Catalyseurs d'oxydation et carbènes hétérocycliques organophosphorés

A. El Kazzi

▶ **To cite this version:**

A. El Kazzi. Catalyseurs d'oxydation et carbènes hétérocycliques organophosphorés. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT : . tel-00390705

HAL Id: tel-00390705
https://theses.hal.science/tel-00390705

Submitted on 2 Jun 2009

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par : Aimée EL KAZZI

Le : 05 Décembre 2008

Titre : Catalyseurs d'oxydation et carbènes hétérocycliques organophosphorés

---

JURY

R. Martino	*Professeur à l'Université de Toulouse*	*Président*
T. Constantieux	*Professeur à l'Université Paul Cézanne de Marseille*	*Rapporteur*
E. Peris	*Professeur à l'Université JAUME I de Castellon, Espagne*	*Rapporteur*
R.-M. Ortuno	*Professeur à l'Université Autonome de Barcelone, Espagne*	
A. Baceiredo	*Directeur de Recherche C.N.R.S. à Toulouse*	
T. Kato	*Chargé de Recherche C.N.R.S. à Toulouse*	

Ecole doctorale : *Ecole Doctorale Science de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*

Directeur(s) de Thèse : *Antoine Baceiredo*
Tsuyoshi Kato

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par : Aimée EL KAZZI

Le : 05 Décembre 2008

Titre : Catalyseurs d'oxydation et carbènes hétérocycliques organophosphorés

---

JURY

R. Martino	*Professeur à l'Université de Toulouse*	*Président*
T. Constantieux	*Professeur à l'Université Paul Cézanne de Marseille*	*Rapporteur*
E. Peris	*Professeur à l'Université JAUME I de Castellon, Espagne*	*Rapporteur*
R.-M. Ortuno	*Professeur à l'Université Autonome de Barcelone, Espagne*	
A. Baceiredo	*Directeur de Recherche C.N.R.S. à Toulouse*	
T. Kato	*Chargé de Recherche C.N.R.S. à Toulouse*	

Ecole doctorale : *Ecole Doctorale Science de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*

Directeur(s) de Thèse : *Antoine Baceiredo*
Tsuyoshi Kato

A mon père et à ma mère

« Vous êtes bon lorsque vous marchez fermement vers votre but d'un pas intrépide.

Pourtant, vous n'êtes pas mauvais lorsque vous y allez en boitant.

Même ceux qui boitent ne vont pas en arrière. »

Khalil Gibran, « Le Prophète » - Le Bien et Le Mal

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement les professeurs Rosa-Maria Ortuno, Eduardo Peris, Thierry Constantieux et Robert Martino d'avoir participé à mon jury de thèse et surtout d'avoir dû écrire des rapports en des temps records.

Je souhaite également remercier le professeur Fernando Cossio de l'Université de San Sebastian qui a effectué les calculs théoriques sur les carbènes et qui répondait toujours très rapidement à nos questions.

Je voudrais surtout remercier Antoine Baceiredo de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir encadré pendant ces 4 années passées au LHFA (Master + Thèse). Son optimisme (« moi je suis sûre que c'est ça, tu paries Tsuyoshi?») et sa bonne humeur ont rendu les discussions plus agréables. Merci pour ton soutien et ta confiance.

C'est au début de ma thèse que j'ai commencé à travailler plus particulièrement avec Tsuyoshi Kato. Ta passion pour la chimie et ton regard surpris quand ça ne marchait pas comme tu l'aurais pensé m'ont motivé tous les jours. Ta disponibilité et l'intérêt que tu portais à mon travail m'ont beaucoup touché (je sais que c'est les ylures de Si ta passion et pas l'oxydation et les carbènes). Je n'oublierais jamais nos discussions interminables et surtout trilingues, nos fous rires du soir et tes conseils pas toujours compréhensibles. Tu m'as beaucoup appris.

En troisième année de thèse arrive le grand Ch'ti de l'équipe Eddy Maerten. « Eddy tu viens de quel département ? ». Merci pour le temps que tu m'as accordé ces derniers mois. Je n'oublierai jamais le nouveau MC qui a débarqué dans mon labo pour tout réorganiser et nettoyer.

