. Ces longueurs sont presque identiques, le positionnement des isonitriles est donc assez similaire entre ces 2 complexes.

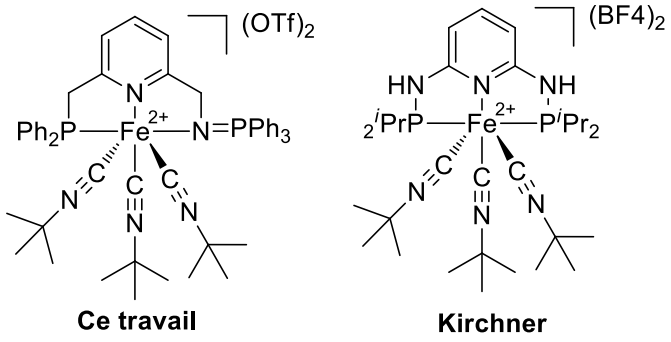


Figure 27 : Complexes octaédrique de fer-isonitrile

Cette première partie regroupait en majorité des travaux effectués avant mon arrivée, la partie suivante décrit le travail effectué durant cette thèse.

B.2) Nouvelle voie d'accès au complexe triflate L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$ et étude de réactivité

Afin de s'affranchir de l'utilisation de sels de thallium nous avons cherché à éliminer les chlorures avant la coordination pour éviter qu'ils n'interviennent dans les réactions de complexation.

Pour ce faire le ligand est extrait avec du toluène, le sel de lithium précipite et une solution de Fe(OTf)$_2$ dans l'acétonitrile est ensuite ajouté (Schéma 55). A l'ajout du fer, la solution prend une teinte verte pour devenir rouge après 24 h d'agitation à température ambiante.

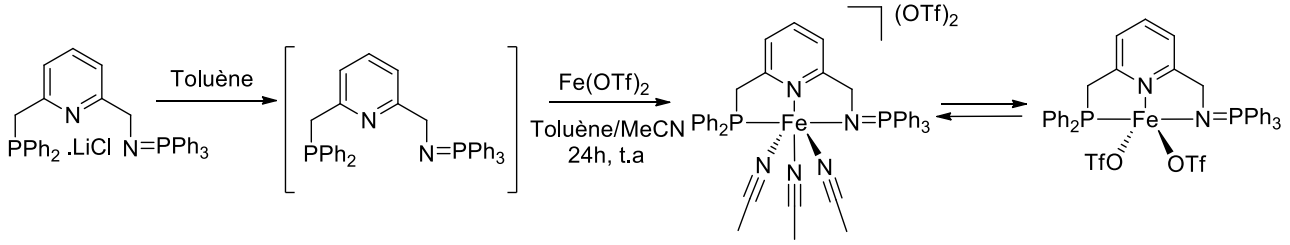


Schéma 55 : Synthèse des complexes ***[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$*** *et* ***[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]*** *à partir de L^{1Ph}.*

Le spectre RMN ^{31}P du brut de la réaction indique un singulet à 41.8 ppm, un déplacement identique au produit obtenu à partir du complexe de fer dichlorure après déchloration. Cependant cette

observation n'a pas pu être faite de façon reproductible. Il est arrivé de n'observer aucun signal en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$. Il est vraisemblable que le signal observé corresponde au complexe diamagnétique de géométrie octaédrique où le fer est coordiné par 3 molécules d'acétonitrile et le ligand NNP, décrit précédemment. Cependant ce signal peut être masqué si un complexe paramagnétique se forme concomitamment.

En effet, le spectre RMN ^{1}H du composé après évaporation du solvant montre un mélange de composés para- et dia-magnétiques, ce qui rend difficile sa caractérisation. Les signaux paramagnétiques recouvrent en majorité les signaux bien définis du complexe diamagnétique (Figure 28). Les signaux paramagnétiques s'étendent de -6.3 à 53.4 ppm et se superposent dans la fenêtre diamagnétique aux signaux du complexe octaédrique. Compte tenu du complexe identifié par radiocristallographie précédemment il est vraisemblable que le mélange observé par RMN tienne à des différences de solvatation. En augmentant la durée du séchage sous vide, la taille des signaux paramagnétiques augmentent mais la présence des d'un composé diamagnétique est toujours visible.

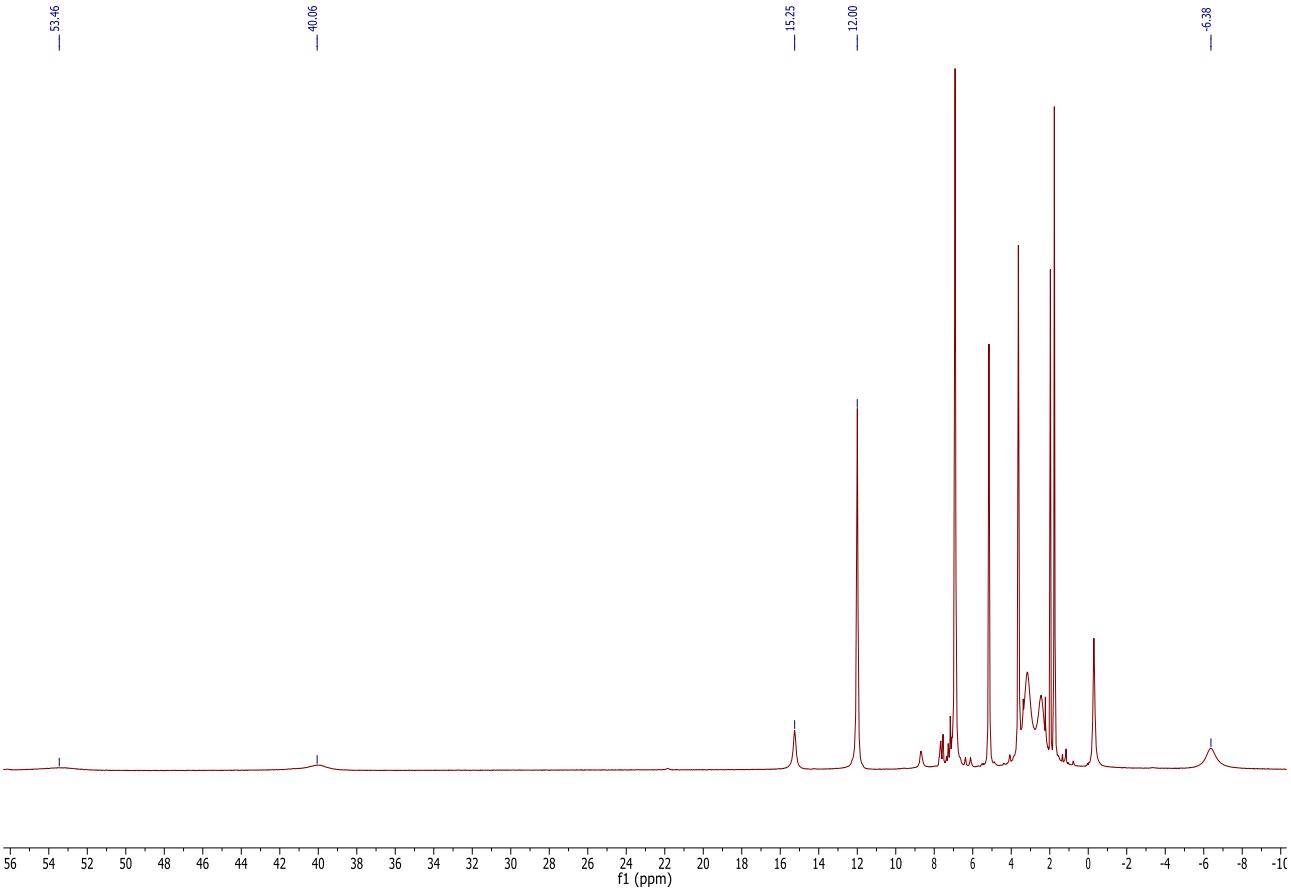


Figure 28 : Spectre RMN ^{1}H paramagnétique de la réaction d'ajout de $Fe(OTf)_2$ à $L1^{Ph}$ dans l'acétonitrile.

Pour confirmer que l'on trouverait une espèce diamagnétique et une paramagnétique en équilibre nous avons cherché à obtenir des cristaux pour les analyser par diffraction par rayons X. Les travaux précédents avaient permis d'obtenir des cristaux par deux méthodes différentes : D'abord par une

diffusion d'éther diéthylique dans une solution concentrée d'acétonitrile qui avait permis de déterminer la structure de **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** (Figure 26)[158] ce qui correspondrait à l'espèce diamagnétique. Puis à partir d'une solution concentrée de benzène pour **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** ce qui correspondrait à l'espèce paramagnétique. Cependant la faible qualité des cristaux n'avait pas permis de confirmer plus que la connectivité dans le cas de ce dernier. Nous avons pu obtenir de meilleurs cristaux de **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** (Figure 29) par diffusion de pentane dans une solution de benzène.

En augmentant la durée du séchage sous vide il est possible de favoriser la forme pentacoordinée, cependant les spectres de RMN proton montrent toujours la présence minoritaire du complexe diamagnétique. Il est difficile voire impossible d'obtenir l'un ou l'autre de ces complexes de façon exclusive.

La structure obtenue permet de décrire le complexe **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** dans une géométrique pyramide à base carrée avec les trois hétéroatomes du ligand ainsi qu'un triflate dans le plan. L'autre triflate est en position apicale. Un calcul du paramètre τ_5 de la molécule à 0.61 en utilisant la formule développée par Addison en 1984:[163] $(\beta - \alpha)/60 = \tau_5$, où β et α sont les deux plus grands angles autour du centre métallique. Le τ_5 est un outil de mathématiques qui permet de déterminer si la géométrie du complexe est plus proche d'une géométrie pyramide à base carrée ou d'une géométrie bipyramide trigonale. Un τ5 de 0 correspondrait à une géométrie pyramide base carrée tandis que 1 serait une bipyramide trigonale. Ici la géométrie est donc plus proche de la bipyramide trigonale tout en étant très distordue.

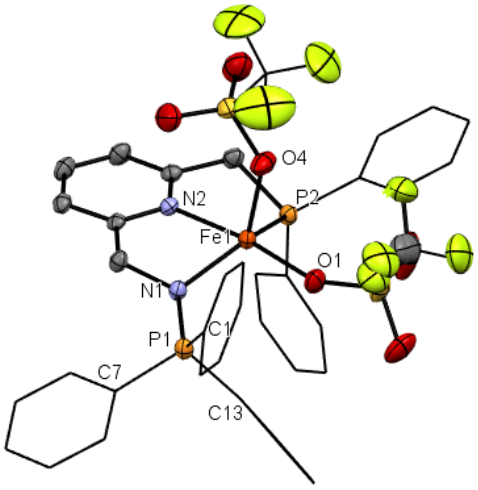


*Figure 29 : Structure radiocristallographique de **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]**. Les atomes hydrogènes ont été omis pour clarté et les phényls sont représentés en modèle « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1-P2 2.4733(5), Fe1-O1 2.0690(13), Fe1-O4 2.0439(14), Fe1-N1 2.0499(15), Fe1-N2 2.1972(14), P1-N1 1.6097(15),, O1-Fe1-P2 106.82(4), O1-Fe1-N2 172.49(6), O4-Fe1-P2 103.61(5), O4-Fe1-O1 88.29(6), O4-Fe1-N1 113.88(6), O4-Fe1-N2 97.94(5), N1-Fe1-P2 135.87(4), N1-Fe1-O1 97.04(6), N1-Fe1-N2 76.63(5), N2-Fe1-P2 75.90(4).*

Le tableau 1 permet de comparer quelques liaisons caractéristiques de ces deux complexes. Au sein du complexe cationique de géométrie octaédrique les liaisons du fer aux atomes coordinants du ligand

tridente sont sensiblement plus courtes qu'au sein du complexe de géométrie pyramide à base carrée, à l'exception de la distance entre le fer et l'azote de l'iminophosphorane qui a une longueur similaire dans les deux complexes.

Le ligand NNP est plus fortement coordiné sur le centre métallique le plus électro-déficient, et ce sont la pyridine et la phosphine qui participent à cette plus forte donation. En revanche l'interaction entre l'iminophosphorane et le centre fer(II) parait similaire entre les 2 complexes, comme le montre la similitude des longueurs Fe-N, P-N et celles des liaisons C-P^V qui rendent compte de l'importance du phénomène d'hyperconjugaison. En ce qui concerne les longueurs des liaisons Fe-N pour l'acétonitrile, celles-ci mesurent environ 1.92 Å ce qui correspond aux valeurs données dans la base cristallographique de Cambridge (CCDC) pour la centaine de complexe de fer(II) de géométrie variée avec un ou plusieurs acétonitrile qui sont comprises entre 1.9 et 2.0 Å.

Liaisons (Å)	$[L1^{Ph}Fe(MeCN)_3](OTf)_2$	$[L1^{Ph}Fe(OTf)_2]$
$Fe\text{-}N_{Pyr}$	1.974 (4)	2.1972 (14)
$Fe\text{-}P^{III}$	2.2338 (15)	2.4733 (5)
$Fe\text{-}N_P$	2.060 (4)	2.0499 (15)
$N_P\text{-}P^V$	1.589 (4)	1.6097 (15)

Tableau 2 : Comparaisons de longueurs de liaisons sélectionnées entre les complexes ***$[L1^{Ph}Fe(MeCN)_3](OTf)_2$*** *et* ***$[L1^{Ph}Fe(OTf)_2]$***.

Les géométries de ces deux complexes sont différentes sans que soit observé une gêne stérique particulière pour **$[L1^{Ph}Fe(OTf)_2]$** qui expliquerait un allongement des liaisons. En revanche les ligands ancillaires sont différents, les triflates du complexe **$[L1^{Ph}Fe(OTf)_2]$** sont des anions plus donneurs que les ligands neutres acétonitriles, de plus le centre métallique est cationique dans le complexe octaédrique. L'appauvrissement du fer peut expliquer ce raccourcissement des liaisons de la première sphère de coordination alors que les liaisons de la seconde sphère restent relativement similaires entre les deux composés.

Il existe peu de complexe pentacoordiné incluant deux groupes triflates selon la CCDC, on en compte 8 et la majorité est liée à trois azotes, aucune structure n'a été trouvée avec une liaison Fe-P. Les longueurs Fe-O mesurées avec **$L1^{Ph}$** (2.056 Å contre 2.064 Å) sont dans l'ensemble légèrement inférieures à celles mesurées au sein des complexes de la littérature. Cela tient sans doute à la donation de l'iminophosphorane. On retrouve également une différence de longueur des liaisons Fe-O entre les deux triflates dans tous les complexes issus de la CCDC.

A partir de ces complexes, l'introduction de ligand isonitrile a été menée à bien avec dans un mélange toluène acétonitrile (Schéma 56).

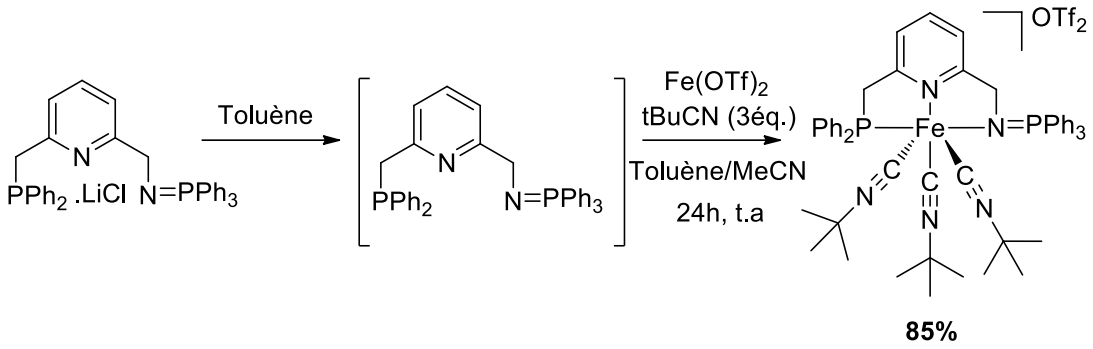


Schéma 56 : Synthèse du complexe ***[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$*** *à partir de L1^{Ph}*

L'analyse de cette réaction est facilitée par le diamagnétisme du complexe formé. Après 24 h de réaction à température ambiante, la RMN ^{31}P du brut réactionnel montre deux doublets à 73.8 (PPh_2) et 46.2 ($N{=}PPh_3$) ppm avec une constante de couplage $^3J_{P,P}$ = 5.5 Hz dans CD_2Cl_2. C'est comparable au complexe précédemment obtenu **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$**.

En RMN ^{1}H les singulets des isonitriles sont observés à 1.0 et 1.2 ppm et intègrent pour 9 et 18 protons respectivement, ce sont les mêmes déplacements que **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$** mais l'intégration est inversée. Le CH_2 du méthylène côté iminophosphorane montre un doublet à 4.37 ppm ($^3J_{P\text{-}H}$ = 11.3 Hz) tandis que celui côté phosphine est légèrement plus déblindé avec un doublet à 4.48 ppm ($^2J_{P\text{-}H}$ = 10.7 Hz). Ce spectre est ici encore légèrement différent de **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$** où les CH_2 étaient à 4.83 ($^2J_{P\text{-}H}$ = 11.2 Hz) et 4.34 ($^3J_{P\text{-}H}$ = 10.2 Hz) ppm. Les constantes de couplages sont proches mais elles sont étonnamment inversées d'un complexe à l'autre. Cependant le spectre Hetercosy confirme que les déplacements des carbones méthylèniques ne se sont pas inversés et que les protons les plus déblindés correspondent bien au bras phosphine.

Les déplacements pour les carbones des isonitriles entre **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](Cl)$_2$** et **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$** sont similaires.

Il est difficile de discuter ce spectre proton en le comparant à celui de **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** qui se présente sous la forme d'un mélange de composés diamagnétique et paramagnétique. Néanmoins, il est possible de distinguer le signal d'un des protons des CH_2 du ligand à 4.23 ppm. L'intégration du reste du spectre est peu fiable.

Les tentatives de cristallisation du complexe **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$** ne se sont pas concrétisées.

La coordination du ligand **L1^{Ph}** à des centres fer(III), que ce soit par l'utilisation de $FeCl_3$ ou $Fe(OTf)_3$, n'a pas permis d'isoler de produits, les RMN indiquant la formation de différentes espèces qui n'ont pas pu être isolées.

B.3) Réactivité des complexes de fer II

Nous avons étudié la réactivité des trois complexes présentés au Schéma 57.

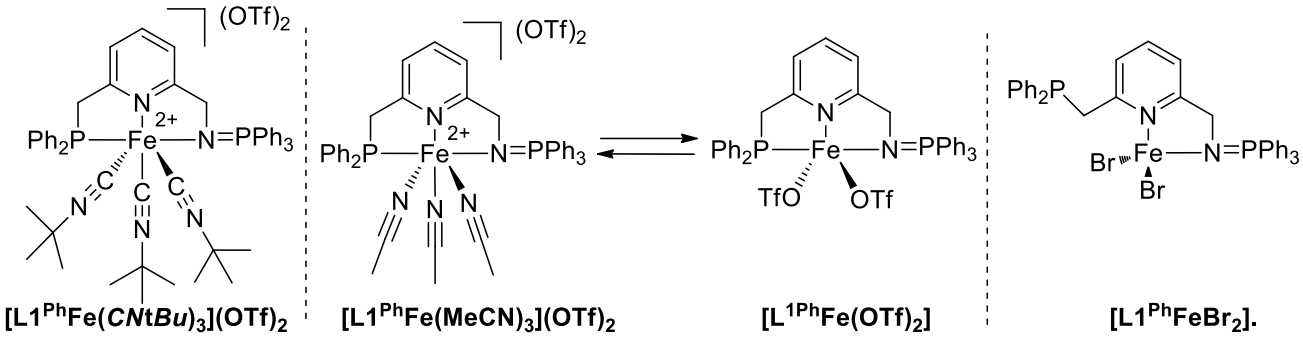


Schéma 57 : Complexes utilisés lors de l'étude de réactivité.

B.3.a) Déprotonation de [L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$

La réaction est menée dans le THF et un équivalent de KHMDS est ajouté à **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$**. Après 12 heures à température ambiante la couleur de la solution est passée de marron à rouge et la RMN $^{31}P\{^1H\}$ du brut réactionnel indique la formation d'un nouveau produit dans lequel les phosphores resonnent comme des doublets à 59.6 et 40.4 ppm : **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$*** (Figure 30).

Le solvant est évaporé pour donner une huile qui est lavée avec du pentane pour éliminer le HMDS formé au cours de la réaction. Les doublets observés à 59.60 et 40.40 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ apparaissent à champ plus faible par rapport à ceux observés pour **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$**; $\Delta\delta$= 4.53 et 4.27 ppm avec un couplage de $^3J_{P,H}$ = 11.3 Hz et $^3J_{P,H}$ = 10.6 Hz respectivement. Néanmoins ce complexe est fragile et toute tentative pour l'isoler en évaporant le solvant sous vide conduit à la reformation partielle de **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$**, les complexes protonés et déprotonés étant présents dans des proportions voisines de 1 : 2.

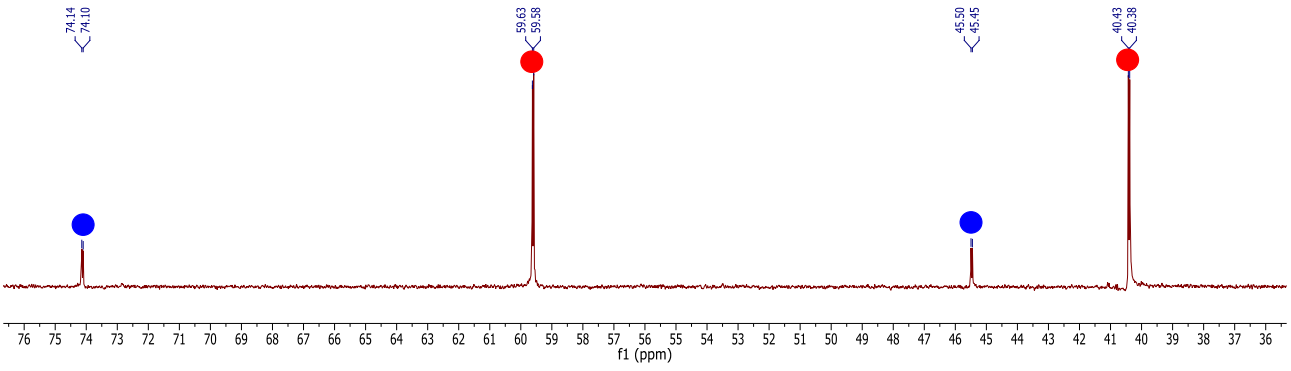


*Figure 30 : Spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la déprotonation de **[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$**. Les cercles rouges montrent les signaux dus au composé **[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$***, le cercle bleu ceux de **[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$**.*

La caractérisation du complexe déprotoné (Figure 31) a donc été réalisée in situ. La déprotonation entraîne la déaromatisation de la pyridine qui est confirmée par l'observation de 2 signaux à 6.16 ppm (doublet), 6.49 ppm (triplet dédoublé). On observe également un doublet à 3.64 ppm. Les protons à 6.16 et 6.49 ppm (Figure 32) intègrent chacun pour un hydrogène tandis que celui à 3.64 ppm intègre pour deux ce qui veut dire qu'il correspond au CH_2 non-déprotoné.

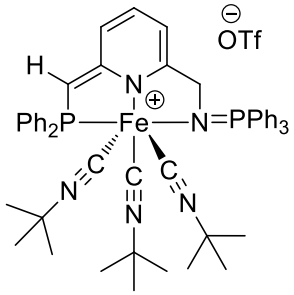


Figure 31 : Représentation de ***[L^{1Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$****

Une analyse par RMN $^1H\{^{31}P\}$ indique que le proton à 6.49 ppm couple avec un phosphore ce qui indiquerait que celui-ci est sur le bras méthylenique tandis que le signal à 6.15 correspondrait à un proton de type vinylique de la pyridine qui a été blindé par la déaromatisation, comme ce qui a pu être précédemment observé pour les complexes de palladium et de ruthénium. Le CH_2 à 3.64 ppm non-déprotoné est blindé du fait de la déaromatisation du cycle.

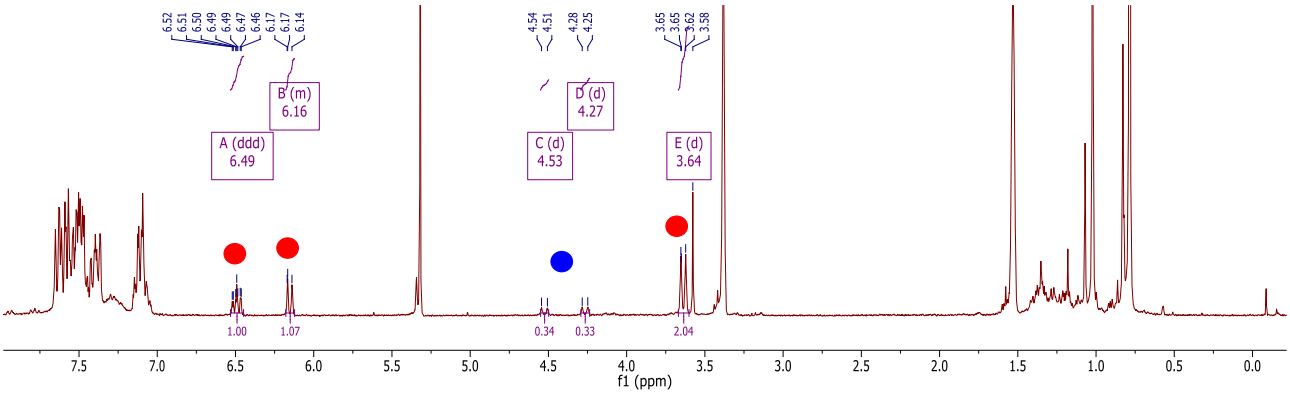


Figure 32 : Spectre RMN $^1H\{^{31}P\}$ (de la déprotonation de ***[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$****. Les cercles rouges montrent les signaux dus au composé* ***[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$****, le cercle bleu ceux de* ***[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$****.*

B.3.b) Réactivité avec CO

Les complexes **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$** et **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** ont été placés sous 1 atm de CO dans un schlenk (le mélange est gelé avec de l'azote liquide et le vide est fait dans le schlenk, puis celui-ci est mis sous ligne de CO (g)). Aucune réaction n'est observée avec **[L1^{Ph}Fe(CN*t*Bu)$_3$](OTf)$_2$** alors que pour **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** il y a eu lors de certains essais une évolution, sans qu'elle ait pu être reproduite.

La réaction a été réalisée une première fois et la RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel de l'addition de CO sur **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** a montré 6 signaux différents à 44, 45, 47, 48, 61, 64, 66, 69 ppm. Cela s'accompagne d'un changement de couleur du violet au rouge. Cependant il semble que les espèces nouvellement formées soient détruites lors de l'évaporation du mélange. Cela tendrait à montrer la labilité de CO au sein des complexes formés.

Une seconde réaction en revanche laisse apparaître un précipité très peu soluble et dont l'analyse par RMN ^{31}P montre la présence d'un singulet à 38 ppm, alors que le complexe **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$** ne montre pas de signaux. La RMN ^{1}H montre la formation d'autres composés paramagnétiques et ne permet d'avancer quant à la structure des produits obtenus.

B.3.c) Réactivité vers des complexes Fe-H

A partir du complexe de [L^{1Ph}FeBr$_2$]

Avec l'idée que les ions bromures pourraient être de meilleurs groupes partants que les chlorures, nous avons essayé de former un complexe hydrure à partir de **[L1^{Ph}FeBr$_2$]**. Pour cela nous nous sommes inspirés des exemples de la littérature. Milstein[164] décrit la formation de complexes hydrure à partir d'un complexe dibromé supporté par un ligand PNP similaire au nôtre (une phosphine à la place de l'iminophosphorane). Le groupe de Kirchner décrit la même méthode avec un ligand PNP légèrement modifié : des groupements NH à la place des CH_2 (Figure 33).[165]

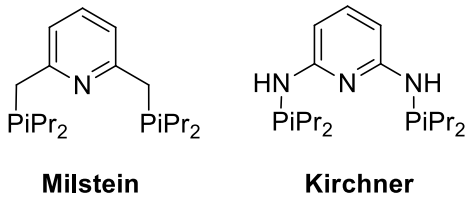


Figure 33 : Ligands coordinés à $FeBr_2$ de Milstein et Kirchner

Cela est fait par l'addition d'une solution de $NaBH_4$ dans le méthanol à une solution de complexe dans l'acétonitrile et nous avons appliqué ces conditions au complexe **[L1^{Ph}FeBr$_2$]**. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel montre un singulet large à 33 ppm et un singulet à 59 ppm. Cela montre qu'il y a une réaction et formation d'un complexe diamagnétique.

Afin de l'isoler, le mélange est concentré, et du diéthyl éther est ajouté. Cela induit la précipitation d'une huile rouge. L'analyse par RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans CD_3CN de cette dernière montre un pic à 24 ppm ce qui montre que le produit formé initialement s'est dégradé. Après séchage sous vide de cette huile, son spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans CD_3CN montre 3 signaux à 3.58, 26 et 59 ppm tandis que le filtrat ne montre aucune résonance en RMN ^{31}P. Les 2 derniers sont relativement proches de ceux observés *in situ*, nous avons donc tenté de purifier l'huile obtenue par des lavages au diéthyl éther.

Cependant ces manipulations ont un effet néfaste puisque l'huile obtenue *in fine* ne présente plus aucune résonance de noyau phosphore. L'enregistrement des spectres proton aux différentes étapes apporte peu d'information car le spectre est mal défini, ce qui pourrait indiquer la présence de produit paramagnétique. En particulier, aucun signal correspondant à un hydrure n'est visible.

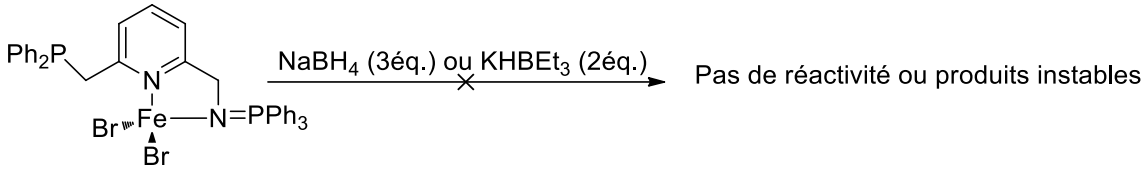


Schéma 58 : Addition d'hydrure sur [L1^{Ph}FeBr$_2$]

De façon alternative la substitution du bromure par un hydrure a été envisagée par ajout de $KHBEt_3$ (2 équivalents) à une solution de **[L1^{Ph}FeBr$_2$]** dans le THF. La synthèse de complexe de fer hydrure à partir de ligand bidente β-dicetiminate a déjà été réalisé dans la littérature.[166] Le noircissement de la solution indique qu'une réaction a lieu, néanmoins l'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ du brut réactionnel ne montre aucun signal et le spectre ^1H paramagnétique est difficilement interprétable.

A partir des complexes Fe^{2+}

Comme cela a été évoqué précédemment, il existe peu de complexes de fer associant un ligand phosphoré et azoté à un ligand isonitrile. Des complexes de fer PNP (Phosphine, amine, phosphine) avec un ou plusieurs isonitriles ont déjà été mis en présence d'un excès de $NaBH_4$ pour former les complexes hydrures par les groupes de Mercado et Guan (Schéma 59).[167,168]

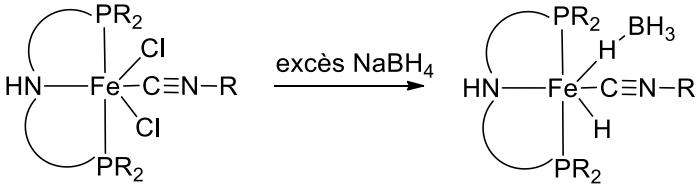


Schéma 59 : Réaction de complexes de fer PNP-isonitrile avec un excès de $NaBH_4$

La réaction avec **[L1^{Ph}Fe(*CNtBu*)$_3$(OTf)$_2$]** a été réalisé en un pot, après coordination de l'isonitrile dans l'acétonitrile, 3 équivalents de $NaBH_4$ sont ajoutés en solution dans le méthanol. Après 24h à température ambiante on ne constate aucun changement en RMN ^{31}P, le mélange est ensuite chauffé au reflux de l'acétonitrile pour le même résultat. Après évaporation du mélange, une analyse du spectre ^1H ne montre aucun signe d'hydrure dans le mélange. Il est possible que la présence d'acétonitrile gène l'addition d'hydrure.

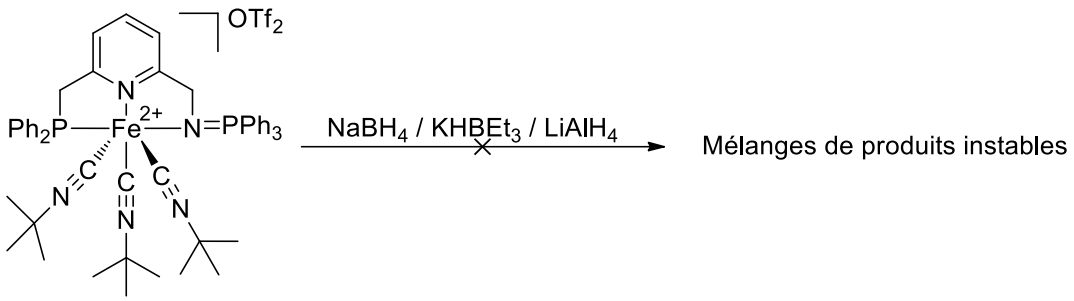


Schéma 60 : Réactivité du complexe [L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$OTf$_2$].

Le complexe **[L1^{Ph}Fe(CNtBu)$_3$](OTf)$_2$** a été soumis à aux mêmes conditions que **[L1^{Ph}FeBr$_2$]** : avec 2 équivalents de $KHBEt_3$ (Schéma 60) dans le THF. A l'ajout de l'hydrure la solution s'assombrit, la réaction est agitée pendant 16h, la RMN ^{31}P du brut réactionnel montre 4 pics à 94, 75, 59 et 30 ppm. La solution est ensuite filtrée et le solvant évaporée sous vide. Le spectre RMN ^{31}P correspondant ne montre plus qu'un seul pic à 94 ppm en RMN du phosphore, cependant le spectre ^{1}H ne présente pas de signal dans la zone des hydrures et l'intégration des protons correspondants au ligand indique une dégradation du complexe.

Enfin, $LiAlH_4$ a déjà été utilisé par le groupe de Morris pour obtenir des espèces de fer hydrure *in situ* avec un ligand PNP.[169] Le même protocole a été employé avec l'ajout de 3 équivalents de $LiAlH_4$ dans une solution de THF contenant le complexe. Après 16h de réaction le mélange ne montre aucun pic en RMN ^{31}P, ce qui laisse présager un complexe paramagnétique, et aucun pic correspondant à un hydrure en RMN ^{1}H.

Les mêmes réactions ont été essayées dans les mêmes conditions avec le complexe **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$](OTf)$_2$**. Elles ont donné les mêmes résultats qu'avec **[L1^{Ph}Fe(*CNtBu*)$_3$](OTf)$_2$**. L'ajout de $NaBH_4$ (3 équivalents) ne montre aucun changement et l'ajout de $KHBEt_3$ et $LiAlH_4$ montre un mélange de produits instables dont rien n'a pu être isolé. Cela correspond aux différences de réactivité entre ces différents donneurs d'hydrures. $NaBH_4$ n'est pas un assez bon donneur d'hydrure vis-à-vis du Fe^{II} supporté par un ligand iminophosphorane. Quand il y a réaction elle mène à des complexes trop instables pour être isolés. Le dérivé isonitrile en revanche est trop stable et les ligands ne sont pas assez labiles. On retrouve ici la problématique récurrente de trouver un équilibre entre stabilité et réactivité.

Compte tenu du manque de réactivité observée et de la non reproductibilité des observations, nous avons cherché à nous affranchir de l'acétonitrile en laissant le mélange **[L1^{Ph}Fe(MeCN)$_3$(OTf)$_2$]/ [L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** sous vide pendant une nuit. Après évaporation de la solution rouge un solide blanchâtre est obtenu. Celui-ci est ensuite dissous dans le THF pour conduire à une solution de couleur verte qui pourrait signifier un échange de ligand. Néanmoins cela ne peut être mis en évidence par RMN puisque le complexe est paramagnétique. Toutes nos tentatives pour cristalliser ce

complexe n'ont malheureusement pas abouti. Nous avons cependant réalisé l'addition de $KHBEt_3$ (2 équivalents) sur le complexe ainsi obtenu que nous pensons être **[L1^{Ph}Fe(THF)$_3$](OTf)$_2$**. L'analyse du brut réactionnel par RMN $^{31}P\{^1H\}$ ne montre aucun signal tandis que la RMN ^1H paramagnétique n'indique pas de signaux hydrures.

Quel que soit la nature des ligands ancillaires coordinés sur le Fe^{II}, nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'une espèce Fe-H. Néanmoins à plusieurs reprises nous avons observé une modification du spectre ^{31}P et/ou ^1H. Dans l'idée que se formait éventuellement une espèce réactive, nous avons cherché à tester sa réactivité pour 2 réactions, la déshydrogénation d'alcool en ester en utilisant de l'hexan-1-ol et l'hydrosilylation de l'acétophénone. Pour cette dernière la présence de l'iminophosphorane riche en électrons pourrait être bénéfique.

B.3.d) Essais de créactivité d'hydrosilylation et de formation d'alcolate

Auto-transfert d'hydrogène à partir d'alcool

L1^{Ph} associé au ruthénium a été utilisé pour catalyser l'auto-transfert d'hydrogène à partir d'alcool. Nous avons donc essayé de répéter cette réaction, en utilisant le mode opératoire que nous venons d'expliquer pour engendrer l'espèce active qui a été mise en présence d'une base et de hexan-1-ol. Nous n'avons pas constaté de réactivité (Schéma 61).

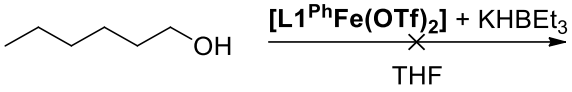


*Schéma 61 : Réaction de hexan-1-ol avec **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** en présence de donneur d'hydrure*

Ce type de réaction nécessite un centre métallique relativement acide de Lewis puisque la réaction démarre par la coordination de l'alcool et le transfert d'hydrure vers le métal.[170] Il est possible qu'avec **L1^{Ph}** ce transfert ne se fasse pas.

En revanche la richesse du centre métallique est un avantage quand des réactions de réduction comme l'hydrosilylation sont envisagées ce qui suppose une insertion dans une liaison M-H. Nous avons donc testé cette espèce engendrée *in situ* pour la catalyse d'hydrosilylation de dérivés carbonylés.

Hydrosilylation

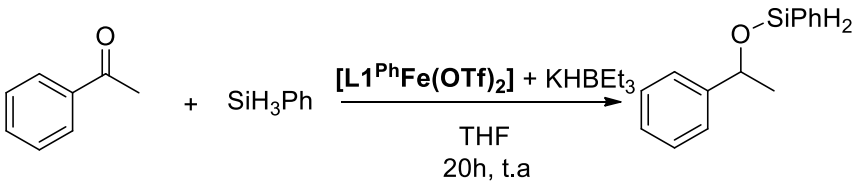


*Schéma 62 : Hydrosilylation d'acétophénone à partir du complexe **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]***

Une première réaction avec $SiPhH_3$ (1 équivalent) et de l'acétophénone (1 équivalent) n'a pas montré de réactivité. Le suivi est réalisé par RMN ^1H en observant l'évolution des signaux correspondant

aux CH_3 de l'acétophénone (δ=2.5 ppm) et celui du silylether corrrespondant (δ=1.38 ppm). En revanche nous avons observé une réactivité en additionnant le phenylsilane (1 équivalent) et l'acétophénone (1 équivalent) à un mélange de **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** et 2 équivalents de $KHBEt_3$ dans le THF. La formation de l'éther silylé est mise en évidence en spectroscopie RMN ^{1}H (Schéma 62). Après 20 h de réaction dans le THF à température ambiante, le spectre RMN ^{1}H montre que la réaction est terminée. Le suivi par RMN ^{31}P montre un changement à l'addition des 2 réactifs (cétone et silane) puisque le spectre, qui ne montrait initialement aucun signal, en présente un large à -4.8 ppm qui pourrait correspondre à une phosphine libre.

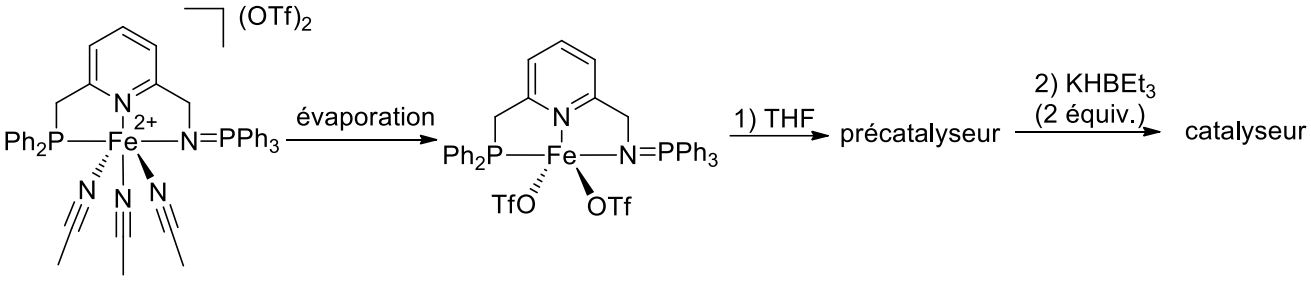


Schéma 63 : Synthèse du catalyseur pour l'hydrosilylation d'acétophénone.

Cependant, le fait que cette observation ne soit pas systématique pour chacune des réactions ne permet pas d'être parfaitement affirmatif. Cela se rapproche de l'observation faite au laboratoire lors de la synthèse de complexe de fer(II) à ligand diphosphine di(iminophosphorane). Dans ce cas aussi, un signal large pouvait être observé au cours de la synthèse. Cela avait été rationnalisé par la présence d'une phosphine décoordinée dans la structure radiocristallographique.[171]

Ayant montré que **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** réagissait avec l'acétophénone et un silane pour former un silyléther nous avons cherché à optimiser les paramètres de la réaction de façon catalytique.

B.4) Hydrosilylation

Pour rappel ce complexe est obtenu par séchage sous vide du complexe **[L1^{Ph}Fe(CH$_3$CN)$_3$](OTf)$_2$** (Schéma 63). Comme la réaction est conduite dans le THF le véritable précatalyseur est sans doute **[L1^{Ph}Fe(THF)$_3$(OTf)$_2$].**

Le catalyseur est donc synthétisé *in situ* par addition de 2 équivalents de $KHBEt_3$ (0.01 mmol) à une solution de **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** (0.005 mmol, 94.9 µL d'une solution de 5.26 10^{-2} mol.L^{-1}) dans 1.5 mL de THF, ce qui conduit à une concentration en espèce active de 2.8 mmol.L^{-1} dans le milieu réactionnel après addition de la cétone et du silane . Pour 1 mol% d'une solution d'hydrure($2.0.10^{-3}$ mmol) est ajouté à une solution de **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** (0.001 mmol, 18.9 µL d'une solution de 5.26 mol.L^{-1}) dans 0.18 mL de THF pour conduire à la même concentration.

Une fois la réaction achevée, le mélange est traité par une solution de soude dans le méthanol pour hydrolyser la liaison Si-O. L'alcool est obtenu par extraction avec du diéthyl éther (Schéma 64). Afin de déterminer le rendement par RMN; le triméthoxybenzène est ajouté sous forme solide (0.1 mmol) et utilisé comme étalon externe, est introduit avant d'évaporer le solvant. Les spectre RMN ^{1}H du résidu obtenu sont enregistrés dans le $CDCl_3$. Le rendement est déterminé en utilisant l'intégration du proton à 4.78 ppm correspondant au groupement CH de l'alcool (intégration pour 1H) et celui des protons aromatiques (intégration pour 3H) de la référence résonnant à 6.0 ppm comme le montre la Figure 34 ci-dessous.

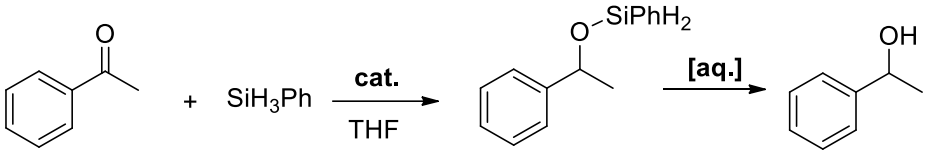


Schéma 64 : Hydrosilylation d'acétophénone.

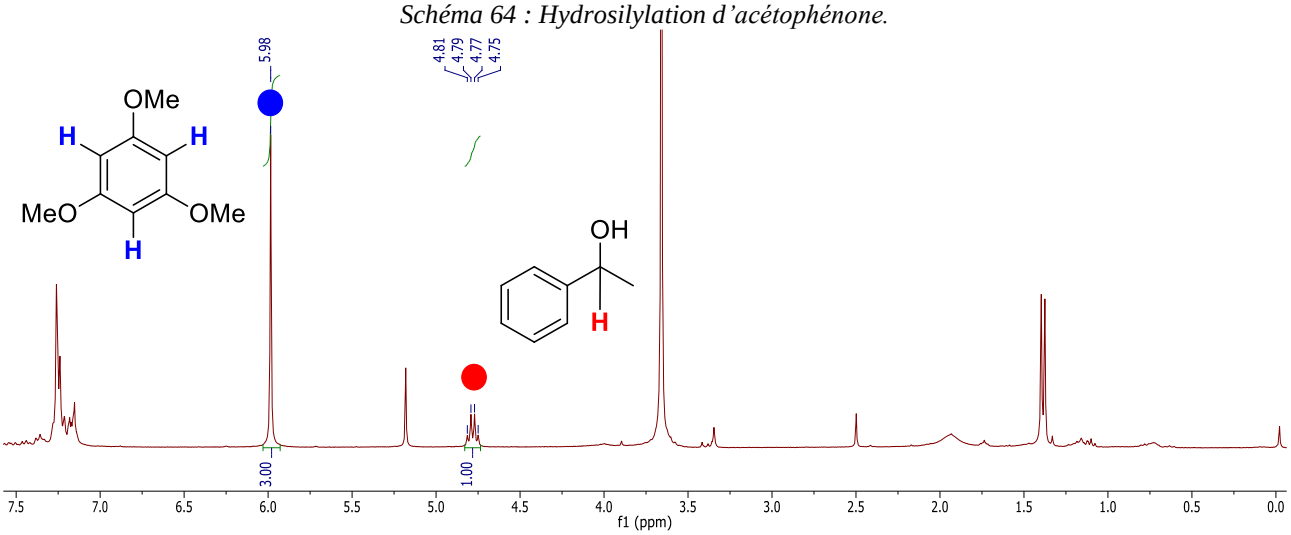


Figure 34 : Spectre ^{1}H après traitement aqueux de la réaction d'hydrosilylation.

L'optimisation de la réaction a commencé en utilisant 5 mol % de catalyseur pour une durée de 24 h à température ambiante (Tableau 3). Les résultats étant excellents, la durée de la réaction et la quantité de catalyseur ont étés graduellement diminuées. La température a également été légèrement augmentée à 40°C pour observer ses effets sur la catalyse. Cela ne permet pas d'augmenter significativement les rendements, en revanche cela permet de raccourcir les temps de réactions. Privilégiant les réactions à température ambiante, nous avons déterminé que les conditions optimales sont : 1 mol% de catalyseur à température ambiante pendant 24h pour un rendement de 81%.

Temps (heures)	Quantité de catalyseur (mol %)	Température (°C)	Rendements
24	5	t.a	100%
2	5	t.a	100%
1	5	t.a	96%
0,5	5	t.a	4%
4	5	40	100%
2	5	40	100%
1	5	40	42%
0,5	5	40	36%
24	1	t.a	81%
2	1	t.a	12%
2	1	40	88%
1	1	40	23%

Tableau 3 : Optimisation de l'hydrosilylation d'acétophénone avec un catalyseur au fer. [a] *Rendement RMN avec triméthoxybenzène comme étalon interne.*

Une fois cette optimisation réalisée nous avons étendu la réaction à des acétophénones diversement substituées. En présence de groupements mésomères ou inductif donneurs (OMe, NMe_2, Me) le rendement est de 100% alors qu'en présence de groupement électroattracteurs (NC, F, CF_3) il est un peu plus faible de l'ordre de 80% (Figure 35). C'est assez surprenant car les cétones les plus pauvres en électrons sont celles qui donnent en général le meilleur résultat, puisque l'addition de l'hydrure y est plus facile.

Si l'on se réfère au mécanisme classiquement proposé pour les hydrosilylations avec des complexes M-H cela semble indiquer que l'étape cinétiquement déterminante n'est pas, comme souvent, l'insertion de la cétone dans la liaison M-H. Cela pourrait être celle de coordination de la cétone au fer ou celle permettant de régénérer l'espèce active lors de la création de la liaison Si-O. Une étude des mécanismes potentiels de l'hydrosilylation d'acétophénone en 2019[172] propose qu'une des étapes déterminantes du cycle catalytique est la coordination de la cétone au fer. Cela expliquerait donc pourquoi, dans notre cas, des cétones plus riches en électrons sont réduites de manière plus efficace. Nous n'avons pas poussé plus loin l'exploration de cette réaction car la nature même du précatalyseur engendré *in situ* n'a pas pu être déterminée.

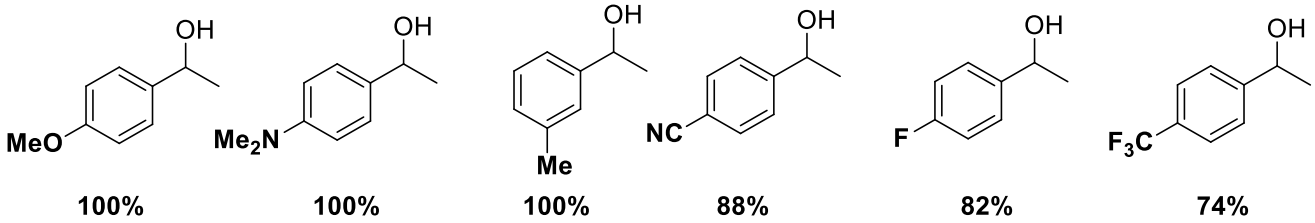


Figure 35 : Alcools obtenus après hydrosilylation des cétones correspondantes et leurs rendements RMN.

Les cétones aliphatiques n'ont à ce stade pas été testées. Nous avons également testé dans les mêmes conditions la réduction benzamide et de N, N-diméthylbenzamide sans observer de conversion.

Notre catalyseur peut être comparé à d'autres complexes avec des ligands pinceurs qui catalysent l'hydrosilylation de cétones aromatiques. La catalyse pour ces composés peut également se faire de manière asymétrique mais nous n'en discuterons pas ici.[173]

Le groupe de Chirik en 2008[69] a réalisé l'hydrosilylation de cétones aromatique avec d'excellents rendements (>99%). La quantité de catalyseur est de 1 ou 0.1 mol% et la réaction se déroule en 3 h à température ambiante à l'aide du catalyseur de fer NNN bis-imine (Figure 36).

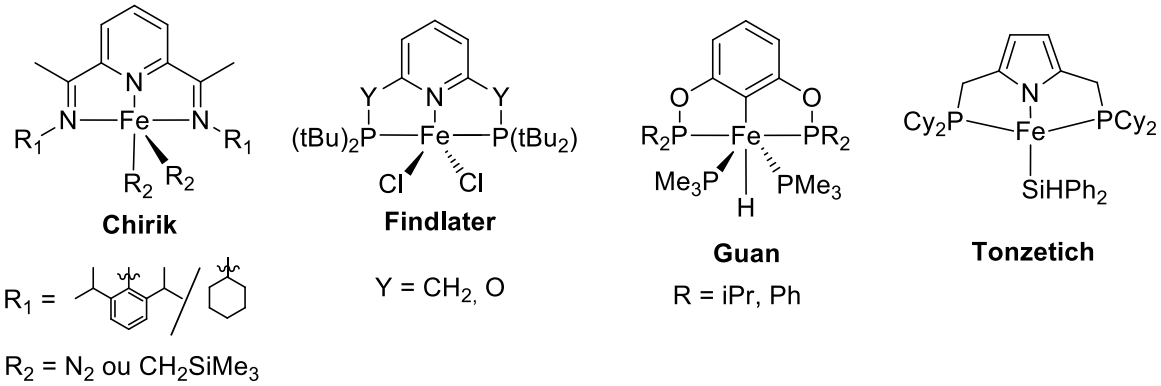


Figure 36 : Complexes de fer avec des ligands pinceurs pour l'hydrosilylation de cétone aromatique

Le groupe de Guan a synthétisé un autre complexe pinceur à partir de phosphite en 2011, et il a obtenu des rendements de l'ordre de 80% pour des temps de réactions de 4.5 à 48h avec 1 mol% de catalyseur à plus de 50°C.[174]Plus tard le groupe de Findlater[175] a obtenu de moins bons rendement avec un catalyseur à ligand PNP, les réactions se déroulent à 100°C sans solvant avec 1 mol% de catalyseur et conduisent des conversions de l'ordre de 80%. Plus récemment Tonzetich a obtenu de bons résultats en utilisant un complexe pinceur silylé. Son groupe a obtenu des conversions de l'ordre de 80% avec des temps de réaction allant de 15 minutes à 2 h, à température ambiante et avec 2 mol % de catalyseur.[176]

Les performances du système catalytique que nous avons développé sont comparables à celles décrites dans la littérature, similaires aux résultats obtenus pas Guan, légèrement meilleurs que celle de Findlater mais moins bons que Chirik ou Tonzetich. Ces résultats suggèrent aussi que l'addition de donneur d'hydrure conduisent à une espèce de type métal-hydrure assez peu stable, qui n'a donc pas pu être isolé mais a été en mesure de réagir avec un substrat, dans notre des acétophénones.

C) Conclusion et perspectives

Ce projet se plaçait dans la continuité de celui initié par un autre doctorant. Il met en jeu un ligand NNP précédemment synthétisé dans notre laboratoire et qui avait été coordiné initialement à des métaux riches en électron : le palladium et le ruthénium. Mon projet s'est focalisé sur l'étude de la coordination au fer(II). Quatre nouveaux complexes ont pu être identifiés dont un complexe octaédrique de fer(II) diamagnétique du fait de la présence de ligands à champ fort, les isonitriles.

La réactivité de ces complexes a ensuite pu être étudiée et il a été montré qu'un complexe triflate de fer(II) **[L1^{Ph}Fe(OTf)$_2$]** ou **[L1^{Ph}Fe(THF)$_3$(OTf)$_2$]** était un pré-catalyseur de réaction de réduction. En effet l'ajout d'hydrure conduit à une espèce réactive en catalyse d'hydrosilylation de cétones aromatiques. Ces espèces de fer hydrure sont difficiles à isoler de par leur forte réactivité.

L'hydrosilylation de ces composés a été explorée et optimisé pour obtenir de bons rendements sans nécessiter de chauffage du milieu réactionnel. Pour le moment cette catalyse s'est principalement concentrée sur les cétones aromatiques mais il sera intéressant dans le futur de l'orienter vers des cétones aliphatiques, voire d'autres composés insaturés comme des alcènes.

Chapitre III

Paires de Lewis Frustrées et synthèses de dérivés indazole

A) Paires de Lewis frustrées et objectif initial

L'objectif initial de ce projet était de synthétiser des paires de Lewis frustrées associant un iminophosphorane et un phosphonium.

La notion de paire de Lewis frustrée (PLF) fait référence à des molécules porteuses de fonction acide/base de Lewis complémentaires qui ne peuvent s'associer fortement, le plus souvent à cause d'une gêne stérique (Figure 37). Plusieurs groupes dans la deuxième moitié du 20ème siècle découvrent que l'addition d'une base et d'un acide de Lewis ne forme pas nécessairement un adduit, par exemple les groupes de Wittig et Benz[177] ainsi que celui de Tochtermann.[178] Sans la formation de cet adduit, la base et l'acide peuvent être impliqués dans des processus d'activation originaux permettant l'hydrogénation par activation hétérolytique de H_2, l'activation d'oléfines, la polymérisation par ouverture de cycle ou encore l'activation de CO_2.[179]

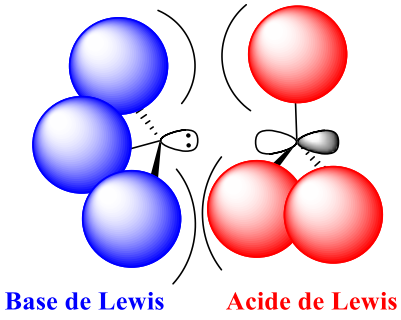


Figure 37 : Représentation d'une paire de Lewis frustrée

Un des premiers exemples d'hydrogénation réversible d'une PLF est décrit dans le Schéma 65. Une molécule de borane tris(pentafluorophenyle) est substituée par une phosphine secondaire pour former le composé zwitterionique **1**. Le fluor situé sur le bore peut ensuite être substitué par un hydrogène pour donner l'espèce active **2** qui, après chauffage à 100°C, se transforme en l'espèce **3** en dégageant H_2. L'espèce **2** est reformée par hydrogénation de **3**.[180]

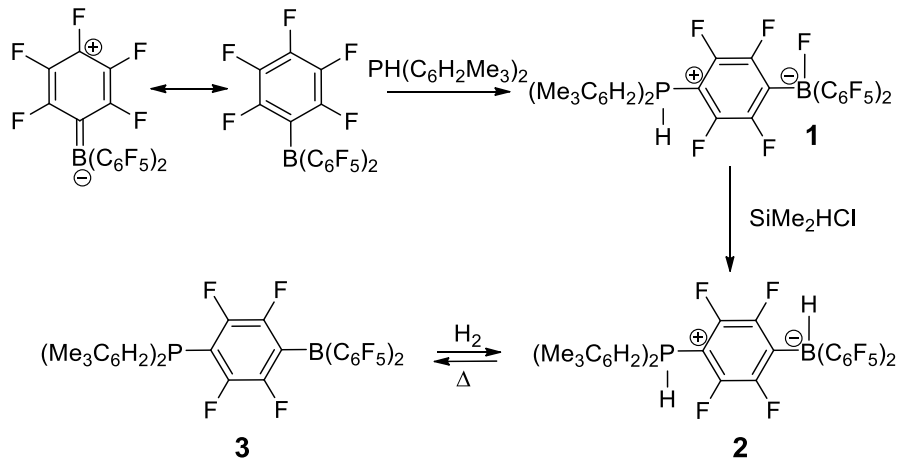


Schéma 65 : Hydrogénation réversible d'une paire de Lewis frustrées.

Cette réactivité avec le dihydrogène peut rappeler la coopérativité métal-ligand (CML) qui a été discutée auparavant.[134] Un des premiers exemples de cette coopérativité est le complexe ruthénium ethylènediamine de Noyori.[181] Dans le cas de catalyse organométallique, l'activation du dihydrogène peut se faire uniquement sur le métal (addition oxydante) ou dans le cas de la CML sur un site acide (métal) et un basique (ligand). Les PLF possèdent les mêmes propriétés sans atome métallique.

De la même manière que les ligands des complexes organométalliques sont conçus afin d'optimiser la coopération métal-ligand, les paires de Lewis frustrées sont développées pour renforcer le caractère acido-basique de la molécule tout en introduisant une gêne stérique. Ces deux domaines de recherches sont très proches et ont pu être associés récemment pour donner des PLF organométalliques.[182] Dans certains cas, un métal a même pu être utilisé comme base de Lewis, par exemple par le groupe de Campos pour activer de l'acétylène ou du dihydrogène avec complexe d'or en tant qu'acide de Lewis et un complexe de platine pour la base (Schéma 66).[5]

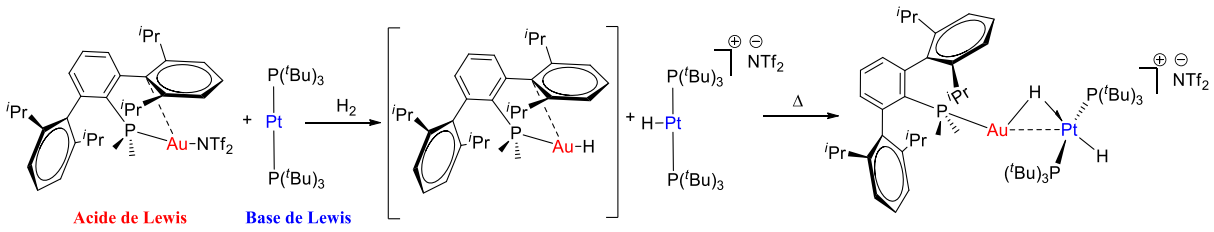


Schéma 66 : Activation de dihydrogène par une paire de Lewis frustrée Au-Pt

Il existe deux catégories de PLF : intra- et inter-moléculaires. Les PLF intermoléculaires peuvent se résumer à l'association d'un acide et d'une base Lewis encombrés. Les intramoléculaires en revanche, présentent ces deux groupements sur la même molécule.[183] Les dérivés boranes sont de bons acides de Lewis, ils sont donc largement utilisés pour concevoir des PLF. Les amines sont parmi les bases de Lewis les plus employées tandis que les ammoniums peuvent être utilisés comme acide. Les composés phosphores, par exemple les phosphoniums, sont très majoritairement utilisés comme acides de Lewis. (Schéma 67) et les phosphines comme base.

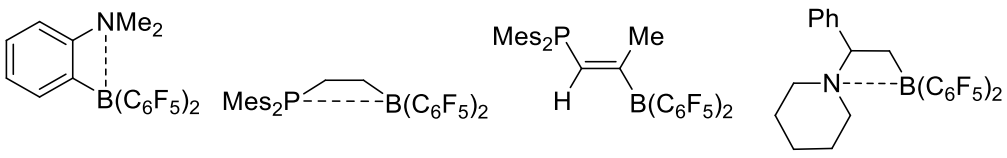


Schéma 67 : Exemples de PLF intramoléculaire

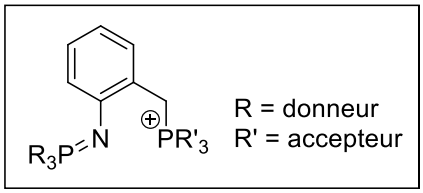


Schéma 68 : Objectif de ce travail

Ici nous nous sommes intéressés à l'association d'un iminophosphorane et d'un phosphonium dans l'idée de former une PLF intramoléculaire. Pour notre projet l'iminophosphorane jouerait le rôle de base en ajustant les substituants du phosphore pour augmenter la basicité de l'azote, par exemple avec des groupements alkyles. La position acide serait assurée par le phosphonium qui serait substitué par des groupements encombrés comme des phényles ou des mésitylènes mais potentiellement avec des atomes de fluor pour augmenter son électrophilicité[184] (Schéma 68).

La synthèse de ces composés a été réalisé à partir de dérivés azido-halogénés, cependant dans la majorité des cas nous n'avons pas pu obtenir le composé iminophosphorane-phosphonium. En effet un autre type de molécule a été majoritairement obtenu : un indazole zwitterionique substitué par un aminophosphonium (Figure 38). Leur synthèse et réactivité sont décrit ci-après et ont fait l'objet d'un article.[185]

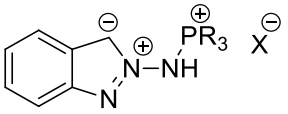


Figure 38 : Indazole zwitterionique substitué par un aminophosphonium.

B) Synthèse des composés indazoles

B.1) Synthèse du précurseur

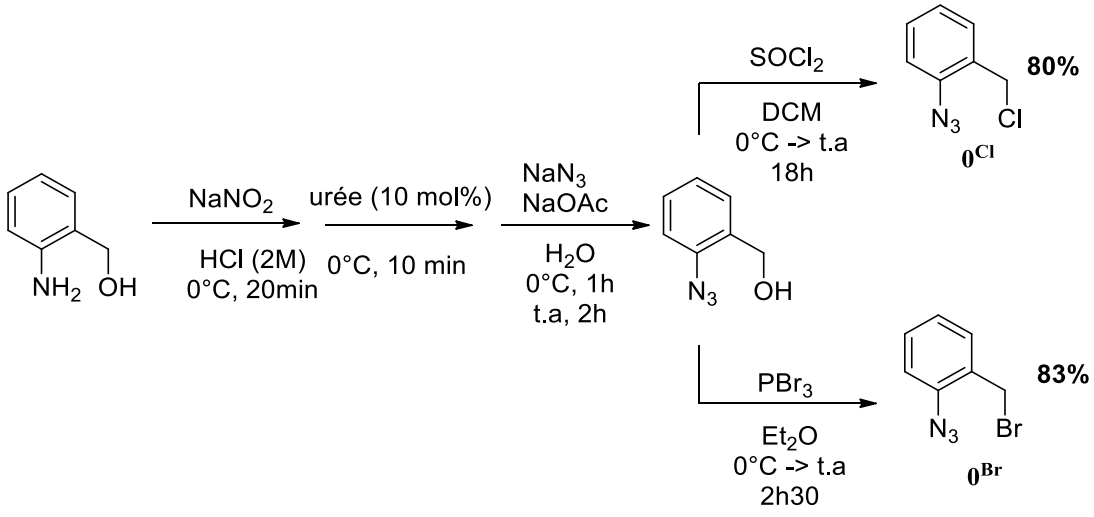


Schéma 69 : Synthèse des composés $\boldsymbol{0^{Cl}}$ *et* $\boldsymbol{0^{Br}}$

Deux intermédiaires différents par la nature de l'halogène ont été préparés à partir du 2-aminobenzyl alcool. Le dérivé $\mathbf{0^{Cl}}$ a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature. L'azoture est introduit par oxydation de la fonction amine par l'ion nitrite, l'urée est ajoutée pour dégrader le sodium nitrite restant puis dans une deuxième étape le dérivé azoture est formé par addition d'azoture de sodium en présence de NaOAc. Ensuite l'hydroxyle est substitué par un chlorure par réaction du chlorure de thionyle dans le dichlorométhane à 0°C car la réaction est exothermique, suivi d'un lent retour à température ambiante.

Ce protocole été adapté pour préparer $\mathbf{0^{Br}}$. L'introduction du bromure a été réalisée avec PBr_3 dans le dichlorométhane, la réaction est achevée après 2h30. Une fois la réaction terminée, de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel et le produit est extrait dans le dichlorométhane, séché sur $MgSO_4$ et évaporé sous vide. Les composés $\mathbf{0^{Cl}}$ et $\mathbf{0^{Br}}$ sont isolés avec des rendements de 80 et 83% respectivement (Schéma 69).[186]

Ces deux composés présentent des RMN ^1H très similaires, la nature de l'halogène influence principalement la résonance des protons benzyliques. Ceux en alpha du chlore sont déblindés de $\Delta\delta$ = 0.1 ppm par rapport à ce qui est observé pour $\mathbf{0^{Br}}$. Cela est en accord avec la plus forte électronégativité du chlore (Figure 39).

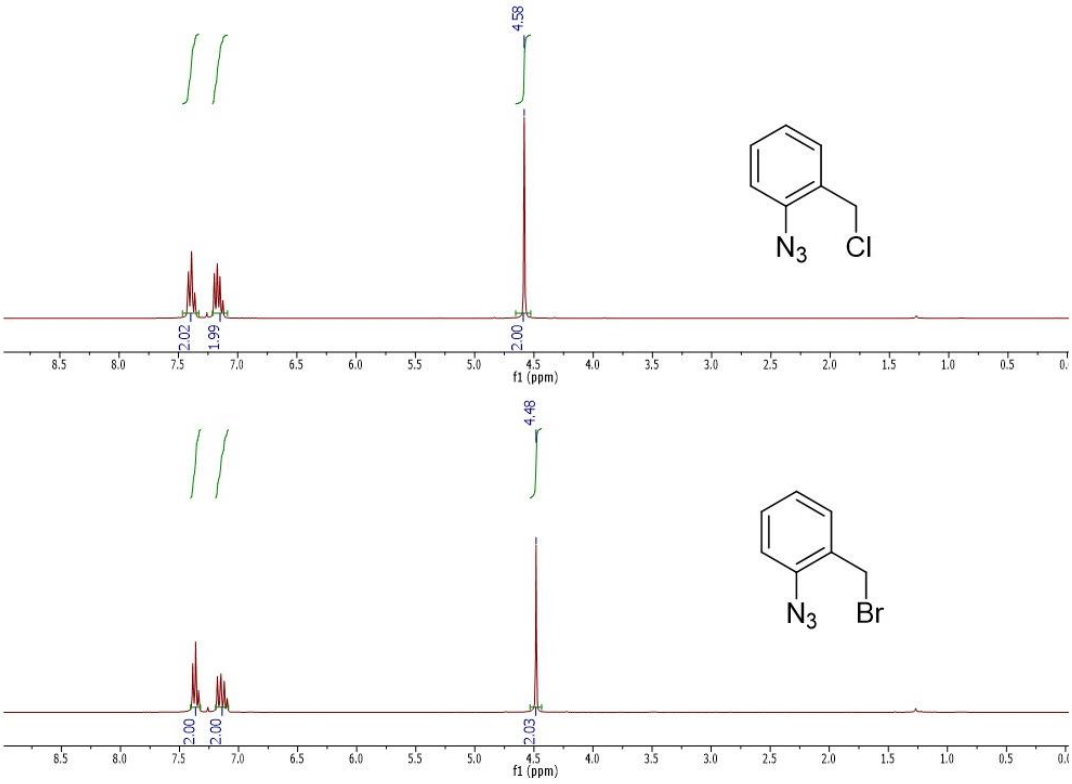


Figure 39 : Spectre RMN ^1H *des composés* $\boldsymbol{0^X}$

B.2) Réactivité des précurseurs avec PR_3

L'idée initiale était de former les deux fonctions réactives (phosphonium et iminophosphorane) en une étape par addition de 2 équivalents de phosphine en commençant par la plus usuelle, la triphénylphosphine PPh_3. La réaction de $\mathbf{0}^{Cl}$ avec 2 équivalents de PPh_3 dans le toluène à température ambiante (Schéma 70) a été suivie par RMN $^{31}P\{^1H\}$. Elle est accompagnée d'un dégagement gazeux témoignant de la formation de l'iminophosphorane.

Néanmoins à cette température la solution reste limpide, sans formation de précipité, ce qui laisse supposer que la substitution nucléophile ne peut se faire. De fait le spectre $^{31}P\{^1H\}$ montre un singulet à 0.1 ppm ainsi qu'un singulet correspondant à la phosphine résiduelle à -5.5 ppm dans un rapport proche de 1 :1. Le chauffage à reflux permet de consommer quasiment toute la phosphine présente et donc de réaliser la réaction de substitution nucléophile qui se traduit visuellement par l'apparition d'un précipité blanc.

Celui-ci est filtré, lavé et caractérisé. Le composé formé **1** présente deux singulets en RMN ^{31}P à 20.4 et 7.6 ppm correspondant au phosphonium et à l'iminophosphorane respectivement (Figure 40). L'analyse par RMN du surnageant indique la présence d'un autre composé présent en très faible quantité, il est caractérisé par une résonance ^{31}P à 27 ppm pouvant correspondre à de l'oxyde de triphénylphosphine.

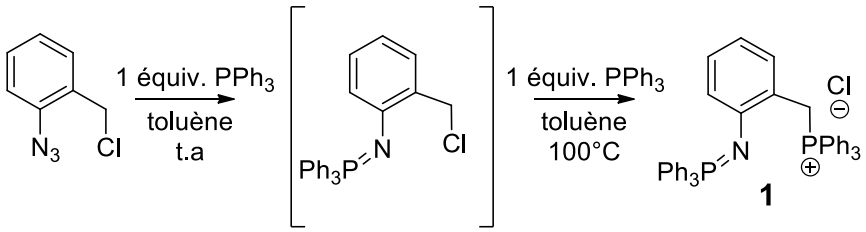


*Schéma 70 : Synthèse du composé **1***

Le spectre ^1H du composé **1** indique bien la présence de protons benzyliques avec un doublet à 5.2 ppm ($^2J_{P,H}$ = 13.5 Hz), ces protons corrèlent avec un carbone résonnant à 26.9 ppm sous la forme d'un doublet également ($^2J_{P,C}$ = 49.0 Hz). Ce déplacement est dans la gamme de celles décrites pour des phosphonium benzyliques.[187] On peut également discerner les résonances des quatre protons du cycle aromatique substitué à 6.87, 6.82, 6.42 et 6.33 ppm tandis que les protons des phényles de l'iminophosphorane et du phosphonium plus déblindés apparaissent entre 7.79 et 7.40 ppm.

L'ajout séquentiel des 2 équivalents de phosphine conduit au même résultat.

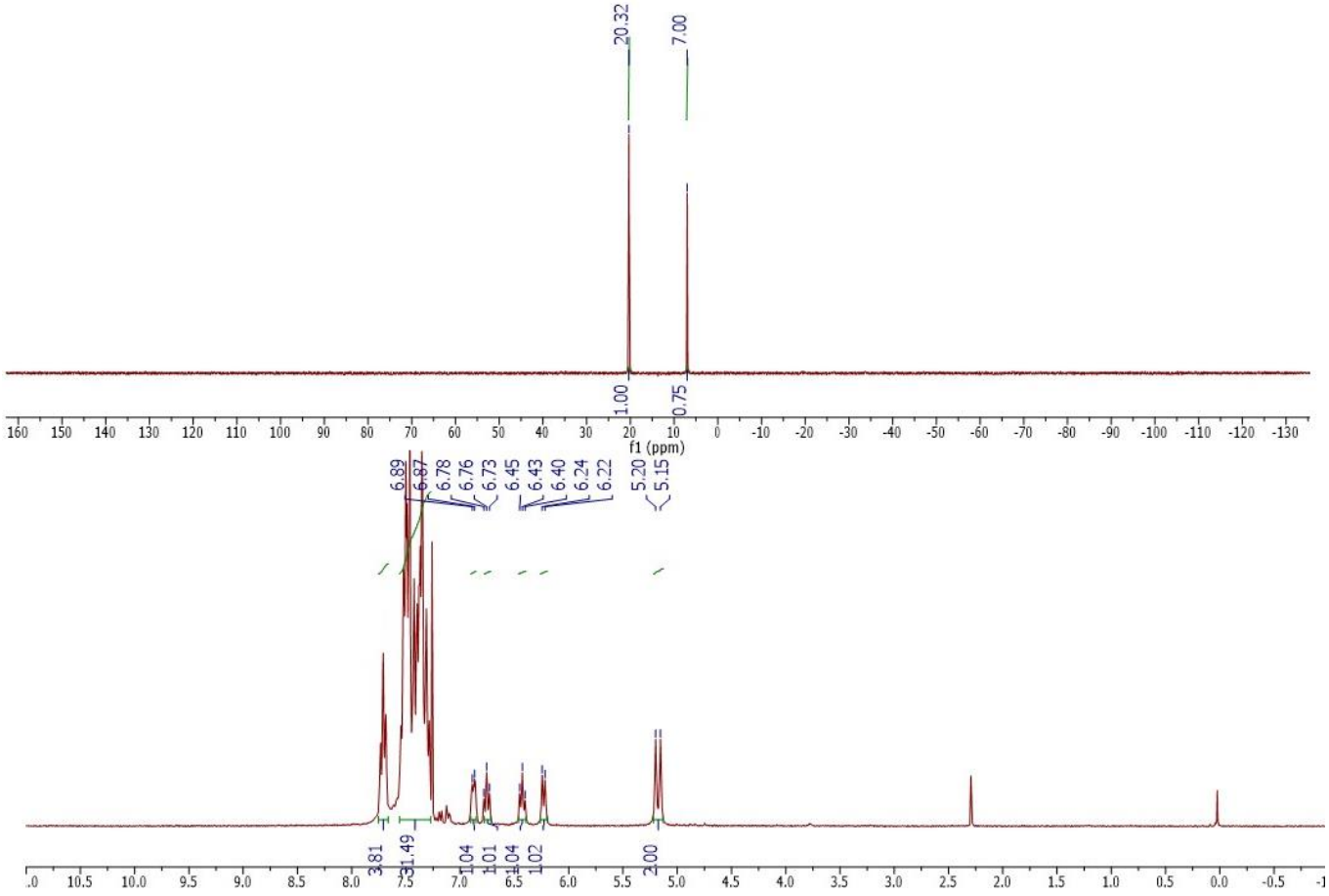


*Figure 40 : Spectre RMN ^{31}P (haut) et ^{1}H (bas) du composé **1** dans $CDCl_3$.*

Des cristaux de ce composé obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentrée de dichlorométhane ont permis d'en obtenir la structure par diffraction par rayons X (Figure 41).

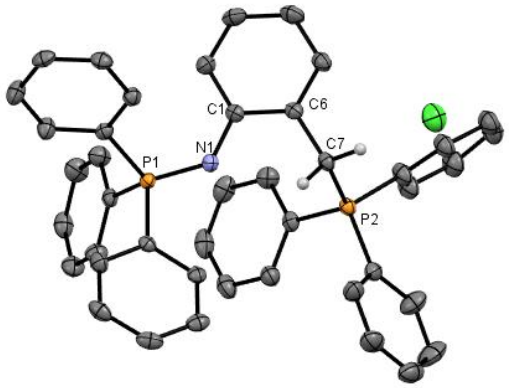


*Figure 41 : Structure radiocristallographique de **1**. Les atomes d'hydrogène et une molécule de dichlorométhane ont été omis pour plus de clarté, les phényles des phosphores sont représentés en mode « fil de fer » dans le même souci. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-N1 1.5663(18), P2-C7 1.808(2), C1-N1-P1 131.65(15), C6-C7-P2 113.63(14)*

La longueur de liaison de l'iminophosphorane est de 1.5663 Å ce qui est plutôt court si on le compare à d'autres iminophosphoranes benzéniques où la liaison P=N dépasse 1.6 Å avec des longueurs entre 1.5 et 1.7 Å. La longueur C-P du phosphonium de 1.808 Å correspond à ce qui est décrit pour la majorité des composés phosphonium liés à un carbone benzylique.

Afin d'obtenir un iminophosphorane plus basique, la réaction a été menée avec une phosphine plus donneuse comme la tricyclohexylphosphine : PCy_3.

Comme pour l'expérience avec la triphénylphosphine, deux équivalents de PCy_3 sont ajoutés à une solution de $\mathbf{0^{Cl}}$, après 2h de réaction dans le THF, le suivi par RMN $^{31}P\{^1H\}$ ne montre pas la formation d'iminophosphorane. On observe un singulet correspondant à PCy_3 à -10 ppm, plusieurs singulets entre 45 et 60 ppm dont un très large à 57.6 ppm mais aucun signal signalant la présence de l'oxyde de phosphine ($O{=}PCy_3$) à 50 ppm.

On constate l'apparition d'un léger précipité. Le chauffage au reflux du THF pour consommer la phosphine restante et terminer la réaction, n'induit aucun changement. La solution est filtrée et le solide isolé pour l'analyser en RMN. Le spectre RMN ^1H indique un singulet à 8.41 ppm intégrant pour un proton en plus des protons aromatiques mais aucun proton benzylique. Le changement de phosphine a donc totalement changé l'issue de la réaction.

Dans la mesure où le signal majoritaire dans le spectre $^{31}P\{^1H\}$ correspondait à la phosphine, un deuxième équivalent de $\mathbf{0^{Cl}}$ est ajouté au filtrat pour consommer le PCy_3 restant. La réaction est laissée agiter à température ambiante pendant 12h. Suite à la consommation de toute la phosphine, seuls 3 pics sont observés à 45.8, 53.6 et un large à 57.6 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$. Le mélange est évaporé et le solide obtenu est lavé à l'éther diéthylique.

Le spectre RMN de ce solide indique un seul singulet à 58.0 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans le THF d-8, et le spectre ^1H montre 5 protons aromatiques dont un particulièrement déblindé à 8.4 ppm. Les protons des cyclohexyles sont obersvés entre 1 et 2 ppm (Figure 42).

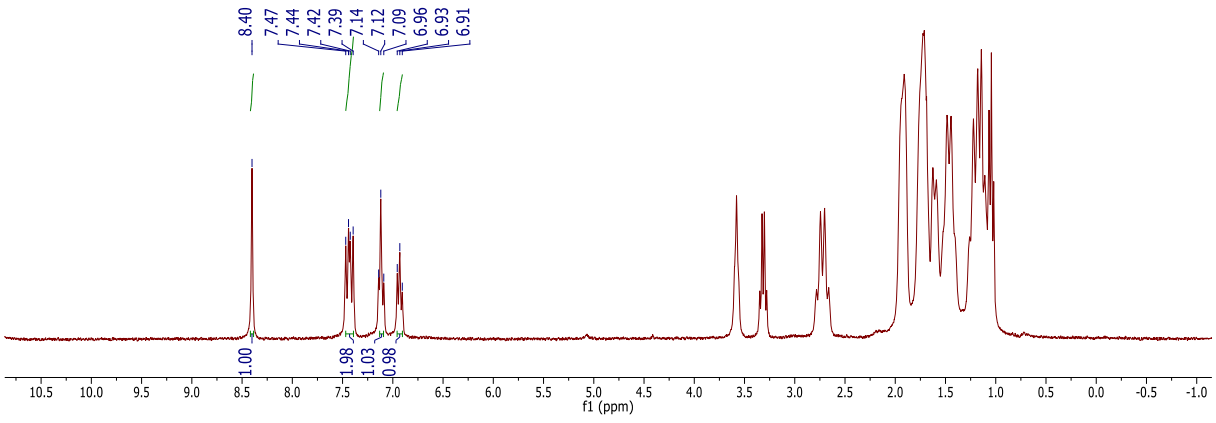


Figure 42 : Spectre RMN du composé obtenu après réaction équimolaire de $\boldsymbol{0^{Cl}}$ *avec PCy3*

Le précipité est, une fois isolé et caractérisé, identique à celui isolé précédemment. Cela montre que la réaction stœchiométrique conduit majoritairement à un seul composé phosphoré noté **2a** présentant un seul noyau. Celui-ci peut être également obtenu en menant la réaction dans le toluène à 100°C par

réaction d'un équivalent de phosphine avec $\mathbf{0^{Cl}}$. Le composé **2a** est aussi obtenu plus rapidement à partir du dérivé $\mathbf{0^{Br}}$.

2a (Schéma 71) est isolé par filtration et a été caractérisé grâce à l'analyse par spectroscopie de masse, RMN 2D et par diffraction de rayons X de cristaux obtenus par lente diffusion de pentane dans du dichlorométhane.

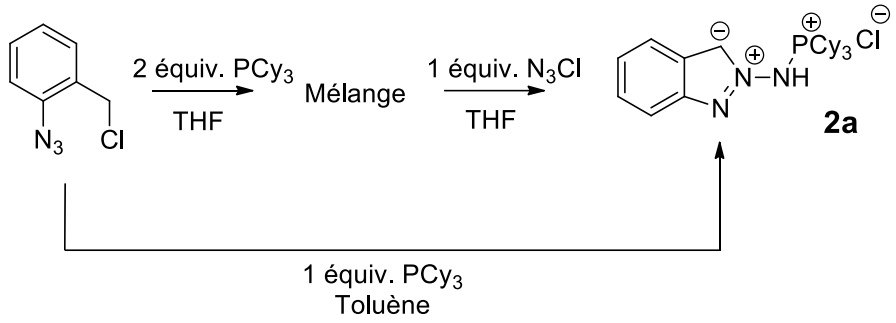


*Schéma 71 : Synthèse du composé **2a***

Les spectres RMN COSY ^{1}H-^{1}H et hetercosy ^{31}P-^{1}H indiquent que le proton à 8.41 ppm corrèle avec un signal aromatique à 7.69 ppm ainsi qu'avec le phosphore. La spectroscopie de masse révèle une masse de 412.2875 m/z ce qui donne un rendement de 78% pour cette réaction. Le produit formé a pour formule brute $C_{25}H_{39}N_3P$, la molécule a donc conservé les 3 azotes initiaux. Par ailleurs l'étude par collision montre la perte d'un fragment N_2.

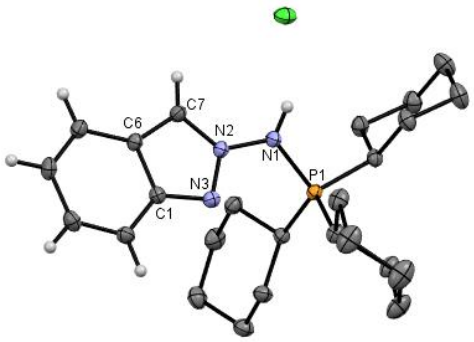


*Figure 43 : Structure radiocristallographique de **2a**. Les atomes d'hydrogène des cyclohexyles et une molécule de dichlorométhane ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : P1-N1 1.6502(16), N2-N1 1.388(2), N2-N3 1.341(2), N3-C1 1.358(2), C6-C1 1.421(2), C7-C6 1.400(2), N2-C7 1.337(2), N3-N2-N1 118.30(14), C7-N2-N1 125.27(14), C7-N2-N3 116.42(14), N2-N1-P1 119.60(12), N2-N3-C1 102.58(14), C7-C6- C1 104.86(15), N3-C1-C6 111.36(14).*

La structure radiocristallographique (Figure 43) obtenue permet d'obtenir la structure de la molécule formée. Il s'agit d'un indazole zwitterionique substitué par un aminophosphonium.

Les longueurs de liaisons du cycle à 5 chaînons comprises entre 1.337 Å et 1.412 Å sont toutes intermédiaires entre simple et double, ce qui indique une délocalisation des électrons (pour plus de clarté, la représentation de Lewis au Schéma 71 localise ces charges). L'angle de torsion C6-C7-N2-N1 est de 0.74° ce qui indique que le bicycle est plan. La liaison N1-P1 est longue pour un

aminophosphonium par comparaison à celle décrite dans la CCDC tandis que la liaison N2-N3 est plutôt longue pour une double liaison N=N (1.341 Å) quand on la compare à des azophosphoniums[188] (1.272 Å en moyenne), des phosphazoture non-métalés (1.277 Å) ou des cations azido-phosphines (1.277 Å) (Figure 44).[189]

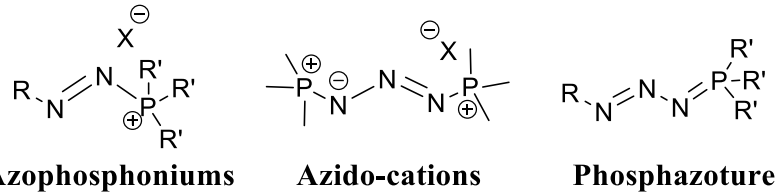


Figure 44 : Représentation d'azophosphonium, azido-cations et phosphazoture

Ce composé se rapproche de molécules décrites par les équipes de Molina[45,190,191] et Stephan. Les composés décrits par Molina sont des indazoles également qui ont été synthétisés par piégeage d'un phosphazoture avec une imine. Ces molécules sont similaires à celle que l'on obtient mis à part que la position benzylique est substituée par une amine secondaire, conséquence du piégeage par l'imine.

Nous écrivons ces molécules différemment de Molina suite à l'obtention de cristaux qui ont permis l'étude de **2a** par diffraction par rayons X et l'obtention des différentes longueurs de liaison. Cela nous amène à localiser la charge sur le carbone benzylique et explique également bien pourquoi ce proton est particulièrement déblindé alors qu'il devrait plutôt avoir un déplacement autour de 6 ppm en RMN ^{1}H.

Du fait de l'absence de données cristallographiques pour les indazoles décrit par le groupe de Molina, nous avons cherché d'autres molécules présentant une structure proche. Le groupe de Stephan a synthétisé la molécule présentée en Figure 45. Elle est obtenue par alkylation d'un indazole (spiro[fluorene-9, 3'-indazole]) en présence de diphenylchloromethane et d'$AgBF_4$ suivie d'une déprotonation. La longueur de liaison N-N est de 1.358 Å pour ce cycle amino-nitrenium ce qui est proche de celle observé dans **2a** N2-N3 à 1.341 Å (Figure 43).

La cyclisation ainsi que la délocalisation des électrons au sein du bicycle formé sont sans doute à l'origine de sa stabilité : il n'est pas sensible à la présence d'air ou d'humidité en solution ou à l'état solide.

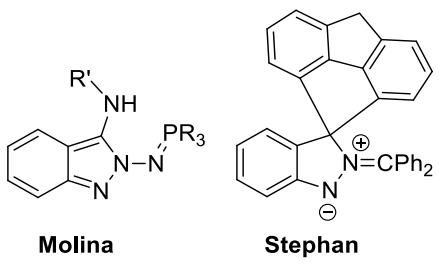


Figure 45 : Composés à motif indazole

Il est noté que la réaction menée ici est assez proche de celle réalisée au chapitre précédent pour former le ligand NNP. Dans le cas précédent, la réaction de Staudinger se fait sans difficulté (Schéma 72).[154] Il est probable que la cyclisation soit dans ce cas défavorisée par la taille du cycle qui se formerait (7 chainons).

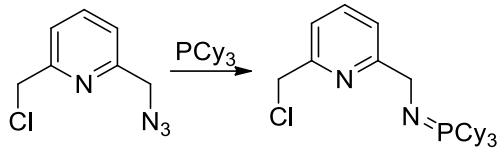


Schéma 72 : Synthèse d'un iminophosphorane tricyclohexyle

La réaction a ensuite été réalisée avec de la triéthylphosphine afin de déterminer si l'encombrement stérique au niveau du phosphore influençait l'issue de la réaction. La réaction menée avec un équivalent de PEt_3 dans le toluène température ambiante conduit comme dans le cas précédent à la formation d'un précipité. La surnageant indique deux pics majoritaires à 35.5 ppm et un à 19.5 ppm qui correspond à PEt_3. Le précipité qui est isolé et lavé à l'éther présente de nombreux signaux entre 30 et 82 ppm dont un large à 63.4 ppm.

Ce déplacement est similaire à ce qui a pu être observé pour d'autres composés triéthylaminophosphoniums[192] ce qui nous laisse penser que le dérivé indazole est également formé dans ce cas. En partant du principe qu'un solvant polaire devrait faciliter la substitution du chlore, l'utilisation d'acétonitrile comme solvant à température ambiante a permis d'isoler le composé **2b** avec un rendement de 65% (Schéma 73). Il présente un déplacement à 68.0 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$. La réaction n'est pas univoque : la RMN ^{31}P du surnageant montre la formation de plusieurs produits phosphorés résonnant entre 50 et 85 ppm mais **2b** peut être isolé sélectivement par précipitation après concentration pour optimiser la formation du solide.

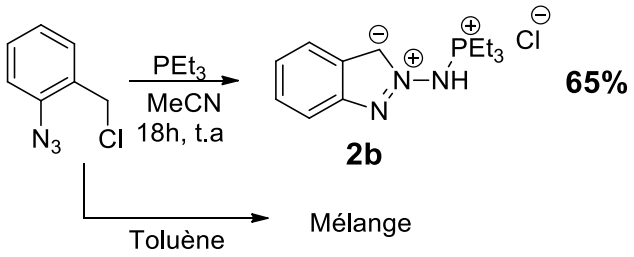


*Schéma 73 : Synthèse de **2b***

Comme la substitution nucléophile est plus aisée avec le dérivé $\mathbf{0^{Br}}$ il était envisageable de former l'indazole avec une phosphine moins nucléophile comme PPh_3. La réaction d'un équivalent de PPh_3 avec $\mathbf{0^{Br}}$ dans le toluène à température ambiante conduit à un mélange de produit à partir duquel nous n'avons rien pu isoler. En revanche en utilisant un solvant plus polaire, l'acétonitrile **2c** a pu être isolé

par précipitation sélective avec un rendement de 73% (Schéma 74). Il est caractérisé en RMN ^{31}P par un singulet à 41.6 ppm ce qui le place dans la gamme des aminophosphoniums appauvris en électrons

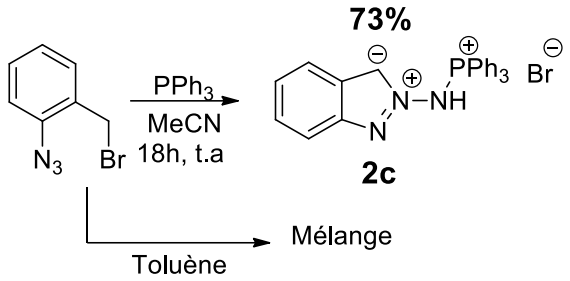


*Schéma 74 : Synthèse de **2c***

Il n'a pas été possible d'étendre cette réaction à d'autres phosphine. La réaction avec PMe_3 mène à un mélange de produits que nous n'avons pas pu purifier et caractériser. Cela s'explique sans doute par la plus grande nucléophilie de PMe_3 par rapport à PEt_3. Au contraire la trimésitylphosphine, $PMes_3$, ne conduit à aucune réaction que ce soit avec le dérivé chloré ou bromé même en chauffant le milieu réactionnel ou en utilisant un solvant polaire.

La synthèse de ces composés indazoles dépend de plusieurs facteurs, particulièrement du solvant et du substituant halogéné. Le solvant est un paramètre clé de la purification, la précipitation au cours de la réaction de ces espèces zwitterioniques est essentielle pour les isoler. Quant au substituant halogéné il permet de favoriser ou non la cyclisation comme le montre la formation des composés **1** et **2c**. Le mécanisme de cette cyclisation fait l'objet de la partie suivante.

L'analyse comparative des spectres RMN ^{1}H permet de mettre en évidence l'influence du substituant du phosphore sur le bicycle. Le proton déblindé à 8.41 ppm pour **2a** est caractéristique de la molécule et provient du seul hydrogène présent au niveau du cycle à 5. Il résonne pour le dérivé triéthyl **2b** à 8.17 ppm, ce blindage par rapport à **2a** peut s'expliquer par le fait que la densité de charge au niveau de l'azote exocyclique est moins délocalisée vers le phosphore et donc plus vers le cycle.

Le blindage de ce signal se voit aisément sur les spectres (Figure 46) puisque dans le cas de **2c** il se situe au niveau du massif des aromatiques et seul les corrélations 2D permettent de l'identifier. Le proton de l'aminophosphonium n'est, en revanche, localisé dans aucuns des trois spectres protons réalisés.

Contrairement au proton, la résonance du carbone benzylique évolue peu avec le changement de phosphine : ce sont des doublets à 120.7 ppm ($^{3}J_{P,C}$ = 3Hz), 121.5 ppm ($^{3}J_{P,C}$ = 3Hz), 123.6 ppm ($^{3}J_{P,C}$ = 2.5 Hz) pour **2a**, **2b** et **2c** respectivement. Hormis ces légères variations les caractérisations RMN des 3 composés sont très proches.

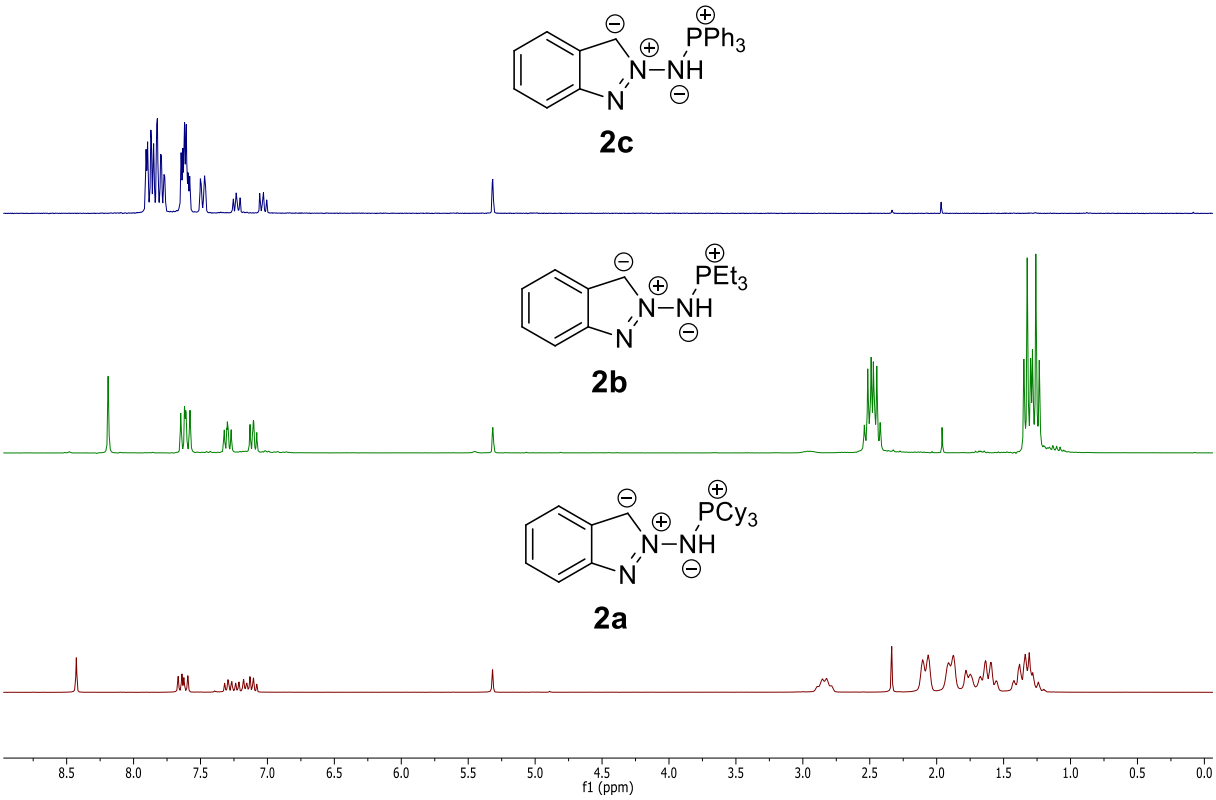


*Figure 46 : Spectres RMN ^1H dans CD_2Cl_2 de **2 a, b, c***

Les composés **2b** et **2c** ont également pu être étudiés par diffraction aux rayons X. Les cristaux ont été obtenus de la même manière que pour **2a**.

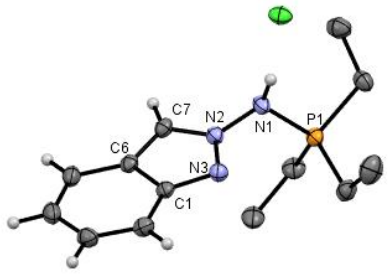


*Figure 47 : Structure radiocristallographique de **2b**. Les atomes d'hydrogène des éthyles ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : N1-P1 1.6580(12), N1-N2 1.3908(15), N2-N3 1.3534(15), C1-N3 1.3503(17), C1-C6 1.4258(19), C6-C7 1.3884(18), C7-N2 1.3436(17), N3 C1 C6 111.72(11), N2 C7 C6 105.28(11), C7 N2 N1 123.44(11), C7-N2-N3 115.63(11), N3-N2-N1 120.75(11), C1-N3-N2 102.53(10), N2-N1- P1 119.95(9)*

Les longueurs de liaisons sont très similaires entre les trois composés (Tableau 4) ce qui est étonnant car on n'observe peu voire pas de différence entre les dérivés alkyles et aryle. Alors que le blindage mis en évidence par RMN, s'il est dû à une modification de la localisation de la densité électronique, aurait dû se traduire par une élongation de la liaison N-P et un raccourcissement de N1-N2 en passant de **2c** à **2b** et **2a**. On constate cependant un plus grand angle de torsion entre le plan du bicylique et l'atome de phosphore pour les composés **2b** (67.85°) et **2c** (65.05°) que pour **2a** (21.07°) ce qui est

surprenant au vu de l'encombrement des cyclohexyles. Il n'existe aucune molécule de cette famille dans la base de Cambridge.

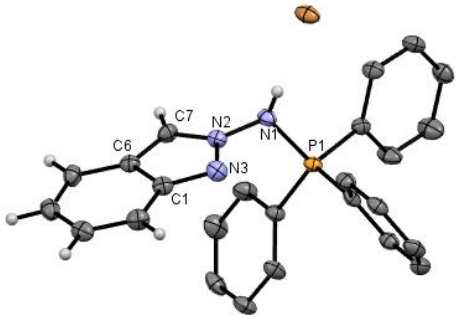


*Figure 48 : Structure radiocristallographique de **2c**. Les atomes d'hydrogène des phényls ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) : N1-P1 1.658(2), N1-N2 1.389(3), N2-N3 1.351(3), C1-N3 1.347(3), C1-C6 1.427(3), C6-C7 1.393(4), C7-N2 1.340(3), N3-C1-C6 111.9(2), C7-C6-C1 104.4(2), N2-N1-P1 116.25(15), C7-N2-N1 124.3(2), C7-N2-N3 115.6(2), N3-N2-N1 119.9(2), C1-N3-N2 102.7(2).*

Longueurs de liaisons (Å) et Angles (°)	**2a**	**2b**	**2c**
N1-P1	1.6502 (16)	1.6580 (12)	1.658(2)
N1-N2	1.388 (2)	1.3908 (15)	1.389(3)
N2-N3	1.341 (2)	1.3534 (15)	1.351(3)
N2-N1-P1	119.60 (12)	119.95(9)	116.25(15)

*Tableau 4 : Comparaisons des longueurs de liaisons et d'angle pour les composés **2a, b, c***

Les angles N2-N1-P1 des phosphoniums sont similaires, particulièrement entre **2a** et **2b**, l'angle de **2c** est étrangement aigu par rapport aux deux premiers alors que l'encombrement stériques des phényles devraient être plus important que les triéthyles de **2b** et alors même que la liaison N-P est plus allongée que **2a**. Au vu de la structure RX il est possible qu'un des phényles se rapprochent du cycle benzène par π stacking ce qui diminuerait l'angle exocyclique.

C) Etude par calculs DFT

La cyclisation a été étudiée par calculs DFT par le Pr. V. Gandon. Les calculs ont été réalisés à partir de deux phosphines modèles : PMe_3 et PPh_3 ainsi qu'à partir des deux dérivés **0^{Cl}** et **0^{Br}**.

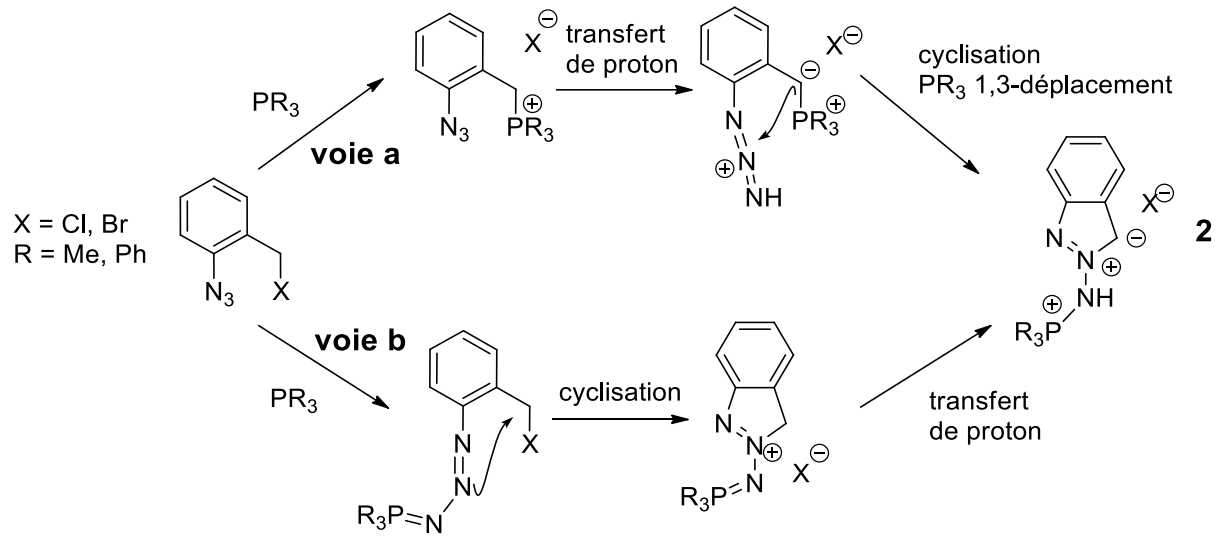


*Schéma 75 : Potentiels mécanismes pour la cyclisation et la formation de l'indazole **2***

Deux mécanismes sont possibles pour la cyclisation de l'indazole. La voie **a** propose la substitution de l'halogène par la phosphine suivi par un transfert d'un des protons benzyliques sur l'azote terminal de l'azoture. L'azote central de l'azoture subirait ensuite une attaque nucléophile du carbone benzylique. Enfin la cyclisation s'achèverait par un déplacement 1,3 de la phosphine du carbone à l'azote.

La voie **b** passe par la formation du dérivé phosphazoture comme première étape. L'azote central réalise ensuite une addition nucléophile sur le carbone benzylique. Un transfert de proton vers l'iminophosphorane basique conclut la transformation.

Pour la voie **a**, les calculs indiquent que la substitution de l'halogène peut s'effectuer avec une barrière d'activation de 23.5 (PMe_3) et 26.5 kcal.mol^{-1} (PPh_3) avec le dérivé chloré. Pour le dérivé bromé cette barrière est moins haute : 17.3 et 20.3 kcal.mol^{-1} pour la trialkyl- et triaryl-phosphine respectivement. Le transfert de proton qui doit suivre cette étape n'a cependant pas pu être calculé (Figure 49).

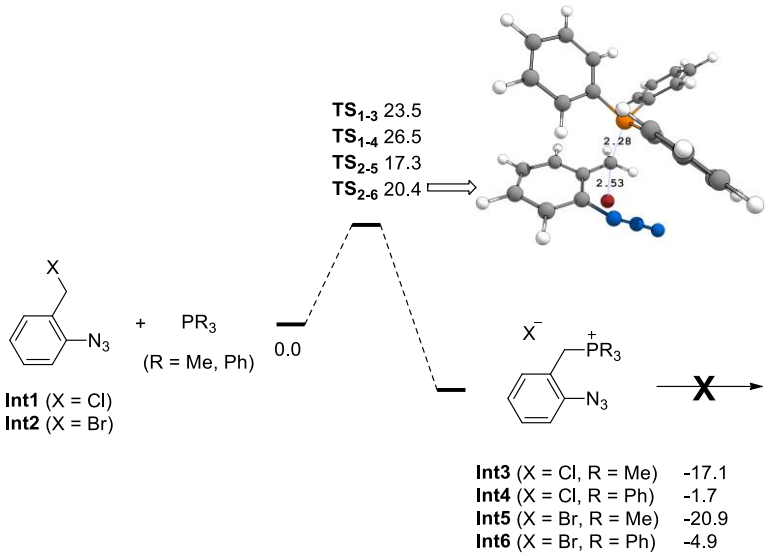


Figure 49 : Mécanisme et barrières d'activation en enthalpie libre de la voie a (ΔG_{298}, kcal.mol^{-1})

L'étape suivant serait l'attaque nucléophile du carbone benzylique qui est calculée à 8.1 (PMe_3) et 6.9 kcal.mol^{-1} (PPh_3). En revanche l'étape finale de déplacement du phosphore présente une barrière d'activation trop haute de plus de 40 kcal.mol^{-1} ($TS_{9\text{-}11}$ et $TS_{10\text{-}12}$) (Figure 50). Cette barrière est incompatible avec les conditions de la réaction, la cyclisation observée procède d'un mécanisme différent.