J'adresse également mes remerciements aux deux cristallographes de choc : Heinz avec ton « Salut!!!! » joyeusement chanté quand tu venais me piquer mon chef pour aller manger. Et Nathalie, ta présence a rendue la cristallo un peu plus féminine et accessible même pour moi. Merci pour l'aide que tu m'as offerte dernièrement et surtout pour ton encouragement.

Merci à Maryse et Marie-Jo les dames toujours présentes pour m'aider. Je remercie Maryse spécialement pour nos discussions diverses, ça me faisait du bien.
Je n'oublie surtout pas les piliers du laboratoire Pierre et Olivier. Avec vous, je n'ai jamais manqué de rien même pas de cartons !!!!!! Merci pour la bonne humeur que vous faite régner au laboratoire. Il y a aussi Christian, avec ta superbe chemise rose et ta ravissante Cathy, on comprend mieux maintenant le secret de ton sourire éclatant !

Je remercie également le trio-LBPB : Didier, je n'ai jamais vraiment compris toutes tes blagues mais c'est toujours aussi marrant. Merci pour tes conseils la veille de la thèse.
Blanca, ta bonne humeur est contagieuse. Je n'oublierais jamais tes encouragements et la fameuse question « Ça va Aimée, tu es prête ? ».
Et enfin Ghenwa (et toute ta petite famille), je te remercie pour tout. Tu étais une grande sœur pour moi dans le laboratoire même si nos discussions étaient toujours très courtes. Je n'oublierais jamais ton regard encourageant pendant ma thèse. Je n'ai toujours pas su si Manu et les petits ont aimé la Kebbé !!!

Tant que j'y suis, je continue avec les LBPB : Aurélie ma protégée, ma collègue et mon amie. Je te remercie pour tous les moments qu'on a vécus ensemble à rire, à râler, et même à ne rien faire, merci surtout pour nos discussions culinaire quasi-quotidienne.
Marie, je n'arrive toujours pas à me retenir devant ta splendide nouvelle mèche, mais je t'apprécie toujours autant. Ah que de temps perdu dans ce bureau à discuter entre nanas! Susana, la belle espagnole discrète. Tu m'as appris la patience et l'espoir, tu sais garder le sourire malgré tout. Damien, le marathon-man du bureau. Je reste impressionnée par ta capacité d'arriver aussi tôt le matin de si loin, je n'oublierais jamais tes 2 t-shirts rose et blanc, ha ha ha ! Merci également pour les post-docs de l'équipe Pascal, Raluca et Magnus, votre bonne humeur et votre humour sont irremplaçables. Les nouveaux LBPB que je n'ai pas eu le temps de bien connaître Abder, Pauline, Stephen, Béatriz et Féti, bon séjour au LHFA.
Surtout un merci à Olivier TB qui était là depuis le premier jour et qui répondait toujours présent. Tu m'as beaucoup apporté, ta sagesse et ta connaissance en chimie m'ont beaucoup aidé. Gaddy, mon mentor en stage de master merci de m'avoir appris l'usage de la boîte à gants. Je ne peux pas oublier nos longues soirées au labo et nos apéros avec Seb Bontemps et Sergio Pascual.

Toujours au LHFA : Céline, merci de m'avoir initiée à la chimie de coordination et à la catalyse, je te souhaite plein de bonheur avec ta nouvelle famille. Cécile, merci pour ton enthousiasme, et ton esprit sportif, et milles félicitations pour ton nouveau poste. Nicolas le

nouveau thésard de l'équipe hyper-motivé, merci pour ton aide pendant mes répétitions et au pot. David, ta présence dans l'équipe est un vrai plus. Ta bonne humeur et ta passion pour la chimie vont t'emmener très loin. Sophie, Florie et Karla les filles de l'équipe, heureusement que vous êtes arrivées pour apporter du souffle nouveau au ECOIH. Juan, je te fais entièrement confiance pour la suite.

Je remercie également l'intégralité de l'équipe SYMAC qui a failli s'appeler SMAC hihihi !!!! Montserrat, merci pour les diverses discussions que nous avons eues. Tu étais attentionnée aux gens autour de toi et ça je ne l'oublierais jamais. Emma, toujours speed dans le couloir mais on ne sait jamais pourquoi. Mo, Laura, Fernando, Martha, Stéphane, Béa… Tous ces gens dont le passage au LHFA m'a marqué, merci.

Pendant ces quatre ans de travail au LHFA, il y a eu des personnes qui m'ont touché et qui resterons à jamais dans ma mémoire. Mes deux collègues de bureau en Master : Seb ta zen attitude et ta façon de régler les conflits m'ont marqué. Vive les ariégeois et vive la bonne humeur, tu es un vrai ami et tu le resteras. Merci pour tout ce que tu m'as appris au labo et dans la vie. Maga, j'ai senti ton absence dès le premier jour. Juste te voir courir dans les couloirs me motivait pour la journée. Merci pour les superbes soirées que tu organisais et pour tes conseils qui ne servaient à rien « Téléphoner n'est pas bon pour la santé », « Les talons aiguilles ne sont pas fait pour marcher » !!! Ensuite sont arrivés mes amis de galère : Colin, ta présence était sereine et peu de gens sentait quand tu t'énervais. Je suis très contente pour toi et surtout que tu partes du LHFA. Bon vent au Canada !!!! Delphine, amie ou ennemie ? Mais au moins il y avait toujours de l'action ha ha ha. Merci pour les moments de fous rires et de délires dans le labo ou ailleurs. Bonne route, je sais que tu finiras par arriver où tu veux. Courage ! En même temps il y a eu des new SYMAC Jérôme, toujours à faire des pauses clopes pour pouvoir papoter tranquillement. Tu étais un confident qui savait transformer la colère en crises de fous rires incontrôlables. Merci pour ton soutien et ta quasi-disponibilité. Zaza, tu étais le médiateur et la maman poule de nous tous, je te remercie du fond du cœur pour tout le temps que tu m'as consacré. Tu m'as écouté, tu m'as conseillé et je t'ai fatigué avec mes histoires. Je n'oublierais jamais ta gentillesse merci. Mélanie, la fille coquette de l'autre bout du couloir. Ton esprit rebelle et ta gentillesse m'ont impressionné. Merci pour tous les bons moments, et on se reverra très bientôt.

A côté du labo, je tiens à remercier tout d'abord ma famille. Mes grands parents qui je sais prient toujours pour moi. Mon papa et ma maman qui m'ont élevé dans l'amour et le

pardon et qui m’ont appris que celui qui ne tente rien n’a rien. Je vous remercie du fond du cœur, je vous aime.

Mon frère et ma sœur, les deux personnes qui ont vu les dégâts que m’a causé la thèse. Ils étaient là tous les soirs à me faire sourire et m’apporter de la tendresse entre les petites disputes. Merci pour votre patience et votre amour.

Je tiens à remercier également mon professeur libanais : Roger, le grand frère qui était toujours présent pour me motiver et m’orienter dans mes choix. Tu savais ce dont j’étais capable et tu m’as poussé vers l’avant. Merci.

Je n’oublie surtout pas mes copines : Helga, combien de fois on s’est fait virées des cours tellement on rigolait. Merci pour ton soutien et tes encouragements. Cynthia, toi qui n’as jamais bien compris pourquoi j’étais partie et tu essayais de m’en dissuader à chaque fois. Carole, mon amie d’enfance, quand je pensais à ton sourire radieux, je pouvais surmonter la nostalgie. Merci d’être rester fidèle. Jumbo Fiesta : Fanie combien de fois je t’ai fait du mal et tu me pardonnais, merci pour cette amitié inconditionnelle. Joey, mon dernier souvenir c’est le jour de ton mariage, que du bonheur. Ta bonne humeur éternelle me touche et me manque beaucoup. Jinou, c’est grâce à nos conversations ces derniers mois que j’ai tenu le coup, merci pour ton encouragement et on se verra dans pas très longtemps. Guiya, ma sœur jumelle. Comme tu m’as manqué ces 4 années, je savais que tu étais quelque part à penser à moi et à me soutenir, Merci.
Je remercie également mes nouveaux amis « français » : Thérésa, Anthony, Raphael, Marina, Sarah et Nadine.

Enfin, je remercie du fond du cœur mon amour, Gaby. Pardon pour tout ce que je t’ai fait subir pendant ma thèse. Je sais que ce n’était pas toujours facile mais tu supportais mes humeurs qui changeaient avec les résultats que j’obtenais. Je te remercie pour ton amour plus fort que tout, ta présence à mes côtés pendant tout ce temps et surtout merci pour ta bonté qui devient de plus en plus rare à trouver. Je t’aime.