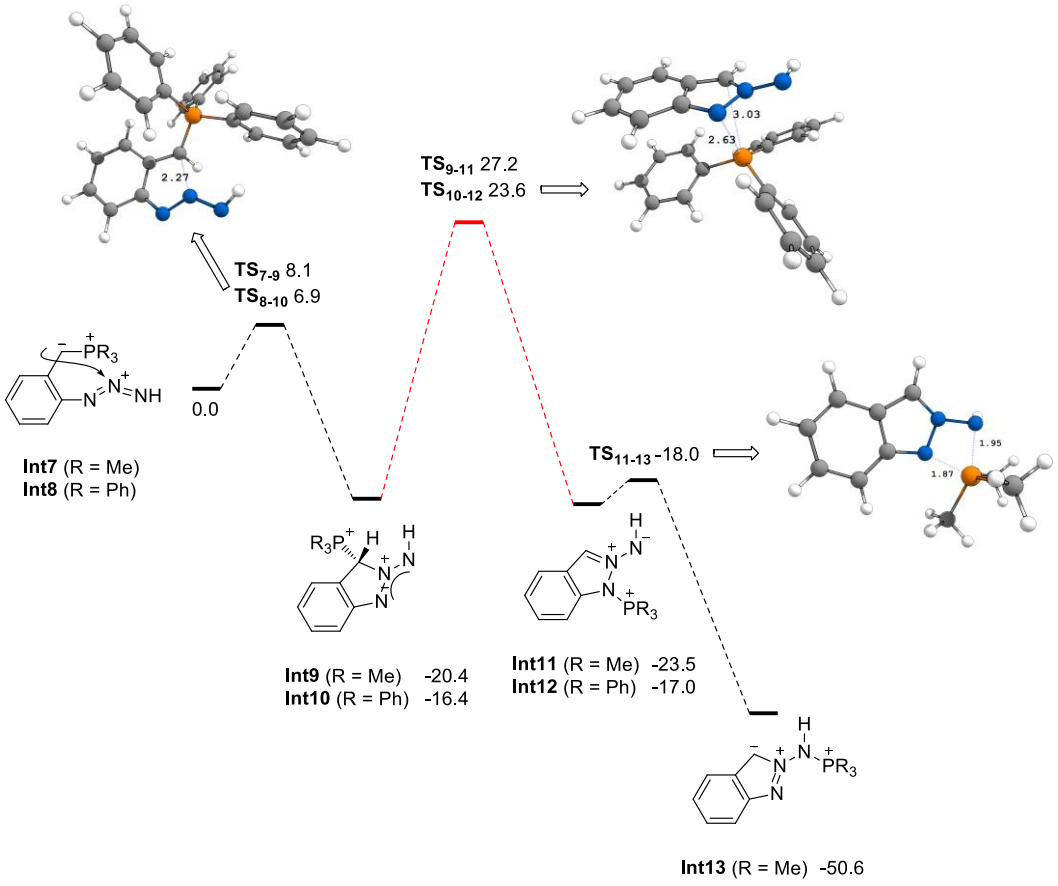


Figure 50 : Mécanisme et barrières d'activation en enthalpie libre de la voie a (ΔG_{298}, kcal.mol^{-1})

Pour la voie **b** les phosphazotures (Int 14-17) se forment dans une configuration cis (Figure 51). Les dérivés alkyles (Int 14, 16) sont légèrement plus stables que les dérivés aryles (Int 15, 17). Les états de transition calculés pour les dérivés chlorés sont plus bas en énergie que ceux calculés pour la voie **a** : 21.6 contre 23.5 kcal.mol^{-1} et 24.4 contre 26.5 kcal.mol^{-1}. C'est l'inverse pour les dérivés bromés : 21.7/17.3 et 23.9/20.4 kcal.mol^{-1}.

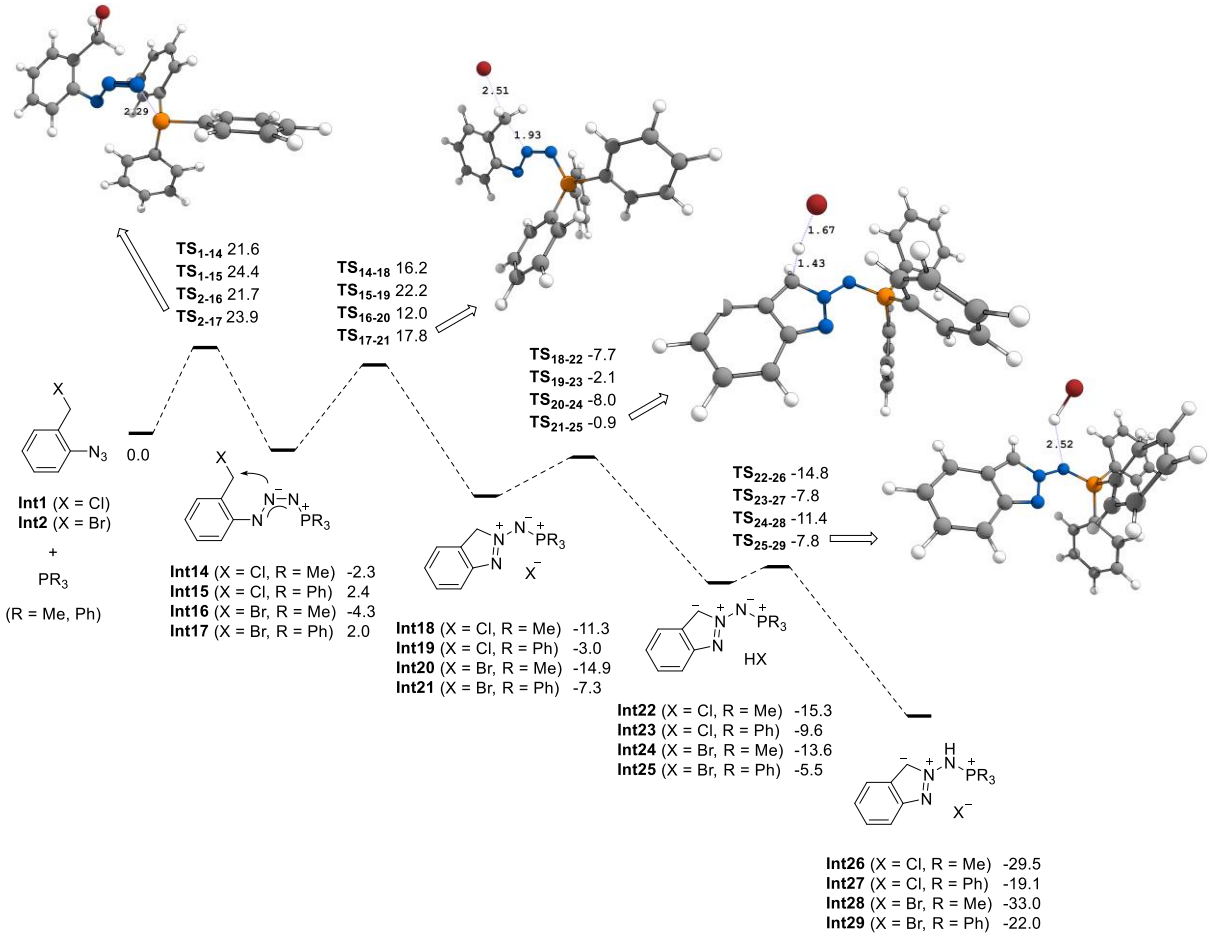


Figure 51 : Mécanisme et barrières d'activation en enthalpie libre de la voie b (ΔG_{298}, kcal.mol^{-1})

La substitution des halogènes par attaque nucléophile de l'azote central demande moins d'énergie que la substitution de la voie **a** dans tous les cas. La substitution du brome est la plus aisée, et est plus exergonique pour les dérivés alkyles (9.8 kcal.mol^{-1} en moyenne avec PMe_3 contre 7.35 kcal.mol^{-1} avec PPh_3). Le transfert de proton pour achever la réaction a pu être calculé en deux étapes. La position benzylique est déprotonée par l'halogène (ΔG_{298} = 1 à 7 kcal.mol^{-1}), avant le transfert du proton à l'iminophosphorane avec une barrière d'activation extrêmement faible (1.7 kcal.mol^{-1} en moyenne). La formation des composés alkyles est encore une fois plus exergonique que celle des aryles.

Les calculs, en prenant en compte les paramètres cinétiques et thermodynamiques, tendent à montrer que la cyclisation passe par la formation du phosphazoture (voie **b).** Le calcul est en accord avec l'observation expérimentale d'une cyclisation plus facile en présence de trialkylphosphine.

D) Réactivité des composés indazoles

D.1) Synthèse d'iminophosphorane

Les aminophosphoniums **2** ont été déprotonés pour former les iminophosphoranes correspondants **3**. Différentes bases ont été testées. Les meilleurs résultats ont étés obtenus avec KHMDS dans le THF pour former **3a** et **3c**. Une fois la fin de la réaction achevée, confirmée par le suivi par RMN $^{31}P\{^{1}H\}$, le mélange est filtré pour éliminer le bromure de potassium formée puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est lavé au pentane pour éliminer les traces de HMDS ce qui permet d'obtenir un solide blanc pour **3a** et jaune pour **3c** avec des rendements de 40 et 57% respectivement. La déprotonation de **2b** a été effectuée avec du n-BuLi dans de l'éther diéthylique à -78°C, une fois la réaction achevée le chlorure de lithium est retiré par centrifugation pour donner après retrait du solvant une huile jaune avec un rendement de 75%. Les rendements plus faibles obtenus pour **3a** et **3c** sont dus à la solubilité partielle de ces iminophosphoranes dans le pentane, une étape qui n'a pas été réalisée pour **3b**.

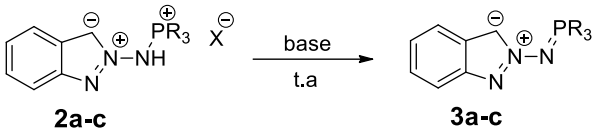


*Schéma 76 : Formation des iminophosphoranes **3a, b, c***

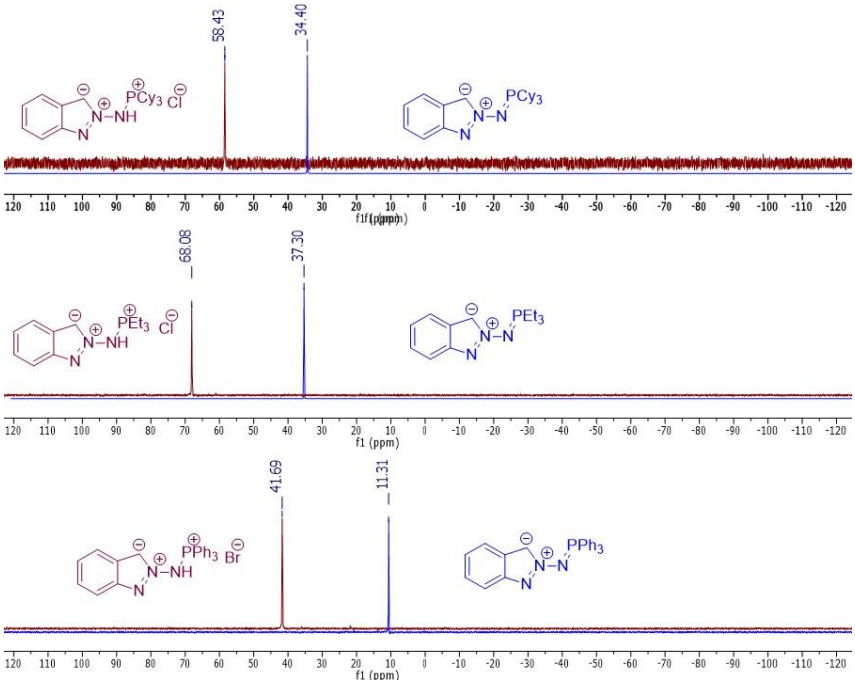


*Figure 52 : Superposition des déplacements des iminophosphoranes **3** par rapport aux aminophosphoniums **2** dans CD_2Cl_2 pour les aminophosphoniums et THF-d8 pour les iminophosphoranes*

La déprotonation se traduit par un blindage du noyau phosphore (Figure 52). Les iminophosphoranes **3a, b, c** présentent respectivement des singulets à 34.4, 37.3 et 11.3 ppm dans le THF-d8 contre 58.4, 68.0 et 41.7 ppm dans CD_2Cl_2 pour les aminophosphoniums correspondants. En revanche le blindage du proton benzylique reste faible, de l'ordre de 0.1 à 0.4 ppm en RMN ^{1}H. On constate le même blindage pour le carbone benzylique, ils résonnent toujours sous forme de doublets avec des déplacement de 115.1 ppm ($^3J_{P,C}$ = 13.5 Hz), 115.9 ppm ($^3J_{P,C}$ = 14.7 Hz) et 115.5 ppm ($^3J_{P,C}$ = 14.5 Hz) pour **3 a,b, c** respectivement. La constante de couplage $^3J_{P\text{-}C}$ augmente fortement par comparaison aux aminophosphoniums.

Les composés **3a** et **3c** ont pu être cristallisés et analysés par diffraction par rayons X (Figure 53). Ce n'est pas le cas du composé **3b** qui se présente sous la forme d'une huile qui n'a pu être cristallisée.

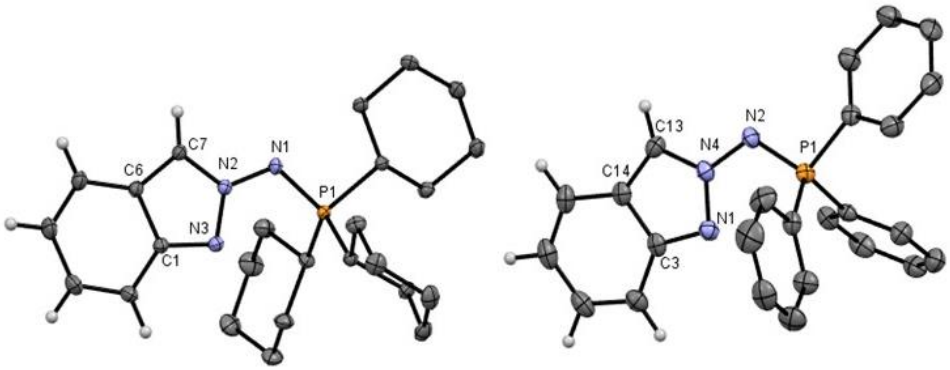


*Figure 53 : Structure radiocristallographique de **3a** et **3c**. Les atomes d'hydrogène des cyclohexyles et phényles ont été omis pour plus de clarté. **3a** : Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : P1-N1 1.6130(6), N2-N1 1.3719(8), N2-N3 1.3506(8), N3-C1 1.3600(9), C1-C6 1.4226(10), C6-C7 1.4005(10), N2- C7 1.3447(9), N2-N1-P1 118.48(5), N3-N2-N1 123.06(6), C7-N2-N3 114.58(6), C7-N2-N1 122.36(6), C7-C6-C1 104.44(6), N2-N3-C1 103.57(6) **3c** : P1-N2 1.5994(14), N2-N4 1.3823(18), N1-N4 1.3501(19), N1-C3 1.361(2), C3-C14 1.417(2), C13-C14 1.395(2), N4-C13 1.342(2), N2-N1-P1 116.68(11), N3-N2-N1 122.43(13), C13-N2-N3 115.00(13), N2-C13-C6 105.68(15), C14–C13-C3, 104.97(14), N3-C3-C14 111.18(14), N2-N3-C3 103.17(13)*

Globalement les paramètres métriques et angulaires sont très proches de ceux mesurés pour les aminophosphoniums. La différence la plus nette est le raccourcissement attendu de la liaison P-N. Elle est mesurée à 1.6130(6) et 1.6002(14) Å pour **3a, c** contre 1.6502(16) et 1.652(6) Å pour **2a, c** respectivement. Cela traduit l'hyperconjugaison négative. La longueur des liaisons N-N exocyclique (N1-N2) est aussi affectée et est légèrement raccourcie (1.372(3) vs (1.388(2) Å) pour les composés **a**. L'angle N2-N1-P1 exocyclique est peu impacté par la déprotonation (Tableau 5).

Longueurs de liaisons (Å) et Angles (°)	**2a**	**2c**	**3a**	**3c**
N1-P1	1.6502(16)	1.658(2)	1.6130(6)	1.6002(14)
N1-N2	1.388(2)	1.389(3)	1.3719(8)	1.3825(18
N2-N3	1.341(2)	1.351(3)	1.3506(8)	1.3505(19)
N2-N1-P1	119.60(12)	116.25(15)	118.48 (5)	116.68 (11)

*Tableau 5 : Comparaisons des longueurs de liaisons et angles des composés **2a**, **c** et **3a**, **c***

D.2) Réactivité des iminophosphoranes

Les composés iminophosphorane possèdent un CH anionique à proximité d'un système aromatique et d'une paire libre. Nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible d'obtenir un dianion par déprotonation. Un excès de base a été ajouté aux composés **3** sans observer de changement tant dans l'aspect de la solution que par RMN ^{31}P, l'hydrogène n'étant certainement pas assez acide pour être déprotoné. Nous avons envisagé qu'il puisse avoir un caractère hydrure et testé la possibilité de l'arracher avec un cation triphénylcarbénium (Schéma 77). Les réactions entre CPh_3BF_4 et les iminophosphoranes **3a** et **3c** dans le THF à température ambiante conduisent à la formation de différents produits sans que nous puissions isoler un seul composé.

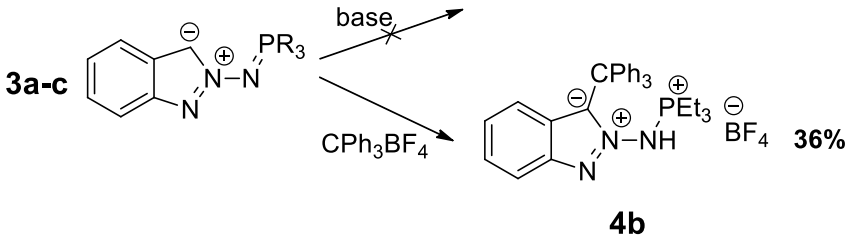


Schéma 77 : Réactivité des composés 3 avec une base et un arracheur d'hydrure.

En revanche dans le cas de **3b** une importante quantité de précipité se forme dans le THF, alors que trois pics majoritaires sont observés en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à 72.9, 74.8 et 76.9 ppm après 20 h de réaction à température ambiante. Le précipité est filtré et lavé au THF pour donner un solide blanc, **4b**, avec

un rendement de 36%. Il est caractérisé par RMN multinoyaux, le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ indique un singulet à 75.0 ppm ce qui correspond à un des pics observés dans le surnageant.

C'est un signal à nouveau déblindé par rapport à l'iminophosphorane initial, **3b**, ce qui pourrait indiquer une protonation de l'iminophosphorane. La RMN proton dans CD_3CN montre la disparition du proton benzylique ainsi qu'un signal intégrant pour plus de 15 protons à 7.35 ppm. La RMN 2D permet d'identifier que le carbone benzylique est significativement blindé par rapport aux molécules **2** et **3** avec un déplacement de 144.3 ppm et apparaît comme un singulet, il ne couple plus avec le phosphore.

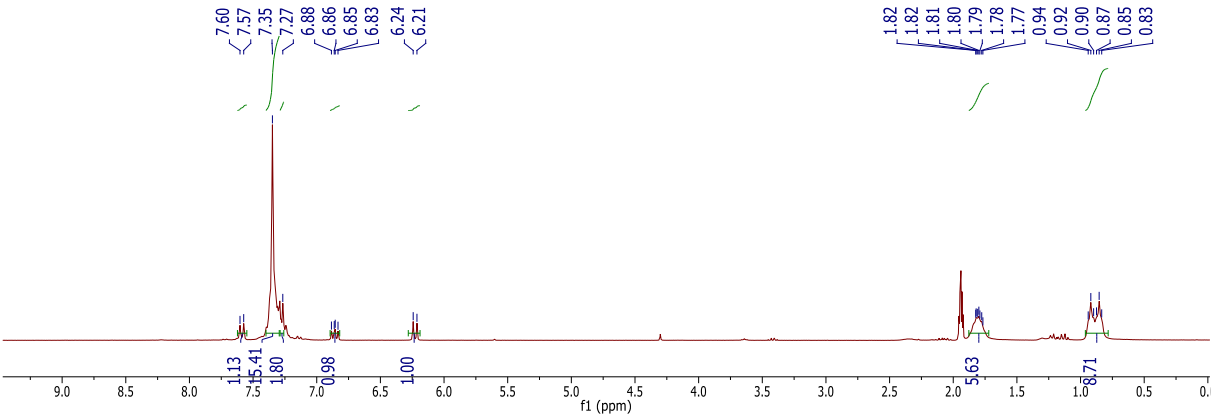


*Figure 54 : Spectre RMN ^{1}H de **4b** dans CD_3CN*

Des cristaux du composé sont obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans l'acétonitrile et sont analysés par diffraction par rayons X. Celle-ci (Figure 55) indique que le composé formé résulte de la création d'une liaison C-C entre le carbone benzylique et le cation trityl, et d'une prototropie conduisant à la protonation de l'iminophosphorane en aminophosphonium. Cela explique bien le déblindage constaté en RMN du phosphore ainsi que la quantité de protons aryles du spectre ^{1}H (Figure 54).

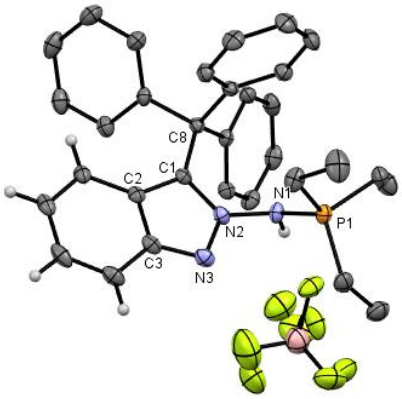


*Figure 55 : Structure radiocristallographique de **4b**. Les atomes d'hydrogène des éthyles et phényles ont été omis pour plus de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-N1 1.677(2), N1-N2 1.396(3), N3-N2 1.357(3), N3-C3 1.352(4), C2-C3 1.423(4), C1-C2 1.406(4), N2-C1 1.364(4), N2-N1-P1 118.08(19), N3-N2-N1 118.8(2), N3-N2-C1 116.5(2), C1-N2-N1 124.6(2), N2-C1-C2 103.7(2), N2-C1-C8 122.8(2), C1-C2-C3 105.3(2).*

Les longueurs de liaisons au sein du bicycle sont peu modifiées par la présence du substituant en position benzylique. La liaison P-N suite à la protonation s'allonge avec une longueur de 1.677(2) Å qui dépasse celle mesurée pour **2b** (1.6580 Å). Cela s'explique probablement par le plus grand encombrement stérique. La liaison N-N exocyclique comme celles du cycle à 5 chaînons change peu ce qui montre que la délocalisation électronique dans le cycle est peu modifiée. L'angle N2-N1-P1 est de 118.08 (19) ° ce qui est inférieur à l'angle de **2b** mesuré précédemment (119.95(9)°).

Le groupe de Stephan en 2010[193] avait observé une réactivité inhabituelle avec un cation trityl. L'addition de $CPh_3B(C_6F_5)_4$ sur un complexe bis(iminophosphorane) de palladium ne permet pas la déchloration mais le départ d'un hydrure sur un des bras méthylènes ce qui désymétrise le complexe avec la formation du double liaison C=N (Schéma 78). Les auteurs proposent que les iminophosphoranes ont protégé stériquement le chlorure tout en augmentant la densité électronique au niveau du carbone méthylène ce qui a favorisé le départ de l'hydrure. C'est différent de ce que l'on observe mais nous constatons également que la basicité de l'iminophosphorane est complémentaire de l'électrophilie du cation trityle. Dans notre cas une liaison C-C est créée avec celui-ci et l'iminophosphorane est reprotoné sous forme d'aminophosphonium.

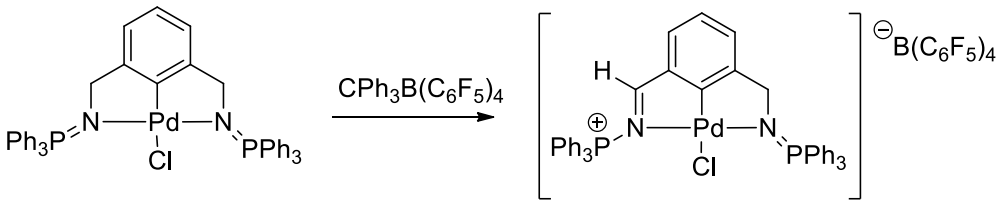


Schéma 78 : Réaction d'un complexe de palladium iminophosphorane avec un cation trityl

La formation de **4b** peut être vue comme la formation d'une paire de Lewis entre **3b** et le cation. Nous avons donc testé la réaction des iminophosphoranes **3** avec différents acides de Lewis comme $GaCl_3$, $FeCl_2$ ou $BH_3.SMe_2$. Cela permettait de voir s'il y avait une sélectivité puisque les composés **3** présentent deux sites basiques l'azote et le carbone anionique. Ces réactions n'ont conduit qu'à des mélanges à partir desquels rien n'a pu être isolé. Cela pourrait indiquer que les deux sites réagissent avec ces acides de Lewis mais ce n'est probablement pas le seul processus ayant lieu.

E) Conclusions et perspectives

La synthèse de paires de Lewis frustrées n'a pas pu être menée à bien. En effet l'utilisation de phosphine alkyle plus nucléophile que PPh_3 conduit à la cyclisation de la molécule pour former un indazole substitué par un aminophosphonium.

Cette réactivité a été explorée avec plusieurs phosphines, et en modifiant les conditions de la réaction il est également possible d'observer la cyclisation avec PPh_3. La formation de ces produits a été étudiée d'un point de vue théorique par le Pr. V. Gandon. Un mécanisme mettant en jeu la formation d'un intermédiaire phosphazoture et sa cyclisation a ainsi pu être proposé.

La réactivité de ces composés a ensuite été étudiée, les iminophosphoranes correspondants ont pu être formés sans difficulté.

La capacité de ces composés **3** à être utilisés comme ligands a été évaluée. Les premiers résultats en présence de composés acide de Lewis ne sont pas encourageants sur ce point. D'autre part le seul composé mixte iminophosphorane – phosphonium obtenu **1** a été évalué comme catalyseur bifonctionnel de polymérisation dans le groupe de Dr. Buchard pour la polymérisation par ouverture de cycle de lactide.[33]

L'idée étant que le phosphonium active le carbonyle alors que l'iminophosphorane exacerbe la nucléophilie de l'alcool par déprotonation. La conversion observée est très faible, cela tient probablement à une trop faible activation du carbonyle.

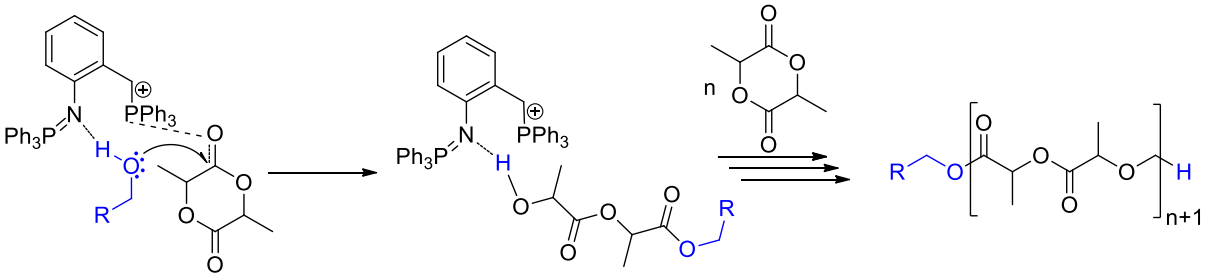


Schéma 79 : Polymérisation par ouverture de cycle de lactide par le composé 1

La synthèse de paires de Lewis frustrées avec des iminophosphoranes devraient être revisitée en prenant en compte la possibilité de cyclisation induit par les phosphazotures. Les iminophosphoranes peuvent donner de très fortes bases comme cela a été discuté dans le chapitre I. L'association de ces derniers avec des acides de Lewis est toujours envisageable, par exemple avec des géométries plus contraignantes (Figure 56).

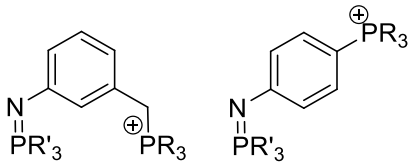


Figure 56 : Paires de Lewis frustrées potentielles.

Chapitre IV

Synthèse et complexation de ligand NNP

A) Synthèse de ligand NNP à partir de dérivés hydroxyphosphine

A.1) Objectifs

Il existe peu d'exemples dans la littérature de ligand associant un iminophosphorane avec une amine secondaire à même de coopérer avec le métal. Comme cela été vu dans la partie introduction, le groupe de D. Stephan en 2011 a synthétisé un ligand (bis)iminophosphorane avec un amine secondaire centrale (Figure 57).[126,127] Le ligand a ensuite été coordiné au palladium(II) et nickel(II). Le complexe Ni-H réalisait l'insertion réversible d'éthylène.[194]

A cette époque le laboratoire, dans le cadre de la thèse de P. A. Thi Cao, a développé les ligands phosphasalen,[195,196] analogues phosphorés des salen comportant des iminophosphoranes à la place des imines. Ces ligands ont été utilisés entres autres pour développer des catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle du lactide, tout d'abord en utilisant l'yttrium(III) (Figure 57). Pour ces complexes, l'introduction d'une fonction amine secondaire au sein du ligand a permis de totalement renverser la stéréosélectivité de la polymérisation. En effet le catalyseur d'Y^{III} à ligand tetradente produit très efficacement du polylactide hétérotactique alors qu'en présence d'un ligand pentadente, la polymérisation est moins rapide mais conduit à du polylactide isotactique.[197] Récemment un autre complexe bis(iminophosphorane) a également été développé avec un cycle pyrrole central qui ne se lie pas au métal (Cu ou Ag) et conserve donc la fonction NH. Des études par diffraction par rayons X et par DFT indiquent une faible interaction π entre le pyrrole et le métal pour stabiliser les complexes.[198]

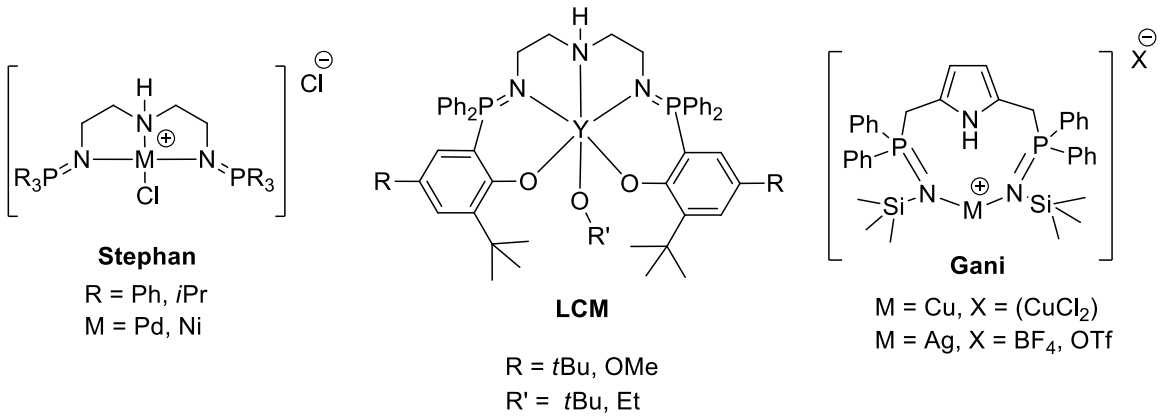


Figure 57 : Exemples de ligands iminophosphorane avec une amine secondaire

Il est surprenant qu'il n'existe pas à notre connaissance de ligand tridente (mono)iminophosphorane associé à une amine secondaire.

Comme cela a été vu dans la partie dédiée au phénomène de coopérativité la présence d'un donneur de proton à proximité du métal peut sensiblement améliorer la catalyse. L'intérêt d'une amine

secondaire a été notamment mis en évidence par Noyori. Ce groupement facilite les catalyses de réaction d'hydrogénation et déshydrogénation. Le développement de Ru-MACHO en 2011 (Takasago Inc,Figure 58)[199] a permis l'hydrogénation d'ester de manière très efficace. Par la suite, différents groupes dont ceux de Beller[200–202] et Guan[203] ont développé des complexes de fer analogues. Ils ont été utilisés pour la production de H_2 à partir de méthanol et pour l'hydrogénation d'ester en alcool. Dans les deux cas le mécanisme de la réaction s'appuie sur l'hydrure métallique et le proton de l'amine pour hydrogéner le substrat. Le catalyseur est ensuite régénéré à l'aide de dihydrogène.

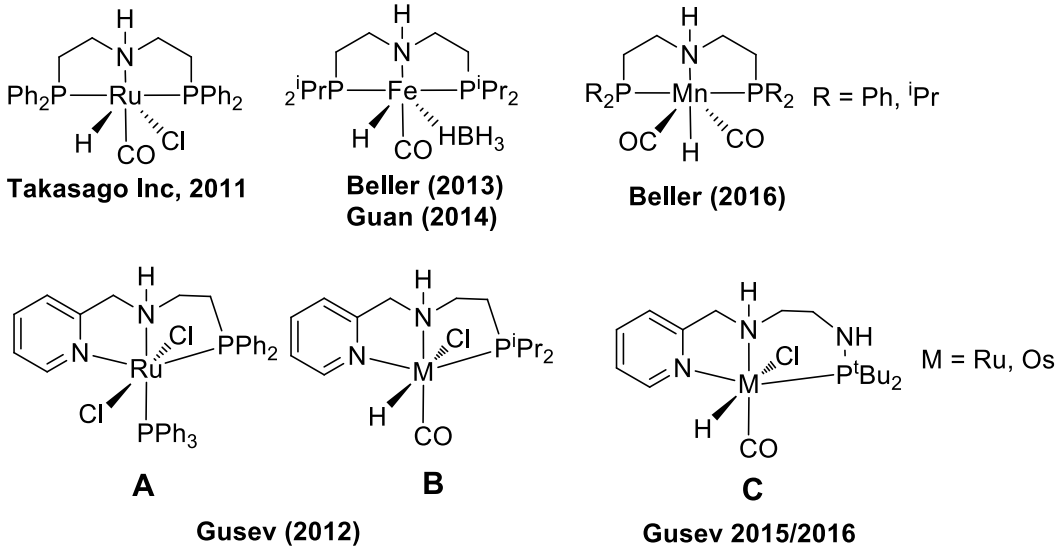


Figure 58 : Exemples de ligands avec une amine secondaire coopérative

Le groupe de Beller a utilisé une nouvelle fois ce ligand avec du manganèse, afin de tirer profit de métaux non-nobles pour catalyser des réactions d'hydrogénation. Ces complexes sont capables d'hydrogéner une variété de substrats, comme des esters, cétones, nitriles ou aldéhydes.[204,205]

Parallèlement le groupe de Gusev a développé des analogues de ces ligands avec une pyridine à la place d'une phosphine. Le premier catalyseur de ce genre montre de très bons résultats pour l'auto-transfert d'hydrogène à partir d'éthanol pour hydrogéner ester et imines (Figure 58, A).[206] Le second catalyseur décliné avec de l'osmium et du ruthénium a également donné d'excellents résultats, particulièrement dans le cas du ruthénium (Figure 58, B).[207]

Le même groupe a continué le travail sur ce type de ligand et en a développé une version aminophosphine à la place de la phosphine qui se révèle encore plus efficace. Le catalyseur d'osmium a été utilisé pour l'hydrogénation sélective des carbonyles d'énones ainsi que le couplage déshydrogénant d'alcool en ester,[208] ce qui a aussi pu être réalisé avec l'analogue ruthénium. Le complexe d'osmium est le plus efficace (Figure 58, C).[209] Les études mécanistiques de ces

complexes soulignent l'importance du groupement NH de l'amine secondaire pour les processus d'hydrogénation.

Pour notre part, inspirés par les ligands précédents, nous avons décidé d'explorer la synthèse d'un ligand contenant une amine secondaire avec un phosphore pentavalent. Après synthèse du ligand NNP, le phosphore pourra être oxydé avec deux atomes chalcogène : le soufre et l'oxygène ou avec un azote pour former l'iminophosphorane (Schéma 80).

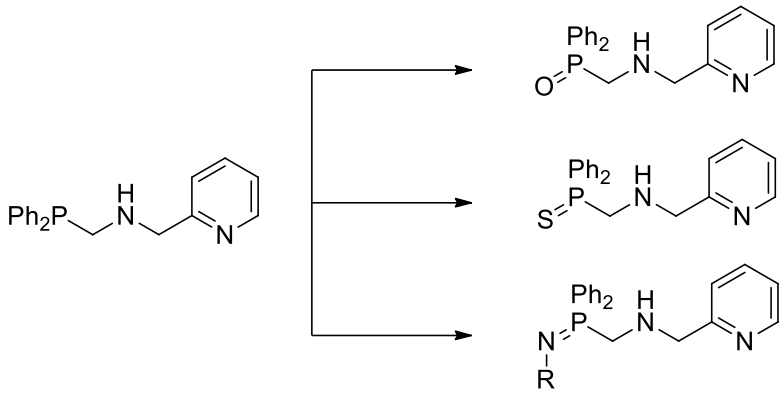


Schéma 80 : Synthèse de ligands coopératifs avec un phosphore pentavalent.

A.2) Synthèse du ligand

A.2.a) Synthèse de NNP

Notre laboratoire a déjà exploré la synthèse d'un ligand par condensation.[210] Elle se déroule par simple addition d'une amine sur une hydroxyphosphine, cependant la formation de l'amine secondaire (Schéma 81, **i**) est délicate. En effet une addition stœchiométrique des réactifs mène à l'amine tertiaire (Schéma 81, **ii**), substituée par une seconde hydroxyphosphine.

Pour éviter la formation de ce ligand, la tert-butylamine est additionnée en léger excès à la phosphine pour former **i** et peut ensuite être éliminée par évaporation sous-vide du mélange. Dans le cas de l'aniline en revanche il est plus difficile de l'éliminer par évaporation. La réaction se déroule donc en quantité stœchiométrique sous vide dynamique pour éliminer l'eau formée.

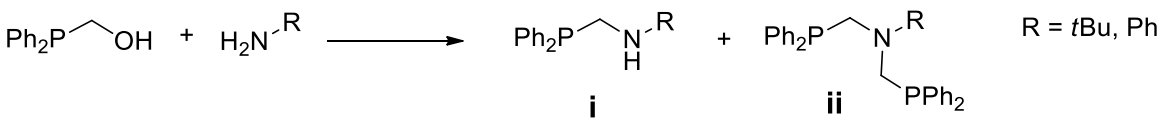


Schéma 81 : Synthèse de ligand par condensation

La synthèse du ligand commence par celle du diphenylphosphinométhanol. Ph_2PCH_2OH est obtenu comme décrit dans la littérature[211] par addition de $HPPh_2$ et de paraformaledéhyde sans solvant à 100°C pendant 4h, ce qui donne une poudre blanche (87% de rendement) caractérisée par un singulet à -10 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans le THF deutéré. Nous avons ensuite rencontré les mêmes problèmes

que ceux mentionnés plus haut avec la formation de produit mono- et di-substitué (Schéma 82, **L2** et **L3** respectivement).

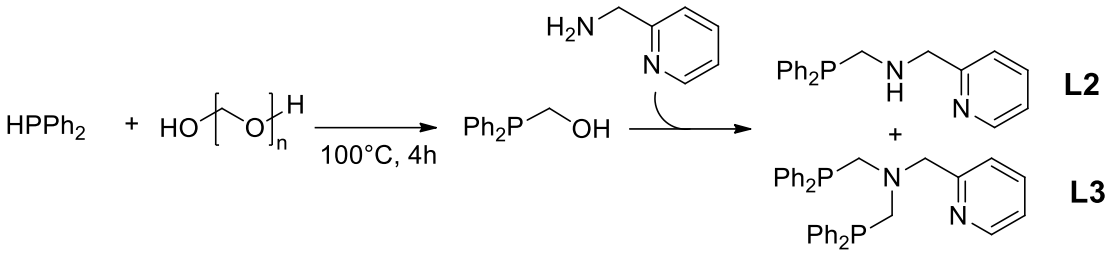


Schéma 82 : Synthèse du précurseur NNP

Pour identifier le produit di-substitué (**L3**) celui-ci est synthétisé par addition de 2 équivalents de phosphine sur un équivalent de 2-picolylamine dans du dichlorométhane. La réaction est réalisée en présence de $MgSO_4$ pour éliminer l'eau résultante de l'addition. Un seul produit, identifié par un singulet à -27.5 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans le THF-d8, se forme.

L'addition équimolaire de 2-picolylamine sans solvant après 20h d'agitation sous vide dynamique amène à la formation du produit mono- et di-substitué dans des proportions égales (Figure 59). Le ligand **L2** donne lieu à un singulet à -19 ppm en RMN ^{31}P.

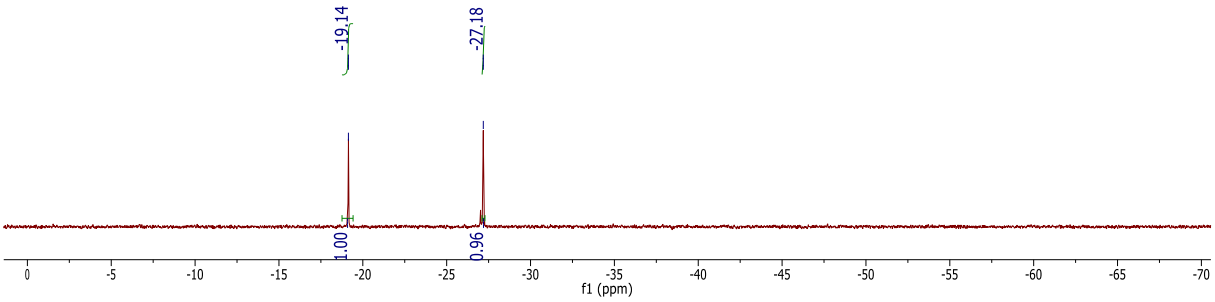


Figure 59 : Réaction d'addition équimolaire de Ph_2PCH_2OH et de 2-picolylamine

Par la suite nous avons utilisé différents solvants en augmentant progressivement la quantité de 2-picolylamine, toujours en présence de $MgSO_4$ pour absorber l'eau produite En augmentant graduellement le nombre d'équivalent d'amine : de 1 à 3 par incrémentation de 0.5. Il a été observé qu'il fallait 3 équivalents d'amine pour former uniquement **L2**, sous forme d'une huile jaune. La réaction est plus rapide avec un solvant polaire comme le dichlorométhane et s'achève en deux jours. Il faut en revanche 4 jours à 60°C pour obtenir le même résultat dans le toluène ou le THF (Schéma 83). Mis à part la vitesse de réaction on ne constate pas de différence significative quant au ratio **L2**/**L3** (quand le produit de départ est entièrement consommé). Des quantités inférieures d'amine produisent inévitablement au minimum 5% de **L3**.

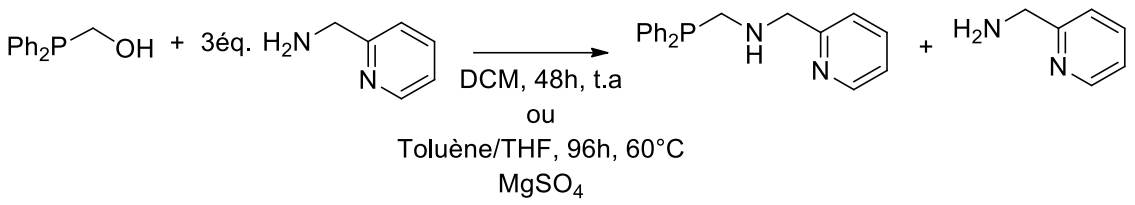


Schéma 83 : Synthèse du produit mono-substitué

Nous avons essayé plusieurs méthodes de purifications comme des lavages ou des précipitations qui n'ont pas permis d'isoler **L2**. En effet, les deux composés sont solubles dans les mêmes solvants. En dissolvant le mélange dans le minimum de méthanol et en ajoutant goutte à goutte du pentane, un précipité apparaît. Le précipité est filtré et analysé en RMN mais il montre la présence des 2 produits, le filtrat est analysé de la même façon et révèle ces mêmes signaux dans les mêmes proportions. Les tentatives de lavages au pentane et à l'éther diéthylique entraîne la formation du composé di-substitué, **L3**. Il n'est donc pas possible d'isoler le produit mono-substitué, **L2**.

Cet excès ne peut pas être retiré par lavage car celui-ci conduit à **L3**, cela laisse donc uniquement l'évaporation comme solution. Malheureusement la 2-picolylamine a une température d'ébullition de 202°C ce qui rend l'opération délicate. En théorie cela reste possible en utilisant des rampes à vides qui peuvent descendre à des pressions inférieures à $1.0.10^{-1}$ mbar. Après synthèse du composé **L2** le mélange est mis à évaporer à 60° pendant une nuit, la RMN prise le lendemain indique une conversion complète en **L3**.

Il est donc clair que le produit **L2** n'est pas stable, les différentes purifications et l'évaporation sont réalisées en milieu anhydre, ainsi il n'est pas possible de reformer l'hydrophosphine. Une purification par chromatographie n'est également pas possible vu le manque de stabilité.

Le ligand **L2** est donc toujours obtenu en présence de 2-picolylamine. Trois signaux sont caractéristiques de la 2-picolylamine en RMN ^{1}H dans le THF-d8 : l singulet à 1.65 ppm correspondant à NH_2 (Figure 60, 1), un singulet à 3.85 ppm pour CH_2 (Figure 60, **2**) et un doublet à 8.45 ppm pour le CH de la pyridine en alpha de l'azote (Figure 60, **3**). La réaction de condensation se traduit par la disparition du signal à 1.65 ppm et l'apparition d'un doublet à 3.38 ppm ($^2J_{P,H}$= 4.14 Hz) qui correspond au CH_2 lié à la phosphine (Figure 60, **4**). Le méthylène lié à la pyridine est légèrement déblindé par rapport à l'amine libre et résonne comme un singulet à 3.98 ppm (Figure 60, **5**). Les protons aromatiques sont peu influencés par la condensation, ainsi le signal à 8.45 ppm intègre pour deux hydrogènes (Figure 60, **3 + 6**), un appartenant au ligand et l'autre à l'amine en excès (Figure 60).

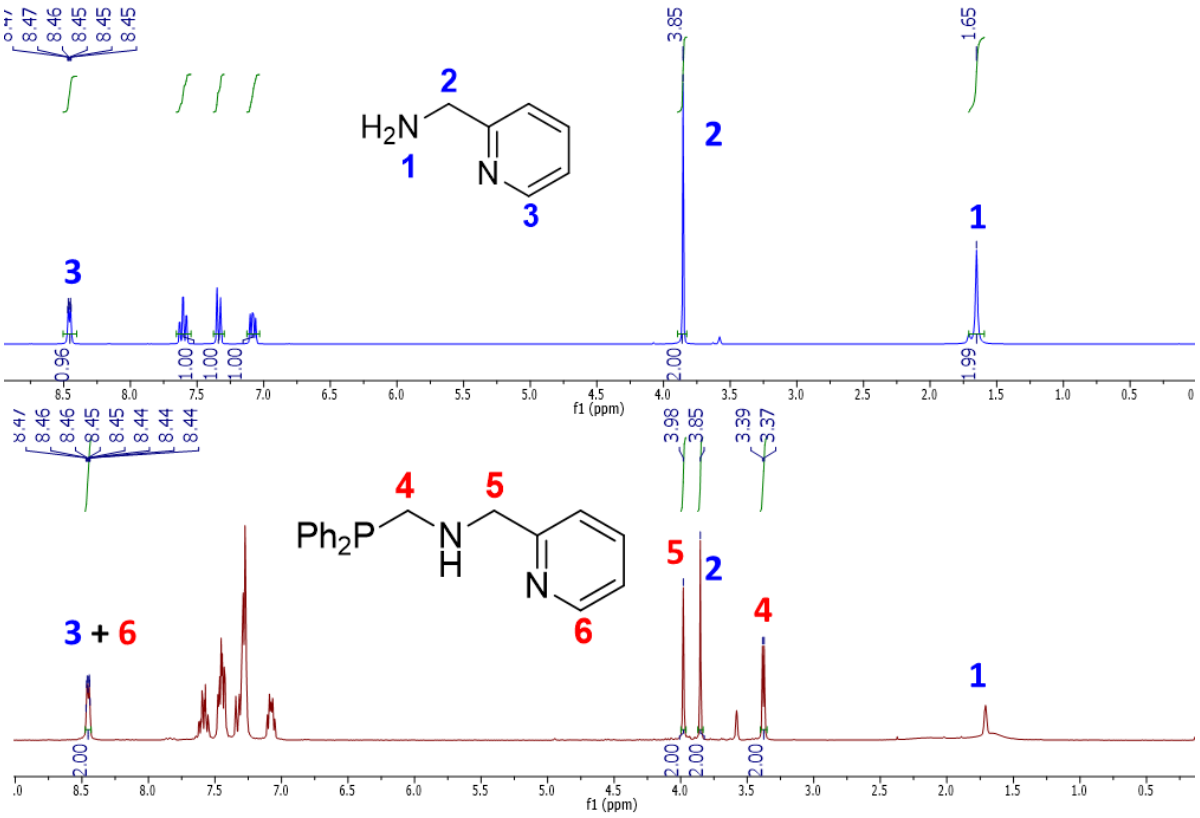


*Figure 60 : Spectre RMN $^{1}H\{^{31}P\}$ dans THF-d8 de la 2-picolylamine (haut) et du ligand **L2** (bas)*

Nous avons ensuite cherché à synthétiser les composés pentavalents dans le but d'observer si l'oxydation permet de gagner en stabilité.

A.2.b) Essais de synthèse de ligands pentavalent

L'oxydation du phosphore a été réalisée soit à partir du précurseur hydroxyphosphine soit à partir du ligand **L2** en présence de l'excès d'amine.

Oxydation avec par le soufre

Le dérivé thio-hydroxyphosphine est synthétisé par ajout de 0.125 équivalent de S_8 à Ph_2PCH_2OH dans du toluène à température ambiante pendant 2 h. Le produit thio-hydroxyphosphine est obtenu quantitativement, celui-ci est caractérisé par un singulet à 42.9 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans CD_2Cl_2, ce qui conforme à ce qui est décrit dans la littérature.[212]

Le composé est ensuite ajouté directement à 1 équivalent de 2-picolylamine à température ambiante et en présence de $MgSO_4$ (Schéma 84). Après deux heures d'agitation l'analyse RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel indique un seul singulet à 41.0 ppm. Le léger déplacement chimique par rapport au précurseur (Δ_δ= 1.9 ppm) indique que la condensation s'est bien déroulée. La réaction est néanmoins laissée à agiter pendant 24 h pour s'assurer qu'il ne s'agit pas du produit de départ et aucun changement n'est observé.

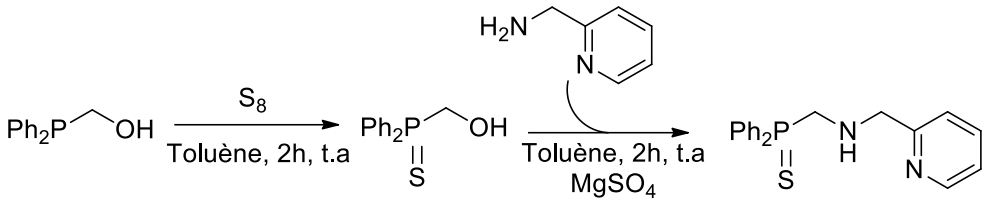


Schéma 84 : Synthèse du dérivé thiophosphine

Le mélange est ensuite filtré et évaporé pour donner une huile jaune. L'analyse RMN montre une dégradation. La RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ indique désormais deux singulets à 40.5 et 40.0 ppm dans un ratio 0.5 : 1 le singulet à 40.5 étant le produit de dégradation. En RMN ^{1}H, la thiophosphine avec des signaux comparables à celui du ligand **L2** : un singulet à 3.80 ppm pour le CH_2 côté pyridine, un doublet à 4.40 ppm ($^{2}J_{P,H}$= 1.89 Hz) pour le CH_2 côté thiophosphine, ainsi que le multiplet de la pyridine à 8.45 ppm (Figure 61). Le ligand thiophosphine est majoritaire et correspond au signal à 40.0 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$.

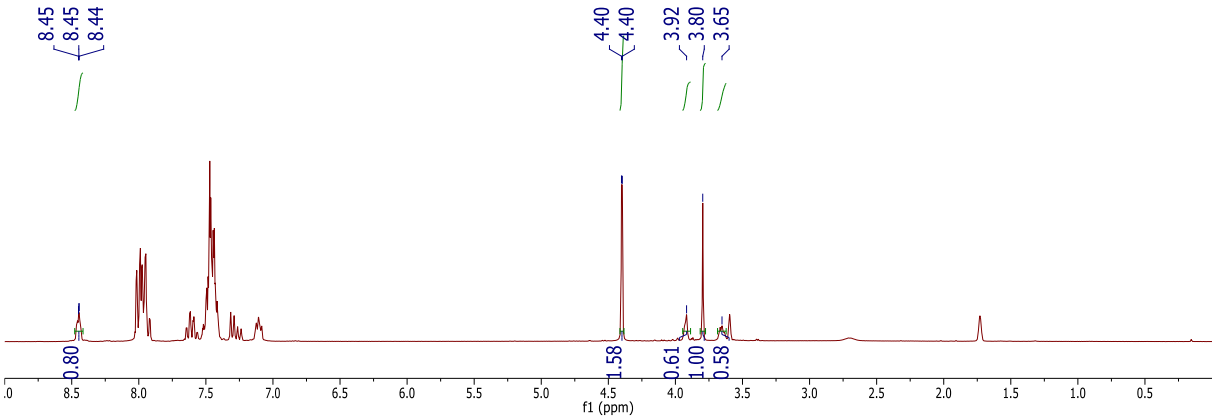


Figure 61 : Spectre RMN ^{1}H du dérivé du thiosphophine après évaporation

On constate que l'oxydation de la phosphine en thio-phosphine déblinde fortement les protons méthyléniques côté phosphore par rapport au dérivé **L2** ($\Delta\delta_H$ = 1.02 ppm), et les protons côté pyridines à 3.80 ppm sont eux légèrement blindés par comparaison ($\Delta\delta_H$ = -0.18 ppm). En revanche on observe aussi la dégradation de la molécule car l'intégration pour ces méthylènes n'est pas identique (ratio de 1.5 : 1 respectivement) et deux multiplets correspondants à des CH_2 sont identifiés à 3.92, et 3.65 ppm. Il est possible que l'évaporation ait entraîné la dégradation du produit en produit de départ.

Les tentatives de lavage de l'huile obtenue au pentane n'apportent aucune solution. Le surnageant contient 2 types de noyaux P résonnant à 43.3 et 40.1 ppm, tandis que le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ de l'huile montre une multitude de pics ce qui indique une dégradation plus importante. La solution de pentane est évaporée et la RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ effectuée dans le THF-d8 montre cette fois deux singulet à 40.5 et 40.0 ppm dans un ratio de 4 : 1, le ratio entre les deux pics s'est inversé ce qui indique

certainement que le produit s'est davantage dégradé pendant la tentative de purification. En effet le signal à 40.0 ppm que l'on a attribué au ligand thiophosphine est désormais minoritaire.

Oxydation par l'azote

Afin d'obtenir un iminophosphorane nous avons tout d'abord synthétisé un azoture, comme préalablement décrit dans le chapitre III à partir d'aniline. L'azoture a ensuite été ajouté à l'hydroxyphosphine dans le toluène à température ambiante, ce qui conduit à un dégagement gazeux lors de l'addition (Schéma 85). Après deux heures la RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel montre un singulet majoritaire à 30 ppm, ce qui est plutôt élevé pour un iminophosphorane, que l'on attend à un déplacement chimique proche de 0, ainsi qu'une dizaine d'autres signaux entre -37 et 32 ppm, après 24 h on n'observe aucun changement.

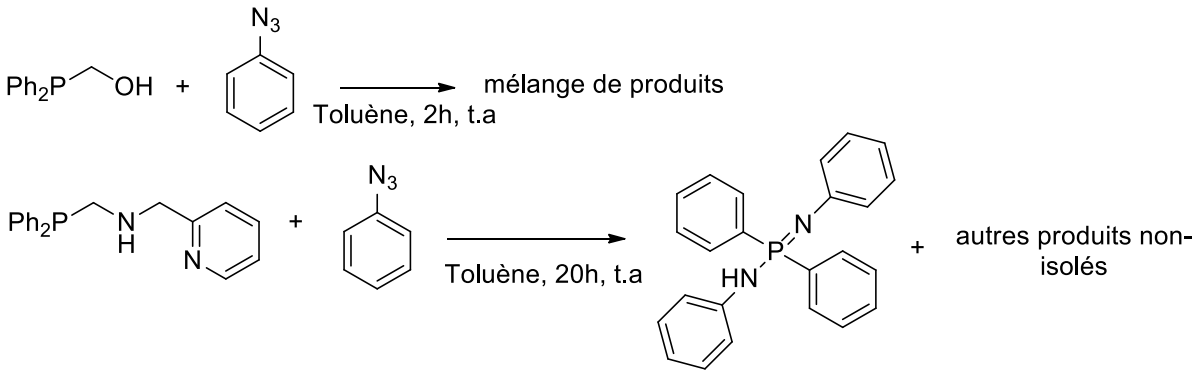


*Schéma 85 : Réactivité de l'hydroxyphosphine et de **L2** avec l'azoture de phényl*

La formation d'iminophosphorane a également été tentée à partir de **L2**. L'azoture est ajouté à un mélange de **L2** (synthétisé au préalable puis filtré pour éliminer le $MgSO_4$) et de picolylamine dans le toluène et laissé agiter 20 h à température ambiante. Cela conduit à l'apparition d'un précipité (Schéma 85). L'analyse du surnageant montre un singulet à -8 ppm ainsi qu'un singulet minoritaire à 29.2 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$. La solution est concentrée pour augmenter la quantité de précipité et celui-ci est filtré.

Le solide blanc ainsi isolé présente un singulet à -6.9 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans le THF-d8. L'analyse du spectre proton (Figure 62) montre l'absence complète de signaux avant 6.5 ppm ce qui indique pour la molécule l'absence de CH_2 et la présence uniquement de signaux aromatiques dont deux larges entre 6.5 et 7ppm et un doublet de doublet à 8 ppm.

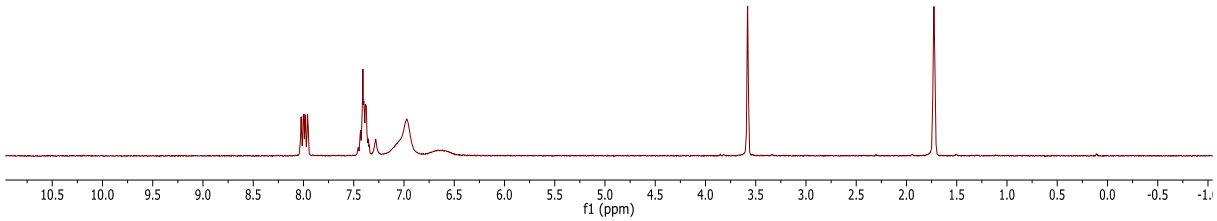


*Figure 62 : Spectre RMN ^{1}H de l'addition d'azoture de phényl sur **L2***

Des cristaux de ce produit ont été obtenus et analysé par diffraction par rayons X (Figure 63). La molécule obtenue est un aminoiminophosphorane. Cette structure est en accord avec l'absence de signaux de méthylène dans le spectre RMN ^{1}H. La longueur de liaison N2-P1 est courte pour un iminophosphorane (1.560 (4) Å) tandis que la liaison P-NH est légèrement plus longue (1.679 (4) Å). La délocalisation des électrons sur les liaisons N-P-N est certainement responsable de ces faibles valeurs.

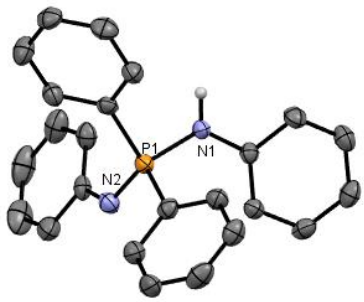


*Figure 63 : Structure radiocristallographique du composé obtenu par addition d'azoture de phényl sur **I**. Les atomes d'hydrogène des phényls ont été omis par soucis de clarté. Longueurs de liaisons sélectionnées (Å) : N1-P1 1.679(4), N2-P1 1.560(4).*

Cette molécule a déjà été décrite dans la littérature, il en existe plusieurs synthèses ; par exemple l'addition de deux équivalents d'azoture de phényle sur un équivalent de diphényle phosphine.[213,214] Une déprotonation de cette molécule entraîne une forte délocalisation des électrons au cœur du système N-P-N ce qui en fait un bon ligand.

Oxydation par l'oxygène

Le ligand **L2** préparé en présence d'un excès d'amine a été mis en présence d'H_2O_2 en quantité stœchiométrique (Schéma 86). La RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel montre un singulet à 35.5 ppm et un autre pic à 22.7 ppm dans un ratio de 10 : 1.

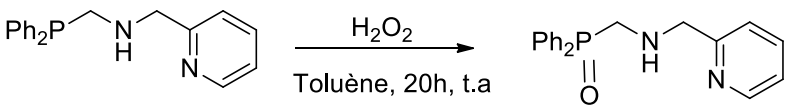


Schéma 86 : Oxydation avec H_2O_2 du ligand L2

Le mélange est évaporé et extrait avec du toluène, celui-ci est évaporé et les spectres RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ et ^{1}H sont réalisés dans CD_3Cl. Le spectre $^{31}P\{^{1}H\}$ indique un seul pic à 30.2 ppm. Alors que en RMN ^{1}H ils sont à 3.85 et 3.98 ppm pour la 2-picolylamine et le ligand **L2** respectivement. Le doublet du CH_2 côté oxyde de phosphine est observé à 3.55 ppm ($^{2}J_{P,H}$ = 7.5 Hz). La constante de couplage phosphore-proton est plus élevée que précédemment (4.1 contre 1.9 Hz pour **L2** et le dérivé thiophosphine respectivement).

Les signaux aromatiques correspondant à la pyridine sont différents entre le dérivé oxyde de phosphine et la 2-picolylamine avec deux multiplets à 8.56 et 8.63 ppm. Cela signifierait que l'oxydation de la phosphine impacte le déplacement chimique de ces protons pourtant lointains.

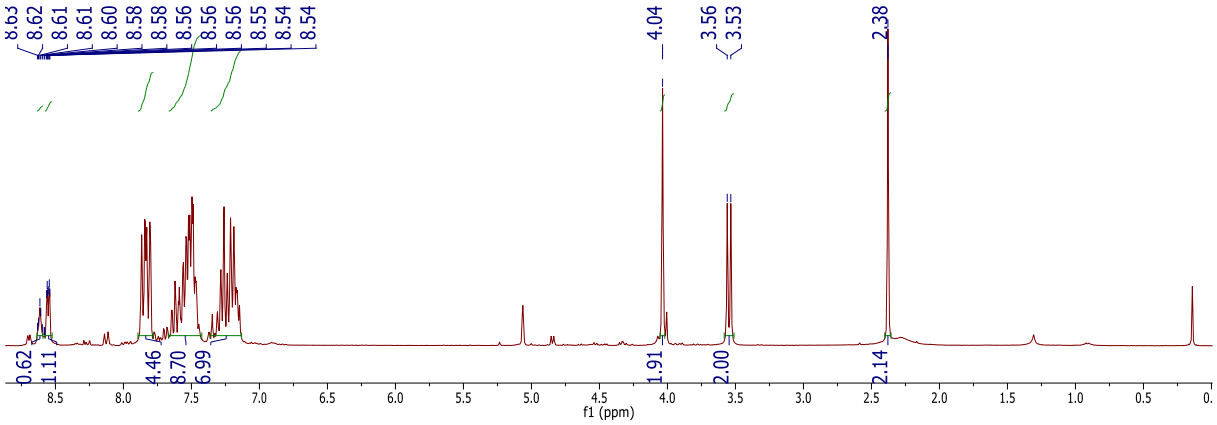


Figure 64 : Spectre ^{1}H du dérivé phosphine oxyde dans $CDCl_3$

Il nous a donc été impossible d'isoler des composés comportant un phosphore pentavalent à partir de **L2**, nous avons par la suite étudier sa coordination, dans l'idée de s'affranchir après cette étape de l'excès d'amine.

A.2.c) Complexations

L'ajout de $ZnBr_2$ à une solution de ligand **L2** dans le THF conduit à la formation d'un précipité blanc, tandis que le surnageant contient un seul produit phosphoré résonnant comme un singulet à -20.0 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$. Le solide est filtré et le surnageant est évaporé. Le précipité blanc n'est soluble dans aucun solvant organique même en chauffant et est légèrement soluble dans D_2O. Le spectre ^{1}H est peu lisible du fait de la très faible concentration mais il indique la présence de 2-picolylamine et aucun signal en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$. Le spectre ^{1}H du résidu provenant du surnageant mesuré dans CD_2Cl_2 indique la présence du squelette du ligand et la présence de THF (Figure 65).

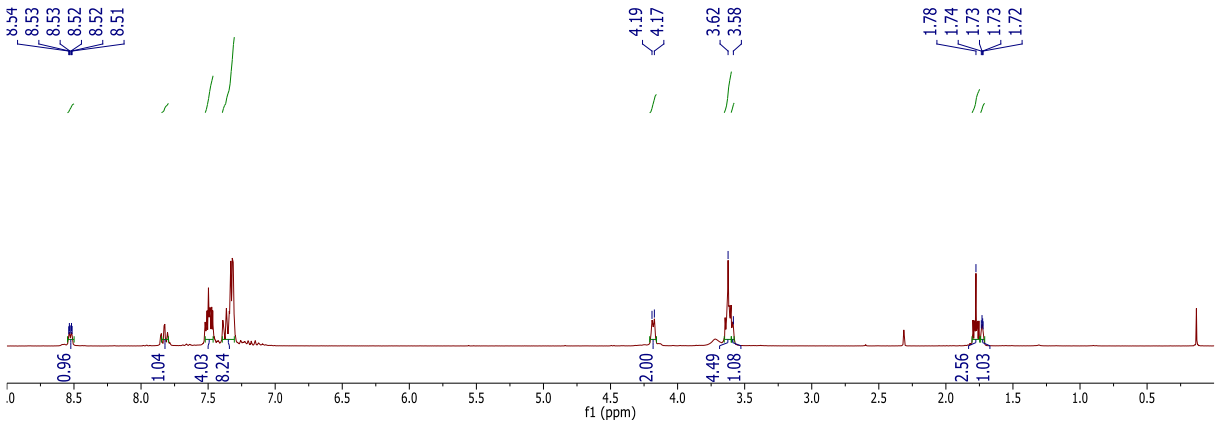


*Figure 65 : Spectre RMN ^{1}H du surnageant de la réaction de **L2** avec $ZnBr_2$ dans le THF-d8*

Il est possible que le zinc dibromé ait précipité avec l'excès d'amine présent. Le produit présent dans le surnageant pourrait être un complexe **L2ZnBr(THF)**.

Les tentatives de caractérisation par RMN multinoyaux du composé formé ont échoué. Alors que le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ montrait un unique singulet à -17.6 ppm, le composé se dégrade et deux signaux sont observés à -22.0 et -27.2 ppm. De la même façon le spectre proton montre un dédoublement des signaux aromatiques.

Une étude par spectroscopie de masse a aussi été réalisée pour identifier les produits de la réaction. Le surnageant et le précipité ont été analysés séparément et les deux présentent des pics similaires correspondant au ligand oxydé à 323.1308 m/z (**L2**+OH^+), au composé **L3** oxydé à 537,1859 m/z (**L3**+O_2H^+) et à un complexe de Zn (**L2**+$ZnBrOH^+$) à 464.9678 m/z (Figure 66). Il est possible que le précipité et le surnageant montrent les mêmes signaux car le premier est tellement peu soluble que les molécules observées sont en réalité des traces de celles présentes dans le surnageant.

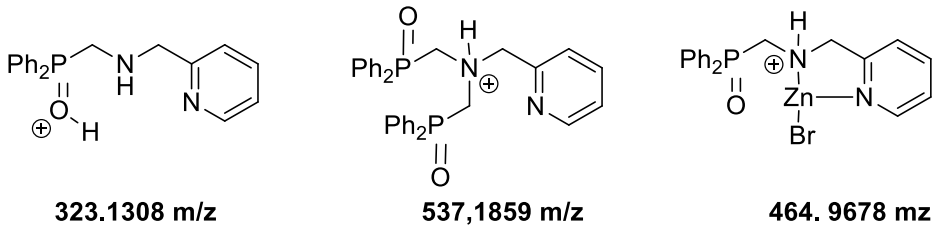


Figure 66 : Représentations de molécules observées en analyse HRMS (ESI^+)

Pour comparer nous avons réalisé la réaction de la 2-picolylamine avec $ZnBr_2$, la réaction à température ambiante dans le THF entraîne la formation d'un précipité également. L'analyse par RMN ^{1}H du surnageant montre la présence de l'amine, l'analyse par spectroscopie de masse montre un composé à 109.0762 m/z correspondant à l'amine ionisée par un proton.

Notre hypothèse concernant cette réaction est que la majorité de l'excès d'amine forme un composé insoluble avec le zinc mais que majoritairement le ligand **L2** ne se coordine pas à celui-ci. Il semble donc difficile de purifier le ligand de cette façon.

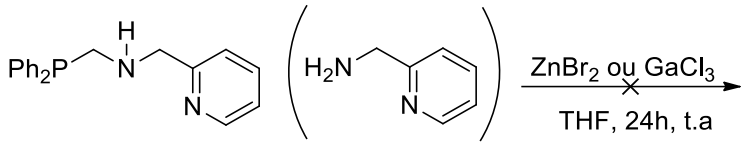


*Schéma 87 : Réaction de **L2** avec $ZnBr_2$ et $GaCl_3$*

Une autre réaction avec $GaCl_3$ (Schéma 87) est réalisée dans les mêmes conditions et un précipité se forme de la même manière, on observe en RMN $^{31}P\{^1H\}$ du brut réactionnel 2 singulets à -24 et -23 ppm dans un ratio 10 : 1. Le spectre ^1H dans le THF-d8 nous indique qu'il y a trop de protons aromatiques par rapport aux CH_2 ce qui signifierait que la coordination ait entrainé la reformation de **L3**. En revanche on observe également les deux jeux de signaux correspondants au déplacement du THF ce qui peut s'interpréter comme la présence de THF coordiné. L'analyse par spectroscopie de masse du produit montre le ligand **L2** protoné (**L2**+H+) à 307.1362 m/z ainsi que le ligand **L3** oxydé 537,184 m/z (**L3**+O_2H^+) comme précédemment.

Il est possible que le complexe formé avec le zinc ou le gallium se dégrade rapidement durant l'analyse.

Nous avons poursuivi l'idée de coordiner le ligand à un métal pour obtenir un complexe diamagnétique en utilisant $[Mn(CO)_5Br]$. Nous avons essayé deux méthodes différentes : utiliser le ligand en présence d'excès d'amine ou engendrer le ligand en présence de métal.

La première réaction (Schéma 88) après 24 h conduit à un faible précipité. Une analyse du surnageant indique un singulet majoritaire en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à 69.8 ppm et 3 autres très minoritaires à -19.8, -21.2, -23.6 ppm, qui sont probablement des traces de ligands n'ayant pas réagi alors que le spectre $^{31}P\{^1H\}$ du précipité ne montre aucun signal. Le surnageant est évaporé et lavé au pentane et l'analyse du résidu par RMN dans CD_2Cl_2 du composé montre toujours cet unique singulet à 69.8 ppm sans la présence des autres signaux. Le spectre RMN du proton enregistré dans CD_2Cl_2 indique un doublet à 4.0 ppm, un singulet à 4.84 ppm et à 8.54 ppm, trois signaux qui pourraient correspondre au ligand **L2**, le produit obtenu n'a pour le moment pas pu être caractérisé plus en détail.

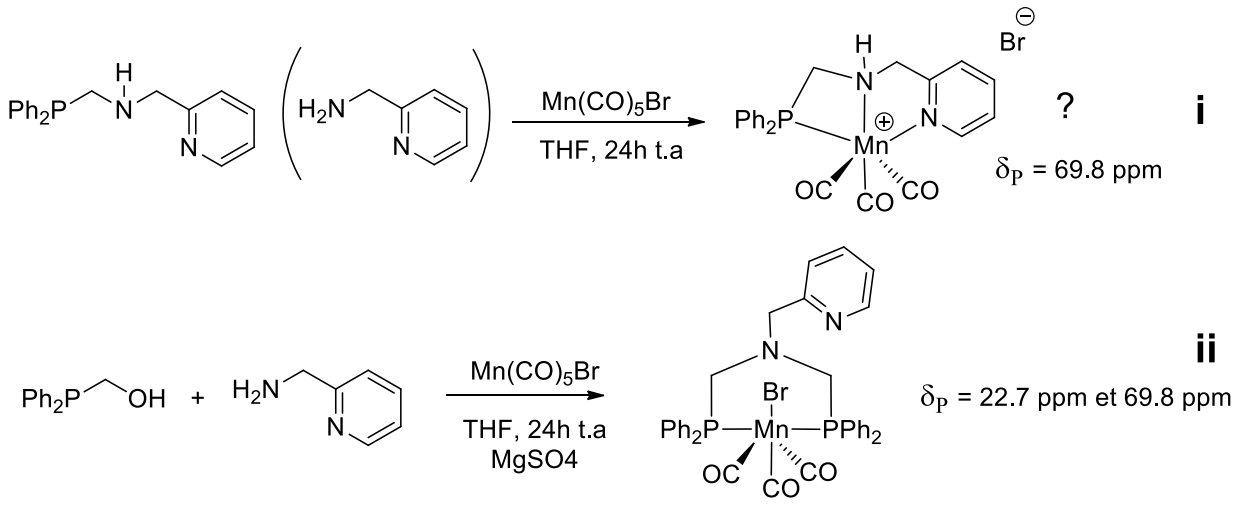


*Schéma 88 : Tentatives de coordination du ligand **L2** avec $Mn(CO)_5Br$*

L'analyse de la deuxième réaction après 24 h en RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre 3 signaux à 22.7, 38.5 et 69.8 ppm. La solution est concentrée et l'addition de pentane induit la précipitation d'un solide jaune. L'analyse de celui-ci en RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre un singulet à 22.7 ppm et un singulet à 69.8 ppm. Des cristaux sont obtenus à partir du tube RMN et analysés par diffraction par rayons X, la structure obtenue est un complexe de manganèse substitué par le ligand phosphine bis(pyridine) **L3**. Ce complexe a également été obtenu en faisant réagir **L3** avec $Mn(CO)_5Br$ ce qui nous a permis de déterminer que le signal à 22.7 ppm appartenait à la structure représentée au Schéma 88 (**ii**) : **[L3Mn(CO)$_3$]**. L'analyse de celle-ci sera détaillée dans la prochaine partie.

Par procédé d'élimination il est possible que le signal à 69.8 ppm corresponde au ligand **L2** coordiné au manganèse comme représenté au Schéma 88 (**i**) ; **[L2Mn(CO)$_3$](Br)**.

La tentative de formation du complexe en utilisant l'effet template du métal conduit donc à un mélange de deux produits, l'un identifié plus tard comme **[L3Mn(CO)$_3$]** et le deuxième que nous proposons être **[L2Mn(CO)$_3$](Br)** δ_P = 69.8 ppm. Le groupe de Pidko en collaboration avec le groupe de Beller a développé des complexes de manganèse(I) avec des ligands bidentes amino-diphénylphosphine. Ils observent des déplacements en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à 79.33 ppm dans le cas du complexe homoleptique **a** (Figure 67) et à 61.07 ppm dans le cas du complexe **b** (Figure 67).[215] Les déplacements chimiques sont dans la gamme de ce que nous observons.

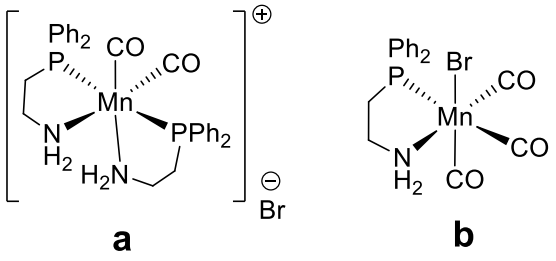


Figure 67 : Complexes PN de manganèse(I)

Tous les essais concernant le ligand phosphine-amine-pyridine **L2** n'ont pas abouti et nous nous sommes par la suite focalisés sur la chimie de coordination du ligand **L3**.

B) Synthèse et complexation du ligand L3

B.1) Synthèse et caractérisation

Le ligand est facilement synthétisé par addition de deux équivalents de 2-picolylamine sur Ph_2PCH_2OH dissous dans le dichlorométhane en présence de $MgSO_4$ comme agent desséchant. Après 15 h de réaction un seul singulet est observé en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à -27.5 ppm. Le mélange est filtré et le surnageant est évaporé pour donner **L3** sous la forme d'une huile blanche avec un rendement de 77%.



*Schéma 89 : Synthèse du ligand **L3***

Le ligand **L3** a ensuite été caractérisé, le spectre proton dans le THF-d8 est comparable à celui du ligand **L2**. Les méthylènes voisins du phosphore apparaissent sous la forme de deux doublets superposés entre 3.61-3.63 ppm et intègrent pour un total de 4 protons ce qui signifierait que les phosphores ne sont pas équivalents. Ils résonnent à champ un peu plus élevé que ceux de **L2** (3.61 au lieu de 3.38 ppm). Ce déblindage est aussi observé pour le CH_2 côté pyridine (CH_2-N) avec un singulet à 4.18 ppm (vs 3.98 ppm dans **L2**). Le proton de la pyridine le plus proche de l'azote sp^2 (CH-N) résonne toujours à 8.41 ppm.

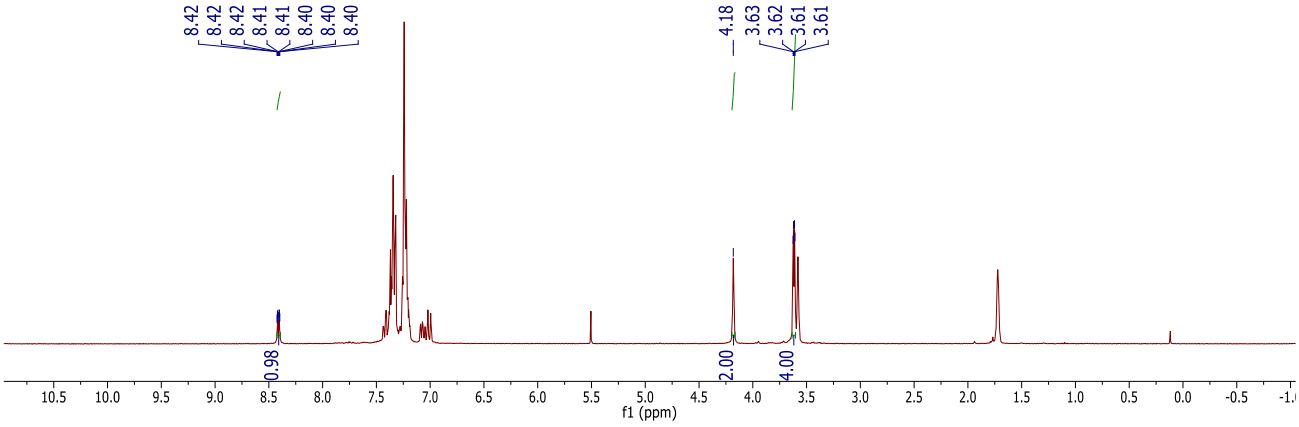


*Figure 68 : Spectre RMN ^1H de **L3** dans le THF-d8*

En RMN ^{13}C les déplacements de CH_2-P, CH2-N et CH-N sont observés respectivement à 58.9, 62.3 et 149.0 ppm.

Le ligand **L3** est beaucoup plus stable que **L2** mais reste sensible à l'humidité de l'air. La coordination de **L3** à différents métaux a été étudiée en privilégiant les métaux de la première rangée du tableau périodique dont le Mn^I, permettant l'obtention de complexes diamagnétiques.

B.2) Coordination

B.2.a) Fer

Les premières tentatives de complexation ont été réalisées avec du fer. Le fer dichlorure a été additionné au ligand en proportion stœchiométrique dans le THF. Un précipité jaune se forme et la réaction est arrêtée après 24 h d'agitation (Schéma 90). La RMN $^{31}P\{^1H\}$ du surnageant de réaction n'indique aucun pic, ce qui ce qui n'est pas étonnant pour un complexe paramagnétique.

Le précipité est filtré et lavé avec de faibles quantités de THF et ensuite séché sous vide. Une RMN $^{31}P\{^1H\}$ du solide dans CD_2Cl_2 marque toujours l'absence de signaux et le spectre ^1H montre des signaux entre 3 et 85 ppm. Des cristaux jaunes ont été obtenus, par diffusion de pentane dans une solution concentrée du complexe dans du dichlorométhane, et analysés par diffraction par rayon X.

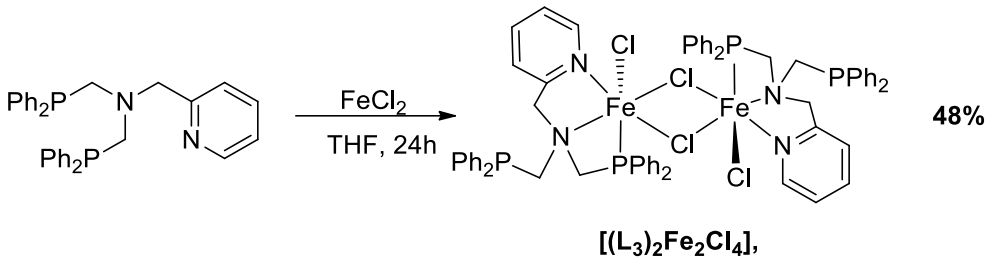


Schéma 90 : Synthèse de ***[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]***

La structure obtenue est un dimère neutre de Fe^{II}, **[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]**, (Figure 69) avec deux chlorures pontant, les fers sont coordinés par les deux azotes et un seul phosphore du ligand. Chaque fer a donc une géométrie octaédrique distordue.

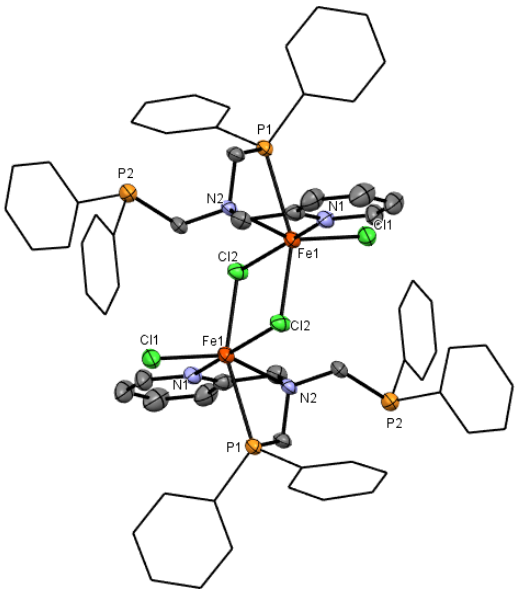


Figure 69 : Structure radiocristallographique de ***[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]****. Les atomes d'hydrogène ont été omis et les phényles du ligand sont représentés en mode « fil de fer » par soucis de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles sélectionnés (°) : Fe1-P1 2.6512(8), Fe1-N2 2.322(2), Fe1-N1 2.214(2), Fe-C12 2.4643(8), Fe1-Cl2 2.4639(8), Fe1-Cl1 2.3292(8), N2-Fe1-P1 64.98(6), N1-Fe1-P1 94.42(6), N1-Fe1-N2 72.92(8).*

Pour évaluer la déformation nous avons mesuré l'angle entre 3 plans moyens (définis par une moyenne entre 4 atomes) : P1-N2-Cl2-Cl1 : Z1, Cl2-Cl2-P1-N2 : Z2, et Cl2-Cl1-N1-N2 : Z3. L'écart entre ces plans est de 87.52° (Z1-Z2), 87.86° (Z1-Z3) et 58.15° (Z2-Z3) (Figure 70). Un octaèdre parfait devrait présenter un écart de 90° (soit une somme de 270°, ici elle est de 223.53°) entre chaque plan, ici l'octaèdre est déformé, notamment du fait des chlorures Cl2 qui provoquent la plus grosse déviation entre Z2 et Z3.

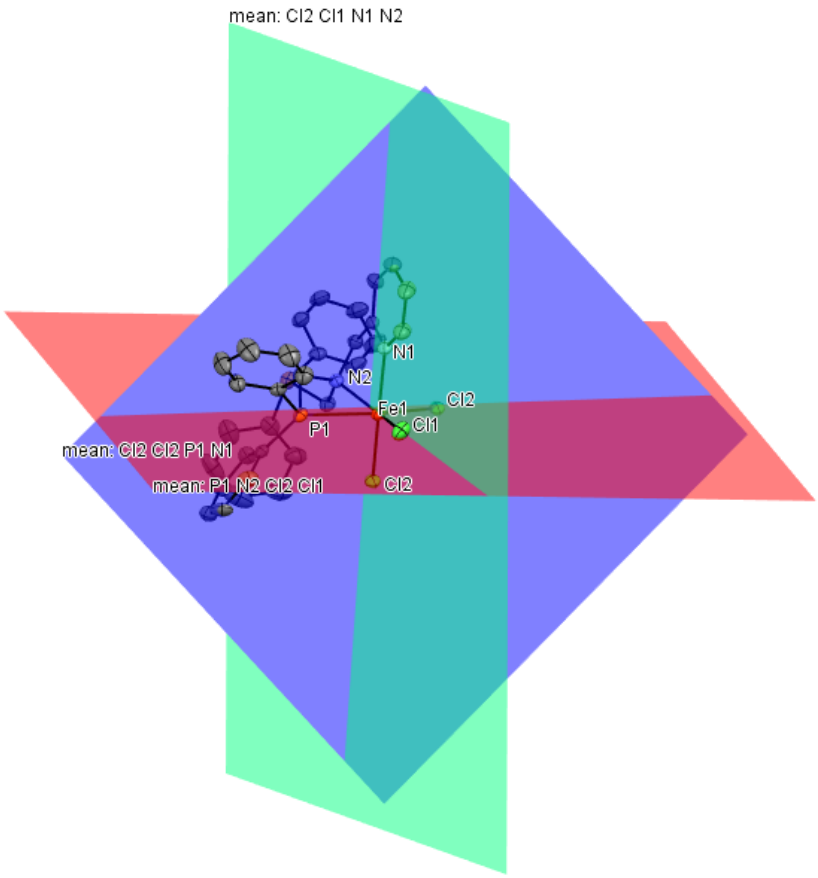


Figure 70 : Représentations des plans moyens Z1, Z2 et Z3 sur le complexe ***[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]***.

Il existe un exemple dans la CCDC d'un ligand NNP qui se coordine de la même façon à $FeCl_2$, il s'agit d'un ligand avec un NH central lié à une quinoline et à une diphénylphosphine décrit par le groupe de Morris.[216] Les longueurs de liaisons sont similaires, sauf pour la longueur Fe-P qui est plus longue dans **[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]** (2.6512(8) vs 2.5485(7) Å).

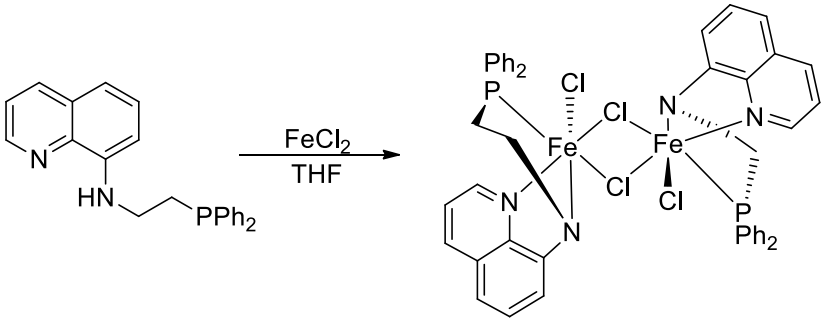


Schéma 91 : Coordination du ligand NNP du groupe de Morris à $FeCl_2$

L'espaceur entre l'amine secondaire et la phosphine est un éthylène dans le ligand développé par le groupe de Morris (Schéma 91), alors que dans **L3** la phosphine n'est séparée que par un CH_2 de l'azote central. Cette contrainte plus forte est observable au niveau de l'angle N2-Fe1-P1, il est mesuré à 64.98(6)° pour **[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]** et à 86.60(6)° pour le complexe du Schéma 91.

La coordination du ligand **L3** à $Fe(OTf)_2$ a été menée à bien dans le dichlorométhane (Schéma 92). Après 2 jours d'agitation à température ambiante, il n'y a pas de précipité. L'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ du brut de la réaction indique un singulet mal défini en à -25.6 ppm. La solution est évaporée, le spectre de RMN proton est réalisé et montre des pics entre 4 à 42 ppm et le même déplacement à -25.6 ppm en $^{31}P\{^1H\}$.

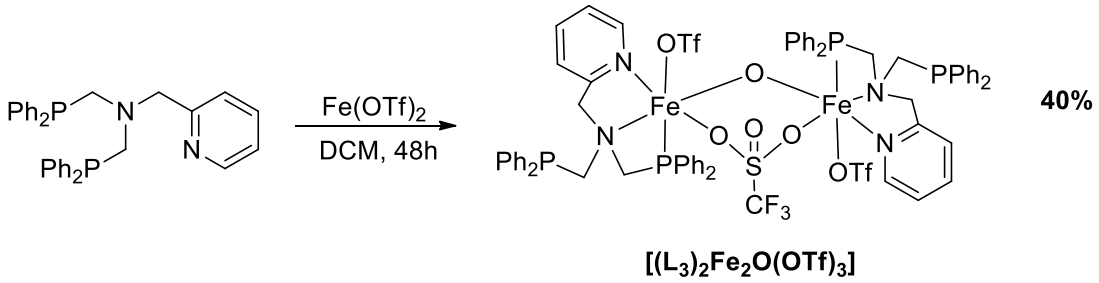


Schéma 92 : Synthèse de ***[(L3)$_2$Fe$_2$O(OTf)$_3$]****,*

Des cristaux sont obtenus et analysés par diffraction par rayon X. Il s'agit également d'un dimère, **[(L3)$_2$Fe$_2$O(OTf)$_3$]**, où les centres fer sont pontés par un oxygène et un triflate. Il n'existe pas d'exemple de complexes NNP avec de tels ponts dans la CCDC. En revanche quelques exemples de complexes bidentes N,N dicétiminate de titane décrits par le groupe de Mindiola présentent un tel arrangement (Figure 71).[217] Dans leur cas, le pont oxo provient d'une métathèse à partir de l'alkyliène initial, dans notre cas il est difficile de rationaliser la présence de ce pont. On pourrait envisager une contamination par de l'eau ou de l'oxygène de l'air, cependant les manipulations ont été réalisées en boite à gant. Pour exclure la contamination et envisager une activation du triflate il faudrait refaire la réaction et confirmer la molécule formée. Il est cependant à noter qu'en l'absence d'anion oxygéné (voir plus loin) on n'obtient pas le même genre de structure.

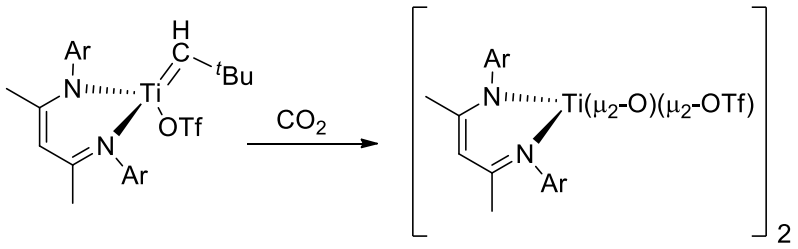


Figure 71 : Complexes avec triflates pontant de Mindiola.

Par comparaison avec **[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]** les longueurs de liaisons sont presque inchangées 2.274(2) Å pour la liaison Fe-N_{sp2}, 2.161 (3) Å pour Fe-N_{sp3} avec une liaison Fe-P plus courte que dans le complexe chloré (2.6388 (10) Å).

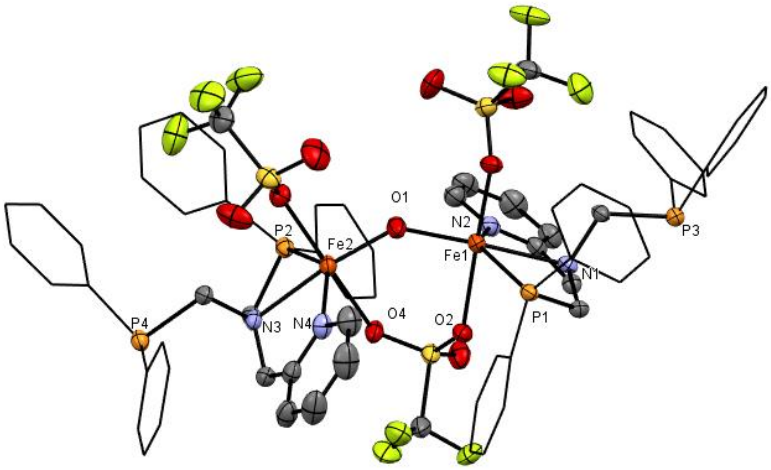


Figure 72 : Structure radiocristallographique de ***[(L3)$_2$Fe$_2$O(OTf)$_3$]****. Les atomes d'hydrogène ont été omis et les phényls du ligand sont représentés en mode « fil de fer » par soucis de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles sélectionnés (°) : Fe1-P1 2.6388(10), Fe1-N1 2.274(2), Fe1-N2 2.161(3), Fe1-O2 2.242(2), Fe1-O8 2.154(2), Fe1-O1 1.963(2), N1-Fe1-P1 64.49(6), N2-Fe1-P1 138.44(7), N2-Fe1-N1 74.70(9).*

Comme pour le complexe précédent la déformation de l'octaèdre est mise en évidence avec trois plans moyens entre 4 atomes : N3-N4-O1-P2 : Z1, O5-N4-P2-O4 : Z2, O1-O5-N3-O4 : Z3. Angles 87.72°(Z3-Z1), 82.87° (Z1-Z2) et 79.55° (Z2-Z3). Le complexe est moins distordu que **[(L3)$_2$Fe$_2$Cl$_4$]** la somme des angles mesurés est de 250.14°, c'est le pont triflate qui cause la plus forte distorsion.

Ensuite nous avons réalisé la coordination avec un autre précurseur cationique de fer(II) : [Fe(MeCN)$_6$](BF$_4$)$_2$ (Schéma 93) afin d'étudier la structure formée en absence de ligand oxygéné. La réaction a été réalisée en proportion équimolaire dans l'acétonitrile, après 3 jours le spectre RMN ^{31}P{^{1}H} du mélange réactionnel montre un seul singulet à 39.5 ppm et le mélange est évaporé.

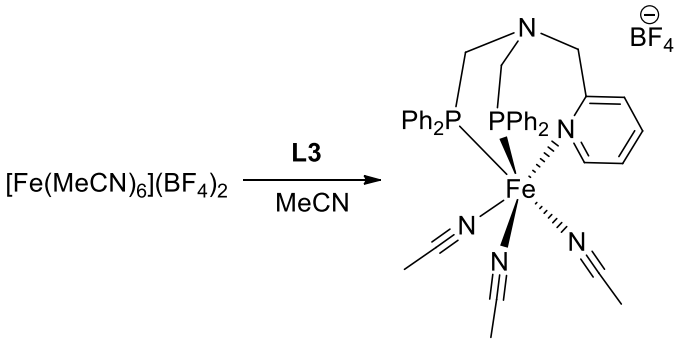


Schéma 93 : Coordination de ***L3*** *à [Fe(MeCN)$_6$](BF$_4$)$_2$ et structure probable de* ***[L3Fe(CH$_3$CN)$_3$](BF$_4$)$_2$***

Après évaporation du solvant, le spectre en RMN ^{1}H réalisé dans CD$_3$CN est bien défini ,confirmant l'obtention d'un composé diamagnétique. Il a donc pu être caractérisé par RMN multinoyaux. Les signaux observés en RMN ^{1}H sont comparables à ceux observés pour le ligand. Le groupe CH$_2$-P résonne sous la forme d'un triplet qui intègre pour 4H. Le signal ici est légèrement différent et apparaît sous la forme d'un triplet virtuel ce qui est différent de ce qu'on observe pour le ligand libre (Figure

73). Ce signal se transforme en un singulet lors du découplage de ^{31}P, pour le ligand comme pour le complexe. Dans le cas du ligand les deux CH_2 sont très légèrement différents, ce qui donne l'apparence de deux doublets qui se superposent et qui forment un seul singulet une fois les couplages au phosphore retirés. Dans le cas du complexe, on observe un triplet avec une constante de couplage de $^2J_{P,H}$ = 2.1 Hz qui se transforme en singulet après découplage au phosphore. Cela s'interprète comme deux CH_2 équivalents couplant de la même façon avec les deux phosphores.

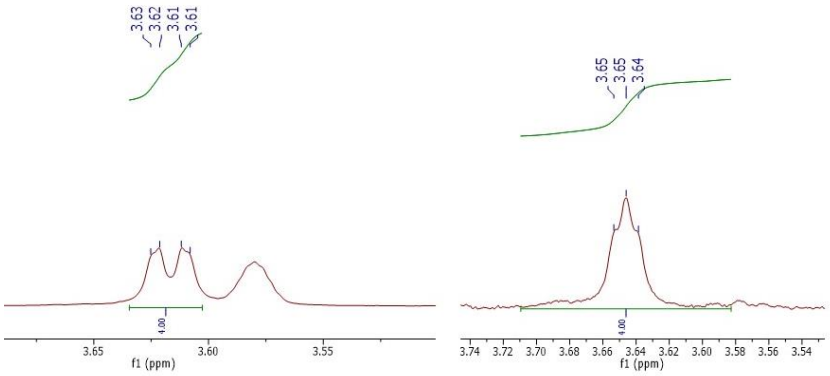


*Figure 73 : Comparaison des signaux en RMN ^1H des groupement CH_2-P du ligand **L3** (gauche) et du complexe (droite) dans CD_3CN*

Le multiplet formé par les acétonitriles coordinés à 1.96 ppm intègrent pour 9 protons ce qui correspond à trois molécules d'acétonitriles sur le fer. Ces données spectrales sont en accord avec la formation de **[L3Fe(CH$_3$CN)$_3$](BF$_4$)$_2$**, un complexe de géométrie octaédrique où le métal serait lié aux 2 phosphines et à la pyridine du ligand ainsi qu'à 3 acétonitriles. La coordination de la pyridine pourrait expliquer le léger déblindage du proton de la pyridine (CH-N : δ_H = 8.55 ppm vs 8.41 pour **L3**). Malheureusement des cristaux n'ont pas pu être obtenus pour vérifier cette hypothèse.

B.2.b) Cobalt

Le ligand a été mis en présence d'un demi équivalent de dimère de cobalt(0), [$Co_2(CO)_8$], dans le THF pendant 2 jours pour conduire à une solution rouge (Schéma 94). Un singulet à 26.0 ppm est observé en RMN $^{31}P\{^1H\}$, cependant après évaporation du mélange le spectre ^1H est difficilement interprétable.

L'obtention de cristaux a permis d'identifier un produit formé. Il s'agit d'un dimère de cobalt **[L3Co$_2$(CO)$_6$]** où seul un cobalt est lié au ligand (Figure 74). Le métal n'est coordiné que par les deux phosphores, les deux azotes sont éloignés du centre métallique.

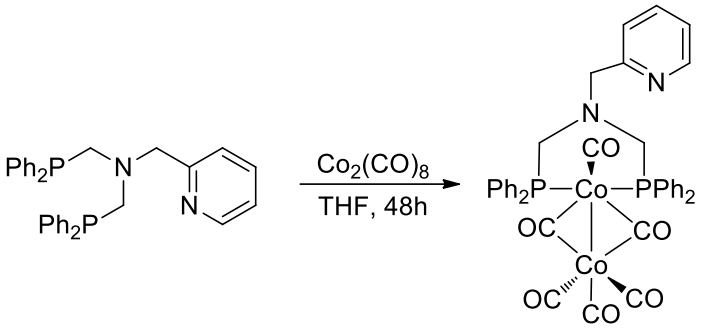


Schéma 94 : Addition de $Co_2(CO)_8$ sur le ligand L3

Des analyses supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si ce complexe est le seul formé et s'il reste du ligand libre.

Au sein de la structure les 2 cobalt sont différents, tous deux en géométrie octaédrique déformée. Les deux phosphores sont situés à une distance de 2.1936(8) Å et 2.2112(8) Å du cobalt Co1. Pour évaluer la distorsion, comme pour les complexes précédents, trois plans moyens sont définis : P1-P2-C2-Co1 : Z1 ; C2-C1-C3-P2 : Z2 ; Co2-C3-C1-P1 : Z3. Les angles calculés entre ces plans sont : 79.48° (Z1-Z2), 85.33° (Z2-Z3) et 74.67° (Z1-Z3). Ici contrairement à ce qui est observé pour **$[(L3)_2Fe_2Cl_4]$**, les 3 angles sont d'une magnitude comparable. Cependant, la coordination au deuxième cobalt est à l'origine de la distorsion qui se lit au travers de la faible valeur des angles entre Z1 et Z2 ainsi que Z1 et Z3. La somme des angles est de 239.45°.

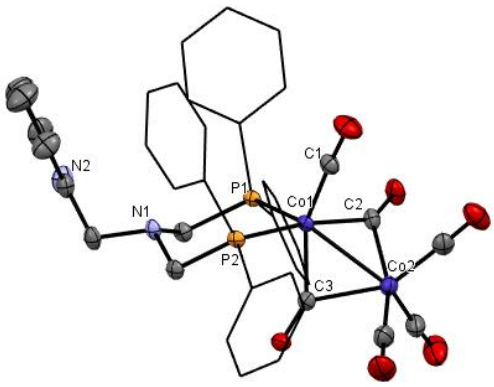


*Figure 74 : Structure radiocristallographique de **$[L3Co_2(CO)_6]$**. Les atomes d'hydrogène ont été omis et les phényls du ligand sont représentés en mode « fil de fer » par soucis de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles sélectionnés (°): Co1-P1 2.1936(8), Co1-P2 2.2112(8) Co1-Co2 2.4957(6), Co1-C1 1.780(3), Co1-C3 1.871(2), Co1-C2 1.886(3), P1-Co1-P2 95.40(3), P1-Co1-Co2 131.11(2), P2-Co1-Co2 118.41(2).*

B.2.c) Manganèse

En tentant de coordiner **L3** au Mn^{I} nous avons isolé un complexe que l'étude radiocristallographique a révélé être **[L3Mn(CO)$_3$Br]**. La réaction entre un équivalent de **L3** et un équivalent de [$Mn(CO)_5Br$] dans le THF pendant 16 heures à température ambiante permet de former ce complexe plus efficacement (Schéma 95). Le composé est obtenu avec un rendement de 60%.

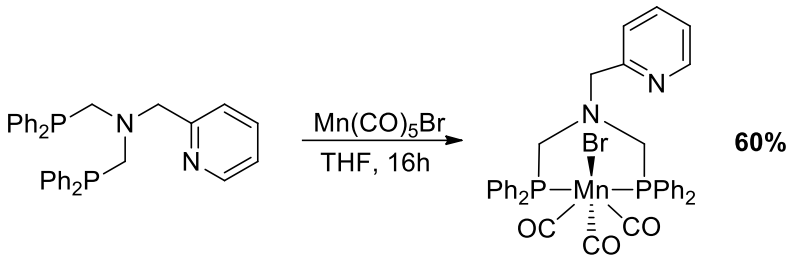


*Schéma 95 : Synthèse de **[L3Mn(CO)$_3$Br]***

Le complexe a été caractérisé par RMN dans CD_2Cl_2. Les protons des méthylènes ne sont pas équivalents, on observe un multiplet à 3.66 ppm, pour lequel on mesure une constante $^2J_{H,H}$ =13.2 Hz et un doublet de triplet ($^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz., $^2J_{P,H}$ = 4.0 Hz) à 4.03 ppm. Ce dernier se transforme en doublet après découplage du phosphore. Cela signifie que les protons situés au-dessus ou en dessous du plan moyen de la molécule ne sont pas équivalents, ce qui fait sens au vu de la structure. Par comparaison, le signal des CH_2-N reste un singulet à 3.88 ppm, ce qui est logique puisque la pyridine n'est pas coordinée. En revanche un des protons de la pyridine est également significativement blindé à 6.63 ppm par rapport à **L3**. En RMN ^{13}C les résonances du méthylène côté pyridine se situe à 70.6 ppm, les méthylènes en alpha des phosphores sont également légèrement inéquivalents puisqu'ils conduisent à l'observation de 2 signaux en RMN $^{13}C\{^{31}P\}$ étonnamment on ne mesure pas de couplage C, P.

Des cristaux obtenus par diffusion de pentane dans une solution de dichlorométhane du complexe concentré permettent l'analyse de la structure radiocristallographique (Figure 75), **[L3Mn(CO)$_3$Br],** du complexe. On retrouve comme pour le complexe de cobalt une géométrie où les deux atomes de phosphores sont coordinés.

Cela facilite l'interprétation du spectre ^1H discuté ci-dessus, chaque bras phosphine possède un proton orienté vers le brome lié au manganèse tandis que l'autre proton pointe dans la direction opposée, ils sont diastéréotopiques.

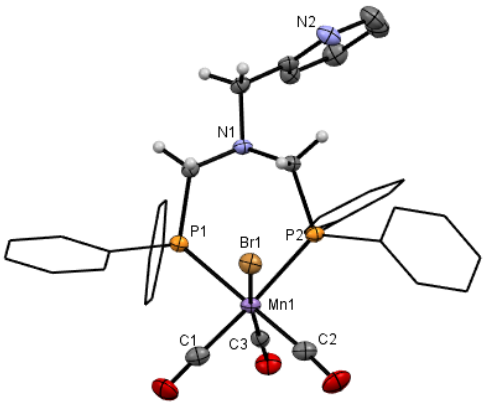


Figure 75 : Structure radiocristallographique de ***[L3Mn(CO)$_3$Br]****. Les atomes d'hydrogène ont été omis et les phényls du ligand sont représentés en mode « fil de fer » par soucis de clarté. Longueurs de liaisons (Å) et angles sélectionnés (°) : Mn1-P1 2.3509(8), Mn1-P2 2.3470(9), Br1-Mn1 2.5370(5), Mn1-C2 1.829(3), Mn1-C1 1.821(3), Mn1-C31.783(3), P1-Mn1-Br1 90.39(2), P2-Mn1-Br1 84.98(2), P2-Mn1-P1 88.26(3).*

Le complexe est octaédrique, comme pour les trois complexes précédents, trois plans moyens sont définis : P2-P1-C1-C2 : Z1 ; C3-P1-C2-Br1 : Z2 ; C3-C1-P2-Br1 : Z3. Les angles calculés entre chaque angle sont de 89.97° (Z1-Z3), 87.28° (Z1-Z2) et 89.92° (Z2-Z3) pour une somme de 267.17°.