Résumé

Dans la première partie, est présentée la synthèse d'une nouvelle famille de catalyseurs d'oxydation phosphorés performants et sélectifs. Ainsi nous avons mis au point la synthèse des ***imines N-phosphonio*** qui permettent de réaliser l'époxydation catalytique des oléfines. Une étude détaillée montre comment on peut facilement moduler la réactivité de la fonction imine en jouant sur la nature des substituants, et ainsi pouvoir adapter le catalyseur au type de substrat à oxyder.

Dans la deuxième partie, est décrite une nouvelle voie de synthèse, simple et courte, pour les précurseurs des carbènes vinylidènephosphoranes. Cette voie de synthèse autorise une grande variation dans le choix des substituants ce qui devrait permettre de moduler facilement les propriétés de cette nouvelle famille de carbènes. Les premiers résultats montrent que ces carbènes présentent un caractère ambiphile prononcé avec une nucléophilie exacerbée, comme prévu par des calculs théoriques. Les premiers résultats en chimie de coordination sont également présentés et le premier complexe de Au(I) a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X.

Mots-clés : Phosphore / oxydation / catalyse organique / carbènes / Au(I)

Sommaire

Avant-propos 14

Introduction Générale 19

Partie I : Nouveaux catalyseurs organiques phosphorés pour l'oxydation 21

A- Introduction Bibliographique 22

I- Généralités 22

II- Oxydants stoechiométriques 23

III- Catalyseurs organiques 24

III-1- Les Cétones 24

III-1-1- Les Dioxiranes 24

III-1-2- Catalyseurs cétones 25

III-1-3- Epoxydation asymétrique 27

III-2- Sels d'iminiums 30

III-2-1- Oxaziridiniums 30

III-2-2- Catalyseurs iminiums 31

III-2-3- Epoxydation asymétrique 32

III-3- Les oxaziridines – Catalyseurs imines 35

III-3-1- Amination Electrophile 35

III-3-2- Oxydation électrophile 37

III-3-3- Système catalytique 38

III-3-4- Réactions d'époxydation avec des oxaziridines 39

III-3-4-1- Les oxaziridines phosphorées 40

III-3-4-2- Les oxaziridines soufrées 40

IV-Conclusion 42

Références Bibliographiques 43

B – Résultats et Discussion 47

I- Stratégie 48

II- Imine *N*-phosphonio PMe 49

II-1- Synthèse 49

II-2- Tests de catalyse avec **4** 50

III- Imine N-phosphonio soufrée 53

III-1- Synthèse 53

III-2- Tests de catalyse avec **6** 53

IV- Imine *N*-phosphonio POMe 54

IV-1- Synthèse 54

IV-2- Tests de catalyse avec **9** 57

V- Imines N-phosphonio C-Aryle 59

V-1- Synthèse 59

V-2- Tests de catalyse 59

VI- Mécanisme 61

VI-1- Cycle catalytique 61

VI-2- Cinétique 63

VII- Sélectivité 65

V**III- Conclusions et perspectives** 67

Références Bibliographiques 68

C – Partie Expérimentale 70

Partie II : Synthèse de nouveaux carbènes ambiphiles hétérocycliques phosphorés 87

A- Introduction Bibliographique 88

I- Définition d'un carbène - Carbènes stables 88

I-1- Etats électroniques 88

I-2- Stabilisation des carbènes singulets 89

I-2-1- Datifs-datifs 89

I-2-2- Capto-datifs 90

I-2-3- Datif-spectateurs 90

II- Les diaminocarbènes 91

II-1- Définition et stabilisation 91

II-2- Applications 91

II-2-1- Couplage de Suzuki 92

II-2-2- Métathèse des oléfines 93

II-2-3- Organocatalyse 93

III- Modification du cycle carboné 94

III-1- Carbènes dérivés des triazoles 94

III-2- Réactivité 95

IV- Modification du substituant π-donneur 96

IV-1- Carbène amino(ylure) 96

IV-2- Diphosphinocarbènes 97

IV-2-1- Description 97

IV-2-2- Réactivité 97

V- Carbène avec un seul substituant π-donneur 99

V-1- Carbènes amino alkyle- et amino aryle- acycliques 99

V-2- Carbènes AlkylAmino Cycliques (CAAC) 100

V-2-1- Généralités 100

V-2-2- Réactivité 101

V-3- Phosphino(amino)carbènes 103

VI- Carbènes Capto-datifs 104

VI-1- Phosphino(silyl)carbènes 104

VI-2- Carbènes vinylidènephosphoranes cycliques 105

VII- Comparaison de la capacité de donation des carbènes stables vis-à-vis des métaux de transtion 106