Le complexe a ensuite été déprotoné avec un équivalent de KHMDS, la réaction est réalisée dans le THF à température ambiante, à l'ajout de KHMDS la solution prend une couleur noire. Après 2 h le produit de départ n'est plus visible par RMN $^{31}P\{^1H\}$ et le mélange est filtré et le solvant évaporé. Les spectres RMN $^{31}P\{^1H\}$ et ^{31}P effectués dans le THF d-8 indiquent deux pics mal définis à 97.7 et 99.1 ppm (Figure 76). On ne peut pas identifier d'éventuels couplages P-H. Les atomes de P ne sont pas/plus magnétiquement équivalents.

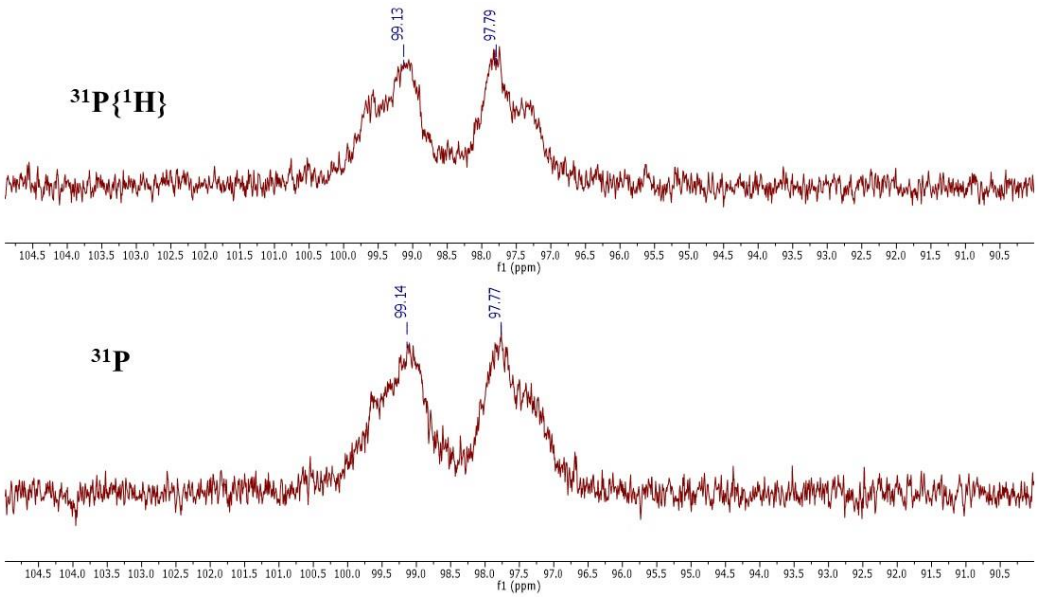


Figure 76 : Comparaison des spectres $^{31}P\{^1H\}$ et ^{31}P du complexe déprotoné ***[L3Mn(CO)$_5$]****

Le spectre RMN ^{1}H, apporte plusieurs informations sur les signaux des CH_2 : ils présentent 5 signaux dans la gamme des protons méthyléniques ou vinyliques, intégrant chacun pour un hydrogène ce qui démontre la déprotonation.

Ces 5 hydrogènes résonnent à 3.50, 4.01, 4.15, 5.14, 5.59 ppm. Ils apparaissent tous comme des doublets mais les trois plus blindés pourraient avoir une figure de couplage plus complexe car, en zoomant, des pics sous-jacents sont visibles. (Figure 77). Un spectre proton découplé phosphore est réalisé mais les doublets changent peu. Le proton CH-N de la pyridine est blindé (Δ_δ = -0.4 ppm) par référence à sa résonance au sein de **[L3Mn(CO)$_3$Br]** (Figure 78). Cela pourrait être le signe d'une déaromatisation de la pyridine.

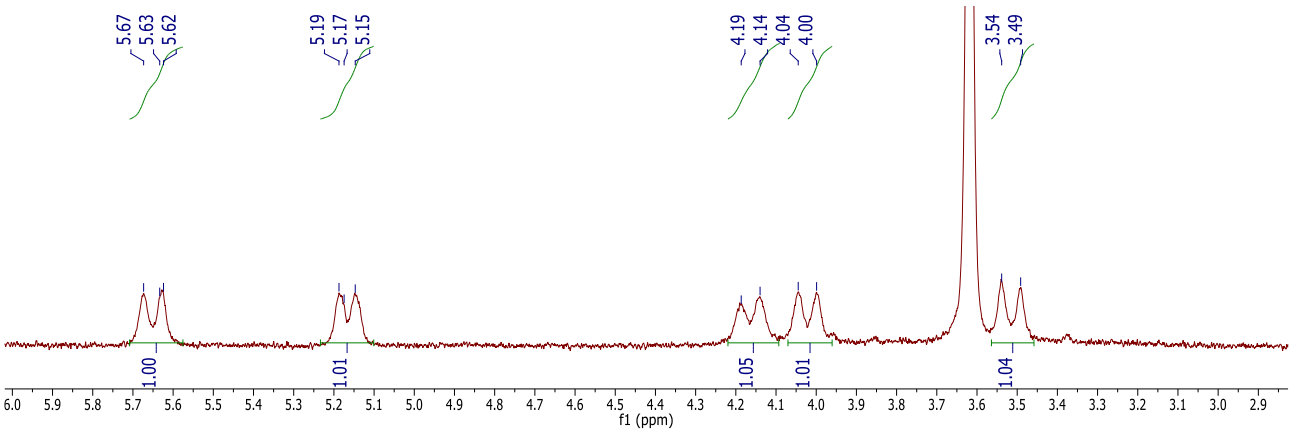


*Figure 77 : Spectre RMN 1H dans THF d-8 de **[L3Mn(CO)$_3$Br]** déprotoné, agrandissement de la partie méthylénique*

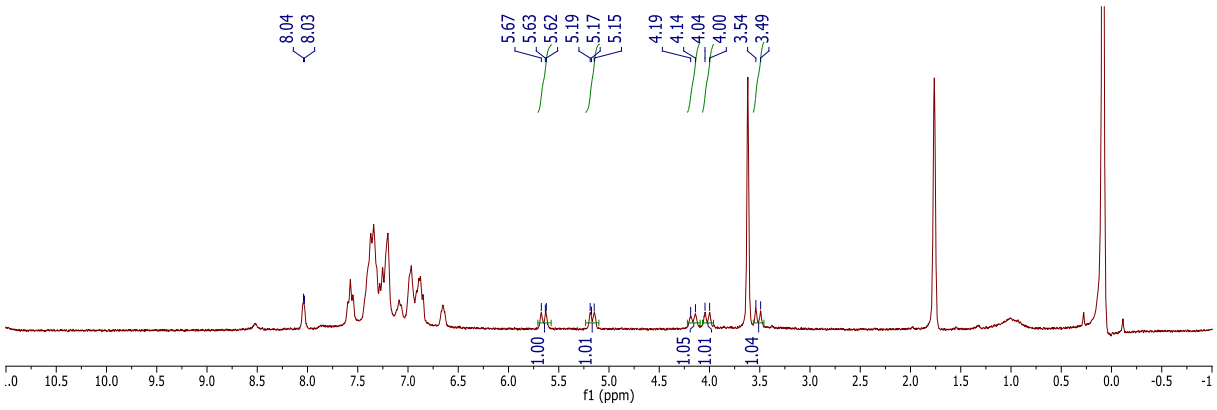


*Figure 78 : Spectre ^{1}H de **[L3Mn(CO)$_3$Br]** déprotoné THF-d8*

Les spectres HSQC et COSY montrent que les protons à 3.50 et 4.15 ppm ($^{2}J_{H,H}$ = 13.9 Hz) sont associés au même carbone résonnant à 60.2 ppm et qu'ils couplent entre eux. Il s'agit de CH_2. Les protons résonnant à 4.0 et 5.63 ppm ($^{2}J_{H,H}$ = 13.6 Hz) sont portés par un carbone résonnant à 59.1 ppm. Il s'agit là encore de CH_2 comme l'indique la phase du signal. Le proton à 5.14 ppm ne couple avec aucun autre proton et se situe sur un carbone résonnant à 80.3 ppm (Figure 79). La phase du signal indique qu'il s'agit d'un CH. Cela correspond donc à la position déprotonée.

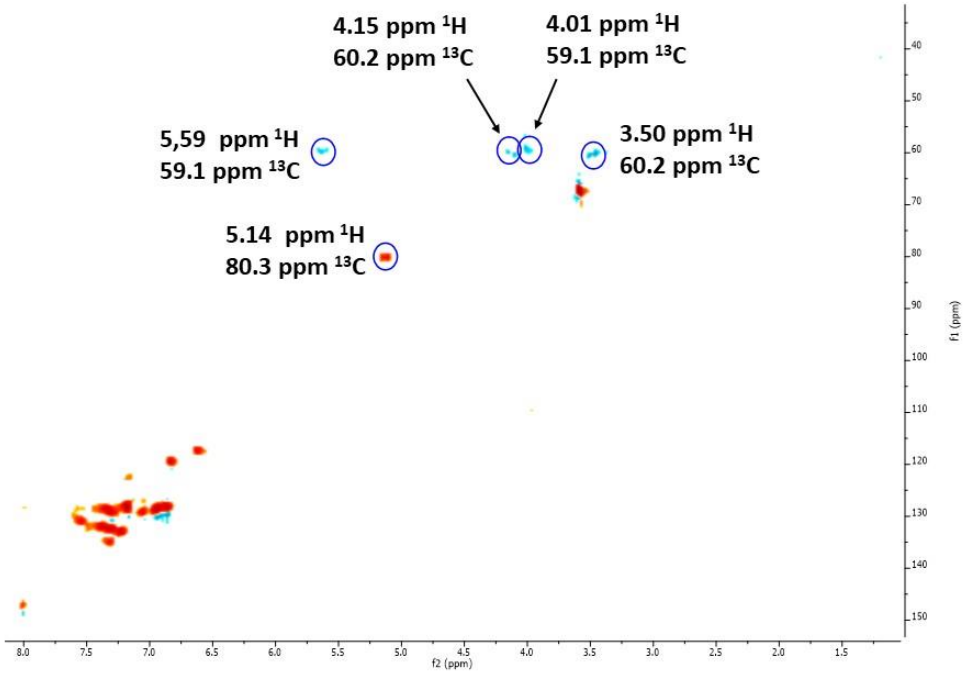


Figure 79 : Spectre HSQC (^{13}C-^{1}H) du composé déprotoné

Le spectre Hetercosy (^{31}P-^{1}H) (Figure 80) permet d'associer les résonance protons et phosphores. Seul le proton à 3.51 ppm ne couple pas avec un phosphore ce qui tendrait à l'identifier comme celui voisinant la pyridine.

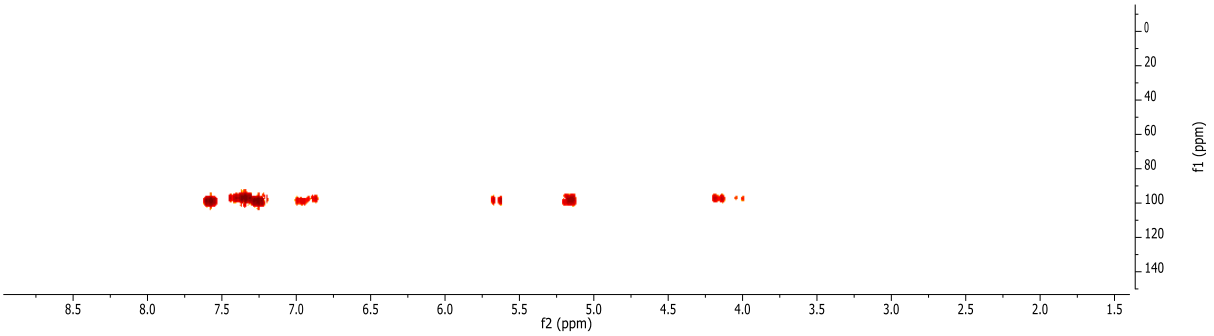


Figure 80 : Spectre hetercosy (^{31}P-^{1}H) du composé déprotoné

Cela nous conduit à une impasse ; en effet le proton vinylique d'après la HSQC résonne à 5.13 ppm, or ce signal couple avec un atome de phosphore. Cela tendrait à indiquer que la déprotonation se fait en alpha du phosphore et dans ce cas-là, il devient délicat d'expliquer pourquoi un des protons méthyléniques lié à la pyridine couplerait avec le P. Les 2 possibilités sont illustrées en Figure 81.

La première structure proposée (Figure 81, **b**) peut sembler fantaisiste, cependant elle est proche d'une structure proposée par l'équipe de J.B. Sortais en 2019 suite à la déprotonation d'un complexe de manganèse, avec un ligand phosphine-NHC (Figure 81, **a**). Celui-ci est caractérisé par une résonance à 51.6 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans le toluène, le proton du méthylène déprotoné résonne à

3.55 ppm et couple avec le phosphore à $^{2}J_{P,H}$ = 8.6 Hz. La structure a été proposée sur la base de calculs théoriques.[218]

Dans le deuxième cas (Figure 81, **c**) la déprotonation entraînerait une déaromatisation du cycle de la pyridine ce qui permettrait sa coordination au manganèse. Cette hypothèse est soutenue par le blindage d'un hydrogène de l'hétérocycle de 8.5 à 8.0 ppm. Le carbone vinylique localisé à 80.3 ppm pourrait coupler avec un phosphore en ^{5}J par le manganèse, en ^{4}J par l'azote central ou à travers l'espace.

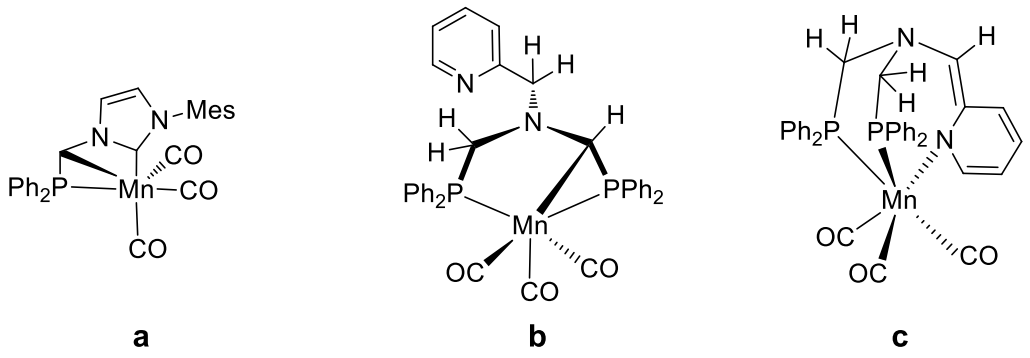


Figure 81 : Complexe de Sortais et complexes déprotonés probables de ***[L3Mn(CO)3Br]***

En se référant aux analyses du complexe **[L3Mn(CO)3Br]** nous savons que deux des protons méthyléniques en alpha du phosphore ne couplent pas avec ce noyau. Pour le complexe déprotoné, le proton à 3.52 ppm est le seul à ne pas coupler avec un phosphore (Figure 82), en revanche il couple avec son proton géminal à 4.14 ppm. Le proton à 5.17 ppm est isolé et ne couple avec aucun autre hydrogène. L'hypothèse qui nous semble la plus probable est la déaromatisation de la pyridine qui entraîne sa coordination au métal. Cela doit ensuite modifier la géométrie du complexe de façon à ce qu'un des protons CH_2-P ne couple plus avec le phosphore. Pour confirmer cela il reste à obtenir des cristaux.

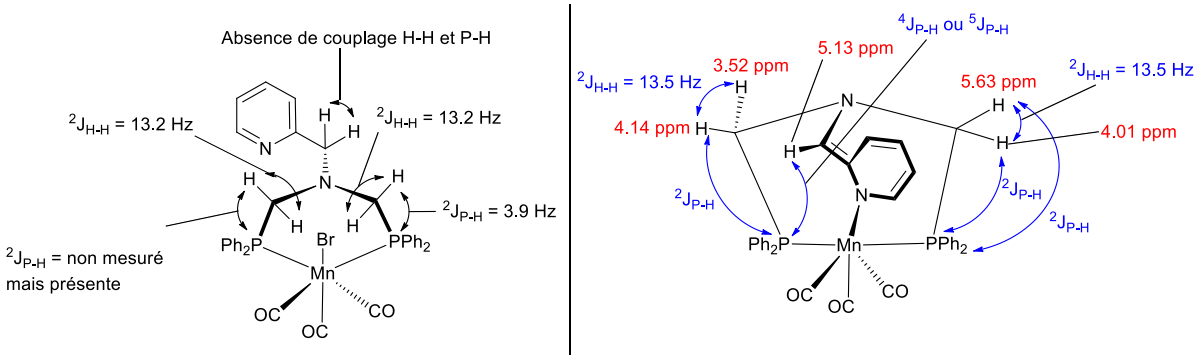


Figure 82 : Représentations des couplages du complexe ***[L3Mn(CO)3Br]*** *et du complexe déprotoné*

A défaut, des piégeages avec des électrophiles pourraient permettre de déterminer quelle position est substituée. De plus des calculs pourraient être réalisés pour vérifier le lieu de déprotonation.

C) Synthèse et complexation de ligand comportant un groupement phényl supplémentaire

Récemment le groupe de Wass a mis en avant l'effet positif de l'introduction d'un phényle qui permet de rigidifier le ligand et d'augmenter l'acidité des protons au sein du ligand. Ils l'ont mis en évidence avec des ligands diphosphines lors de réactions d'hydrogénation et plus précisément dans le cadre de la catalyse de la réaction de Guerbet.[219] Pour notre part nous avons envisagé la synthèse des ligands présentés ci-dessous comportant des phényles au niveau des positions benzyliques (Figure 83).

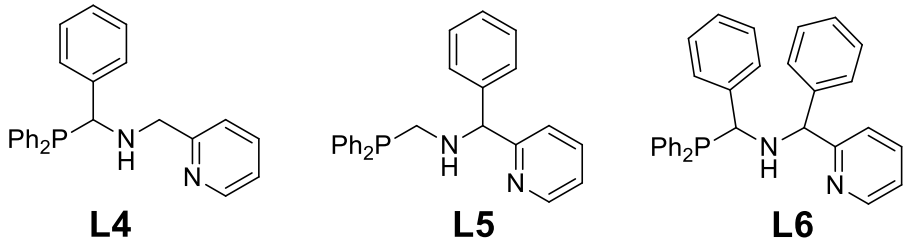


Figure 83 : Représentations des ligands visés

C.1) Synthèse des ligands L4, L5 et L6

*C.1.a) Synthèse de **L4***

La première étape pour synthétiser **L4** est d'obtenir la diphénylphosphine-hydoxybenzyle pour la faire réagir dans un deuxième temps avec l'amine. L'hydroxyphosphine correspondante est peu stable et a tendance à se décomposer en solution comme cela a déjà été décrit dans la littérature.[211] C'est pourquoi il n'a pas été possible d'améliorer la pureté du produit obtenu par lavage.

La réaction est donc réalisée sans solvant, les deux réactifs sont liquides, et le benzaldéhyde est ajouté goutte à goutte sur une période de 5 minutes. Il est important de réaliser cette addition lentement car la réaction est très rapide et le produit est un solide blanc qui gêne l'agitation une fois qu'une majorité du produit est obtenu, ce qui freine la fin de réaction.

La réaction peut nécessiter de chauffer jusqu'à 100°C pour liquéfier le mélange et s'assurer que la réaction est bien achevée. On obtient le précurseur sous forme de poudre blanche avec un rendement de 97%. Il est caractérisé en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ par un singulet à 2.25 ppm dans le THF. Le produit se dégrade dans le tube RMN après quelques heures pour reformer de la diphénylphosphine jusqu'à atteindre un rapport 1 : 1 entre le produit et $HPPh_2$, mais l'hydroxyphosphine est stable sous forme solide

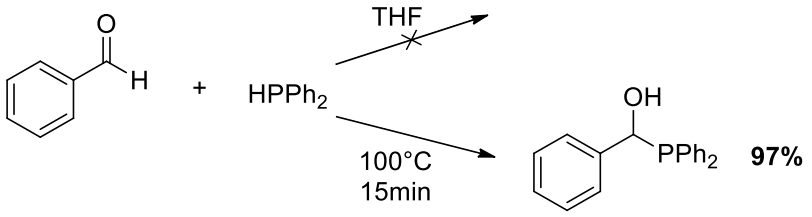


Schéma 96 : Synthèse du précurseur hydroxyphosphine-benzyle

La réaction est poursuivie avec l'addition de la 2-picolylamine. L'hydroxyphosphine n'est pas stable dans les solvants comme le toluène, le THF, ou le dichlorométhane donc la réaction est réalisée encore une fois sans solvant. Elle se déroule à 85°C (Schéma 97) pour liquéfier la phosphine en présence de $MgSO_4$ comme agent séchant et est achevé après 3 h. Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre un singulet à 1.1 ppm correspondant au produit nouvellement formé mais il y a également eu pendant l'addition la reformation de diphénylphosphine identifiée par la présence d'un singulet à -40 ppm.

Le solide blanc obtenu est lavé au pentane pour retirer $HPPh_2$ et le ligand **L4** est obtenu avec un rendement de 47 %. Le faible rendement est dû à la faible stabilité de l'hydroxyphosphine, qui ne permet pas d'être certain de réaliser la réaction de façon parfaitement équimolaire.

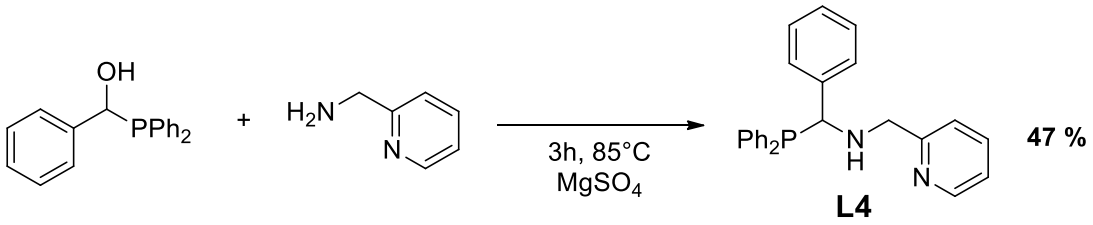


*Schéma 97 : Synthèse du ligand **L4***

Le produit est ensuite caractérisé par RMN multinoyaux, cependant **L4** reforme également la diphenylphosphine dans C_6D_6 au cours de la caractérisation, ce qui complique la tâche.

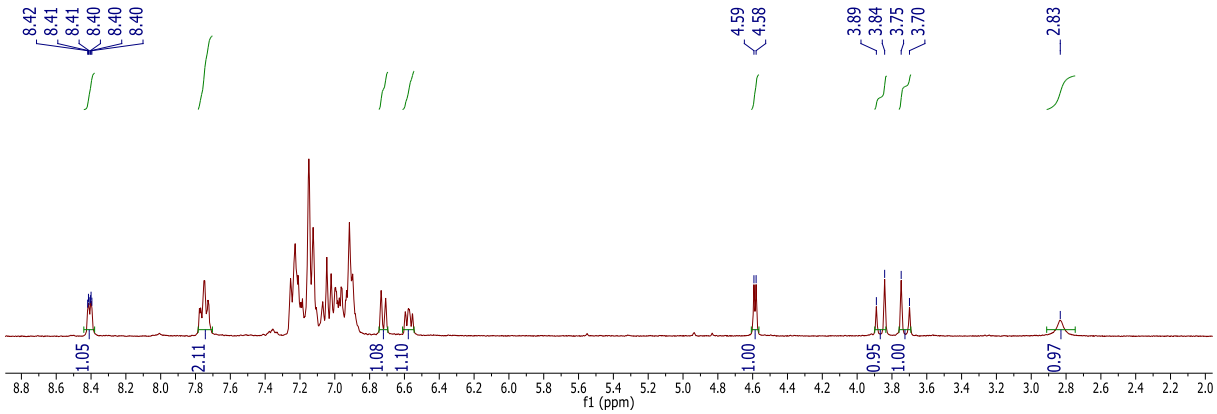


*Figure 84 : Spectre ^1H du ligand **L4** dans C_6D_6*

Dans le spectre de RMN ^1H le doublet correspondant au CH-P est localisé à 4.59 ppm ($^2J_{P,H}$ = 3.7 Hz), il intègre pour 1H. Le signal du méthylène apparait sous la forme de deux doublets à 3.75 et 3.89 ppm ($^2J_{H,H}$ = 14.5 Hz).

Le proton de l'amine secondaire donne un singulet large à 2.83 ppm. Le proton le plus déblindé de la pyridine conserve le même déplacement chimique que dans **L2** ou **L3** à 8.40 ppm. Le spectre 2D HSQC permet d'identifier le doublet correspondant au carbone méthylénique à 53.4 ppm ($^4J_{C,P}$ = 9.6 Hz). La résonance du CH en alpha de la phosphine se situe à 63.7 ppm ($^1J_{C,P}$ = 6.6 Hz) et le proton le plus déblindé de la pyridine corrèle avec un carbone à 149.0 ppm. Les protons aromatiques sont difficiles à attribuer du fait de la présence des signaux de la diphénylphosphine.

*C.1.b) Synthèse du ligand **L5***

Il est obtenu par condensation entre l'hydroxyphosphine, $PhPCH_2OH$, et la 1-phenyl-1-(pyridin-2-yl)methanamine dans le THF à température ambiante en présence de $MgSO_4$ (Schéma 98). Après 24 h de réaction, le spectre RMN $^{31}P\{1H\}$ du brut réactionnel montre un singulet à -19.1 ppm qui est majoritaire et un minoritaire à -29.0 ppm. Compte tenu des observations faites lors de la synthèse du ligand **L2,** le singulet à -19.1 ppm devrait appartenir au dérivé mono-phosphine et celui à -29 ppm au di-phosphine. Le mélange est filtré pour éliminer $MgSO_4$ et évaporé pour conduire à un solide blanc qui présente les mêmes signaux en RMN $^{31}P\{^1H\}$. Le solide est lavé à l'éther diéthylique et au pentane pour obtenir le ligand **L5** avec un rendement de 35%. Ce dernier présente un singulet à -19.1 ppm dans le THF-d8. Les versions mono- et di-phosphine ont des solubilités semblables dans l'éther et le pentane donc les lavages font perdre du produit.

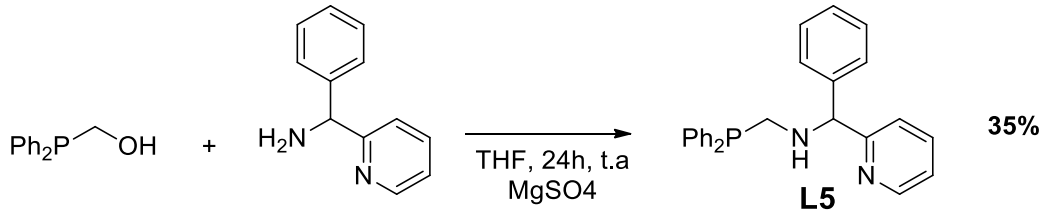


*Schéma 98 : Synthèse du ligand **L5***

Dans le THF la molécule n'est pas stable puisque le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre l'apparition d'un nouveau singulet à 24 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ donc le produit a été caractérisé dans C_6D_6.

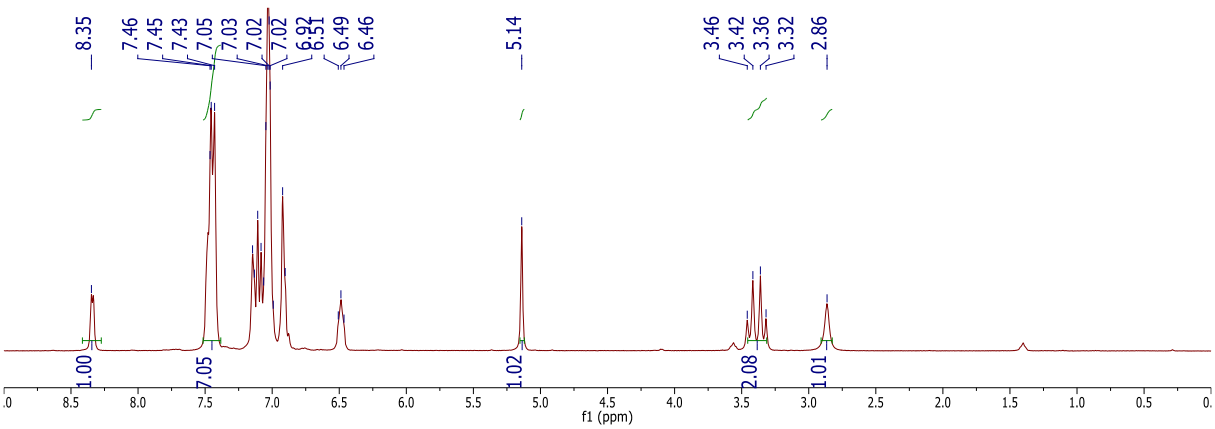


*Figure 85 : Spectre $^1H\{^{31}P\}$ du ligand **L5** dans C_6D_6*

Le CH côté pyridine est fortement déblindé par rapport aux ligands précédents, il résonne à 5.14 ppm (3.91 ppm pour **L2**, 4.18 ppm pour **L3**, 3.80 ppm pour **L4**), ce qui traduit son caractère bisbenzylique. Les protons du CH_2 côté phosphine apparaissent comme deux doublets dédoublés entre 3.32 et 3.46 ppm. Nous avons choisi de montrer le spectre $^{1}H\{^{31}P\}$ (Figure 85) pour bien visualiser les deux doublets une fois le couplage au phosphore retiré ($^{2}J_{P,H}$ = 5.2 Hz). Le couplage entre les protons par le spectre COSY montre le couplage entre les deux protons géminaux $^{2}J_{H,H}$ = 5.2 Hz (Figure 86). Le proton de l'amine résonne à 2.86 ppm et est donc semblable à **L4**.

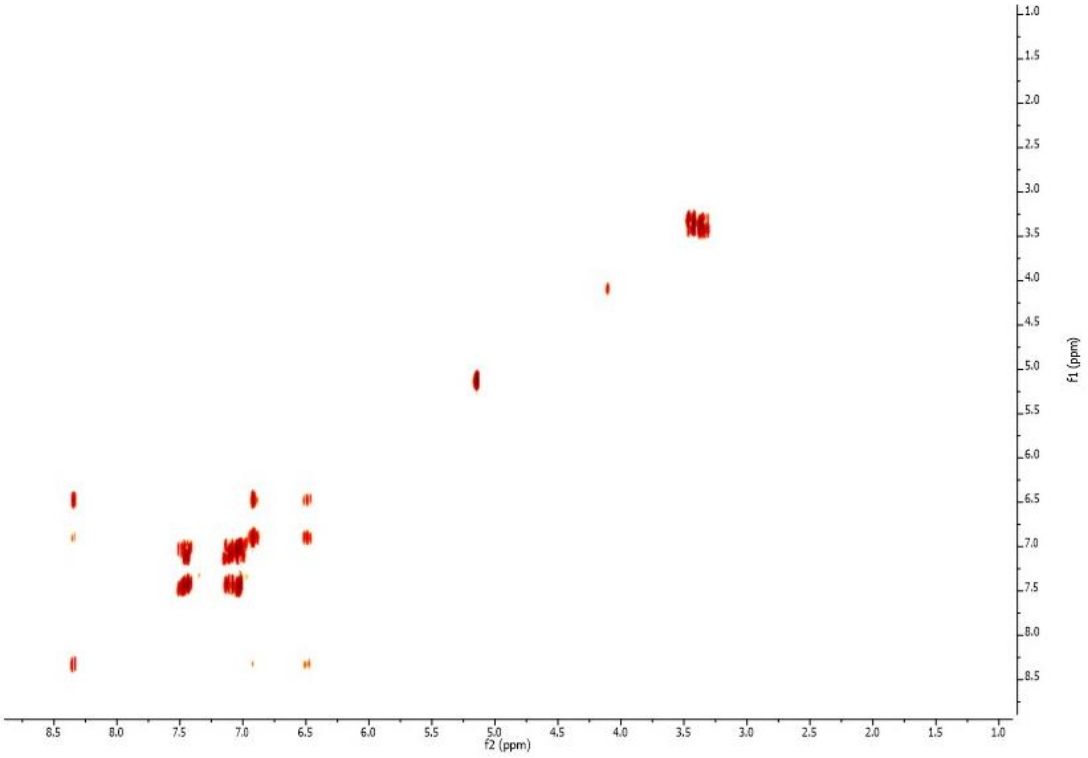


*Figure 86 : Spectre COSY ^{1}H du ligand **L5***

Le proton CH-N de la pyridine est identifié à 8.35 ppm. Les carbones aliphatiques sont identifiés comme deux doublets à 69.69 ppm ($^{4}J_{P,C}$ = 11.8 Hz) pour CH-NH et 48.47 ppm ($^{1}J_{P,C}$ = 7.8 Hz) pour CH_2-P.

*C.1.c) Synthèse du ligand **L6***

La synthèse du ligand **L6** a été réalisée par condensation entre la diphénylphosphine-hydoxybenzyle et la 1-phenyl-1-(pyridin-2-yl)methanamine. La réaction se déroule dans le THF en présence de $MgSO_4$ à température ambiante pendant 16 h. Un singulet à 2.1 ppm est alors observée en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$.

Comme lors de la synthèse du ligand **L4**, $HPPh_2$ se reforme au cours de la réaction, elle provient de la dégradation de l'hydroxyphosphine suite à l'addition. Les lavages ou les tentatives de précipitation augmentent la présence d'impuretés. Il est cependant possible d'isoler la molécule avec un bon

rendement en contrôlant précisément le temps de réaction et en l'arrêtant dès que le produit de départ est entièrement consommé. On isole **L6** avec un bon rendement de 94% après filtration et évaporation.

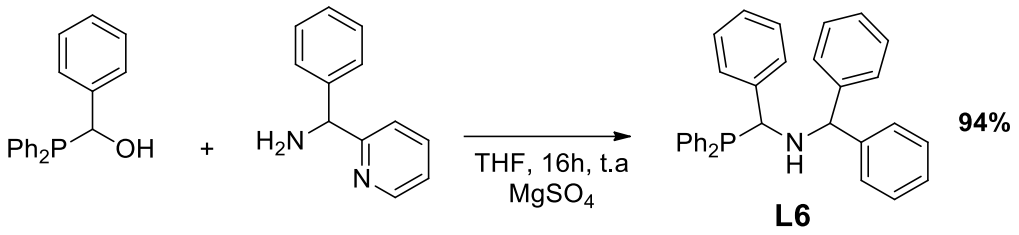


*Schéma 99 : Synthèse du ligand **L6***

La molécule est caractérisée par RMN multinoyaux, le CH côté pyridine donne un signal singulet à 5.16 ppm et le CH côté phosphore un doublet à 5.45 ppm ($^{2}J_{P,H}$ = 1.8 Hz) (Figure 87). Ces deux signaux sont logiquement déblindés du fait de la présence d'un phényle lié aux carbones. Comme précédemment la résonance du CH le plus déblindé de la pyridine (CH-N) à 8.45 ppm est peu affectée par la modification de structure. Le proton de l'amine apparait à 2.21 ppm ce qui est plus blindé que pour **L4** et **L5** et est probablement la conséquence des cycles aromatiques qui l'entourent.

Le proton CH-P est associé à un carbone résonant à 76.85 ppm sous la forme d'un doublet ($^{1}J_{P,C}$ = 7.2 Hz) et le proton CH-NH est lié à un carbone résonnant à 62.37 ppm. Celui-ci est un singulet donc sans couplage avec le phosphore, contrairement à ce qui a été observé pour **L4** et **L5**.

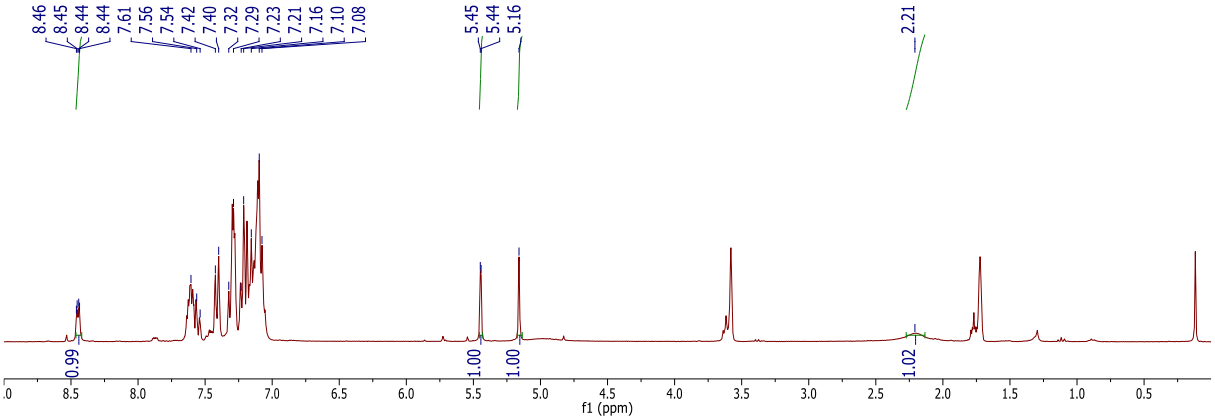


*Figure 87 : Spectre ^{1}H du ligand **L6** dans THF-d8*

C.2) Complexations des ligands **L4**, **L5** et **L6**

Les réactions de coordination se sont concentrées sur un métal abondant et à même de conduire à des complexes diamagnétiques ; le manganèse(I).

*C.2.a) Complexation du ligand **L4***

La réaction entre le ligand **L4** et $Mn(CO)_5Br$ dans le THF à température conduit à la formation d'un précipité jaune. L'analyse RMN $^{31}P\{1H\}$ du surnageant montre 2 pics larges à 48 et 39 ppm. Le mélange est filtré et le précipité est lavé trois fois avec du pentane puis séché sous vide. L'analyse

RMN dans CD_2Cl_2 du solide jaune montre un pic à 20.1 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$ et aucune trace des deux signaux observés dans le surnageant. En revanche le spectre proton est peu défini, deux singulets très larges sont observés à 3.90 et 4.80 ppm et le proton le plus déblindé apparait à 8.28 ppm et pourrait être le CH-N de la pyridine.

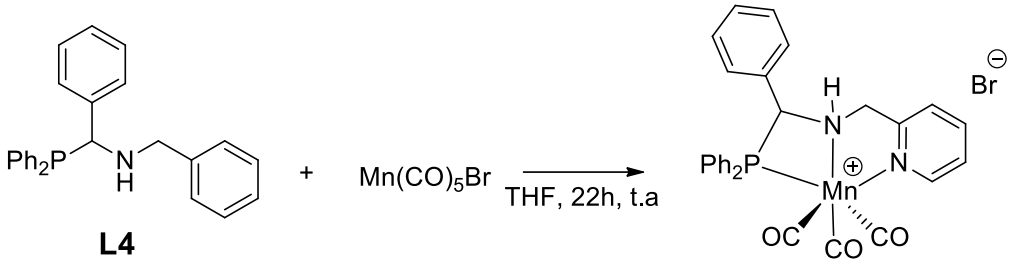


*Schéma 100 : Réaction de **L4** avec $Mn(CO)_5Br$*

Des cristaux de ce solide sont obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentré de dichlorométhane et permettent de confirmer par analyse aux rayons X la structure du complexe former à savoir **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** (Figure 88). C'est un complexe cationique où les trois hétéroatomes sont liés au centre métallique avec des longueurs de liaisons de 2.2947 (13), 2.057 (3) et 2.087 (3) Å pour Mn-P, Mn-Pyr et Mn-NH respectivement.

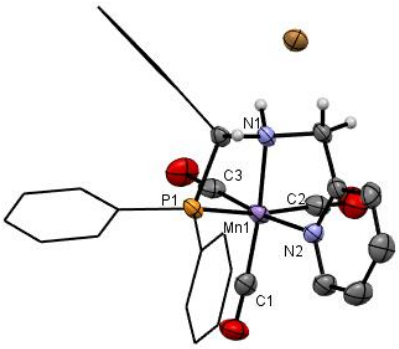


*Figure 88 : Structure radiocristallographique de **[L4Mn(CO)$_3$](Br)**. Les atomes d'hydrogènes des cycles ont été omis et les phényles sont représentés en mode fil de fer par soucis de clarté. Longueurs de liaisons et angles (°) sélectionnées (Å) : Mn1- P1 2.2947(13), Mn1-N2 2.057(3), Mn1- N1 2.087(3), Mn1-C2 1.834(5), Mn1-C3 1.795(5), Mn1-C1 1.789(4), N2-Mn1-P1 85.29(9), N2-Mn1-N1 79.15(12), N1-Mn1-P1 71.49(9).*

Le complexe formé est octaédrique, comme pour les complexes octaédriques étudiés dans ce chapitre nous avons évalué la distorsion en définissant trois plans moyens le long de ses substituants : N2-N1-C3-C1 : Z1 ; P1-N1-C2-C1 : Z2 et P1-C3-N2-C2 : Z3. Les angles calculés entre ces plans moyens sont de 88.46° (Z1-Z2), 84.74° (Z2-Z3) et 81.34° (Z1-Z3) ce qui donne une somme d'angles de 254.54°. Le métallacycle à 4 chaînons entre la phosphine et l'amine contraint l'octaèdre ce qui accroit la déformation par rapport à ce qui a été observé dans **[L3Mn(CO)$_5$Br]**. En effet pour le complexe **[L3Mn(CO)$_5$Br]**, le métallacycle comprend les deux phosphores et est donc à 6 chainons. Cela induit une différence au niveau de la liaison Mn-P qui est plus courte (2.2947 (13) Å) pour

[L4Mn(CO)$_3$(Br)] que les deux longueurs Mn-P de **[L3Mn(CO)$_5$Br]** qui sont de 2.3509 (8) et 2.3470 (9) Å.

L'expérience a été réalisée dans les mêmes conditions une seconde fois pour caractériser le solide jaune et elle se déroule de la même manière. Cependant l'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ du surnageant montre beaucoup plus de pics.

L'analyse du solide une fois lavé au pentane et séché sous vide et l'analyse RMN 31P indique un seul pic à 20.4 ppm en RMN $^{31}P\{^1H\}$. Toutefois le spectre RMN ^1H dans CD_2Cl_2 est très différent puisqu'il ne montre qu'un signal large à 4.0 ppm ainsi que des singulets mal défini à 2.62, 2.09 et 1.7 ppm. On observe également deux pics à 8.46 et 8.23 ppm qui pourraient correspondre à un CH-N de la pyridine. Il semble donc que ce ne soit pas le même complexe.

Des cristaux obtenus à partir des eaux de lavage au pentane permettent de caractériser un des sous-produits de la réaction. Il s'agit d'un complexe de Mn^{III} porteur de 2 ligands phosphures : **[Mn(PPh$_2$)$_2$(CO)$_3$Br]** (Figure 89). Ce complexe est paramagnétique, il ne peut donc pas observé par RMN. Il n'est pas évident d'expliquer la formation de ce complexe, la diphénylphosphine est formée comme produit de dégradation au cours de la réaction, elle n'est en générale pas facile à déprotoner, donc la perte de protons n'est pas facile à expliquer.

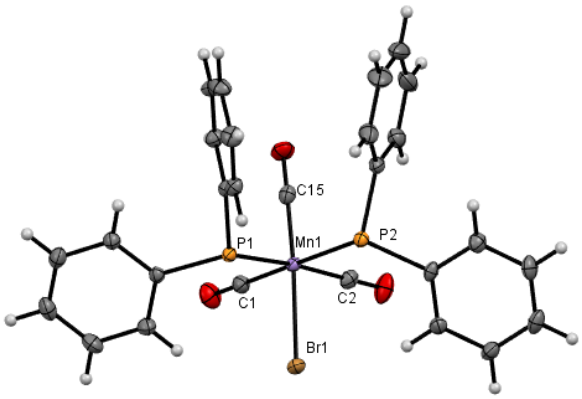


Figure 89 : Structure radiocristallographique de [Mn(PPh$_2$)$_2$(CO)$_3$Br]. Longueurs de liaisons et angles (°) sélectionnées (Å) : Br1-Mn1 2.5422(5), Mn1-P1 2.3323(7), Mn1-P2 2.3444(7), Mn1-C1 1.826(3), Mn1-C2 1.824(3), Mn1- C15 1.785(2), P1-Mn1-Br1 84.320(19), P1-Mn1-P2 85.81(2), P2-Mn1-Br1 92.00(2).

Le complexe de manganèse(III) obtenu est coordiné par deux diphénylphosphures, 3 carbonyles et un bromure (Figure 89). Le seul complexe comparable dans la CCDC est un complexe comportant 2 diphénylphosphines, et non la forme déprotonée. Le complexe de la littérature est donc un complexe de Mn^I, il est identifié par un déplacement de 38.9 ppm dans $CDCl_3$ en RMN $^{31}P\{^1H\}$ ce qui logiquement ne correspond pas à notre complexe.[220]

La coordination de **L4** avec $Mn(CO)_5Br$ semble donc pouvoir former plusieurs produits, parmi ceux-ci **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** qui n'a pas pu être caractérisé par RMN multinoyaux mais également

[Mn(PPh$_2$)$_2$(CO)$_3$Br]. Il est possible que **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** ne soit pas très stable et se dégrade par la suite ce qui rend la reproduction de cette réaction difficile.

*C.2.b) Complexation du ligand **L5***

La réaction entre **L5** et Mn(CO)$_5$Br est réalisée dans le toluène, en raison de la faible stabilité de **L5** dans le THF, pendant 17h à température ambiante (Schéma 101). L'analyse par RMN ^{31}P{1H} montre la présence de 2 produits phosphorés l'un correspondant à un singulet à -23.1 ppm qui est majoritaire et un second donnant un singulet large à 1.5 ppm qui est minoritaire. La solution est concentrée et l'ajout de pentane induit la précipitation d'un solide jaune qui est lavé avec du pentane.

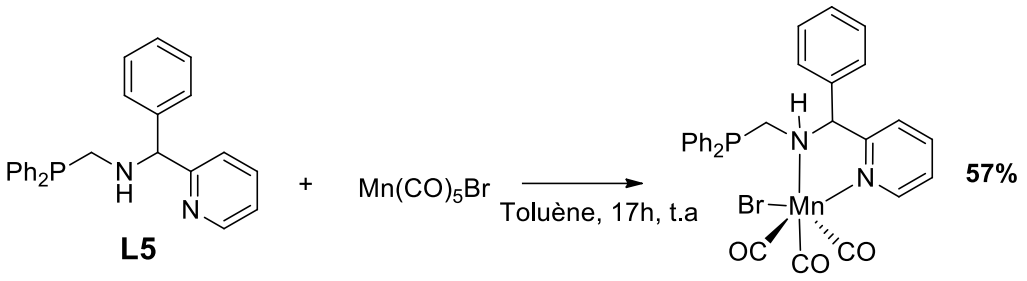


*Schéma 101 : Réaction de **L5** avec Mn(CO)$_5$Br*

Le spectre RMN^{31}P{^{1}H} du solide dans le toluène-d8 est analogue à ce qui avait été observé dans le brut. Le spectre proton dans le toluène-d8 indique des signaux mal définis à 3.82, 5.06 et 8.93 ppm où l'on attend respectivement les signaux de CH_2-P, CH-NH et de CH-pyridine.

Le produit majoritaire compte tenu du déplacement chimique de son noyau phosphore est un complexe dans lequel la phosphine n'est pas coordinée au manganèse. Il est possible que deux espèces existent en équilibre dont une avec le bras phosphine décoordiné à -23.1 ppm. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une étude RMN phosphore en température variable du complexe en augmentant progressivement la température de 20 à 60°C. On constate que le signal à 1.5 ppm disparait au-delà de 30°C, en revanche le complexe se dégrade à partir de 40°C pour reformer de la diphénylphosphine que l'on observe à -40 ppm (Figure 90). Cette instabilité nous a empêché de mettre en évidence un éventuel procédé dynamique.

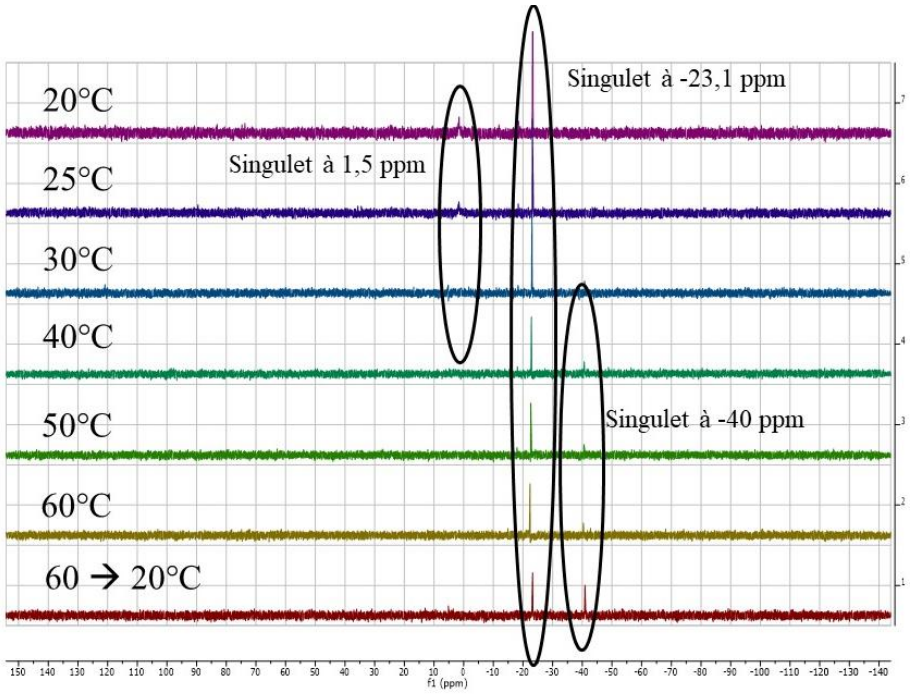


Figure 90 : Spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ à température variable du complexe [L5Mn(CO)$_3$)Br]

Des cristaux sont obtenus par diffusion de pentane dans du benzène et permettent d'identifier un complexe. La structure radiocristallographique (Figure 91) montre bien un complexe neutre avec seulement les azotes du complexe coordiné. La phosphine est éloignée du centre métallique, comme indiqué précédemment, ce qui explique son blindage en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ par rapport aux complexes précédents où la phosphine était coordinée.

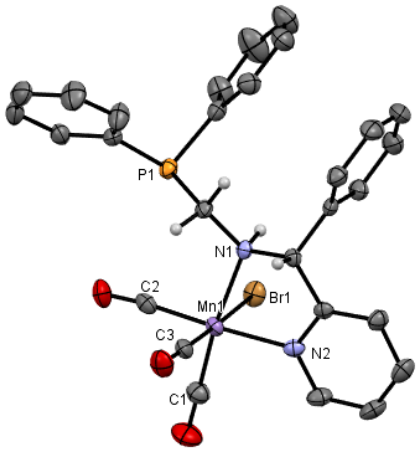


Figure 91 : Structure radiocristallographique de [L5Mn(CO)$_3$Br]. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnées : Br1-Mn1 2.5176(4), Mn1-N2 2.0487(19), Mn1-N1 2.0990(18), Mn1-C1 1.801(3), Mn1-C2 1.814(3), Mn1-C3 1.800(3), N2-Mn1-Br1 87.97(5), N2-Mn1-N1 79.13(7), C1-Mn1-N1 172.17(10), C2-Mn1-N2 176.44(9), C3-Mn1-Br1 178.14(8), N1-Mn1-Br1 84.61(5).

Les longueurs de liaisons Mn-N_H et Mn-N_{pyr} sont de 2.0990 (18) et 2.0487 (19) Å, ce qui est du même ordre que pour le complexe **[L4Mn(CO)$_3$Br]** (2.087(3) et 2.057(3) Å respectivement). Les longueurs Mn-C sont comparables entre les deux complexes **[L5Mn(CO)$_3$Br]** et **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** : 1.801 (3)

vs 1.789 (4) Å pour Mn-C1, 1.814 (3) vs 1.834 (5) Å, 1.800 (3) vs 1.795 (5) Å pour Mn-C3. La plus grande différence concerne C2 qui est en *trans* de la phosphine dans le cas du complexe **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** et en *trans* de la pyridine pour **[L5Mn(CO)$_3$Br]** (Figure 92) ce qui est logique au vu des capacités plus donneuses de la phosphine.

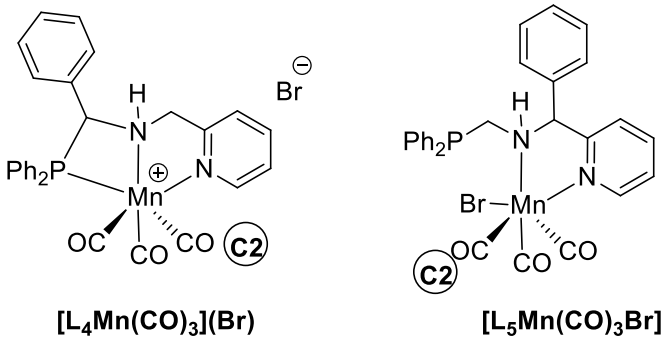


*Figure 92 : Complexes **[L4Mn(CO)$_3$](Br)** et **[L5(CO)$_3$Br]***

La décoordination du phosphore du centre métallique semble donc avoir peu d'impact sur le reste de la structure. Les complexes de Mn^{I} développés par les groupes de Pidko et Beller, évoqués précédemment (Figure 67), ne présentent pas la même labilité[215], cependant les metallacycles phosphorés sont bien moins contraints.

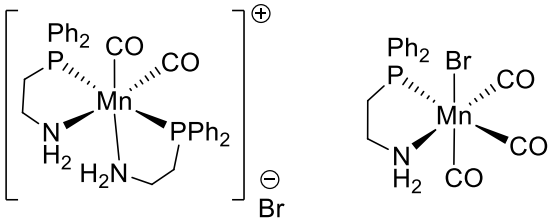


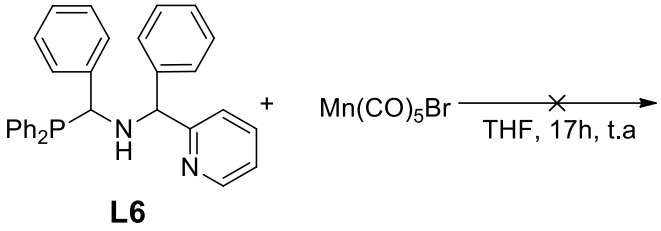
Figure 93 : Complexes de manganèse PN

Nous avons analysé l'octaèdre formé en dessinant trois plans moyens, Z1 : Br1-N2-C3-C2, Z2 : N1-Br1-C3-C1 et Z3 : N1-N2-C1-C2, et avons comparé l'angle entre chacun de ces plans. Les angles sont : Z1-Z2 = 82.53 °, Z1-Z3 = 87.54 °, Z2-Z3 = 89.05 ° pour une somme de 262.12°. Le complexe forme donc un octaèdre très peu déformé, la plus grande déviation est mesurée entre Z1 et Z2, du fait de la contrainte du cycle à 5 qui contraint l'azote N1.

*C.2.c) Complexation du ligand **L6***

Le ligand **L6** réagit avec Mn(CO)$_5$Br dans le THF. Après 17 h à température ambiante ; le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du surnageant montre 2 pics à 39.4 et 31.2 ppm. Le mélange est concentré puis une précipitation est induite par ajout de de pentane. Cela nous conduit à isoler une huile. Elle est lavée au pentane, puis séchée sous vide.

Son analyse par spectroscopie RMN $^{31}P\{1H\}$ montre un singulet large à 40.0 ppm qui se dédouble en RMN ^{31}P en un doublet avec une très forte constante de couplage $J_{P,H}$ de 364.7 Hz. Cela montre qu'il s'agit d'une phosphine secondaire.



L6

Schéma 102 : Réaction de L6 avec $Mn(CO)_5Br$

D'ailleurs le spectre RMN du proton ne montre pas la présence de protons méthyléniques ni du NH. L'obtention de cristaux permet de confirmer la formation de **$[Mn(PPh_2)_2(CO)_3Br]$**, dont la structure a déjà été présentée en Figure 89.

D) Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons décrit dans un premier temps la synthèse et la coordination au Mn^I d'un exemple rare de ligands associant une amine secondaire, une phosphine et une pyridine (**L2-6**). Nous avons commencé avec un ligand possédant 2 groupement méthylène avant d'étudier l'effet de la substitution d'un des hydrogènes par un phényle. Malheureusement la stabilité de ces ligands est limitée et nous avons à plusieurs reprises observé la reformation de la phosphine secondaire, $HPPh_2$. L'oxydation du phosphore dans le cas de **L2** par S, O ou N ne permet pas de gain de stabilité. Ces ligands ont donc été abandonnés.

Dans cette famille, le ligand le plus prometteur est **L3** qui associe 2 phosphines et une pyridine via une amine tertiaire. Il est synthétisé avec de bons rendements et a été coordiné à plusieurs métaux de transition abondants (Fe^{II}, Co^{II}, Mn^I). Dans le cas du complexe de manganèse qui présente une coordination κ^2-P,P nous avons montré la présence d'un proton acide. En l'état actuel des analyses nous pensons que la déprotonation a lieu sur le méthylène proche de la pyridine. Le potentiel de ce complexe en catalyse coopérative devra être évalué à l'avenir. Compte tenu de sa stabilité limitée ce dernier devra être engendré *in situ* en présence de substrat comme cela est généralement le cas dans ce type de réaction catalytique.

Le ligand **L4** et **L6** sont peu stables en solution en particulier en raison de la faible stabilité de l'hydroxyphosphine utilisée qui se dégrade en diphénylphosphine et en benzaldéhyde. Des complexes de manganèse à partir des ligands **L4** et **L5** et leurs stabilités et réactivités doit encore être étudié.

Chapitre V

Synthèse de ligands NNN mono-iminophosphorane et complexes de fer

A) Synthèse de ligand NNN

Devant les difficultés synthétiques rencontrées dans le chapitre précédent nous avons cherché à associer la 2-picolylamine avec un autre électrophile dans une réaction de substitution nucléophile. De par les travaux décrits au chapitre III nous avions des précurseurs d'iminophosphorane comportant un groupement partant : les 1 - Azido-(2-halogenomethyl)benzene. Dans ce chapitre nous décrivons notre étude visant à combiner la 2-picolylamine avec ces derniers pour former un ligand associant amine secondaire et iminophosphorane

A.1) Synthèse du précurseur mono-azoture

La réaction entre **0^{Br}** et l'amine est terminée en deux heures d'après le suivi par chromatographie par couche mince (CCM) et conduit à un seul produit.

Le spectre RMN ^{1}H de celui-ci montre 2 singulets distincts dans la zone correspondant aux aliphatiques: un à 3.65 ppm intégrant pour 4 protons et un deuxième à 3.79 ppm intégrant pour 2 protons. On distingue également le proton CH-N de la pyridine à 8.53 ppm. Ces données suggèrent la formation d'une molécule associant 2 unités benzyl azoture à une unité picolyl. Cela a pu être confirmée par analyse radiocristallographique (Schéma 103).

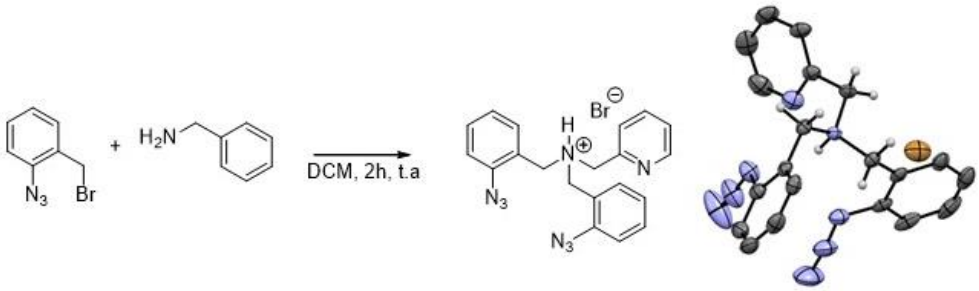


Schéma 103 : Synthèse du dérivé di-azoture et structure RX

Afin d'obtenir le ligand monoiminophosphorane nous avons introduit un fort excès d'amine qui permettrait de limiter la quaternisation de l'amine centrale et servirait également de base. Les réactions de substitution ont été menées avec l'électrophile chloré ou bromé dans différents solvants en variant la température. La réaction dans le toluène s'achève en 6 h et en 24 h avec le THF tandis que les réactions dans le CH_2Cl_2 finissent en 1h30 selon les suivis CCM.

	Solvant	Température (°)	Amine (éq.)	Halogène	Temps	Rendement (%)
1	DCM	t.a	1	Br	2h	0%
2	THF	t.a	10	Br	24h	35%
3	Toluène	t.a	10	Br	6h	43%
4	DCM	t.a	10	Br	1h	70%
5	DCM	0°C	10	Br	1h30	84%
6	DCM	0°C	5	Br	1h30	60%
7	DCM	0°C	10	Cl	24h	30%

Tableau 6 : Optimisation de la synthèse de dérivé mono-azoture

Pour chaque réaction le sel d'ammonium précipite du milieu réactionnel dû à la protonation du ligand. Afin d'isoler les produits, un traitement aqueux est réalisé et ceux-ci sont extraits dans l'acétate d'éthyle (EtOAc). Les suivis par CCM indiquent toujours la présence de produit di-azoture comme produit secondaire.

La réaction avec 10 équivalents d'amine et le dérivé bromé conduit à **L7$_{az}$** avec un rendement de 70% après 1h30 de réaction (Tableau 6). La réaction a été menée à plus basse température avec l'idée que cela défavoriserait la formation du di-azoture. Cela a fonctionné et un rendement de 84% a été obtenu (Schéma 104). L'utilisation de 5 équivalents d'amine fait baisser le rendement à 60%, un équivalent d'amine forme uniquement le composé diazoture comme décrit précédemment. L'utilisation du dérivé chloré en présence de 10 équivalents d'amine conduit à une réaction plus lente. La conversion totale est observée après plus de 24h de réaction et le rendement en amine secondaire fonctionnalisée est de 50%.

La méthode choisie est la numéro 5, de plus contrairement au ligand **L2** dans le chapitre précédent, la stabilité de cette amine fonctionnalisée permet de réaliser une purification par colonne chromatographique. Un mélange 3 : 1 EtOAc/Pentane est utilisé pour retirer l'excès d'amine et les traces de produits secondaire.

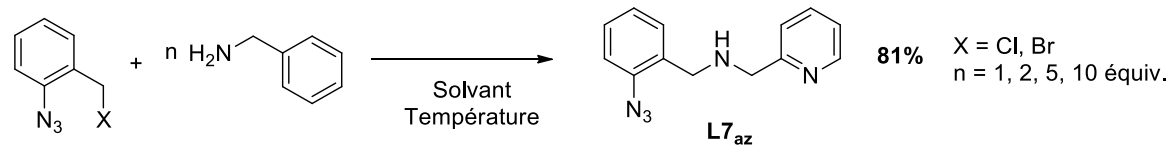


Schéma 104 : Synthèse du précurseur mono-azoture

La molécule **L7$_{az}$** a été caractérisée par spectroscopie RMN multinoyaux dans CD_2Cl_2 (Figure 94). Les deux CH_2 résonnent comme des singulets à 3.77 et 3.86 ppm en RMN 1H. Ces derniers sont associés respectivement à un carbone à 50.0 ppm et 55.5 ppm . Le signal le plus déblindé de la

pyridine apparait à 8.51 ppm en RMN ^{1}H tandis que le proton de l'amine secondaire donne un signal large à 2.07 ppm. Pour attribuer ces deux signaux relativement proches, il suffit d'utiliser la RMN 2D HMBC qui montre une corrélation entre le carbone quaternaire de la pyridine à 160.4 ppm avec le proton à 3.86 ppm. Les protons méthyléniques les plus déblindés sont donc ceux situés entre la pyridine et l'amine secondaire Les protons aryles de la pyridine résonnent entre 7.13 et 8.51 ppm tandis que les protons porteurs de l'azoture sont entre 7.18 et 7.64 ppm.

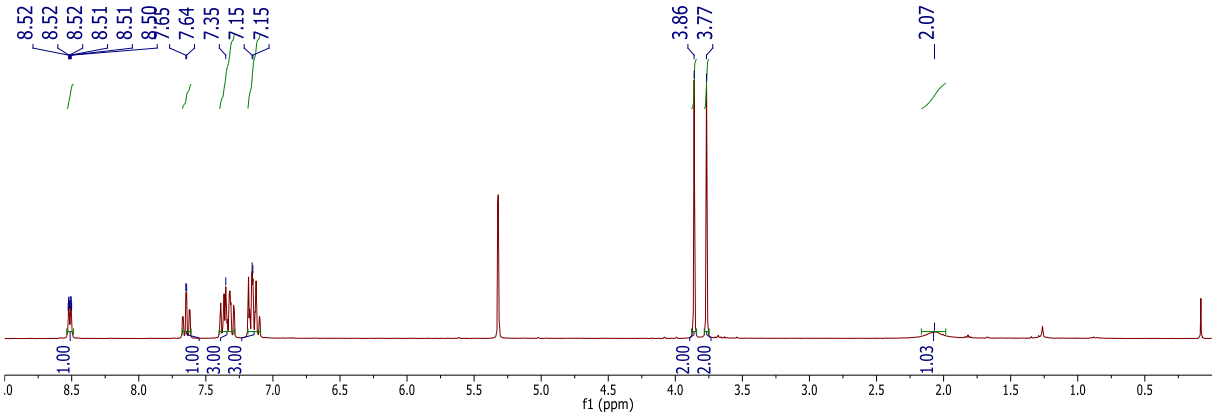


Figure 94 : Spectre 1H du dérivé mono-azoture

La synthèse de ce dérivé mono-azoture ouvre l'accès aux iminophosphoranes par réaction de Staudinger. Cette dernière a été menée avec différentes phosphines.

A.2) Synthèse de dérivés iminophosphorane

A.2.a) Triphénylphosphine

L7$_{az}$ réagit avec de la triphénylphosphine (PPh_3) dans le toluène à température ambiante (Schéma 105). Après 24 h, le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du brut réactionnel indique un singulet à 0.1 ppm. La solution est concentrée et du pentane est ajouté pour précipiter l'iminophosphorane formé. Il est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 94%.

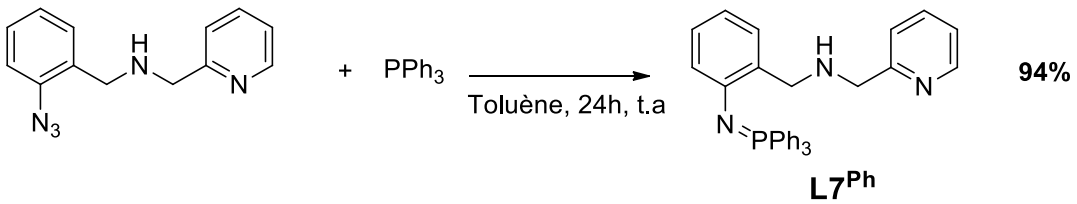


Schéma 105 : Synthèse de l'iminophosphorane triphénylphosphine ***L7^{Ph}***

La réaction peut aussi se faire dans le THF, mais le traitement est plus fastidieux puisque le brut réactionnel contient une impureté dont le phosphore résonne à -1.1 ppm en RMN $^{31}P\{^{1}H]$. Celle-ci peut être éliminée à l'aide de lavages au pentane après évaporation du mélange. Néanmoins il n'est

pas possible de faire précipiter l'iminophosphorane dans le THF, donc celui-ci est isolé sous forme d'huile marron avec un moins bon rendement de 89%.

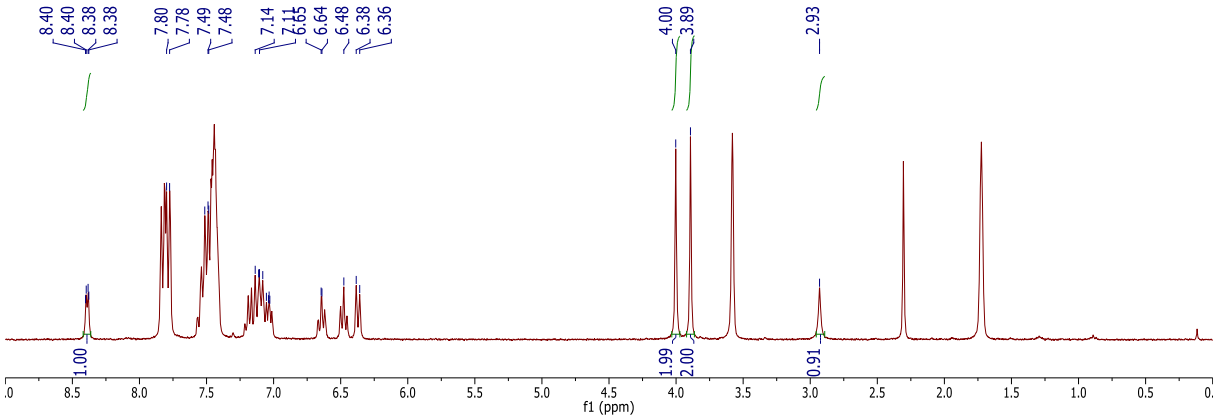


Figure 95 : Spectre RMN ^{1}H de l'iminophosphorane triphénylphosphine ***L7^{Ph}*** *dans THF-d8*

Le spectre (Figure 95) est très peu différent de celui du précurseur azoture. Les CH_2 sont légèrement blindés ($\Delta\delta$= 0.1 ppm), ils ne présentent pas de couplage au phosphore ce qui est logique au vu de l'éloignement par rapport à cet atome. Le CH_2 le plus blindé (δ= 4.00 ppm) correspond au CH_2 côté iminophosphorane et est associé à un carbone résonnant à 53.19 ppm. Le carbone associé au CH_2 côté pyridine (3.89 ppm en ^{1}H) est observé à 55.4 ppm. L'ordre relatif des déplacements est donc différent pour ces groupes CH_2 entre RMN ^{1}H et ^{13}C.

Le signal le plus déblindé du spectre proton correspond toujours au CH de la pyridine voisin de l'azote et résonne à champ un plus fort que ce que nous avons observé auparavant : δ_H = 8.39 ppm. Le proton de l'amine conduit à un singulet large à 2.93 ppm, il est déblindé par rapport à **L7$_{az}$**. Le déplacement des protons de la pyridine entre 7.04 et 8.40 ppm est peu influencé par la formation de l'iminophosphorane, en revanche on observe un blindage des protons du benzène porteur de l'iminophosphorane.

Le multiplet à 6.38 ppm correspond à un proton qui couple avec le phosphore de la triphénylphosphine mais il se situe sur le cycle disubstitué selon la RMN 2D Hetercosy (^{31}P-^{1}H) et COSY. Les deux autres multiplets à 6.48 et 6.64 ppm correspondent également à des protons de ce cycle. Le proton résonnant à 7.10 ppm est l'unique hydrogène porté par ce cycle enrichi en électrons à resonner à champ plus faible qu'un proton de la pyridine (7.05 ppm).

A.2.b) Trimésitylphosphine

La réaction de Staudinger a été essayée avec de la trimésitylphosphine (Schéma 106), mais aucune réaction n'a lieu après 24 h à température ambiante ou après chauffage à reflux du toluène pendant 10 jours.

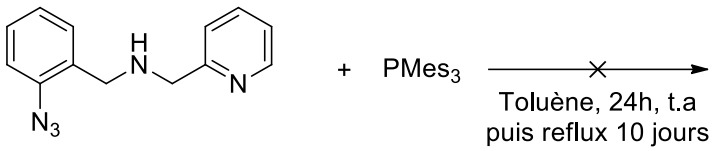


Schéma 106 : Tentative de synthèse de l'iminophosphorane trimésityl

A.2.c) Tricyclohexylphosphine

La réaction avec la tricyclohexylphosphosphine dans le toluène conduit à l'observation de deux singulets en RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ à 19.5 et 36.3 ppm. Pour déterminer lequel des deux signaux correspondant à l'iminophosphorane nous avons ajouté HCl (2M) ce qui entraine la précipitation d'un solide blanc-vert. Celui-ci est filtré et son spectre RMN ^{31}P $\{^{1}H\}$ réalisé dans CD_2Cl_2 montre un signal large à 40 ppm et un plus fin à 53 ppm. Le solide est lavé au toluène pour séparer ces 2 composés et isoler l'aminophosphonium. Une fois isolé, celui-ci est identifié par RMN multinoyaux dans CD_2Cl_2 et le phosphore résonne à 38.8 ppm. Le spectre RMN ^{1}H montre les signaux correspondant au squelette de la molécule tel que décrit auparavant. Il présente un large singulet intégrant pour 2H à 10.1 ppm que l'on attribue aux deux protons NH en échange entre les azotes de de l'aminophosphonium de l'amine secondaire et peut être de la pyridine. Il reste des traces de toluène sur la RMN ce qui fausse l'intégration au niveau des aryles et explique le pic du méthyle du toluène à 2.35 alors que les signaux cyclohexyles résonnent entre 3.43 à 1.25 ppm.

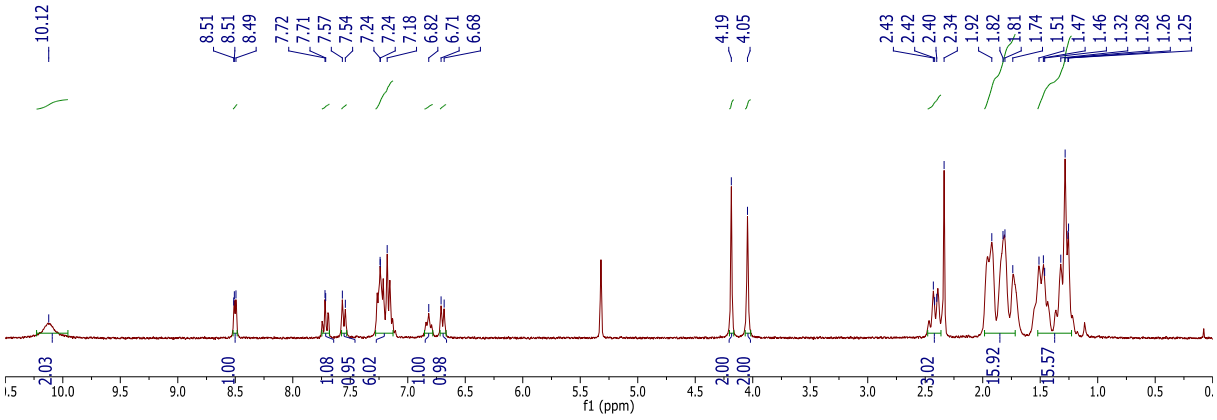


Figure 96 : Spectre RMN ^{1}H dans CD2Cl2 de l'aminophosphonium tricyclohexyl

L'obtention de monocristaux (par évaporation d'une solution concentrée dans le dichlorométhane) a permis d'établir la structure du produit formé (Figure 97). Le proton est localisé sur l'azote central, le contre anion chlorure est positionné à proximité de l'ammonium.

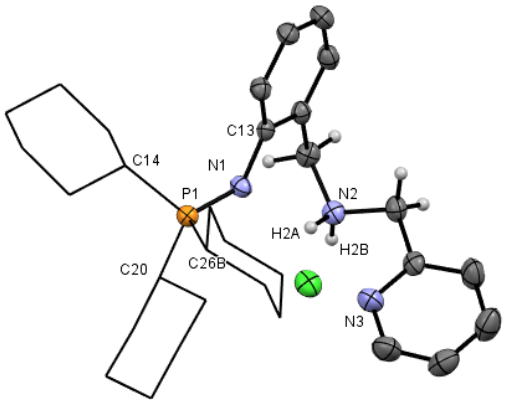


Figure 97 : Structure radiocristallographique de L7^{Cy}.HCl. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) sélectionnées : P- N1 1.5882(13), N1-P1 C14 114.12(7), N1-P1-C20 106.16(6), N1-P1-C26B 116.17(8).

La longueur de liaison P-N est de 1.5882(13) Å ce qui correspond à la longueur d'un aminophosphonium. On peut la comparer au composé **2a**, discuté dans le chapitre III, qui comporte un tel groupement et présente une longueur un peu plus courte de 1.5663(18) Å. En effet malgré le fait qu'on n'observe pas de liaison covalente entre N1 et le proton H2A, ils sont liés par une liaison hydrogène. La distance N1-H2A est de 2.119 Å ce qui la catégorise comme une liaison hydrogène N-H moyenne.[221] Ce n'est en revanche pas la seule liaison hydrogène à laquelle participe H2A, le proton est en interaction avec l'azote de la pyridine (N3) situé à une distance de 2.313 Å.

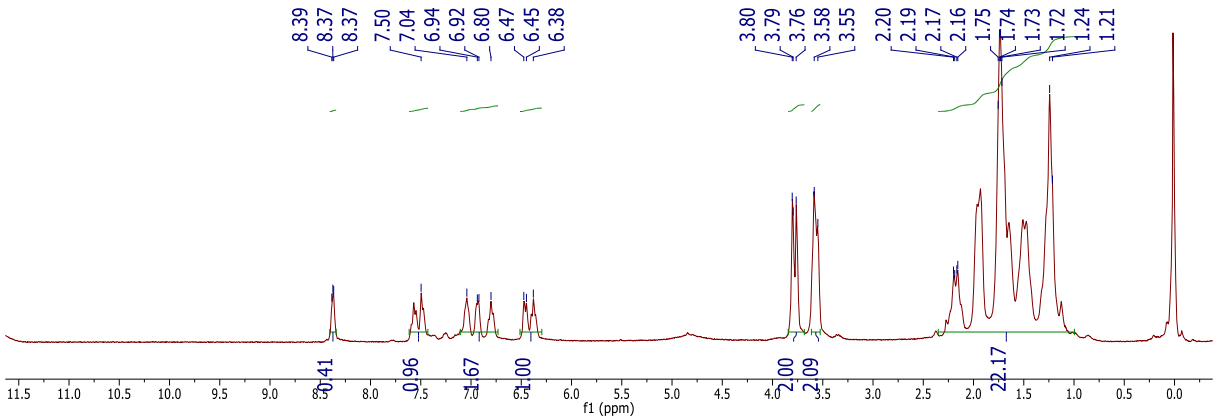


Figure 98 : Spectre RMN ^{1}H dans THF-8 du composé résultant de la déprotonation de L7^{Cy}.HCl

L'ajout d'une base forte, (KHMDS) pour déprotoner l'aminophosphonium et former l'iminophosphorane **L7^{Cy}** conduit à l'observation d'un singulet à 22.5 ppm en RMN ^{31}P{^{1}H}. Ce déplacement est compatible avec la formation de l'iminophosphorane. Toutefois l'analyse du spectre RMN 1H, réalisé dans le THF-d8, ne permet pas de confirmer la structure du produit obtenu (Figure 98). En effet, si l'intégration des signaux méthyléniques vaut 2H pour les signaux à 3.80 et 3.58 l'intégration totale des signaux aromatiques est de 4H. Quant aux signaux appartenant aux cyclohexyles ils intègrent pour 22H, trop peu au regard des 33H attendus. Le composé n'est donc pas

l'iminophosphorane attendu. Nous n'avons pas cherché à déterminer la nature de ce produit et préféré changer les conditions de synthèse.

La réaction de Staudinger est donc réalisée dans l'éther diéthylique (Schéma 107). Après 24h d'agitation à température ambiante le spectre RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ du mélange réactionnel ne montre qu'un produit phosphoré résonnant à 20.5 ppm. L'huile obtenue après évaporation est lavée au pentane pour obtenir un solide marron identifié comme **L7^{Cy}** avec un rendement de 54%. Le rendement est bas en raison des lavages au pentane qui solubilise légèrement l'iminophosphorane. Si l'iminophosphorane est laissé sous forme d'huile les rendements sont de l'ordre de 90%.

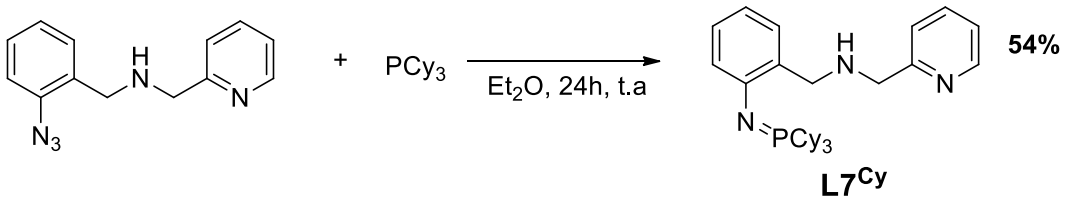


*Schéma 107 : Synthèse de l'iminophosphorane tricyclohexylphosphine **L7^{Cy}***

Le produit est caractérisé par spectroscopie RMN multinoyaux (Figure 99) dans THF-d_8. Le spectre de RMN proton montre deux singulets à 3.75 et 3.81 ppm intégrant chacun pour 2 protons associés respectivement aux carbones résonnant à 54.7 ppm et 56.1 ppm. Contrairement à **L7^{Ph}** le signal le plus blindé correspond au CH_2 côté pyridine. Le proton de l'amine secondaire est légèrement déblindé (δ_{NH} = 0.14 ppm) par rapport à **L7^{Ph}**, le proton le plus déblindé correspondant à un proton de la pyridine et apparait au même déplacement chimique que pour **L7^{Ph}**. Le CH des cyclohexyles est identifié à 2.20 ppm avec une couplage $^{2}J_{P,H}$ de l'ordre de 10 Hz. Les CH_2 résonnenent entre 2.20 et 1.24 ppm.

Le déplacement des protons de la pyridine est peu changé par la formation de **L7^{Cy}** ils sont identifiés à 7.04, 7.48, 7.58 et 8.40 ppm. Les protons du disubstitué sont à nouveau les plus blindés et résonnent à 6.39, 6.48, 6.81 et 6.96 ppm.

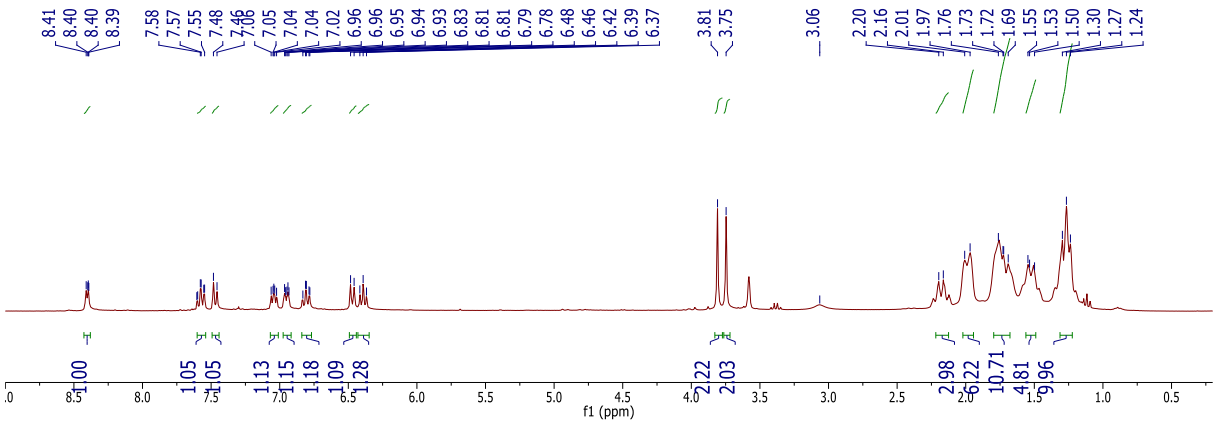


*Figure 99 : Spectre 1H de l'iminophosphorane tricyclohexylphosphine **L7^{Cy}***

A.2.d) Triéthylphosphine

L7^{Et} est également synthétisé dans l'éther diéthylique. Après 24 h de réaction à température ambiante, un singulet à 22.8 ppm est observé par RMN $^{31}P\{^{1}H\}$ dans le brut réactionnel. La solution est évaporée et le ligand **L7^{Et}** est isolé avec un rendement de 84% sous forme d'huile marron.

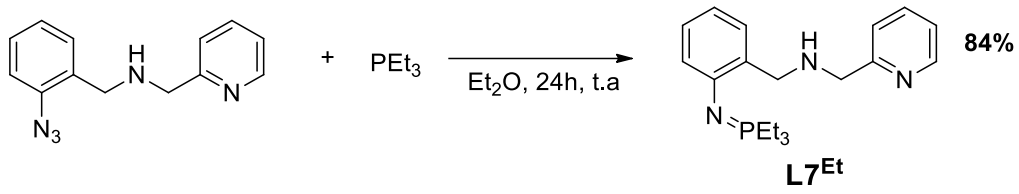


*Schéma 108 : Synthèse de l'iminophosphorane triéthylphosphine **L7^{El}***

La molécule est caractérisée par spectroscopie RMN dans $CDCl_3$. La différence majeure par rapport au spectre précédent est la similitude des déplacements chimiques des singulets correspondants aux deux groupements CH_2 ce qui donne l'illusion d'un doublet. Le spectre de corrélation H-C (HSQC) permet d'identifier le carbone associé à chacun de ces signaux protons. Le méthylène à 3.85 ppm est associé à un carbone résonnant à 54.70 ppm, celui correspondant à la résonance à 3.87 ppm correspond au CH_2 proche de la pyridine et est associé à un carbone résonnant à 56.17 ppm.

Les protons méthylèniques les plus déblindés appartiennent au bras pyridine selon la RMN 2D (HMBC, HSQC, COSY). Le proton de l'amine est plus déblindé que précédemment il donne un singulet large à 3.26 ppm. Le proton le plus déblindé (pyridine) apparait encore au même déplacement chimique. Les groupement éthyles donnent lieu à un quadruplet dédoublé à 1.13 ppm pour les CH_2 ($^{2}J_{P,H}$ = 11.4 Hz, $^{3}J_{H,H}$= 7.7 Hz) et un triplet dédoublé à 1.87 ppm pour les CH_3 ($^{3}J_{P,H}$ = 15.8 Hz, $^{3}J_{H,H}$= 7.7 Hz). Les protons aromatiques les plus déblindés sont ceux appartenant à la pyridine, ils résonnent à 7.09, 7.40, 7.59 et 8.51 ppm (Figure 100). Le proton le plus déblindé du cycle disubstitué résonne comme le proton le plus blindé de la pyridine à 7.09 ppm, les autres résonnent à 6.96, 6.60 et 6.54 ppm. Cela est légèrement plus déblindé que ce que l'on observe pour **L7^{Cy}**, l'autre dérivé alkyle.

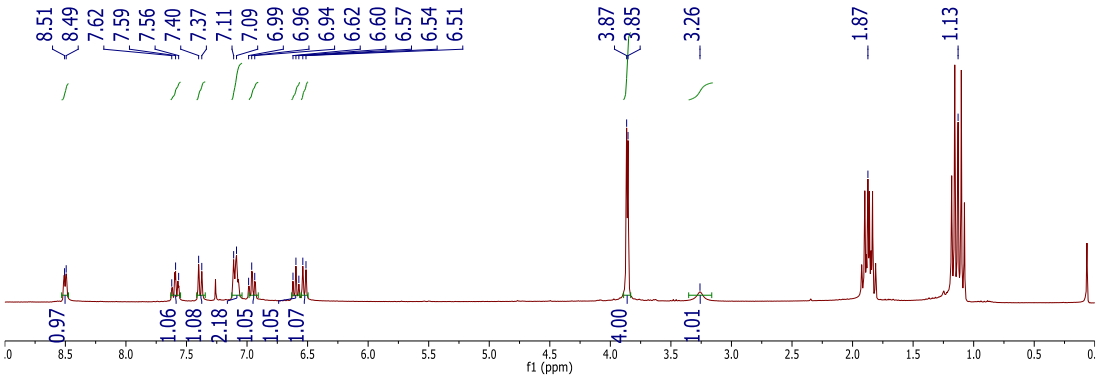


*Figure 100 : Spectre ^{1}H dans $CDCl_3$ de l'iminophosphorane triéthylphosphine **L7^{El}***

A.2.e) Méthyldiphénylphosphine

L7^{MePh} est obtenu de manière comparable, la réaction est menée dans l'éther diéthylique à température ambiante. Après 24 h la RMN ^{31}P {^{1}H} du mélange réactionnel indique la présence d'un seul produit phosphoré donnant un singulet à 1.0 ppm. L'évaporation du solvant conduit à une huile marron qui a été identifiée par spectroscopie comme **L7^{MePh}**. Il est isolé avec 85% de rendement.

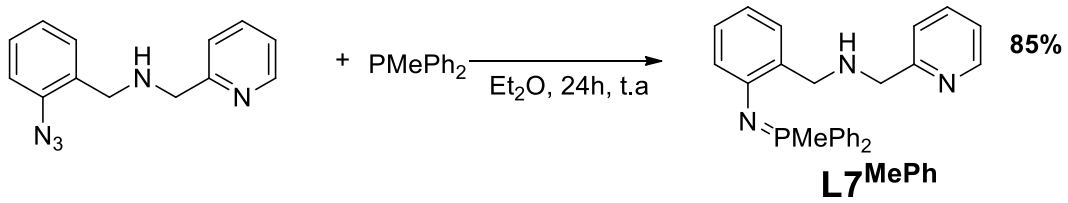


*Schéma 109 : Synthèse de l'iminophosphorane méthyl diphénylphosphine **L7^{MePh}***

Les caractérisations RMN sont réalisées dans le THF-d8. Les méthylènes résonnent comme des singulets à 3.87 (CH_2-pyridine) et 3.94 ppm (CH_2-aryle) en RMN ^{1}H, les méthylènes les plus déblindés sont donc ceux côté iminophosphorane comme ce que l'on observe pour **L7^{Ph}** et contrairement à **L7^{Cy}** et **L7^{Et}**, les iminophosphoranes alkyles ont donc un fort effet de blindage sur les protons méthylènes. Ces résonances sont respectivement associées aux résonances ^{13}C à 56.14 et 53.88 ppm. Le méthyle de l'iminophosphorane donne lieu à un doublet à 2.17 ppm ($^{2}J_{P,H}$ = 12.8 Hz). Le proton de l'azote résonne lui à 3.06 ppm comme pour **L7^{Cy}** mais blindé par rapport à **L7^{Et}**. Les déplacements des protons de la pyridine sont déblindés ils résonnent à 7.06, 7.56, 7.58 et 8.42 ppm tandis que ceux appartenant au cycle aromatique porteur de l'iminophosphorane résonnent à 6.32, 6.46, 6.69 et 7.06 ppm (Figure 101). Ce dernier signal est superposé à un signal de la pyridine comme pour **L7^{Et}**. On observe que le proton aromatique le plus blindé de la série de ligand est observé avec **L7^{MePh}**.

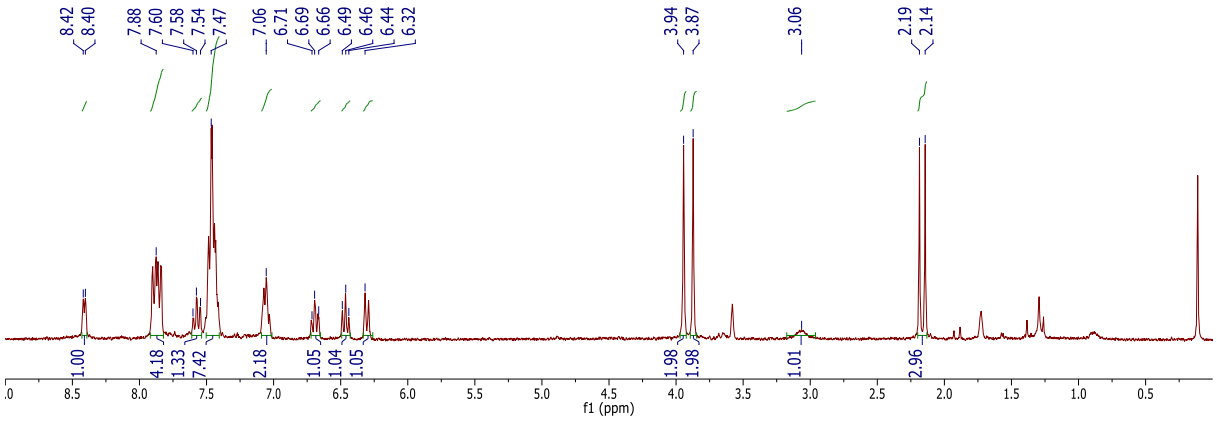
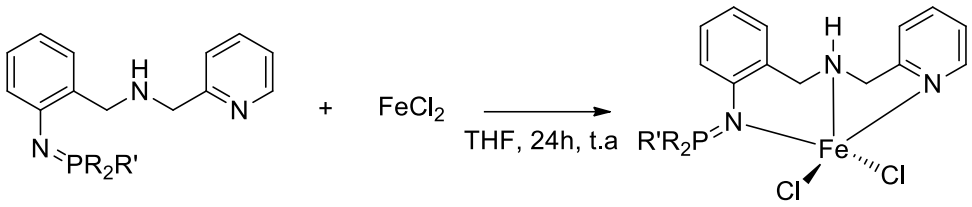


*Figure 101 : Spectre 1H dans $CDCl_3$ de l'iminophosphorane triéthylphosphine **L7^{MePh}***

Par la suite nous avons commencé à étudier la coordination de ces quatre ligands iminophosphorane en privilégiant toujours un métal abondant ici le fer.

B) Coordination au Fe^{II} et Fe^{III}

B.1) Coordination au Fe^{II}



R = Ph, R'= Me	**$[L7^{MePh}FeCl_2]$**	**53%**
R = R' = Et	**$[L7^{Et}FeCl_2]$**	**42%**
R = R' = Ph	**$[L7^{Ph}FeCl_2]$**	**68%**

Schéma 110 : Complexation de **$L7^{Et}$**, **$L7^{MePh}$** et **$L7^{Ph}$** avec $FeCl_2$

La coordination des ligand **L7** à $FeCl_2$ est réalisée dans le THF et des solides sont obtenus par précipitation après concentration du mélange réactionnel (Schéma 110). Ils sont ensuite filtrés et lavés 2 fois au THF.

Dans le cas de **$L7^{Et}$**, la spectroscopie de masse permet de confirmer la coordination puisqu'on observe un pic pour une masse de 420.1046 m/z correspondant au cation $[L7^{Et}FeCl_2\text{-}Cl]^+$ ce qui donne un rendement de 42%. Des cristaux sont obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans une solution de dichloroméhane. L'analyse aux rayons X permet de déterminer le mode de coordination.

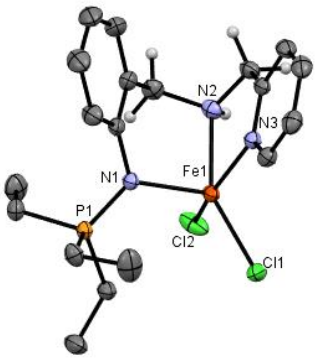


*Figure 102 : Structure radiocristallographique de **$[L7^{Et}FeCl_2]$**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis par soucis de clarté. Longueurs de liaisons et angles (°) sélectionnées (Å) : Fe1-Cl1 2.3465(5), Fe1-Cl2 2.3935(5), Fe1-N3 2.2198(14), Fe1-N1 2.1031(13), Fe1-N2 2.2048(14), P1-N1 1.6248(14), N1-Fe1-N3 93.47(5), N1- Fe1- N2 92.03(5), N2-Fe1-N3 75.18(5), N3-Fe1-Cl2 153.01(4), N2-Fe1-Cl1 151.90(4)*

Dans **$[L7^{Et}FeCl_2]$** la géométrie du complexe semble être une pyramide à base carrée. Compte tenu de la distorsion nous avons calculé le paramètre τ_5. Cet indice de trigonalité est défini par $\tau_5 = (\beta\text{-}\alpha)/60$.[163] On considère que N3, N2 et les 2 chlorures forment la base d'une pyramide pour laquelle

N1 est en position apicale, les angles α et β sont les deux plus grands angles de la base et correspondant ici à N2-Fe1-Cl1 avec un angle de 151.90° et N3-Fe1-Cl2 avec un angle de 153.01°respectivement. Cela conduit à τ_5 = 0.03 ce qui le catégorise comme une pyramide à base carrée. La longueur de liaison P-N est de 1.6248 (14) Å ce qui est long pour un iminosphorane, et légèrement inférieur à celle du composé **2b** dans le chapitre III (1.6580(12) Å) qui est un aminophosphonium. La coordination au fer impliquant un transfert de densité éléctronique de N vers le métal est à l'origine de cette élongation.

Dans le cas de **L7^{MePh}**, la réaction s'accompagne de la formation d'un précipité marron. L'analyse par RMN $^{31}P\{^1H\}$ du filtrat ne montre également aucun signal. Le précipité est filtré, lavé et isolé. Son analyse par spectroscopie de masse donne une masse de 502.0886 m/z correspondant à $[L7^{MePh}FeCl_2\text{-}Cl]^+$ ce qui confirme la coordination du ligand avec un rendement de 53%. L'obtention d'une structure radiocristallographique permet de discuter sa géométrie.

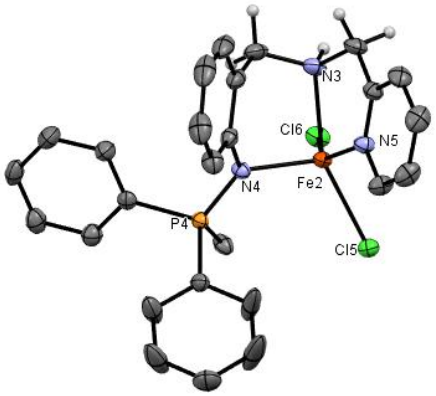


*Figure 103 : Structure radiocristallographique de **[L7^{MePh}FeCl$_2$]**. Les hydrogènes des cycles ont étés retirés par souci de clarté. Longueurs de liaisons et angles (°) sélectionnées (Å) : Fe2-Cl5 2.3835(7), Fe2-Cl6 2.3485(7), Fe2-N5 2.188(2), Fe2-N3 2.243(2), Fe2-N4 2.116(2), P4-N4 1.612(2), N5-Fe2-N3 75.66(8), N4-Fe2-N5 96.00(8), N4-Fe2-N3 89.36(8), N3-Fe2-Cl5 157.24(6), N5-Fe2-Cl6 146.48(6).*

Le complexe **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** est similaire à **[L7^{Et}FeCl$_2$]** de géométrie pyramidale à base carrée distordue. Pour le calul du paramètre τ_5, N4 est considéré en position apicale cela conduit à β = 157.24° (N3-Fe2-Cl5) et α = 146.48° (N5-Fe2-Cl6) pour un τ_5 = 0.18. Ce complexe est légèrement plus déformé que le précédent. La longueur P-N de 1.612 (2) Å est plus courte que dans **[L7^{Et}FeCl$_2$].** Cela peut indiquer une hyperconjugaison plus elevée dans **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** que dans **[L7^{Et}FeCl$_2$].** La longueur Fe-N_P qui est plus courte pour **[L7^{Et}FeCl$_2$]** (2.1031 (13) Å) que pour **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** (2.116(2) Å) ce qui irait dans le sens d'un transfert de densité moins important entre N et Fe. On constate également que les deux autres azotes du ligand ne participent pas de la même façon à la coordination. Dans le cas de **[L7^{Et}FeCl$_2$]** c'est l'amine secondaire qui est plus proche du fer (2.2048 (14) pour N_H vs 2.2198 (14) Å pour N_{Pyr}) et inversement pour **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** (2.243 (2) pour N_H vs

2.188(2) Å pour N_{Pyr}). Comme pour **[L7^{Et}FeCl$_2$]** c'est l'azote de l'iminophosphorane qui est en position apicale.

Les deux complexes sont donc pyramidaux à base carré, cependant l'écart du métal par rapport au plan moyen de la base est différent : 0.381 Å pour **[L7^{Et}FeCl$_2$]** et 0.506 Å pour **[L7^{MePh}FeCl$_2$]**. On retrouve la déformation plus forte pour **[L7^{MePh}FeCl$_2$]**.

La synthèse de **[L7^{Ph}FeCl$_2$]** est menée de la même façon. Un solide blanc-rose est isolé, il a été identifié par HRMS. La masse de 565.1075 m/z correspondant à l'ion $[L7^{Ph}FeCl_2\text{-}Cl]^+$ ce qui donne un rendement de 68%.

Dans le cas de **L7^{Cy}** la réaction de complexation est menée dans le THF, un précipité jaune se forme. L'analyse du surnageant par RMN $^{31}P\{1H\}$ montre 2 singulets à 19 et 10 ppm qui pourraient correspondre à des résidus de ligands. Le précipité jaune est isolé et lavé au THF et son spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ ne comporte aucun signal.

L'étude par spectroscopie de masse indique la présence d'un ion de masse de 618.2217 m/z correspondant à $[L7^{Cy}FeCl_2H]^+$. Toutefois la présence d'un complexe homoleptique est également observé il est identifié par un ion de masse 1180.5121 m/z correspondant à l'hydrolyse d'un des iminosphophoranes en oxyde de phosphine. Les résultats de spectrométrie de masse peuvent s'analyser de 2 façons. Soit la réaction ne forme que le complexe homoleptique et l'ion $[L7^{Cy}FeCl_2H]^+$ provient de la fragmentation du complexe homoleptique. Une autre analyse serait la formation des 2 complexes concomitamment lors de la réaction. Pour avancer, il faudra refaire la réaction avec un ratio M : L7^{Cy} de 1 : 2 pour favoriser le complexe homoleptique et analyser le produit par spectrométrie de masse. De plus lors de cette analyse par collision il serait possible d'identifier si l'un des ions est fils de l'autre. En l'état actuel de nos connaissances il est bien sûr impossible de donner un rendement.

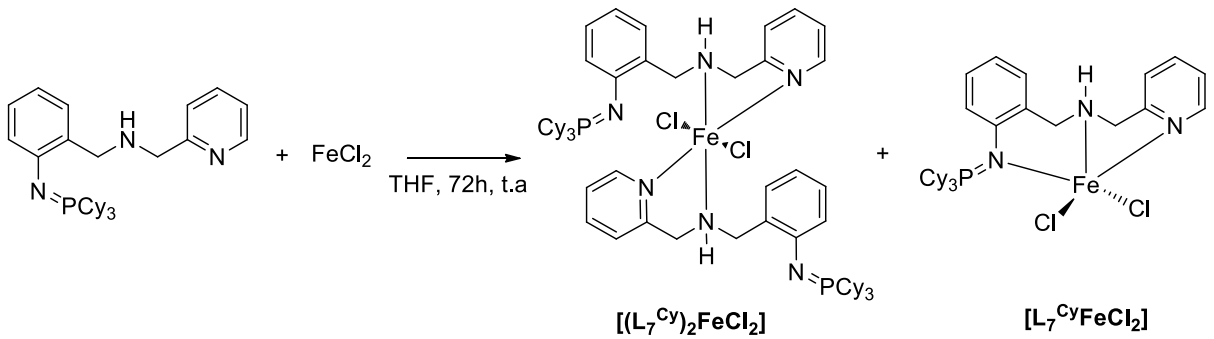


*Schéma 111 : Complexation de **L7^{Cy}** avec $FeCl_2$*

Des cristaux sont obtenus par diffusion de pentane dans une solution concentrée de dichlorométhane. La diffraction par rayons X montre qu'il s'agit du complexe **[(L7^{Cy})$_2$FeCl$_2$]** soit un complexe

homoleptique contenant 2 ligands. Cela n'exclut pas que le complexe **[L^{7Cy}FeCl$_2$]** reste dans les eaux mères.

Dans la structure obtenue, le fer y est coordiné par 2 pyridines et les 2 amines secondaires sans coordination des iminophosphorane. Cela est assez étonnant au vu de la très bonne affinité de l'iminophosphorane riche en électrons pour le fer, cela tient peut-être à l'encombrement stérique des cyclohexyles. Le complexe est octaédrique. Pour évaluer la déformation de l'octaèdre trois plans moyens passant par le centre métallique sont définis : N2-N1-N4 : Z1 ; N1-Cl2-Cl1-N3 : Z2 et N2, Cl2-Cl1-N4 : Z3. Les angles entre Z1 et Z2 ainsi que Z1et Z3 sont presque des angles droits (89.0 et 90.0° respectivement) alors que celui-ci entre Z2 et Z3 est mesuré à 74.9° probablement en raison de la gêne stérique. C'est à ce niveau là que se manifeste la déformation.

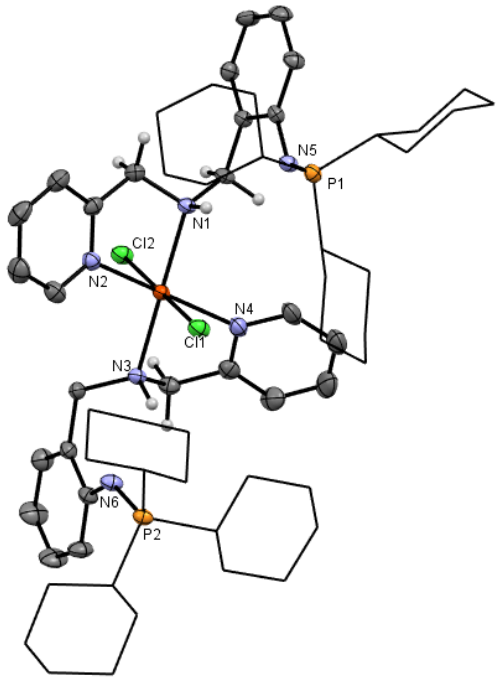


Figure 104 : Structure radiocristallographique de ***[(L7^{Cy})$_2$FeCl$_2$]*** *Une molécule de dichlorométhane a été omise par souci de clarté. Les hydrogènes des cycles ont été omis et les cyclohexyles sont représentés en mode fil de fer. Longueurs de liaisons et angles (°) sélectionnées (Å) : Fe1-Cl2 2.4337(9), Fe1-Cl1 2.4384(9), Fe1-N3 2.227(3), Fe1-N1 2.227(3), Fe1-N2 2.242(3), Fe1-N4 2.235(3), P2-N6 1.583(3), P1-N5 1.590(3), N3-Fe1-N1 173.49(10), N3-Fe1-N2 107.89(10), N3-Fe1-N4 74.55(10), N1-Fe1-N2 75.93(10), N1-Fe1-N4 102.61(10), N4-Fe1-N2 170.10(11).*

La longueur de la liaison P-N (1.583(3)Å) est dans la gamme des iminophosphoranes libres, elle est plus courte que celles des iminophosphoranes coordinés mesurés dans les complexes **[L7^{Et}FeCl$_2$]** et **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** : (1.6248 (14)Å et 1.612(2)Å respectivement. Cela est bien connu et s'explique par le phénomène d'hyperconjugaison négative qui d'autant plus marqué que la densité électronique sur l'azote est élevée. Les longueurs de liaisons Fe-N$_H$ (2.227 (3) Å) et Fe-N$_{Pyr}$ (2.242(3) et 2.235(3) Å) sont similaires et dénotent la forte coordination de ces groupes sur le centre métallique.

Les spectre paramagnétique ^{1}H de [**L7FeCl$_2$]** dans $CDCl_3$ du complexe montre des signaux allant de -45 jusqu'à 210 ppm (Figure 105). Les complexes formés semblent être différents, en effet on observe des signaux moins blindés pour **[L7^{Ph}FeCl$_2$]** et **[L7^{Cy}FeCl$_2$]**. De plus ce dernier ne montre qu'un signal déblindé vers 47 ppm. **[L7^{Ph}FeCl$_2$]** en montre 3 dans cette zone à 50, 55 et 96 ppm. Les complexes **[L7^{Et}FeCl$_2$]** et **[L7^{MePh}FeCl$_2$]** présentent des résonances allant de -20 à 200 ppm et -46 à 205 ppm respectivement.

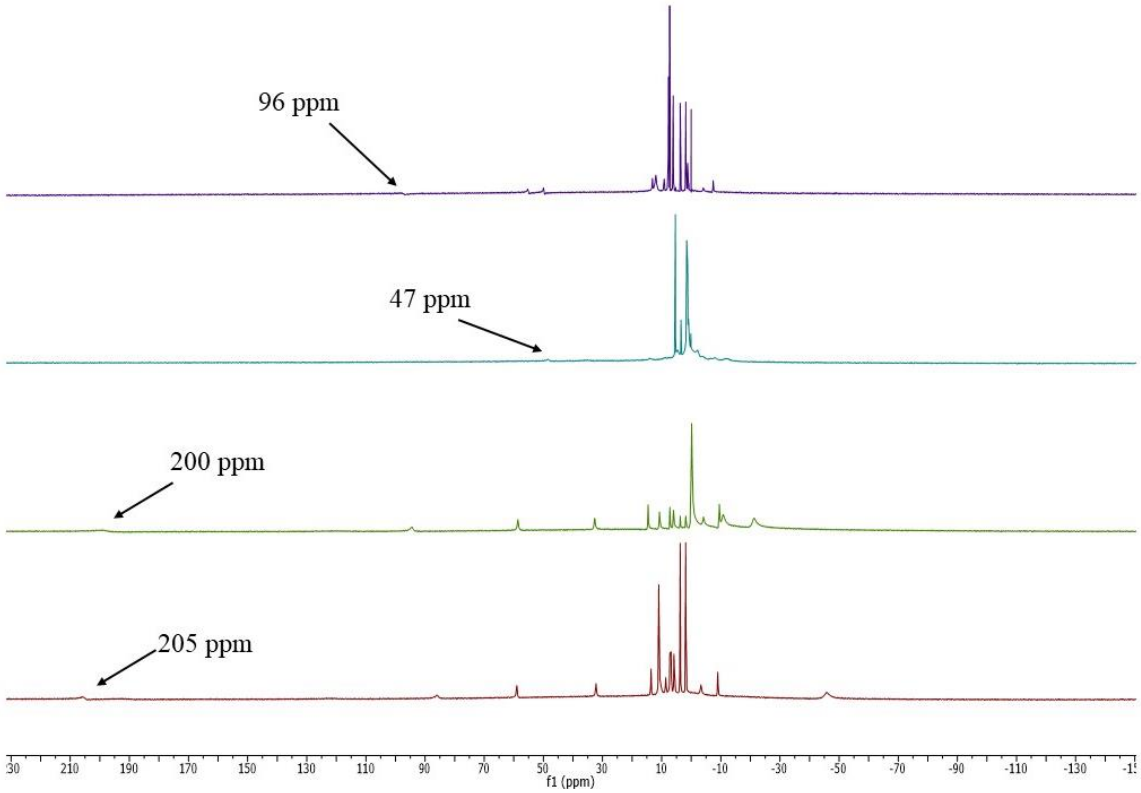


*Figure 105 : Spectre 1H dans $CDCl_3$ paramagnétique des ligands **L7** après réaction avec $FeCl_2$, Code couleur : Violet : **L7^{Ph}**, Bleu : **L7^{Cy}**, Vert : **L7^{Et}**, Rouge : **L7^{MePh}***

B.2) Coordination au Fe^{III}

L'iminophosphorane qui est un donneur dur au sens de la théorie HSAB devrait avoir une meilleure affinité pour le fer(III). Pourtant il en existe peu d'exemples dans la littérature. Les seuls exemples synthétisés au laboratoire sont des complexes phosphasalen[222] donc supportés par un ligand tetradente dianionique. Une recherche dans la CCDC indique peu de complexes iminophosphorane-Fe^{III}, outre la série décrite au laboratoire il y a un dérivé de fer trichlorure[223] (Figure 106).

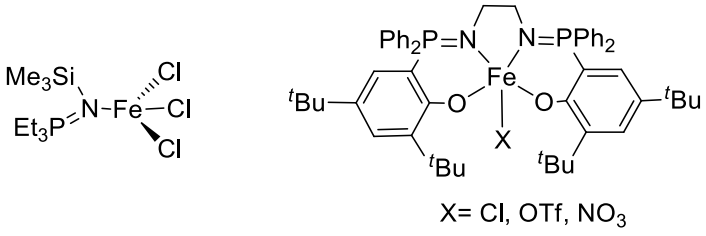
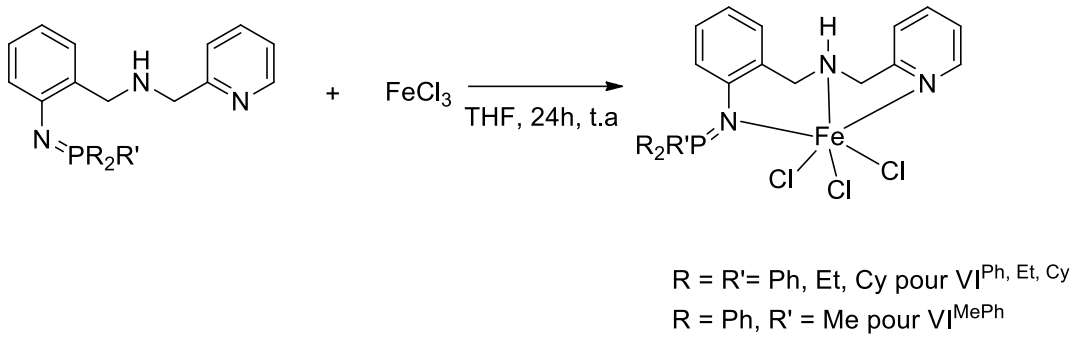


Figure 106 : Iminophosphorane- Fer^{III}

Les coordinations sont réalisées dans le THF avec $FeCl_3$. Après 24 h d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé.



R = R'= Ph, Et, Cy pour $VI^{Ph, Et, Cy}$
R = Ph, R' = Me pour VI^{MePh}

*Schéma 112 : Complexation des ligands **L7** avec $FeCl_3$*

Dans le cas de **$L7^{Et}$** cela conduit à un solide noir qui est lavé au pentane. Le complexe est paramagnétique, le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans CD_2Cl_2 montre cependant un singulet large mal défini à 65.68 ppm Le solide noir est analysé par spectroscopie de masse HRMS. Trois massifs à 820.2534, 491.0505 et 455.0738 m/z sont identifiés. Le premier correspond à $[(L7^{Et})_2FeCl_3H]^+$, le deuxième à $[L7^{Et}FeCl_3H]^+$ et le dernier à $[L7^{Et}FeCl_2]^+$. Là encore il est difficile de savoir sur la seule base de l'analyse par spectrométrie de masse si la réaction ne forme que le complexe homoleptique ou si les deux complexes **$[(L7^{Et})_2FeCl_3]$** et **$[L7^{Et}FeCl_2]$** coexistent. Il faudra mener les mêmes investigations que celles mentionnées dans le cas du complexe de fer(II) (**$[L7^{Cy}FeCl_2]$**) pour acquérir des certitudes à ce sujet.

La même réaction conduite avec **$L7^{MePh}$** mène à un solide sombre de couleur rouge. L'analyse de ce dernier par RMN $^{31}P\{^1H\}$ ne montre aucun signal. L'analyse par spectrométrie de masse montre un massif à 537.0585 qui correspond à **$[(L7^{MePh})FeCl_2]^+$**. En se fondant sur cette analyse, **$[L7^{MePh}FeCl_3]$** est obtenu avec un rendement de 54%.

Dans le cas de **$L7^{Ph}$**, la réaction conduit à la formation d'un précipité. L'analyse du surnageant par RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre un singulet à -5.4 ppm qui qui pourrait correspondre à la triphénylphosphine libre. Le précipité ne présente aucune résonance $^{31}P\{^1H\}$ lors de l'analyse RMN. L'analyse par spectroscopie de masse montre la présence d'un ion de masse 635.0526 qui correspond à $[L7^{Ph}FeCl_3H]^+$. Le complexe formé serait donc bien le complexe **$[L7^{Ph}FeCl_3]$** avec un rendement de 24 %. C'est plutôt faible et cela provient peut être de la dégradation du ligand étant donné que l'on observe de la triphénylphosphine libre dans le surnageant. Il est également possible que du produit reste en solution sans précipiter.

Lors de la réaction avec **$L7^{Cy}$**, l'évaporation du THF conduit à un solide vert qui est lavé au pentane. L'analyse par spectrométrie de masse met en évidence la présence d'un ion 653.1921 m/z qui correspond à $[(L7^{Cy})FeCl_3H]^+$ ce qui donnerait un rendement de 38% pour le composé **$[L7^{Cy}FeCl_3]$.**

Les analyses menées semblent indiquer une coordination dans chaque cas ; cependant nous n'avons pu obtenir à ce jour de cristaux pour confirmer les structures formées. La spectroscopie de masse suggère la formation des complexes **[L7FeCl$_3$]**, seul **L7^{Et}** parait conduire à un mélange où serait présent à la fois le complexe **[L7FeCl$_3$]** et le complexe homoleptique **[(L7)$_2$FeCl$_3$]**. Dans ce cas-là, le problème ne peut pas être stérique. Il faudra compléter les caractérisations pour obtenir des certitudes à ce sujet.

C) Conclusions et perspectives

Dans ce dernier chapitre avons développé une nouvelle famille de ligand NNN associant iminophosphorane, amine secondaire, et pyridine dont il existe peu d'équivalent dans la littérature. 4 ligands différant par la nature des substituants du phosphore de l'iminophsophorane ont été isolés avec de bons rendements. Les premiers essais de coordination se sont focalisé sur des centres fer(II) et fer(III).

Les premières analyses, qui doivent être complétées, montre des différences suivant les substituants du P, en général le complexe **[L7FeCl$_2$]** est formé cependant la formation d'un complexe homoleptique a été démontré dans le cas de **L7^{Cy}** et du fer(II) et dans celle de **L7^{Et}** du fer(III). Cela doit être confirmé par des analyses complémentaires.

Les ligands développés présentent un proton acide au niveau de l'amine secondaire il sera donc intéressant d'étudier la déprotonation des complexes et ses conséquences en termes de structure et de réactivité.

Néanmoins le travail mené invite à poursuivre l'exploitation de ces ligands. La synthèse des complexes de fer hydrure va ensuite être envisagé à l'aide de $NaBH_4$ ou de dérivés $MHBEt_3$ (M = K, Li, Na) pour obtenir une espèce catalytique active à tester dans les processus d'hydrogénation et potentiellement dans les réactions d'auto-transfert d'hydrogène comme ce qui a pu être fait par les groupes de Kirchner avec le fer mais aussi par les groupes de Beller et Milstein. Un des complexes décrit dans le chapitre II a permis l'hydrosilylation de cétones aromatiques et il serait donc intéressant de comparer ses capacités à un éventuel complexe [L7FeHCl$_x$] à participer à des réactions de réductions l'espèce hydrure pourrait également être synthétisé in situ en présence du silane.

Les complexes pourraient également être utilisé directement en catalyse sans passer par une fonctionnalisation avec un hydrure. L'iminophosphorane en plus de la densité électronique qu'il apporte au centre métallique est une excellente base de Lewis. L'activité de ces complexes pourra être comparé à la réactivité des iminophosphoranes bifonctionnel de Dixon par exemple pour les réactions d'addition de Michael.[36]

Chapitre VI Conclusion générale

L'objet de la thèse était la synthèse de ligand associant des atomes d'azotes et de phosphore à des fonctions iminophosphorane, et de les utiliser pour réaliser différentes transformations chimiques.

Les premiers travaux décrits dans le chapitre II ont concerné le ligand **L1**, préalablement synthétisé au laboratoire associant un iminophosphorane et une phosphine à un coeur lutidine. Sur la base de travaux antérieurs ayant porté sur des métaux nobles, mon objectif était d'étudier la réactivité de ses complexes de fer. Différents complexes ont été synthétisés parmi lesquels un complexe octaédrique diamagnétique dont la déprotonation accompagnée d'une déaromatisation a été étudiée. Avec cette gamme de complexes toutes les tentatives de catalyse coopératives ont échoué, cela pourrait suggérer que le centre métallique Fe^{II} avec un tel ligand n'est pas assez acide de Lewis pour réaliser ce type de réaction. A l'inverse il a été possible d'engendrer une espèce catalytique *in situ* à même de réaliser de façon efficace l'hydrosilylation de cétones aromatiques. Si l'hypothèse d'une faible acidité de Lewis est exacte, travailler avec un centre Fe^{III} et non Fe^{II} pourrait être intéressante dans l'optique d'une utilisation en catalyse coopérative.

Le chapitre III avait pour but de synthétiser une paire de Lewis frustrée en associant un phosphonium comme acide de Lewis et un iminophosphorane comme base de Lewis. La voie de synthèse envisagée a permis l'accès à un dérivé de ce type, mais dans la majeure partie des phosphines testées la réaction de Staudinger ne se réalise pas et l'iminophosphorane n'est pas formé. L'intermédiaire phosphazoture réalise une addition nucléophile sur le carbone benzylique porteur d'un halogène pour former un indazole substitué par un aminophosphonium. Ceci constitue un rare exemple dans la littérature d'enchaînement N-N-N-P. La synthèse de ces composés a été optimisée avec divers substituants, cyclohexyles, ethyles et phényles. Des iminophosphoranes ont pu être synthétisés à partir de ces aminophosphoniums et leur réactivité étudiée.

Le quatrième chapitre visait la synthèse d'un ligand NNX (X = O, N, S) coopératif obtenu par oxydation de la fonction phosphine d'un ligand NNP. Ce dernier a été préparé par condensation d'une hydroxyphosphine sur une picolylamine. Il s'est avéré difficile d'effectuer sélectivement la monosubstitution, cela a nécessité un fort excès d'amine qu'il n'a pas été facile de retirer

compte tenu de la stabilité très limitée du dérivé NNP (**L2**). L'oxydation de la fonction phosphine en thiophosphine, oxyde de phosphine, ou iminophosphorane n'a pas non plus permis de gagner en stabilité. L'introduction d'un ou deux groupements phényles sur les positions benzyliques (ligand **L4**, **L5** et **L6**) n'a pas permis de résoudre le problème de stabilité même si certains d'entre eux ont été coordinés au Mn^{I}. Finalement dans cette série, c'est le ligand issu d'une double addition (**L3**) qui est le plus facile à obtenir. Ce dernier associe une amine tertiaire à 2 fonctions phosphine et une pyridine. Il a été coordiné à des centres fer(II), cobalt(0) et de manganèse(I). La déprotonation de ce dernier complexe a également été menée à bien et l'espèce formée devrait avoir un potentiel catalytique. Le travail concernant ce ligand devra se poursuivre par une étude de sa chimie de coordination et étudier la réactivité des complexes en vue d'applications catalytiques.

Le dernier chapitre a permis d'obtenir un ligand NNN (**L7**) comportant un iminophosphorane, une amine secondaire et une pyridine. La synthèse a mis en jeu la picolylamine utilisé dans le chapitre IV et les dérivés azido-halogénométhylbenzènes utilisés dans le chapitre III. Ce ligand a été préparé avec quatre différentes phosphines, PPh_3, PCy_3, PEt_3 et $PMePh_2$. Leur chimie de coordination a commencé à être étudiée, elle s'est focalisée sur le fer. En général avec des précurseurs Fe^{II} et Fe^{III}, la coordination des 3 fonctions coordinantes est observée. Néanmoins, dans certains cas, la formation de complexes homoleptiques comportant 2 ligands pour lesquels la fonction iminophosphorane reste libre (cas de $\mathbf{L7^{Cy}}$ pour Fe^{II} et $\mathbf{L7^{Et}}$ pour Fe^{III}) est observée. Ces complexes devront faire l'objet d'investigations complémentaires, ce sont de rares exemples de complexe mono-iminophosphorane porteur d'une fonction amine à même d'intervenir de façon coopérative.

Dans le cadre de ma thèse j'ai eu le plaisir de participer à l'écriture de deux articles. Le premier portait sur le travail réalisé au chapitre III et a été publié au *Journal of Organic Chemistry* en 2021. J'ai également pris part à une revue récemment parue dans *Coordination Chemical Reviews* concernant les ligands iminophosphoranes tridentes. Je suis également co-auteur d'une publication récemment parue concernant la comparaison des propriétés donneuses des iminophosphoranes et des ylures de phosphore, qui a été évoquée en introduction.

En outre, malgré la pandémie j'ai pu prendre part à différents congrès ou conférences ; le congrès GreenCat2020 à Rennes où j'ai présenté un poster, les JCC 2021 où j'ai effectué une communication flash ainsi qu'une présentation de poster et une communication orale au RCO 2021.

Chapitre VII Experimental part

A) General Considerations

Synthesis

Unless otherwise stated, all reactions were conducted under an atmosphere of dry nitrogen, or argon, using standard Schlenk and glovebox techniques. Solvents and reagents were obtained from commercial sources. Diethyl ether, toluene, dichloromethane, and pentane were dried with an MBraun MB-SPS 800 solvent purification system. THF was distilled from sodium and acetonitrile were distilled from CaH_2, under dry nitrogen. When necessary, solvents were distilled from sodium/benzophenone under a dry atmosphere of nitrogen by vacuum transfer. Column chromatography was performed on Biotage IsoleraPrime with Biotage SNAP cartridge KP-Sil 25g as silica gel column or manually using SiO2 60µ. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Merck 0.20 mm silica gel 60-F254 plates. Visualization of the developed chromatogram was performed by UV (254 nm).

Measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Av300 spectrometer operating at 300 MHz for ^{1}H, ,75.5 MHz for ^{13}C and 121.5 MHz for ^{31}P. Solvent peaks were used as internal references for ^{1}H and ^{13}C chemical shifts (ppm). ^{31}P peaks were referenced to external 85 % H_3PO_4. Unless otherwise mentioned, NMR spectra were recorded at 293 K. The following abbreviations are used: b, broad; s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; p, pentet, m, multiplet; h, heptuplet; v, virtual. NMR spectra were analyzed using the MestReNova software.

Mass spectrometry experiments were performed by Dr S. Bourcier on a tims-TOF mass spectrometer (Bruker, France). Two API (Atmospheric Pressure Ionisation) sources, ESI (ElectroSpray Ionisation) and APPI (Atmospheric Pressure Photoionisation), have been used in positive or negative mode according the structure of studied compound. APPI is more appropriate for less polar substances. A krypton filled vacuum UV lamp is used as a light source. Samples were prepared in acetonitrile or methanol and introduced at a 5 µL min^{-1} flow rate into the interface of the instrument (ESI or APPI). Capillary and end plate voltages were set at 4.5 kV and 0.5 kV and 0.7 kV and 0.5 kV for ESI and APPI, respectively. Nitrogen was used as the nebulizer and drying gas at 2.5 bars and 3 $L.min^{-1}$, respectively, with a drying temperature of 180°C for ESI source and with a drying and vaporizer temperatures of 220°C and 450 °C for APPI source. In MS/MS experiments, the precursor ion was selected with an

isolation window of 1 Da and the collision induced dissociation was performed using collision energies ranging from 7 eV to 30 eV. Tuning mix (Agilent, France) was used for calibration. The elemental compositions of all ions were determined with the instrument software Data Analysis, the precision of mass measurement was less than 5 ppm.

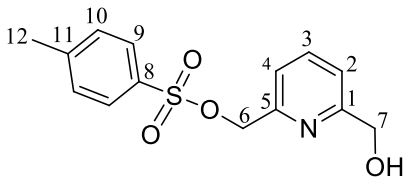
Suitable crystals for X-Ray analysis were mounted in inert oil onto a kapton loop and placed in a cold stream of nitrogen. Data were collected at 150 K on a Bruker Kappa APEX II diffractometer using a Mo-κ (λ = 0.71069 Å) X-ray source and a graphite monochromator, and on a STADIVARI diffractometer using a Mo X-ray microsource and a EIGER2 CdTe detector. The crystal structures were solved using Shelxt[224] or Oleix[225]and refined in SHELXL-97 and SHELXL-2014[226] by full-matrix least-squares using anisotropic thermal displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were placed either at geometrically calculated positions or according to the localization of electronic densities around the carbon atoms. ORTEP drawings were made using ORTEP III[227] for Windows or Mercury.

Supplementary crystallographic data (.res and .rtf files) can be found by demand at the address: thibault.tannoux@outlook.fr

DFT calculations

DFT calculations were done by Pr Gandon. The computations were performed using the Gaussian 09 software package.[228] Following a recent report,[229] the geometry of all compounds and transition states was optimized with the M06-2X functional[230] and the 6-31G(d) basis set. Frequency calculations furnished the thermal correction to the Gibbs free energy Gcorr. Using the gas phase geometry, single-point calculations at the M06-2X/6-311++G(2d,p) level were carried out to obtain the energies in solution ESCRF (IEF-PCM method with Bondi radii).[231] The free energy in solution at 298 K was obtained by adding the single-point energy to the thermal correction to the Gibbs free energy ($G = E_{SCRF} + G_{corr}$). The discussed free energies are ΔG_{298} in kcal/mol in toluene

B) Chapter II



Formula: $C_{14}H_{15}NO_4S$

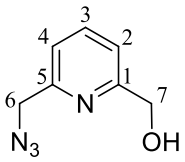
Molecular weight: 293.34 g.mol^{-1}

Aspect: Pink oil

2,6-Pyridinedimethanol (3g, 21.5 mmol), Ag_2O (4.5 g, 32.3 mmol, 1.5 équiv.) and KI (0.71 g, 4.3 mmol, 0.2 équiv.) were suspended in CH_2Cl_2 (100 mL) and cooled to -20°C, then TsCl (4.508 g, 23.65 mmol) was added as a solid. The reaction mixture was allowed to warm-up to room temperature and stirred for 3 h. The mixture was concentrated to dryness under vacuum and purified by column chromatography. First the bis-tosylated byproduct was eluted with CH_2Cl_2, and then the desired mono-tosylated product was eluted with EtOAc. After removal of the volatiles in vacuo, the mono-tosylated product is obtained as a pink oil (2.3 g, 37 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.83 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 2H, H9), 7.70 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H3), 7.35 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 2H, H10), 7.34 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H4), 7.18 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H2), 5.15 (s, 2H, H7), 4.70 (s, 2H, H6), 3.43 (bs, 1H, OH), 2.45 (s, 3H, H12).

^{13}C-NMR (CDCl3): δ = 159.0 (C1), 152.7 (C5), 145.3 (C8), 137.9 (C3), 132.9 (C11), 130.0 (C9), 128.2 (C10), 120.7 (C4), 120.3 (C2), 71.5 (C7), 63.9 (C6), 21.6 (C12).



Formula: C_7H_8N4O

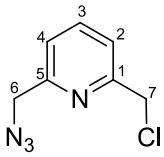
Molecular weight: 164.7 g.mol^{-1}

Aspect: Yellow oil

The mono-tosylated product (2.34 g, 7.99 mmol) was dissolved in DMSO (35 mL), then NaN_3 (0.779 g, 23.5 mmol, 1.5 equiv.) was added and the mixture was heated at 60°C for 1h30. The flask was cooled to room temperature and water (40 mL) was added, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (4 x 40 mL). The combined organic layers were washed with water (2x80 mL) and brine (80 mL), then dried over $MgSO_4$ and subjected to rotary evaporation to yield the azide as a yellow oil which solidifies upon standing and cooling (1.01 g, 6.2 mmol, 78%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.72 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, H3), 7.24 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, H4), 7.20 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, H2), 4.77 (d, $^3J_{H,H}$ = 5.0 Hz, 2H, H7), 4.48 (s, 2H, H6), 3.72 (bt, $^3J_{H,H}$ = 5.0 Hz, 1H, OH).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 159.3 (C1), 155.0 (C5), 137.9 (C3), 120.6 (C4), 119.9 (C2), 64.0 (C7), 55.4 (C6).



Formula: C_7H_8N4Cl

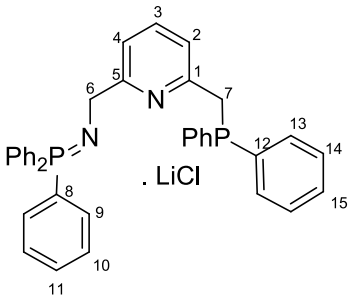
Molecular weight: 182.61 g.mol^{-1}

Aspect: Yellow oil

$SOCl_2$ (20 equiv.) was slowly added at 0 °C (10 mL) to 2-(azidomethyl)-6-(hydroxymethyl)-pyridine (1.02 g, 6.25 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) under stirring. The mixture was stirred for 1 h and 30 min while the ice bath gently warmed. The mixture was quenched and neutralized by the slow addition of a saturated Na_2CO_3 solution, resulting in a vigorous gas evolution. The mixture was then extracted with 3 × 40 mL of EtOAc and dried with $MgSO_4$. The evaporation of volatiles gave the 2-(Azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine as a clear oil in near quantitative yield (1.39 g, 7.61 mmol, 87 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.77 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H3), 7.45 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H2), 7.30 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, H4), 4.67 (d, 2H, H7), 4.49 (s, 2H, H6).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 156.8 (C1), 155.4 (C5), 138.2 (C3), 122.1 (C2), 121.3 (C4), 55.5 (C7), 46.6 (C6).



Formula: $C_{37}H_{32}ClN_2P_2Li$

Molecular weight: 609.00 g.mol^{-1}

Aspect: Off-white solid

In a Schlenk flask, PPh_3 (1.2 g, 5.47 mmol) was dissolved in Et_2O (20 mL), and a solution of 2-(azidomethyl)-6-(chloromethyl)pyridine (1.0g, 5.47 mmol) in Et_2O (5 mL) was then added via a cannula, resulting in a small nitrogen evolution. The mixture was stirred under a nitrogen flow for 1 h and then closed and stirred overnight. The completion of the Staudinger reaction was then checked by ^{31}P NMR (singlet at 6.7 ppm). THF (15 mL) was then added. In another Schlenk flask, $HPPh_2$ (0.95mL, 5.47 mmol) was dissolved in THF (40mL), the flask was cooled to −78 °C and a 1.6 M nBuLi solution (3.4 mL, 5.57 mmol) was added ropwise. The red mixture of the anion was stirred for 5 min at −78 °C and then at 0 °C for 15 min. Both the Schlenk flasks were then cooled to 0 °C and the solution of the phosphide was added via a cannula to the

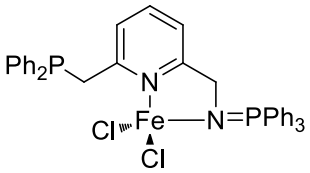
iminophosphorane derivative within about 20 min (ca. 1 drop/second). The mixture was then stirred at 0 °C for 1 h. The final mixture may present a deep blue coloration, which can be quenched by the addition of 4–5 drops of TMSCl. The solvents were then evaporated until ca. 5 mL and pentane (30 mL) was then added. The mixture was sonicated for 5 min, leading to the formation of a white powder. The powder was filtered under nitrogen and washed with pentane (3 × 30 mL) to yield **L^{1Ph}** as an off-white powder (2.032 g, 3.33 mmol, 61 %).

$^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR(THF-d8): δ=7.7 (bs, N=PPh_3), −12.0 (s, PPh_2).

^{7}Li-NMR (THF-d8): δ= − 0.5(s).

^{1}H-NMR (THF-d8): δ = 7.83–7.62 (m, 6H, H9), 7.61 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, H4), 7.56–7.37 (m, 13H, H10,11,13), 7.36 (t, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, H3), 7.27–7.17 (m, 6H, H14,15), 6.73 (d, $^{3}J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, H2), 4.32 (d, $^{3}J_{P,H}$ = 15.0 Hz, 2H, H6), 3.55 (s, 2H, H7).

^{13}C-NMR (THF-d8): δ = 165.9 (C5, $J_{P,C}$ not visible), 157.1 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 8.5 Hz, C1), 140.2 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 17.0 Hz, C12), 136.3 (s, C3), 133.6 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 19.0 Hz, C13), 133.3 (d, $^{2}J_{P,C}$ = 9.0 Hz, C9), 132.8 (d, $^{1}J_{P,C}$ ~ 100 Hz, C8), 131.8 (s, C11), 128.9 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 12.0 Hz, C10), 128.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 6.5 Hz, C14), 128.7 (s, C15), 120.8 (d, $^{3}J_{P,C}$ = 6.5 Hz, C2), 119.0 (s, C4), 51.4 (s, C6), 39.1 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 17.0 Hz, C7).



Formula: $C_{37}H_{32}Cl_2FeN_2P_2$

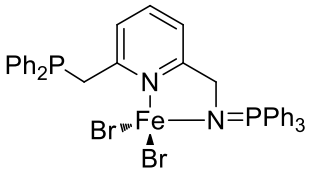
Molecular weight: 693.36 g.mol^{-1}

Aspect: Pale greenish powder

L1^{Ph} (182.7 mg, 0.3 mmol) and $FeCl_2$ (38 mg, 0.3 mmol) were mixed in THF (6 mL) for 16 h. The precipitate was filtered and washed with 3 x 3 mL of THF. Volatiles were removed *in vacuo* and [L^{1Ph}$FeCl_2$] was obtained as a pale greenish powder (128.9 mg, 0.185 mmol, 62%).

μeff = 4.8 μB (by the Evans' method in CD_2Cl_2).

HRMS (ESI+): 657.1063 ([M-Cl]+: $C_{37}H_{32}ClFeN_2P_2$+; calcd 657.1074).

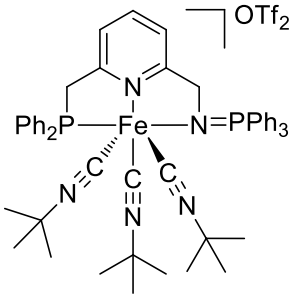


Formula: $C_{37}H_{32}Br_2FeN_2P_2$

Molecular weight: 693.36 g.mol^{-1}

Aspect: Pale orange powder

L^{1Ph} (131.1 mg, 0.215 mmol) and $FeBr_2$ (46.4 mg, 0.215 mmol) were mixed in THF (6mL) for 16 h. The precipitate was filtered and washed with 3 x 3 mL of THF. Volatiles were removed *in vacuo* and [L^{1Ph}$FeBr_2$] was obtained as a pale greenish powder (128.9 mg, 0.185 mmol, 62%).



Formula: $C_{57}H_{67}F_6FeN_5O_5P_2S_2$

Molecular weight: 1198.09 g.mol^{-1}

Aspect: Orange powder

L1^{Ph} (0.03 g, 0.05 mmol) was extracted with toluene (3 x 1 mL) to remove the LiCl salt, the mixture was filtered and the yellow filtrate used as it is for the next step. $Fe(OTf)_2$ (0.017 g, 0.05 mmol) was dissolved in 3 mL of MeCN and added to the toluene filtrate and then CN^{t}Bu (16.9 µL, 0.15 mmol, 3 equiv.). The reaction is stirred for 24h to give an orange solid after removal of volatiles.

$^{31}P\{^1H\}$- NMR (CD_2Cl_2): δ = 73.8 ppm (PPh_2) et 46.2 ppm ($N{=}PPh_3$)

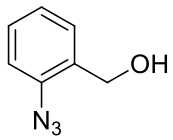
^1H-NMR (CD_2Cl_2) : δ = 8.05 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.83-7.78 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.69-7.64 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.57-7.60 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.54-7.48 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.41-7.38 (m, 3H, CH_{Ar}) (7.4-7.16 (m, 4H, CH_{Ar}), 4.47 (d, $J_{P\text{-}H}$ = 11.0 Hz, CH_2), 4.36 (d, $J_{P\text{-}H}$ = 11.0 Hz, CH_2), 1.21 (s, $CH_{3isonitrile}$, 9H), 1.00 (s, $CH_{3isonitrile}$, 18H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): 164.1 (C^{IV}), 159.8 (C^{IV}), 140.4 (CH_{Ar}), 138,4 (d, $J_{P,C}$ = 2.5 Hz, C^{IV}), 134.6 (CH_{Ar}), 134.0 (d, $J_{P,C}$ = 10.0 Hz, CH_{Ar}), 133.2 (C^{IV}), 132.8 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, C^{IV}), 132.2 (d, $J_{P,C}$ = 9.5 Hz, CH_{Ar}), 130.3 (d, $J_{P,C}$ = 12.5 Hz, CH_{Ar}), 130.1 (d, $J_{P,C}$ = 10.5Hz, CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.0 (d, $J_{P,C}$ = 10.0 Hz, CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 127.0 (d, $J_{P,C}$ = 100.0 Hz, C^{IV}), 125.8 (CH_{Ar}), 123.8 (d, $J_{P,C}$ = 10.0 Hz, CH_{Ar}), 119.9 (CH_{Ar}), 60.4 (d, $J_{P,C}$ = 67 Hz, CH_{2P}), 44.1 (d, $J_{P,C}$ = 30.0 Hz, $CH_{2N=P}$), 30.9($CH_{3isonitrile}$), 30.7 ($CH_{3isonitrile}$), 30.1 ($CH_{3isonirile}$)

General procedure for the hydrosilylation reaction:

L1^{Ph} (0.12 g, 0.197 mmol) was extracted with toluene (3 x 1 mL) to remove the LiCl salt, the mixture was filtered and the yellow filtrate used as it is for the next step. $Fe(OTf)_2$ (0.069 g, 0.197 mmol) was dissolved in 3 mL of MeCN and added to the toluene filtrate. The mixture takes on a red color and is left to stir overnight. The solvants are then evaporated until complete dryness and that an off-white solid appears, it may be necessary to heat up the container to fully evaporate the mixture. The solid obtained was then left to cool to room temperature and a known volume of THF was added to the solid to obtain a solution with a known concentration which can be taken with precision for the next step. To prepare the in situ catalyst: two equivalents of $KHBEt_3$ were added to [**L1^{Ph}**$Fe(THF)_3$]$(OTf)_2$(1 to 10 mol%, 0.01 to 0.001 mmol) in THF and stirred 12 h. SiH_3Ph (98 µL of 1.02 mol.L^{-1} solution of SiH_3Ph, 0.1 mmol, 1 equiv.) and acetophenone (54.6 mL 1.83 mol.L^{-1}, 0.1 mmol, 1 equiv.), are stirred for the indicated reaction time. Then the reaction is stopped by adding MeOH (1mL) and an aqueous solution of NaOH (2M, 0.2 mL) and left to stir for one hour. The resulting mixture is then extracted with Et_2O (3 x 2 mL) the organic phase is dried over $MgSO_4$ and filtered. The internal standard, trimethoxybenzene (16.1 mg, 0.1 mmol,1 equiv) is added before removal of volatiles. Then the mixture is evaporated and NMR of the sample is taken in $CDCl_3$.

C) Chapter III



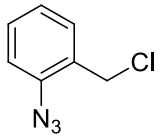
Formula : $C_7H_7N_3O$

Molecular weight : 149.1 $g.mol^{-1}$

Aspect : orange oil

To a solution of 2-aminobenzylalcohol (2.22 g, 18 mmol) in HCl (25 mL, 2M) cooled to 0°C an aqueous solution of $NaNO_2$ (1.49 g, 21.6 mmol, 1.2 equiv., water (5 mL)) was added and left to stir 20 minutes. Urea (0.108 g, 1.8 mmol, 0.1 equiv.) was added and left to stir 20 more minutes. NaN_3 (2.34 g, 36 mmol, 2 equiv.) and NaOAc (4.42 g, 54 mmol, 3 equiv.) were added separately, each dissolved in the minimum of H_2O required. After addition an emulsion was observed which needed vigorous stirring to keep from overflowing. The reaction was stirred for one hour at 0°C followed by 2 h at room temperature. The mixture was then extracted with Et_2O (4 x 30 mL), dried over MgSO4 and evaporated in vacuo to yield (2-azidophenyl)methanol as an orange oil (2.545 g, 17.0 mmol, 94%).

1H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 7.35 ppm (t, 2H, CH(Ar)), 7.16 ppm (t, 2H, CH(Ar)), 4.64 ppm (s, 2H, CH2), 2.96 ppm (bs, 1H, OH). Those data are in agreement with the literature.[232]



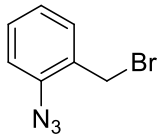
Formula: C_7H6N_3Cl

Molecular weight: 167.6 $g.mol^{-1}$

Aspect: brown powder

(2-azidophenyl)methanol (2.54 g, 17.06 mmol) was dissolved in dichloromethane (40 mL) to give an orange solution which was cooled to 0°C with an ice bath. $SOCl_2$ (1.485 mL, 1.2 equiv.) was added dropwise to give the solution a red color which changed for brown after a few hours upon warming to room temperature. Reaction was stopped after 18 h when TLC confirms that (2-azidophenyl)methanol was fully consumed. Dichloromethane and the excess $SOCl_2$ were evaporated with a trap to trap system with the trap cooled to -78°C with a dry ice/acetone bath. 1-Azido-2-(chloromethyl)benzene was directly obtained as a brown powder in (2.4312 g, 14.5 mmol, 85%).

1H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 7.42 ppm (t, 2H, CH(Ar)), 7.18 ppm (q, 2H, CH(Ar)), 4.58 ppm (s, 2H, CH_2). Those data are in agreement with the literature.[232]



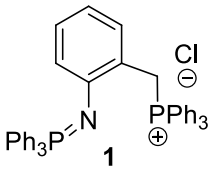
Formula: $C_7H_6N_3Br$

Molecular weight: 212.05 g.mol^{-1}

Aspect: brown powder

(2-azidophenyl)methanol (2.56 g, 17.1 mmol) was dissolved in 40 mL Et_2O to give an orange solution which was cooled to 0°C with an ice bath. PBr_3 (1.94 mL, 1.2 equiv.) was added dropwise to give the solution a red color which changed to brown after a few hours upon warming to room temperature. The reaction was stirred 30 min at 0°C followed by 2 h at room temperature and then quenched slowly with H_2O when TLC confirms that (2-azidophenyl)methanol was fully consumed. The solution was extracted with Et_2O (3 x 30 mL) and washed once with brine (30 mL), the organic phase was dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated in vacuo to yield 1-Azido-2-(bromomethyl)benzene as a brown powder (3.162 g, 15.0 mmol, 88%)

1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.36 ppm (t, 2H, CH2(Ar)), 7.15 ppm (q, 2H, CH2(Ar)), 4.48 ppm (s, 2H, CH_2). Those data are in agreement with the literature.[233]



1

Formula: $C_{43}H_{36}ClNP_2$

Molecular weight: 664.15 g.mol^{-1}

Aspect: white solid

To as solution of 1-azido-2-(chloromethyl)benzene (341.8 mg, 2.04 mmol) in toluene (20 mL) triphenylphosphine (1.07 g, 4.08 mmol) was added. After the reaction mixture was stirred at room temperature under a nitrogen stream overnight, the in situ $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum of the slight suspension evidences the formation of the iminophosphorane function (δ = 0.4 ppm) and remaining triphenylphosphine. The reaction mixture was then heated at reflux, reinforcing the precipitation of a white solid. The reaction was stopped when only traces of triphenylphosphine are observed by in situ $^{31}P\{^1H\}$ NMR. The white solid was isolated by filtration, washed with toluene (20 mL), and dried to give compound **1** (1.2 g, 90%). Single crystals of **1** were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the compound.

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.6 (s, N═P), 20.4 (s, P^{III})

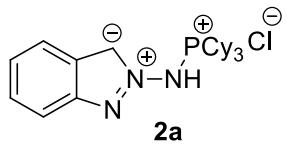
^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7.79 (br. t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 7.0 Hz, 3H, CH(PPh_3)), 7.70–7.40 (m, 24 H,CH(PPh_3)), 6.87 (br. d, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.82 (br. d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz,

1H, CH(Ar)), 6.49 (vt, $J_{H,H} = J_{P,H}$ = 7.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.33 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, CH(Ar)), 5.14 (d, $J_{P,H}$ = 13.5 Hz, CH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 151.2 (d, $J_{P,C}$ = 5 Hz, C^{IV}–N), 134.9 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH(PPh_3)), 134.1 (d, $J_{P,C}$ = 9.5 Hz, CH(PPh_3)), 132.4 (d, $J_{P,C}$ = 10.0 Hz, CH(PPh_3)), 132.2 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH(PPh_3)), 130.3 (d, $J_{P,C}$ = 5.5 Hz, CH(Ar)), 130.0 (d, $J_{P,C}$ = 12.5 Hz, CH(PPh_3)), 129.7 (d, $J_{P,C}$ = 100.0 Hz, C^{IV}(PPh_3)), 129.1 (d, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH(Ar)), 128.8 (d, $J_{P,C}$ = 12.0 Hz, CH(PPh_3)), 121.4 (d, $J_{P,C}$ = 10.5 Hz Hz, CH(Ar)), 129.7 (obs. by 2D NMR, C^{IV}(Ar)), 118.7 (dd, $J_{P,C}$ = 85.0 Hz Hz, C^{IV}(PPh_3)), 117.3 (d, $J_{P,C}$ = 3.5 Hz, CH(Ar)), 26.9 (d, $J_{P,C}$ = 49.0 Hz, CH_2).

IR (neat, cm^{-1}): 2360, 1588, 1479, 1347 (N═P), 1111.

HRMS (ESI^+/Q-TOF) *m*/*z*: [**1**–Cl]$^+$ - Calcd for $C_{43}H_{36}NP_2^+$: 628.2318 ; Found 628.2319.



2a

Formula: $C_{25}H_{39}ClN_3P$

Molecular weight: 448.02 $g.mol^{-1}$

Aspect: off-white solid

A solution of PCy_3 (560 mg, 2.0 mmol) in toluene (3 mL) was added to a solution of 1-azido-2-(chloromethyl)benzene (335 mg, 2.0 mmol) in toluene (15 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and then heated to reflux for 1 h with an oil bath to complete the reaction. The precipitate was filtered and washed with toluene (5 × 5 mL) to deliver **2a** as an off-white colored solid (649 mg, 1.55 mmol, 78%). Single crystals of **2a** were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the compound.

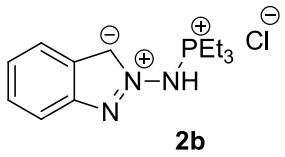
^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 58.0 (s).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.37 (br. S, 1H, CH–N), 7.61 (br. t, $J_{H,H}$ = 9.0 Hz, 2H, CH(Ar)), 7.28 (br.t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.09(br.t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, CH(Ar), 2.80 (vq, $J_{H,H} = J_{P,H}$ = 12.5 Hz, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 3H, CH(Cy)), 2.11–1.26 (m, 30 H, CH_2(Cy)).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 145.5 (s, C^{IV}–N), 125.9 (s, CH(Ar), 121.9 (s, CH(Ar), 120.7 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH–N), 120.8 (s, C^{IV}–C), 119.9 (s, CH(Ar), 116.7 (s, CH(Ar), 33.1 (d, $J_{P,C}$ = 47.0 Hz, CH(Cy)), 26.7 (d, $J_{P,C}$ = 13.0 Hz, CH(Cy)), 26.5 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH(Cy)), 25.5 (s, CH(Cy)).

IR (neat, cm^{-1}): 2928, 2852, 2361, 2342, 1444, 1006.

HRMS (ESI^+/Q-TOF)) *m*/*z*: [**2a**–Cl] $^+$ - Calcd for $C_{25}H_{39}N_3P^+$: 412.2876 ; Found 412.2885.



2b

Formula: $C_{13}H_{21}ClN_3P$

Molecular weight: 285.75 $g.mol^{-1}$

Aspect: off-white solid

A solution of PEt_3 (237.7 mg, 2.01 mmol) in CH_3CN (3 mL) was added to a solution of 1-azido-2-(chloromethyl)benzene (337.2 mg, 2.01 mmol) in CH_3CN (7 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was then evaporated, and the residue was washed with toluene (2 × 10 mL), THF (2 × 10 mL) to deliver **2b** as an off-white solid (372 mg, 1.30 mmol, 65%). Single crystals of **2b** were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the compound.

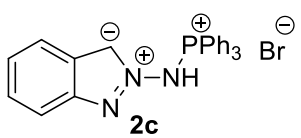
^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 68.9 (s).

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.20 (br. s, 1H, CH-N), 7.64 (dd, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.60 (dd, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.31 (ddd, $J_{H,H}$ = 8.5 and 7.0 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.11 (ddd, $J_{H,H}$ = 8.5 and 7.0 Hz, $J_{H,H}$ = 1.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 2.49 (dq, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 15.5 Hz, 6H, CH_2), 1.30 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 19.5 Hz, 9H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 146.1 (s, C^{IV}–N), 126.4 (s, CH(Ar)), 122.3 (s, CH(Ar)), 121.5 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH–N), 120.7 (s, C^{IV}–C), 120.0 (s, CH(Ar)), 116.8 (s, CH(Ar)), 14.7 (d, $J_{P,C}$ = 56.0 Hz, PCH_2), 5.28 (d, $J_{P,C}$ = 5.0 Hz, CH_3).

IR (neat, cm^{-1}): 3387, 2900, 2541, 2361, 1454, 1050.

HRMS (ESI^+/Q-TOF) *m*/*z*: [**2b**–Cl] $^+$ - Calcd for $C_{13}H_{21}N_3P^+$: 250.1468; Found 250.1467.



2c

Formula: $C_{13}H_{21}BrN_3P$

Molecular weight: 474.33 $g.mol^{-1}$

Aspect: off-white solid

Triphenylphosphine (266 mg, 1.05 mmol) was added to a solution of 1-azido-2-(bromomethyl)benzene (221 mg, 1.04 mmol) in acetonitrile (3 mL). After the mixture stirred for 20 min, a white precipitate formed, and the solution was left to stir overnight at room

temperature. The completion of the reaction was checked by ^{31}P NMR, showing no remaining triphenylphosphine. The solid was filtered and washed with toluene (2 × 3 mL) to give the product as a white solid (361 mg, 73%). Single crystals of **2c** were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the compound.

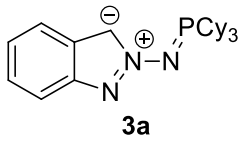
^{31}P NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 41.5.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.98 (br. s, 1H, CH-N), 7.82 (td, $J_{H,H}$ = 7.5, $J_{P,H}$ = 13.5 Hz, 6H, CH(PPh_3)), 7.73 (td, $J_{H,H}$ = 7.5, $J_{P,H}$ = 1.5 Hz, 3H, CH(PPh_3)), 7.56 (td, $J_{H,H}$ = 7.5, $J_{P,H}$ = 4.0 Hz,, 6H, CH(PPh_3)), 7.41 (t, $J_{H,H}$ = 7.5, 2H, CH(Ar)), 7.15 (m, 1H, CH(Ar)), 6.97 (m, 1H, CH(Ar)).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 145.9 (s, C^{IV}–N), 135.4 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz CH(PPh_3)), 134.3 (d, $J_{P,C}$ = 11.5 Hz, CH(PPh_3)), 129.8 (d, $J_{P,C}$ = 14.50 Hz, CH(PPh_3)), 126.4 (s, CH(Ar)), 123.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.5 Hz, CH–N), 122.3 (s, CH(Ar)), 120.7 (s, C^{IV}–C), 120.0 (s, CH(Ar)) 118.9 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 102.0 Hz, C^{IV}–P), 117.3 (CH(Ar)).

IR (neat, cm^{-1}): 3075, 2563, 1628, 1586, 1483, 1438, 1403, 1377, 1323, 1111.

HRMS (ESI^+/Q-TOF) *m*/*z*: [**2c**–Br] $^+$ - Calcd for $C_{25}H_{21}N_3P^+$: 394.1468; Found 394.1477.



3a

Formula: $C_{25}H_{38}N_3P$

Molecular weight: 411.56 $g.mol^{-1}$

Aspect: off-white solid

KHMDS (60 mg, 0.3 mmol) was added to a solution of **2a** (148 mg, 0.3 mmol) in THF (4 mL). The solution became slightly yellow after 1 h of stirring. The reaction mixture was then centrifugated. The solid was discarded, and the solution was evaporated to dryness. The residue was washed with pentane (2 × 5 mL) and dried to deliver **3a** as an off-white solid (49 mg, 40%). Single crystals of **3a** were obtained by slow evaporation of pentane solution of the compound.

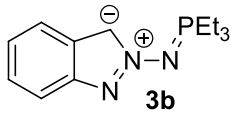
^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 34.4.

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) : δ = 8.03 (br. s, 1H, CH-N), 7.83 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1 H, CH(Ar)), 7.51 (d, $J_{H,H}$ = 8.0, 1 H, CH(Ar)), 7.22 (m, 1 H, CH(Ar)), 7.03 (t, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, CH(Ar)), 2.32 (vq, $J_{H,H}$ = $J_{P,H}$ = 12.0 Hz, 3 H, CH_2(Cy)), 1.91 (d, $J_{H,H}$ = 12.0 Hz, 6 H, CH(Cy)), 1.75–1.35 (m, 16 H, CH(Cy), 1.3–0.8 (m, 8 H, CH(Cy)).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 145.3 (C^{IV}–N), 122.8 (s, CH(Ar)),122.5 (s, C^{IV}–C), 119.6 (s, s, CH(Ar)), 118.2 (s, CH(Ar)), 115.1 (d, $J_{P,C}$ = 13.5 Hz, CH-N), 114.5 (s, CH(Ar)), 35.7 (d, $J_{P,C}$ = 54.5 Hz, CH_2(Cy)), 27.3 (d, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH(Cy)), 27.0 (s, CH(Cy)), 26.0 (s, CH(Cy)).

IR (neat, cm^{-1}): 2927, 2851, 1448, 1430, 1378, 1259, 1169, 1019.

HRMS (ESI^+/Q-TOF)) *m*/*z*: [**3a**+H]$^+$ - Calcd for $C_{25}H_{39}N_3P^+$: 412.2876; Found 412.2888.



3b

Formula: $C_{13}H_{20}N_3P$

Molecular weight: 249.29 g.mol^{-1}

Aspect: yellow oil

n-BuLi in hexanes (1.6 M, 0.92 mmol, 0.57 mL) was added to a suspension of **2b** (265 mg, 0.92 mmol) in Et_2O (4 mL) at −78 °C. The reaction mixture was allowed to slowly warm to room temperature and stirred overnight. The mixture was filtered to remove LiCl, and the filtrate was evaporated to give a yellow oil (174 mg, 75%).

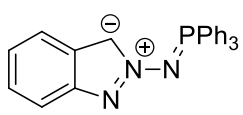
^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d_8): δ = 37.3.

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d_8) : δ = 7.63 (br. s, 1H, CH–N), 7.40 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.33 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1 H, CH(Ar)), 6.99 (t, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.83 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1 H, CH(Ar)), 2.07 (dq, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 12.5 Hz, 6H, CH_2), 1.16 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 15.5 Hz, 9 H, CH_3).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 146.2 (C^{IV}–N), 123.0 (s, CH(Ar)),122.8 (s, C^{IV}–C), 119.8 (s, CH(Ar)), 118.6 (s, CH(Ar)), 115.9 (d, $J_{P,C}$ = 14.0 Hz, CH-N), 115.3 (s, CH(Ar)), 18.2 (d, $J_{P,C}$ = 61.5 Hz, CH_2), 6.54 (s, CH_3).

IR (neat, cm^{-1}): 2969, 2937, 2878, 1502, 1452, 1430, 1377, 1258, 1168, 1040, 1015.

HRMS (ESI^+/Q-TOF) *m*/*z*: [**3b**+H]$^+$ - Calcd for $C_{13}H_{21}N_3P^+$: 250.1468; Found 250.1469.



3c

Formula: $C_{25}H_{20}N_3P$

Molecular weight: 393.42 g.mol^{-1}

Aspect: yellow solid

KHMDS (66 mg, 0.33 mmol) was added to a solution of **2c** (169 mg, 0.33 mmol) in THF (2 mL). The solution became brown upon addition of KHMDS. After overnight stirring at room

temperature, the reaction mixture was centrifuged. The solid was discarded, and the solution was evaporated to give a yellow oil. The oil was washed with pentane (4 mL) and dried to deliver **3c** as a yellow solid (74 mg, 57%). Single crystals of **3c** were obtained by slow diffusion of pentane into a concentrated THF solution of the compound at −35 °C.

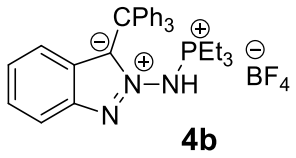
^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d_8): δ = 11.3 ppm.

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d_8) : δ = 7.89 (dd, $J_{P,\,H}$ = 12.0 Hz, $J_{H,\,H}$ = 7.0 Hz, 6H, CH(PPh_3)), 7.83 (br. s, 1H, CH-N), 7.51 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 1.5 Hz, 3H, CH(PPh_3)), 7.42 (qd, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $J_{P,H}$ = 4.0 Hz, 6H), 7.39 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 1H, CH(Ar)) 7.17 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.90 (ddd, $J_{H–H}$ = 8.5, 7.5, and 1.0 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.79 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, CH(Ar)).

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, THF-d_8): δ = 144.5 (s, C^{IV}–N), 133.3 (d, $J_{P,C}$ = 9.5 Hz, CH (PPh_3)), 131.7 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, CH (PPh_3)), 129.7 (d, $J_{P,C}$ = 99.5 Hz, C^{IV}–P), 128.1 (d, $J_{P,C}$ = 12.0 Hz, CH (PPh_3)), 122.0 (s, CH(Ar)), 121.8 (d, $J_{P,C}$ = 12.0 Hz, C^{IV}–C), 118.9 (s, CH (Ar)), 117.6 (s, CH (Ar)), 115.5 (d, $J_{P,C}$ = 14.5 Hz, CH–N), 114.7 (s, CH (Ar)).

IR (neat, cm^{-1}): 3075, 1431, 1371, 1264, 1223, 1015.

HRMS (ESI^+/Q-TOF) *m*/*z*: [**3c**+H] $^+$ - Calcd for $C_{25}H_{21}N_3P^+$: 394.1468; Found 394.1479.



4b

Formula: $C_{35}H_{32}BF_4N_3P$

Molecular weight: 579.42 $g.mol^{-1}$

Aspect: white solid

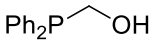
3b (70 mg, 0.28 mmol) was dissolved in 3 mL of THF and a solution of CPh_3BF_4 (92.6 mg, 0.28 mmol) dissolved in THF (1mL) was added. The reaction was left to stir at room temperature until the formation (1 hour) of a precipitate, when it started to precipitate the solution is concentrated to favor the precipitation. The reaction mixture was then stirred for another 19 h and the reaction stopped when ^{31}P NMR indicated the full consumption of **3b**. The reaction was then filtered and the white solid dried of volatiles in vacuo to give **4b** (59 mg, 0.101 mmol, 36%)

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_3CN): δ = 75.0 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN) : δ = 7.59 (d, $J_{H,H}$ =8.7 Hz, 1H, CH(Ar)), 7.35 (s, CPh_3, 15H), 7.27 (d, $J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 6.86 (ddd, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 6.5 Hz, 1H, CH(Ar)), 1.79 (m, 6H, CH2), 0.89 (dt, $J_{P,H}$ =19.63 Hz, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, 9H, CH3)

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, CD_3CN) : δ = 146.1 (s, C^{IV}, C-N), 143.8 (s, C^{IV}, C^{-}), 131.1 (s, CH, Ph_3), 129.5 (s, CH, Ph_3), 128.8 (s, CH, Ar), 128.7 (s, CH, Ar), 128.1 (s, CH, Ph_3) 123.3 (s, CH, Ar), 122.5 (s, CH, Ar), 121.3 (s, C^{IV}, C-CPh), 118.2 (s, CH, Ar), 61.2 (s, C^{IV}, CPh_3), 15.8 (d, $J_{P,C}$ = 54.2 Hz, CH2), 5.5 (d, $J_{P,H}$ = 5.0 Hz, CH3)

D) Chapter IV



Formula : $C_{13}H_{13}PO$

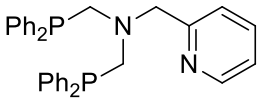
Molecular weight : 216.22 g.mol^{-1}

Aspect : white solid

$HPPh_2$ (3.9 mL, 22.4 mmol) and $(CH_2O)_n$ (0.746 g, 22.4 mmol) were mixed together and heated to 100°C to melt the paraformaldehyde The ^{31}P NMR indicated the completion of the reaction after 4 h of stirring, then the reaction was allowed to cool down to form a white solid. The NMR also indicated the presence of the hydroxyacetal ($Ph_2PCH_2OCH_2OH$:^{31}P = -15.3 ppm) that accounts for 5% of the total mass of the white solid (4.460, 19.5 mmol, 87%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_3Cl): δ = -10.5 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, CD3Cl) : δ = 7.70 (m, 4H, CH(Ar)), 7.33 (m, 6H, CH(Ar)), 4.45 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 7.8Hz, CH_2). Those data are in agreement with the literature.[211]



L3

Formula: $C_{32}H_{30}P_2N_2$

Molecular weight: 504.54 g.mol^{-1}

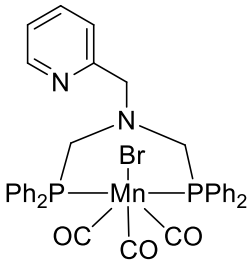
Aspect: white oil

Ph_2PCH_2OH (1.924 g, 8.9 mmol, 2 equiv.) was mixed with 2-picolylamine (0.482 g, 4.51 mmol, 1 equiv.) in CH_2Cl_2 (20 mL) with $MgSO_4$ as a drying agent. The reaction is complete after 15 h stirring at room temperature. The mixture was centrifuged to remove $MgSO_4$ and the volatiles were removed in vacuo to give **L3** as a white oil (1.459 g, 2.893 mmol, 73%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = -27.5 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8) : δ = 8.42 ppm (d, $^{3}J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.41 (td, $J_{H,H}$ = 1.93, 6.2 Hz, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.35 (m, 8H, CH (PPh_2)), 7.24 (m, 12H, CH (PPh_2)), 7.07 (t, $J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.0 (d, $J_{H,H}$ = 7.91 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 4.18 (s, 2H, CH_{2pyr}), 3.62 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 3.78 Hz, 4H, CH_{2P})

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, THF-d8) : δ = 160.0 (C^{IV}), 149.6 (CH_{Ar}), 139.3(C^{IV} $J_{P,H}$ =13.1 Hz), 136.72 (CH_{Ar}), 134.1 (CH_{Ar}, $J_{P,H}$ =18.3 Hz), 129.3 (CH_{Ar}), 129.19 (CH_{Ar}, $J_{P,H}$ =6.6 Hz), 124.3 (CH_{Ar}), 122.6 (H_{Ar}), 63.14 (CH_2, $J_{P,H}$ =9.8 Hz), 59.74 (CH_2, $J_{P,H}$ = 10.90 Hz).



Formula: $C_{36}H_{31}P_2N_2MnO_3$

Molecular weight: 726.44 g.mol^{-1}

Aspect: yellow solid

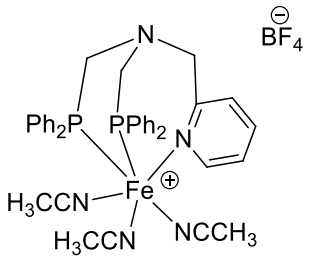
A solution of $Mn(CO)_5Br$ in CH_2Cl_2 (1 mL) was added to a solution of **L3** (84 mg, 0.1664 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL). The reaction was left to stir for 4 days until the $^{31}P\{^1H\}$ NMR monitoring of the reaction mixture showed the presence of a unique product. The solution was then evaporated to yield [**L3**$Mn(CO)_5Br$] (73.2 mg, 0.101 mmol, 60%) as a yellow solid.

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.75 ppm

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ = 8.46 (d, $J_{H,H}$ = 5.0 Hz, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.81-7.74 (m, 4H, $CH(PPh_2)$), 7.41 (m, 13H, 1H, $CH_{(Pyr)}$ and $CH(PPh_2)$), 7.25 (m, 4H, $CH(PPh_2)$), 7.12 (m, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 6.65 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 4.04 (dt, $^2J_{H,H}$= 13.5 Hz, $^2J_{P,H}$ = 4.0 Hz, 2H, CH_{2P}), 3.88 (s, 2H, CH_{2Pyr}), 3.65 (m, $^2J_{H,H}$= 13.5 Hz, $^2J_{P,H}$ = 4.0 Hz, 2H, CH_{2P})

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 135.5(CH_{Ar}), 133.9 (t, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH_{Ar}), 133.5(t, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH_{Ar}), 130.5 (CH_{Ar}, 130.2 (CH_{Ar}), 128.3 (d, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz,CH_{Ar}, 128.2(d, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 70.5 (CH_{2Pyr}).55.67 (CH_{2P}).

HRMS (ESI$^+$/Q-TOF) *m*/*z*: $[L3Mn(CO)_5Br + H]^+$- Calcd for $C_{36}H_{31}N_2MnBrO_3P_3^+$: 723.0368; Found 723.0374.



Formula: $C_{34}H_{33}P_2N_5FeBF_4$

Molecular weight: 688.24 g.mol^{-1}

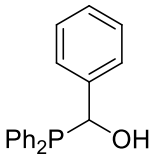
Aspect: pink solid

$[Fe(MeCN)_6(BF_4)_2]$ (27 mg, 0.1 mmol) was dissolved in acetonitrile (1 mL) and was added to a solution of ligand **L3** (50 mg, 0.1 mmol) dissolved acetonitrile (3 mL). The red colored reaction was left to stir for 72 h upon which only one signal was observed in ^{31}P NMR. The volatiles were removed in vacuo to yield a pink solid (53.3 mg, 0.07 mmol, 77%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, CD_3CN): δ = 38.3 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 8.55 (d, $J_{H,H}$ = 4.6 Hz, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.71 (m, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.54-7.30 (m, 22H, $CH_{(Pyr)}$ and CH)(PPh_2)), 4.14 (s, 2H, CH2Pyr), 3.65 (t, $J_{H,H}$ = 2.2 Hz, 4H), 1.91 (m, 9H, MeCN).

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ = 164.7(C^{IV}), 148.9 (CH_{Ar}), 137.5, 133.92 (t, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 130.8 ($CH_{(Ar}$), 129.4 (t, $J_{P,C}$ = 4.0 Hz, CH_{Ar}), 122.17 (bs), 66.8 (CH_{2Pyr}), 54.4 (CH_{2P}), 1.82 (m).



Formula: $C_{19}H_{17}PO$

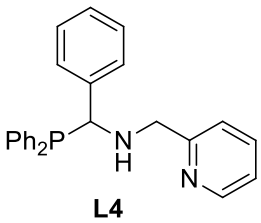
Molecular weight: 292.31 g.mol^{-1}

Aspect: white solid

$HPPh_2$ (4.011g, 21.54 mmol) was heated to 100°C in a schlenk flask and benzaldehyde (2.286 g, 21.54 mmol) was added slowly dropwise. The reaction was stirred over after 15 min at 100°C. Once cooled down, diphenyl-hydroxybenzyl-phosphine formed a white solid (6.128 g, 20.96 mmol, 97%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = 2.25 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8): 7.64-7.68 (m, 2H), 7.28-73.30 (m, 3H), 721-7.08 (m, 10H), 5.45 (dd, $^{2}J_{P-H}$ = 2.0 Hz, $^{2}J_{H-H}$ = 5.0 Hz, CH), 4.90 (dd, $^{3}J_{P-H}$ = 7.0 Hz, $^{2}J_{P-H}$ = 5.0 Hz, OH). Those data matched with those from the literature.[211]



L4

Formula: $C_{25}H_{23}N_2P$

Molecular weight: 382.44 g.mol^{-1}

Aspect: white solid

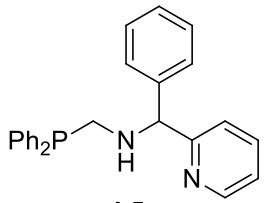
The diphenyl-hydroxybenzyl-phosphine (1.308 g, 4.475 mmol) and $MgSO_4$ as a drying agent were heated to 85°C in a schlenk flask. Once in liquid form, 2-picolylamine (0.483g, 4.475 mmol) was slowly added. The reaction was left to stir for 3 h the mixture was then centrifuged and the solvent evaporated. The presence of PPh_2H was shown by ^{1}H NMR so the white solid obtained was washed with pentane (4 x 5 mL). Volatiles left in solution were evaporated in vacuo to give **L4** (810 mg, 2.11 mmol, 47%)

^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 1.1 ppm

---

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) : δ = 8.41 (dt, $J_{H,H}$ = 4.7 and 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 7.8 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.25-6.88 (m, 14H, CH_{Ph} and $CH(_{Pyr})$), 6.72 (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 6.5 (ddd, $J_{H,H}$ = 7.8, 4.7, 1.4 Hz, 1H, CH_{Pyr}), 4.7 (d, $J_{P,H}$ = 3.7 Hz, 1H, CH_P), 3.87 (d, $J_{H,H}$ =14.3 Hz, 1H, CH_{2Pyr}), 3.72 (d, $J_{H,H}$ = 14.3 Hz, 1H, CH_{2Pyr}), 2.85 (s, 1H, NH)

^{13}C NMR could not be analyzed because the product decomposes rapidly in all the deuterated solvent used.



L5

Formula: $C_{25}H_{23}N_2P$

Molecular weight: 382.44 g.mol^{-1}

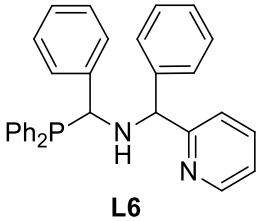
Aspect: brown solid

Phenyl-1-(pyridin-2-yl)methanamine (259.4 mg, 1.407 mmol) was added dropwise to a mixture of $MgSO_4$ (drying agent) and Ph2PCH2OH (304.4 mg, 1.407 mmol) dissolved in THF (5 mL). After stirring 17 h at room temperature ^{31}P NMR showed the completion of the reaction. The mixture was centrifuged and the solvent evaporated. The solid obtained was washed with pentane (2 x 3 mL) and Et_2O (1 x 3 mL) to give **L5** as a brown solid (188 mg, 0.492 mmol, 35%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = -19.1 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, C_6D_6) : δ = 8.34 (d, $J_{H,H}$ = 4.7 Hz, 1H, CH_{Pyr})), 7.45 (m, 6H, CH_P), 7.15-7.02 (m, 9H, CH_P + CH_{Pyr}), 6.92 (m, 2H, CH_{Ph} + CH_{Pyr}), 6.49 (m, 1H, $CH(_{Pyr})$), 5.14 (s, 1H, CHNH), 3.37 (m, 2H, CH_{2P}), 2.89 (s, 1H, NH).

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, C_6D_6) : δ = 162.9 (C^{IV}), 149.2 (CH_{Ar}), 143.1 (C^{IV}), 138.5 (d, $J_{P,H}$ = 5.6 Hz, C^{IV}), 138.4 (d, $J_{P,H}$ = 5.3 Hz , C^{IV},), 136.1 (CH_{Ar}), 133.5 (d, $J_{P,H}$ = 7.4 Hz, CH_{Ar}), 133.4 (d, $J_{P,H}$ = 7.2 Hz, CH_{Ar}), 128.76 (d, $J_{P,H}$ = 3.3 Hz, CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 127.5 (CH_{Ar}), 121,8 (CH_{Ar}), 70.08 (d, $J_{P,H}$ = 11.8 Hz, CH), 48.86 (d, $J_{P,H}$ = 7.6 Hz, CH_2).



L6

Formula: $C_{32}H_{27}N_2P$

Molecular weight: 458.53 g.mol^{-1}

Aspect: brown oil

Diphenyl-hydroxybenzyl-phosphin (144.3 mg, 0.4939 mmol) was added dropwise to a solution of $MgSO_4$ as a drying agent in THF (3 mL), 1-phenyl-1-(pyridin-2-yl)methanamine was added slowly and the reaction was left to stir for 16 h upon which it is completed according to ^{31}P

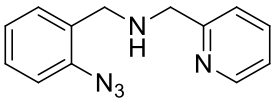
NMR. Solids were removed by centrifugation and the filtrate was evaporated under vacuum to give **L6** as a brown oil (212 mg, 0.464 mmol, 94%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = -2.16 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8): δ = 8.45 (m, 1H, $CH_{(Pyr)}$), 7.64-7.07 (m, 23H, CH_{Ar}), 5.45 (d, $J_{P,H}$ = 1.8 Hz, 1H, CH_P), 5.16 (s, 1H, CH_{pyr}), 2.21 (bs, 1H, NH)

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, C_6D_6) : δ = 164.7 (C^{IV}), 148.6 (CH_{Ar}), 145.8 (C^{IV}), 142.7(d, $J_{P,C}$ = 12.9 Hz, C^{IV}), 137.2 (d, $J_{P,C}$ = 2.0 Hz C^{IV}), 137.2 (d, $J_{P,C}$ = 2.0 Hz C^{IV}), 135.8 (CH_{Ar}), 133.97 (d, $J_{P,H}$ = 19 Hz, CH_{Ar}), , 133.5 (d, $J_{P,C}$ = 17.2 Hz, C_{IV}), 128.1 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.6 (d, $J_{P,C}$ = 2.0 Hz, CH_{Ar}), 127.0 (d, $J_{P,C}$ = 6.8 Hz, CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.4 (d, $J_{P,C}$ = 2.4 Hz)), 126.3 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 120.9 (CH_{Ar}), 75.8 (d, $J_{P,C}$ = 7.0 Hz, CH_P), 61.2 (s, CH_N).

E) Chapter V



$L7_{Az}$

Formula: $C_{13}H_{13}N_5$

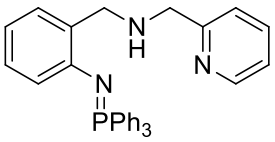
Molecular weight: 239.28 g.mol^{-1}

Aspect: orange oil

2-picolylamine (1.39 g, 12.85 mmol, 10 equiv.) was added to a solution of 1-Azido-2-(bromomethyl)benzene (277.5 mg, 1.285 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at 0°C. The reaction progress was followed by TLC and the reaction was finished after 1h30. The mixture was quenched with water (20 mL) and the organic phase was extracted with EtOAc (3 x 10 mL) of and washed with brine (1 x 20 mL). The organic phase was dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The compound was purified by silica gel (rf = 0.4, 3:1 EtOAc/Pentane). After evaporation of the solvent the compound was isolated as a brown oil (0.258 g, 1.08 mmol, 84%).

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.51 (m, 1H, H_{pyr}), 7.64 (dt, $J_{H,H}$ = 7.7,2.0 Hz, H_{Pyr}), 7.39-7.28 (m, 3H, $H_{Ar + Pyr}$), 7.18-7.12 (m, 3H, $H_{Ar + Pyr}$), 3.86 (s, 2H, CH_2), 3.76 (s, 2H, CH_2), 2.06 (bs, 1H, NH).

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 160.6 (C^{IV}),149.6 (CH_{Ar}), 138.7 (C^{IV}), 136.7 (CH_{Ar}), 132.2 (C^{IV}), 130.7 (CH_{AR}, 128.8 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 122.5 (CH_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 118.6 (CH_{Ar}), 55.0 (CH_{2Py}r), 49.3 (CH_2).



$L7^{Ph}$

Formula: $C_{31}H_{28}N_3P$

Molecular weight: 473.55 g.mol^{-1}

Aspect: white solid

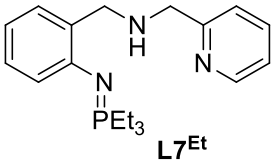
A solution of PPh_3 (0.134, 0.511 mmol) in toluene (1 mL) was added to a solution of the azide, **$L7_{Az}$** (0.124 g, 0.511 mmol) in toluene (5 mL). Gaseous evolution is observed and a precipitate appeared after 1 hour of stirring. The reaction was left to stir at room temperature for 24 h. The mixture was concentrated to favor the precipitation and the solid was filtered by filtration. More product is obtained by addition of pentane (5 mL) to the filtrate. Both solids were collected and washed with pentane (2 x 3 mL) to yield **$L7^{Ph}$** as a white solid (0.241, 0.480 mmol, 94 %)

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = 0.1 ppm

---

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8) : δ = 8.39 (m, 1H, CH_{pyr}), 7.84-7.77 (m, 6H, CHAr), 7.54-7.42 (m, 10H, CH_{Ar} + 2 CH_{Pyr}), 7.31 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.11-7.02 (m, 2H, CH_{Ar} +CH_{Pyr}), 6.63 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.47 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.37 (m, 1H, CH_{Ar}), 3.99 (s, 2H, CH_2), 3.89 (s, 2H, CH_2), 2.48 (bs, 1H, NH).

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, THF-d8): δ = 163. (C^{IV}), 150.4 (d, $J_{P,C}$ = 1.5 Hz, C^{IV}), 149.7 (CH_{Ar}), 136.5 (CH_{Ar}), 135.2 (d, $J_{P,C}$ = 22.0 Hz, C^{IV}), 134.6 (d, $J_{P,C}$ = 20.0 Hz, CH_{Ar}), 133.5 (d, $J_{P,C}$ = 9.5 Hz, CH_{Ar}), 132.9 (d, $J_{P,C}$ = 2.5 Hz, C^{IV}), 132.4 (CH_{Ar}), 130.1 (d, $J_{P,C}$ = 2.5 Hz, CH_{Ar}), 129.5 (d, $J_{P,C}$ = 12.0 Hz, CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}) , 127.5 (CH_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 121.9 (CH_{Ar}), 121.6 (d, J_{P-C} = 10.5 Hz, CH_{Ar}), 117.6 (CH_{Ar}), 56.0 (CH_{2Pyr}), 53.5 (CH_2).



L7^{Et}

Formula: $C_{19}H_{28}N_3P$

Molecular weight: 329.42 g.mol^{-1}

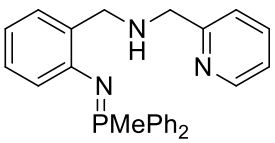
Aspect: brown oil

A solution of PEt_3 (62.2 mg, 0.5265 mmol) in Et_2O (1 mL) was added to a solution of the azide, **L7$_{Az}$** (0.126 g, 0.5265 mmol) in Et_2O (3 mL). Gaseous evolution was observed and the solution turned brown. The reaction was completed after 24 h at room temperature as confirmed by ^{31}P NMR. The solvent was removed in vacuo to yield **L7^{Et}** as a brown oil (0.146 g, 0.443 mmol, 84%) after washing with pentane (2 x 3 mL).

^{31}P NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.8 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8.68 (ddd, $J_{H,H}$ = 4.9, 1.9, and 0.9 Hz, 1H, CH_{pyr}), 7.77 (td, $J_{H,H}$ = 7.6 ; 1.9 Hz, 1H), 7.56 (dt, $J_{H,H}$ = 7.6 ; 1.9 Hz, 1H), 7.31-7.23 (m, 2H), 7.13 (td, $J_{H,H}$ = 7.6 ; 1.9 Hz, 1H), 6.80-6.74 (m, 1H), 6.70 (dt, $J_{H,H}$ = 7.6 ; 1.3 Hz, 1H), 4.04 (s, 2H), 4.03 (s, 2H), 3.43 (bs, 1H, NH), 1.87 (dq, $^{2}J_{P,H}$ = 11.4 Hz, 6H), 1.13 (dt, $^{3}J_{P,H}$ = 15.8 Hz) .

^{13}C{^{1}H} NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$) : δ = 161.3 (C^{IV}), 151.1 (d, $J_{P,C}$ = 3.5 Hz, C^{IV}), 149.1 (CH_{Ar}), 136.1 (CH_{Ar}), 133.1 (d, $J_{P,C}$ = 20.5 Hz, C^{IV}), 129.9 (d, $J_{P,C}$ =2.2 Hz, CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 122.1 (CH_{Ar}), 121.4 (CHAr), 120.1 (CH_{Ar}), 116.4 (CH_{Ar}), 54.8 (CH_{2Pyr}), 52.9 (CH_2), 19.1 (d, $J_{P,C}$ = 63.5 Hz, CH_{2Et}), 6.4 (d, $J_{P,C}$ = 4.7 Hz, CH_{3Et}).



L7^{MePh}

Formula: $C_{26}H_{26}N_3P$

Molecular weight: 411.48 g.mol^{-1}

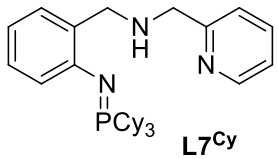
Aspect: brown oil

A solution of $PMePh_2$ (0.342 g, 1.711 mmol) in Et_2O (2 mL) was added to a solution of the azide, **L7$_{Az}$** (0.409 g, 1.711 mmol) in Et_2O (5 mL). Gaseous evolution was observed and the solution turned brown. The reaction was completed after 24 h at room temperature as confirmed by ^{31}P NMR. The solvent was removed in vacuo to yield **L7^{MePh}** as a brown oil (0.598 g, 1.454 mmol, 84%) after washing with pentane (2 x 3 mL).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = 0.8 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8) : δ = 8.42 (m, 1H, CHpyr), 7.87-7.80 (m, 4H), 7.56 (m, 1H, CH_{Pyr}), 7.54 (m, 1H, CH_{Pyr}), 7.45-7.37 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.06 (m, 2H, CH_{Pyr} et CH_{Ar}), 6.66 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.45 (m, 1H, CH_{Ar}), 6.28 (m, 1H, CH_{Ar}), 3.94 (s, 2H, CH_2), 3.87 (s, 2H, CH_{2Pyr}), 3.17 (bs, 1H, NH), 2.15 (d, $^{2}J_{P,H}$ = 12.8 Hz, 3H,).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, THF-d8) : δ = 163.0 (C^{IV}), 151.3 (d, $J_{P,C}$ = 2.0 Hz C^{IV}), 149.8 (CH_{Ar}), 136.5 (CH_{Ar}), 134.9 (C^{IV}), 134.5 (C^{IV}), 132.2 (CH_{Ar}), 132.0 (CH_{Ar}), 130.2 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, , CH_{Ar}), 129.5 (d, $J_{P,C}$ = 11.8 Hz, CH_{Ar}) , 127.6 (CH_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 121.9 (CH_{Ar}), 120.8 (CH_{Ar}, $J_{P,C}$ = 12.3 Hz), 117.1 (CH_{Ar}) , 55.9 (CH_{2Pyr}), 53.6 (CH_2), 15.45 (d, $^{1}J_{P,C}$ = 69.3 Hz CH_3).



L7^{Cy}

Formula: $C_{31}H_{46}N_3P$

Molecular weight: 491.69 g.mol^{-1}

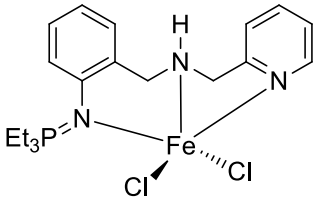
Aspect: brown solid

A solution of PCy_3 (0.231 g, 0.8258 mmol) in of Et_2O (2 mL) was added to a solution of azide, **L7$_{Az}$** (0.197 g, 0.8258 mmol) in Et_2O (3 mL), Gaseous evolution was observed and the solution turned brown. The reaction was completed after 24 h at room temperature as confirmed by ^{31}P NMR. The solvent was evaporated and the residue washed with 2 x 3 mL of pentane to yield **L7^{Cy}** as a brown solid (0.219 g, 0.449 mmol, 54%).

^{31}P NMR (121.5 MHz, THF-d8): δ = 20.5 ppm

^{1}H NMR (300 MHz, THF-d8) : δ = 8.40 (m, 1H, CH_{pyr}, $J_{H,H}$ = 4.5 and 1.1 Hz), 7.85 (td, $J_{H,H}$ = 7.6 and 1.1 Hz, 1H), 7.48 (d, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H), 7.04 (m, 1H, $J_{H,H}$ = 7.6 and 4.5 Hz), 6.96 (dt, $J_{H,H}$ = 7.3 and $J_{P,H}$ = 2.2 Hz, 1H), 6.81 (td, $J_{H,H}$ = 7.6 and $J_{P,H}$ = 1.8 Hz, 1H), 6.48 (d, 7.6 Hz, 1H), 6.38(t, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 3.69 (s, 2H; CH_2), 3.63 (s, 2H, CH_2), 3.47 (bs, 1H, NH), 2.20 ppm (3H, CH_{Cyclo}, $J_{P,H}$ = 10.0 Hz) 2.05-1.12 (m, 30H, H_{Cy}).

$^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75.5 MHz, THF-d8): δ = 163.3 (C^{IV}), 152.6 (d, $J_{P,C}$ = 3.0 Hz, C^{IV}), 149.6 (CH_{Ar}), 136.4 (CH_{Ar}), 134.2 (d, $J_{P,C}$ = 21.5 Hz, C^{IV}) , 130.0 (d, $J_{P,C}$ = 2.5 Hz, CH_{Ar}) , 127.5 (CH_{Ar}), 122.2 (CH_{Ar}), 121.7 (CH_{Ar}), 120.8 (CH_{Ar}, $J_{P,H}$ = 6.5 Hz) , 115.8 (CH_{Ar}), 56.1 (CH_{2Pyr}), 54.5 (CH_2), 37.96 (d, $J_{P,C}$ = 58.5 Hz, CH_{Cy}), 28.6 (d, $J_{P,C}$ = 3.7 Hz, CH_{2Cy}), 28.19 (d, $J_{P,C}$ = 12.3 Hz, CH_{2Cy}), 27.2 (CH_{2Cy}).



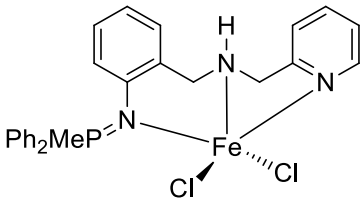
Formula: $C_{19}H_{48}N_3PCl_2Fe$

Molecular weight: 456.17 $g.mol^{-1}$

Aspect: green solid

A solution of $FeCl_2$ (47 mg, 0.371 mmol) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of **L7^{Et}** (122 mg, 0.371 mmol) in THF (3 mL). After 24 h at room temperature a precipitate has formed. The mixture was concentrated until 1 mL to favor the precipitation and then filtered, the precipitate was washed of THF (2 x 2 mL) and dried under vacuum to give a green solid (72 mg, 0.157 mmol, 42%).

[**L7^{Et}**$FeCl_2$] : HRMS (ESI^+) : 420.1046 ($L7^{Et}FeCl^+$: $C_{19}H_{28}ClFeN_3P+$; calculated 420.1053).



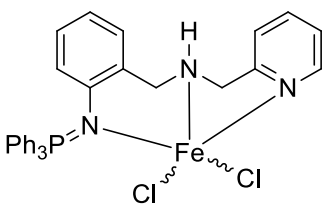
Formula: $C_{26}H_{26}N_3PCl_2Fe$

Molecular weight: 538.23 $g.mol^{-1}$

Aspect: green solid

A solution of $FeCl_2$ (56 mg, 0.444 mmol) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of **L7^{MePh}** (182 mg, 0.444 mmol) in of THF (3 mL). After 24 h at room temperature a precipitate was observed. The mixture was concentrated to favor the precipitation and then filtered, the precipitate was washed of THF (2 x 2 mL) and dried under vacuum to give a green solid (127 mg, 0.236 mmol, 53%).

[**L7^{MePh}**$FeCl_2$]: HRMS (ESI^+) : 502.0886 ($L7^{MePh}FeCl^+$: $C_{26}H_{26}ClFeN_3P+$; calculated 502.0897.



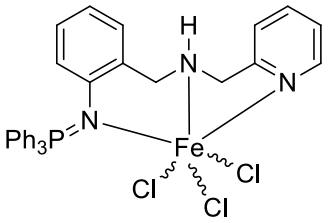
Formula: $C_{31}H_{28}N_3PCl_2Fe$

Molecular weight: 600.30 $g.mol^{-1}$

Aspect: off-white solid

A solution of $FeCl_2$ (23 mg, 0.187 mmol) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of **L7^{Ph}** (89 mg, 0.187 mmol) in of THF (3 mL). After 24 h at room temperature a precipitate was observed. The mixture was concentrated to favor the precipitation and then filtered, the precipitate was washed with THF (2 x 2 mL) and dried under vacuum to give an off-white solid (77 mg, 0.128 mmol, 68%).

[**L7^{Ph}**$FeCl_2$]: HRMS (ESI$^+$) : 565.1075 (L7^{Ph}Fe$^+$: $C_{31}H_{28}ClFeN_3P^+$; calculated 564.1053).



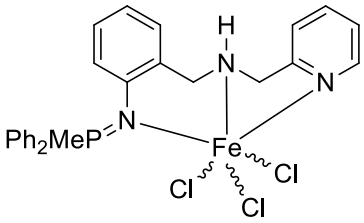
Formula: $C_{31}H_{28}N_3PCl_3Fe$

Molecular weight: 635.75 g.mol^{-1}

Aspect: off-white solid

A solution of $FeCl_3$ (23 mg, 0.147 mmol)) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of **L7^{Ph}** (70 mg, 0.147 mmol) in THF (3 mL). The reaction was stopped after 24 h and the solvent was evaporated, the residue obtained is washed with pentane (2 x 2 mL) to give an off white solid. (23 mg, 0.036 mmol, 24%)

[**L7^{Ph}**$FeCl_3$]: HRMS (ESI$^+$) : 635.0526 ([L7^{Ph}$FeCl_3H]^+$: $C_{31}H_{29}Cl_3FeN_3P^+$; calculated 635.0509.



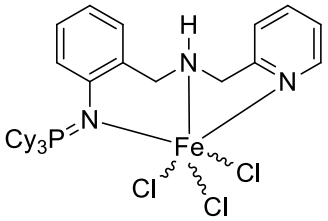
Formula: $C_{26}H_{26}N_3PCl_3Fe$

Molecular weight: 573.68 g.mol^{-1}

Aspect: red solid

A solution of $FeCl_3$ (69 mg, 0.472 mmol)) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of **L7^{Ph}** (194 mg, 0.472 mmol) in THF (3 mL). The reaction was stopped after 24 h and the solvent was evaporated, the residue obtained was washed with pentane (2 x 2 mL) to give a red solid. (129 mg, 0.225 mmol, 47%)

[**L7^{MePh}**$FeCl_3$]: HRMS (ESI$^+$) : 537.0588 ([L7^{Ph}$FeCl_2^+$: $C_{26}H_{26}Cl_2FeN_3P^+$; calculated 537.0585).



Formula: $C_{31}H_{46}N_3PCl_3Fe$

Molecular weight: 653.89 $g.mol^{-1}$

Aspect: green solid

A solution of $FeCl_3$ (42 mg, 0.260 mmol) in THF (1 mL) was slowly added to a solution of $L7^{Ph}$ (128 mg, 0.260 mmol) in THF (3 mL). The reaction was stopped after 24 h and the solvent was evaporated, the residue obtained was washed with pentane (2 x 2 mL) to give a green solid. (66 mg, 0.1 mmol, 38%)

[$L7^{Cy}FeCl_3$]: HRMS (ESI^+) : 618.2225 ($L7^{MePh}FeCl_2^+$: $C_{31}H_{47}Cl_2FeN_3P^+$; calculated 618.2229).

Chapitre VIII Références

[1] H. Staudinger, *Helv Chim Acta* **1919**, *2*, 635–646.
[2] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv Chim Acta* **1919**, *4*, 861–886.
[3] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437–472.
[4] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
[5] J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235–5246.
[6] H. Bock, M. Schnöller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 636–636.
[7] W. Q. Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4299–4308.
[8] A. V. Kirsanov, *Izv Akad Nauk SSSR* **1950**, 426.
[9] L. Horner, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *627*, 142–162.
[10] H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 483–486.
[11] L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1065–1074.
[12] D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, M.-R. Mazières, M. Sanchez, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3242–3248.
[13] P. Molina, M. Alajarin, C. Lopez Leonardo, R. M. Claramunt, M. de la C. Foces-Foces, F. Hernandez Cano, J. Catalan, J. L. G. De Paz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355–363.
[14] P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1899–1906.
[15] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
[16] J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 694–702.
[17] D. B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4307–4313.
[18] N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 3622–3631.
[19] A. B. Chaplin, J. A. Harrison, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8407–8417.
[20] A. Buchard, *Chimie de Coordination de Ligands Iminophosphoranes et Développement de Nouveaux Systèmes Catalytiques*, Palaiseau, Ecole Polytechnique, **2009**.
[21] L. Boubekeur, *Les Iminophosphoranes : Synthèse, Propriétés En Coordination et Applications En Catalyse*, Palaiseau, Ecole Polytechnique, **2006**.
[22] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
[23] K. Azouzi, C. Duhayon, I. Benaissa, N. Lugan, Y. Canac, S. Bastin, V. César, *Organometallics* **2018**, *37*, 4726–4735.
[24] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, **2009**.
[25] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
[26] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167–1169.
[27] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1361–1363.
[28] I. Kaljurand, T. Rodima, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, M. Mishima, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9988–9993.
[29] T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873–1881.
[30] B. Kovačević, Z. B. Maksic, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2553–2555.
[31] A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656–17666.
[32] S. Ullrich, B. Kovačević, X. Xie, J. Sundermeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10335–10339.
[33] A. M. Goldys, D. J. Dixon, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1277–1284.

[34] A. J. M. Farley, P. Jakubec, A. M. Goldys, D. J. Dixon, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 5206–5212.
[35] K. Vazdar, D. Margetić, B. Kovačević, J. Sundermeyer, I. Leito, U. Jahn, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3108–3123.
[36] M. Formica, D. Rozsar, G. Su, A. J. M. Farley, D. J. Dixon, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2235–2247.
[37] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.
[38] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523–575.
[39] *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, **1995**.
[40] P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, *1994*, 1197–1218.
[41] J. Luo, Q. Kang, W. Huang, J. Zhu, T. Wang, *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 692–699.
[42] H. Wei, Y. Li, K. Xiao, B. Cheng, H. Wang, L. Hu, H. Zhai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5974–5977.
[43] M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248–1261.
[44] P. M. Fresneda, M. Castañeda, M. A. Sanz, P. Molina, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1655–1657.
[45] P. Molina, A. Arques, M. V. Vinader, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6237–6240.
[46] A. Kleinhofs, W. M. Owais, R. A. Nilan, *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* **1978**, *55*, 165–195.
[47] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
[48] C. Bednarek, I. Wehl, N. Jung, U. Schepers, S. Bräse, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4301–4354.
[49] E. Saxon, S. J. Luchansky, H. C. Hang, C. Yu, S. C. Lee, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14893–14902.
[50] N. Nischan, M.-A. Kasper, T. Mathew, C. P. R. Hackenberger, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7500–7508.
[51] S. S. Hanson, N. A. Richard, C. A. Dyker, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 8052–8055.
[52] T. Cheisson, L. Ricard, F. W. Heinemann, K. Meyer, A. Auffrant, G. Nocton, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9230–9240.
[53] A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. L. Floch, *Organometallics* **2008**, *27*, 4380–4385.
[54] S. E. García-Garrido, A. Presa Soto, J. García-Álvarez, in *Adv. Organomet. Chem.* (Ed.: P.J. Pérez), Academic Press, **2022**, pp. 105–168.
[55] J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, C. Victorio, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 792–808.
[56] M. Carreira, R. Calvo-Sanjuán, M. Sanaú, X. Zhao, R. S. Magliozzo, I. Marzo, M. Contel, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *116C*, 204–214.
[57] A. M. Thayer, *Chem. Eng. News Arch.* **2010**, *88*, 24–28.
[58] B. M. Atia, A. K. Sakr, M. A. Gado, H. S. El-Gendy, N. M. Abdelazeem, E. M. El-Sheikh, M. Y. Hanfi, M. I. Sayyed, J. S. Al-Otaibi, M. F. Cheira, *Polymers* **2022**, *14*, 1687.
[59] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
[60] V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270–279.
[61] M. R. Elsby, R. T. Baker, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8933–8987.
[62] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
[63] O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440–1459.
[64] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
[65] S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.

[66] S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouriès-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 376–389.
[67] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
[68] K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8772–8774.
[69] A. M. Tondreau, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2789-2792
[70] K. J. Blackmore, N. Lal, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2728–2729.
[71] O. R. Luca, S. J. Konezny, J. D. Blakemore, D. M. Colosi, S. Saha, G. W. Brudvig, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1149–1152.
[72] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.
[73] A. Kumar, P. Daw, N. Angel Espinosa-Jalapa, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14580–14584.
[74] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402.
[75] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2064–2066.
[76] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816–5817.
[77] M. Gimferrer, N. Joly, S. Escayola, E. Viñas, S. Gaillard, M. Solà, J.-L. Renaud, P. Salvador, A. Poater, *Organometallics* **2022**, *41*, 1204–1215.
[78] B. G. Reed-Berendt, K. Polidano, L. C. Morrill, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1595–1607.
[79] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
[80] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
[81] T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muñiz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508–6509.
[82] A. Picot, H. Dyer, A. Buchard, A. Auffrant, L. Vendier, P. Le Floch, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1310–1312.
[83] H. Dyer, A. Picot, L. Vendier, A. Auffrant, P. Le Floch, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2011**, *30*, 1478–1486.
[84] A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12266–12280.
[85] W. Baratta, K. Siega, P. Rigo, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 7479–7486.
[86] W. N. Moulton, R. van Atta, R. R. Ruch, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 290–292.
[87] R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1494–1502.
[88] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.
[89] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087.
[90] C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8789–8792.
[91] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840–10841.
[92] B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468–1471.
[93] M. H. S. A. Hamid, J. M. J. Williams, *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 725–727.
[94] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790–792.
[95] J. Luo, Q.-Q. Zhou, M. Montag, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3894–3901.
[96] T. Zell, B. Butschke, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 8068–8072.
[97] R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120–2124.
[98] R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948–9952.

[99] N. A. Espinosa-Jalapa, A. Nerush, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Avram, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 5934–5938.
[100] A. Mukherjee, A. Nerush, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. B. David, N. A. E. Jalapa, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.***2016**, 138, 4298-4301.
[101] A. Nerush, M. Vogt, U. Gellrich, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6985–6997.
[102] T. Chen, H. Li, S. Qu, B. Zheng, L. He, Z. Lai, Z.-X. Wang, K.-W. Huang, *Organometallics* **2014**, *33*, 4152–4155.
[103] G. A. Filonenko, E. Cosimi, L. Lefort, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2667–2671.
[104] R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30*, 499–510.
[105] A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435–11469.
[106] J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 363–375.
[107] B. Bichler, C. Holzhacker, B. Stöger, M. Puchberger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics* **2013**, *32*, 4114–4121.
[108] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc*, **2013**, *135*, 6754-6757.
[109] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
[110] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681–1694.
[111] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968.
[112] M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325–6369.
[113] M. A. W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* **2018**, *143*, 11–27.
[114] G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741–765.
[115] L. Maser, L. Vondung, R. Langer, *Polyhedron* **2018**, *143*, 28–42.
[116] D. Morales-Morales, C. G. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, **2011**.
[117] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805–5806.
[118] T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. L. Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957–1972.
[119] S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Wooles, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2164–2176.
[120] H. Heuclin, M. Fustier, A. Auffrant, N. Mezailles, *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7*, 596–611.
[121] A. Buchard, R. H. Platel, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, C. K. Williams, *Organometallics* **2010**, *29*, 2892–2900.
[122] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, *0*, 250–252.
[123] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2419–2421.
[124] D. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *0*, 459–466.
[125] S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *0*, 4247–4257.
[126] R. Cariou, T. W. Graham, F. Dahcheh, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5419–5422.
[127] R. Cariou, F. Dahcheh, T. W. Graham, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4918–4925.
[128] R. Cariou, T. W. Graham, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4237–4239.
[129] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *422*, 209–217.
[130] K. R. D. Johnson, B. L. Kamenz, P. G. Hayes, *Can. J. Chem.* **2015**, 94, 330-341.
[131] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2448–2457.

[132] K. R. D. Johnson, M. A. Hannon, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7873–7875.
[133] C. S. MacNeil, K. E. Glynn, P. G. Hayes, *Organometallics* **2018**, *37*, 3248–3252.
[134] E. R. M. Habraken, A. R. Jupp, M. B. Brands, M. Nieger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 2436–2442.
[135] T. Cheisson, A. Auffrant, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13399–13409.
[136] L. Mazaud, M. Tricoire, S. Bourcier, M. Cordier, V. Gandon, A. Auffrant, *Organometallics* **2020**, *39*, 719–728.
[137] Z.-X. Wang, L. Wang, *Chem. Commun.* **2007**, 2423–2425.
[138] X.-Q. Zhang, Z.-X. Wang, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3658–3663.
[139] W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 4364–4373.
[140] N. Y. Rad'kova, A. O. Tolpygin, V. Y. Rad'kov, N. M. Khamaletdinova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18572–18584.
[141] A. O. Tolpygin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, D. V. Aleksanyan, D. Cui, A. A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16465–16474.
[142] T. Suzuki, H. Masuda, M. D. Fryzuk, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6612–6622.
[143] U. J. Kilgore, X. Yang, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10712–10721.
[144] D. Adhikari, F. Basuli, H. Fan, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4439–4441.
[145] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, B. R. Dible, M. Chipara, H. Fan, J. C. Huffman, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10479–10490.
[146] V. Vreeken, M. A. Siegler, B. de Bruin, J. N. H. Reek, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7055–7059.
[147] V. Vreeken, L. Baij, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7145–7149.
[148] M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4262–4276.
[149] Y. Park, S. P. Semproni, H. Zhong, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14376–14380.
[150] K. Sun, L. Wang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2008**, *27*, 5649–5656.
[151] C. Zhang, W.-H. Sun, Z.-X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4895–4902.
[152] T. Suzuki, Y. Wasada-Tsutsui, T. Ogawa, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Sakai, M. D. Fryzuk, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9271–9281.
[153] T. Cheisson, A. Auffrant, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2069–2078.
[154] T. Cheisson, L. Mazaud, A. Auffrant, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14521–14530.
[155] Z. Mou, B. Liu, X. Liu, H. Xie, W. Rong, L. Li, S. Li, D. Cui, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2233–2241.
[156] N. Liu, D. Liu, B. Liu, H. Zhang, D. Cui, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 1518–1525.
[157] M. Feller, E. Ben-Ari, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1615–1625.
[158] L. Mazaud, *Ligands Pinceurs Mixtes à Base d'iminophosphorane Pour Des Systèmes Métal-Ligands Coopératifs*, Université Paris-Saclay (ComUE), **2019**.
[159] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 955–964.
[160] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
[161] J. Zhang, M. Gandelman, D. Herrman, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben David, D. Milstein, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 1955–1960.
[162] D. Benito-Garagorri, L. G. Alves, L. F. Veiros, C. M. Standfest-Hauser, S. Tanaka, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2010**, *29*, 4932–4942.

[163] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
[164] R. Langer, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 7196–7209.
[165] N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Organometallics* **2014**, *33*, 6905–6914.
[166] H. Gehring, R. Metzinger, B. Braun, C. Herwig, S. Harder, K. Ray, C. Limberg, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2989–2996.
[167] N. E. Smith, W. H. Bernskoetter, N. Hazari, B. Q. Mercado, *Organometallics* **2017**, *36*, 3995–4004.
[168] H. Dai, W. Li, J. A. Krause, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 6521–6535.
[169] P. O. Lagaditis, P. E. Sues, J. F. Sonnenberg, K. Y. Wan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1367–1380.
[170] M. M. H. Sung, D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16569–16577.
[171] A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. L. Goff, L. F. Pascal, *Dalton Trans.* **2009**, 1659–1667.
[172] Á. Raya-Barón, P. Oña-Burgos, I. Fernández, *ACS Catal.* **2019**, 9, 5400-5417.
[173] R. Nihala, K. Nasreen Hisana, C. M. A. Afsina, G. Anilkumar, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 24339–24361.
[174] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4720–4729.
[175] A. D. Smith, A. Saini, L. M. Singer, N. Phadke, M. Findlater, *Polyhedron* **2016**, *114*, 286–291.
[176] C. V. Thompson, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2022**, *41*, 430–440.
[177] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999–2013.
[178] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351–371.
[179] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs*, Springer, **2013**.
[180] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
[181] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675–2676.
[182] G. Erker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7475–7483.
[183] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2017**, *375*, 20170004.
[184] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
[185] T. Tannoux, N. Casaretto, S. Bourcier, V. Gandon, A. Auffrant, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3017–3023.
[186] H. Kim, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3344–3348.
[187] A. C. Vetter, K. Nikitin, D. G. Gilheany, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5843–5846.
[188] E. R. M. Habraken, L. J. C. van der Zee, K. N. A. van de Vrande, A. R. Jupp, M. Nieger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1594–1603.
[189] D. Winkelhaus, M. H. Holthausen, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6367–6372.
[190] P. Molina, A. Arques, M. V. Vinader, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4724–4731.
[191] P. Molina, C. Conesa, A. Alías, A. Arques, M. D. Velasco, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7599–7612.
[192] L. K. Krannich, R. K. Kanjolia, C. L. Watkins, *Inorganica Chim. Acta* **1985**, *103*, 1–8.
[193] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2419–2421.
[194] R. Cariou, T. W. Graham, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4237–4239.
[195] T.-P.-A. Cao, S. Labouille, A. Auffrant, Y. Jean, X. F. L. Goff, P. L. Floch, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10029–10037.

[196] I. M. Marín, A. Auffrant, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 1634–1644.
[197] C. Bakewell, T.-P.-A. Cao, N. Long, X. F. Le Goff, A. Auffrant, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20577–20580.
[198] V. Kumar Jha, S. Das, V. Subramaniyan, T. Guchhait, K. Kumar Dakua, S. Mishra, G. Mani, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 8036–8044.
[199] W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 166–171.
[200] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14412–14416.
[201] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722–8726.
[202] S. Elangovan, B. Wendt, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, K. Junge, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 820–825.
[203] S. Chakraborty, H. Dai, P. Bhattacharya, N. T. Fairweather, M. S. Gibson, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7869–7872.
[204] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809–8814.
[205] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15590–15594.
[206] D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2012**, *31*, 5239–5242.
[207] D. Spasyuk, S. Smith, D. G. Gusev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2772–2775.
[208] D. Spasyuk, C. Vicent, D. G. Gusev, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3743–3746.
[209] D. G. Gusev, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6967–6981.
[210] E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1499–1506.
[211] D. V. M. V. Moiseev, P. M. Marcazzan, B. R. J. R. James, *Can. J. Chem.* **2009**, Canadian Journal of Chemistry, 87, 582-590.
[212] R. Ohnishi, H. Ohta, S. Mori, M. Hayashi, *Organometallics* **2021**, *40*, 2678–2690.
[213] A. Steiner, S. Zacchini, P. I. Richards, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193–216.
[214] Y. V. Fedotova, A. N. Kornev, V. V. Sushev, Y. A. Kursky, T. G. Mushtina, N. P. Makarenko, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, L. N. Zakharov, A. L. Rheinglod, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3060–3074.
[215] R. Van Putten, E. A. Uslamin, M. Garbe, C. Liu, A. Gonzalez-de-Castro, M. Lutz, K. Junge, E. J. Hensen, M. Beller, L. Lefort, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7531–7534.
[216] M. V. Gradiski, B. T. Tsui, A. J. Lough, R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 2150–2159.
[217] F. Basuli, B. C. Bailey, L. A. Watson, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2005**, *24*, 1886–1906.
[218] R. Buhaibeh, O. A. Filippov, A. Bruneau-Voisine, J. Willot, C. Duhayon, D. A. Valyaev, N. Lugan, Y. Canac, J.-B. Sortais, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6799–6803.
[219] A. M. King, H. A. Sparkes, R. L. Wingad, D. F. Wass, *Organometallics* **2020**, *39*, 3873–3878.
[220] S. A. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1615–1622.
[221] Hydrogen Bond – Definitions, Criteria of Existence and Various Types. ISBN : 978-1-78801-479-3.
[222] E. Oheix, C. Herrero, J. Moutet, J.-N. Rebilly, M. Cordier, R. Guillot, S. Bourcier, F. Banse, K. Sénéchal-David, A. Auffrant, *Chem. – Eur. J.* **2020**, 26, 13634-13643
[223] H.-J. Mai, S. Wocadlo, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, D. Fenske, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 705–712.
[224] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.

[225] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
[226] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
[227] L. J. Farrugia, *ORTEP-3 Program*, Department Of Chemistry, University Of Glasgow, **2001**.
[228] M. J. Frisch, *http://www gaussian com* **2004**.
[229] J. Zhou, L. L. Cao, L. (Leo) Liu, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9334–9338.
[230] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
[231] A. van Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
[232] H. Kim, S. Chang, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3392–3396.
[233] T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Piotrowski, K. Polborn, G. Holl, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 687–694.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE PARIS

Titre : Ingénierie de ligands iminophosphorane et phosphine mixte pour la chimie de coordination et la catalyse.

Mots clés : Ligands coopératifs, catalyse, iminophosphorane

Résumé : Ce projet de thèse a pour objectif la synthèse ligand incluant des atomes de phosphore et d'azote sous la forme d'iminophosphorane. Les ligands peuvent être également coopératif, c'est-à-dire qu'ils vont pouvoir participer à la réaction Le premier chapitre porte sur la synthèse d'un ligand pinceur déjà étudié au laboratoire, les ligands pinceurs sont des ligands tridentes qui peuvent être particulièrement stables et dont les propriétés électronique et stériques peuvent être finement contrôlées. Les travaux dans ce manuscrit portent sur sa coordination au fer. Plusieurs complexes ont été synthétisés et un de ceux-ci a pu être utilisé pour l'hydrosilylation de dérivés d'acétophénone. Le second chapitre avait pour but la synthèse de paire de Lewis frustrées, qui est une famille de molécule associant une base et un acide de Lewis qui ne vont pas pouvoir former d'adduit en raison d'un gène stérique. Étonnement des aminophosphoniums indazoles ont été formés et leur réactivité a été étudié. Le troisième chapitre explique les tentatives de synthétiser un ligand tridentes coopératifs à partir d'une hydroxyphosphine et d'une amine-pyridine, les ligands obtenus auraient ensuite été oxydés au niveau du phosphore par des atomes d'azotes, de soufre ou d'oxygène. Un ligand bisphophoré bisazoté a finalement été synthétisé et sa coordination a des métaux non-nobles a été étudié Enfin le dernier chapitre porte sur la synthèse d'un ligand tridente avec une fonction iminophosphorane et une fonction amine secondaire potentiellement coopérative dont les premiers essais de coordinations au fer ont débuté.

Title : Engineering of mixed iminophosphorane and phosphine ligands for coordination chemistry and catalysis.

Keywords : Cooperative ligands, catalysis, iminophosphorane

Abstract : This project aims to synthesize ligands with phosphorus and nitrogen atomes by using the iminophosphorane function. These ligands can also be cooperative, which means they will be able to participate in the reaction. The first chapter concerns the synthesis of a pincer ligand already studied in the laboratory, pincer ligands are tridentate ligands which can be particularly stable and whose electronical and sterical properties can be finely ajusted. The work in this manuscript presents this ligand's coordination to iron. Many complexes have been obtained and one has been used in the hydrosilylation of acetophenone derivatives. The second second chapter's aim was the synthesis of frustrated lewis pairs, which are a category of molecules associating a lewis base and a lewis acid which will not be able to form an adduct because of steric hindrance. Unexpectedly aminophosphoniums indazoles were formed and their reactivity was studied. The third chapter explains the attempts to synthesize a cooperative tridentate ligand from an hydroxyphosphine and an amine-pyridine, the ligand obtained would have then been oxydized on the phosphorus atom by nitrogen, sulfur or oxygen atoms. A bisphosphorus-bisnitrogen ligand ended up being synthesized and its coordination to non-noble metals has been studied. Finaly the last chapter describes the synthesis of a tridentate ligand with an iminophosphorane and a secondary amine function, the latter being potentially cooperative. The first attemps of coordination to iron are reported therein.