VIII- Conclusion 108

Références Bibliographiques 109

B- Résultats et discussion 113

I- Stratégie 114

II- Synthèse des précurseurs de vinylidènephosphoranes azotés 117

II-1- Phosphazènes par cyclisation [3+2] 117

II-2- Synthèse de sels de phosphonium cycliques précurseurs des vinylidènephosphoranes azotés **I** 119

III- Génération du carbène par déprotonation des sels de phosphonium cyclique 4 121

III-1- Bases anioniques lithiées 121

III-2- Action de Ag_2O 123

III-3- Déprotonation par une base dérivée du potassium 124

IV- Synthèse d'un complexe carbénique d'or 126

V- Conclusion et perspectives 129

Références Bibliographiques 130

C- Partie expérimentale 132

Conclusion Générale 144

Annexes (données cristallographiques) 146

Avant propos

Abréviations

HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute occupée

BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse vacante

RMN : Résonnance magnétique Nucléaire

RX : Rayons X

TA : Température Ambiante

T_{fusion} : Température de fusion

CH_2Cl_2 : Dichlorométhane

$CDCl_3$: Chloroforme deutéré

C_6D_6 : Benzène deutéré

Et_2O : Ether diéthylique

THF : Tétrahydrofurane

CH_3CN : Acétonitrile

R : Groupement général

iPr : isopropyle

Rdt : Rendement

BuLi : n-butyllithium

MesLi : Mésityllithium

TfO : Trifluorométhane sulfonate (CF_3SO_3)

LDA : Diisopropylamidure de lithium

LiHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de lithium

KHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de potassium

NHC : Carbène N-hétérocyclique

PHC : Carbène P-hétérocyclique

CAAC : Alkylamino carbène cyclique

Ph : Phényle

Ar : Aryle

Me : Méthyle

Et : Ethyle

Généralités

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'Argon en utilisant les techniques standard de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont séchés et fraîchement distillés selon les méthodes appropriées :

- Le dichlorométhane sur P_2O_5
- Le pentane et l'acétonitrile sur CaH_2
- Le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique et le toluène sur sodium

Appareillage

Résonnance magnétique nucléaire (RMN)

^{1}H, ^{13}C et ^{31}P et ^{29}Si : Bruker WM250, Avance 300 et Avance 500.

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

- Le Me_4Si pour le ^{1}H et le ^{13}C et ^{29}Si
- l'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution de 85%)

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

sept : septuplet

m : multiplet

arom : aromatique

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

Point de fusion

Appareil Digital Electrothermal

Chromatographie Phase Gazeuse

Pour les tests catalytiques, les taux de conversion ont été calculés à partir de la chromatographie en phase gazeuse des phases organiques du milieu réactionnel avec un appareillage de type Hewlett-Packard HP 6890 avec une colonne SGE BPX 5 (5 % phényle, 95 % polysilphénylène-siloxane, 25 m et 0.5 μm).

Spectrométrie de masse Haute Résolution

Appareil Waters LCT.

Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Heinz Gornitzka et Nathalie Saffon-Merceron sur le diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97[1] et SHELXS-97[2].

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été effectuées avec le logiciel GAUSSIAN 03[1]. Les différentes structures ont été optimises à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité[2] (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP[3] et la base 6-31G(d)[4].

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

Les espèces triplet ont été spécifiquement optimisées avec la méthode/base UB3LYP/6-31G*. Dans ce dernier cas, la contamination de spin reste inférieure à <S2>=2.00018 a.u. La surface des orbitales moléculaires a été obtenue avec les logiciels Jaguar[5] et Maestro[6]

Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian: Wallingford, CT, 2004.

2- Parr, R. G.; Yang,W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford: New York, NY, 1989.

3- (a) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem*. **1996**, *100*, 12974; (b) Becke, A. D. *J. Chem. Soc.* **1993**, *98*, 5648; (c) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

4- Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, NY, 1986; pp 76–87 and references therein.

5- *Jaguar*, version 7.5, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2008.

6- *Maestro*, version 8.5, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2008.

Introduction Générale

Le phosphore est un élément largement répandu dans la nature à la fois sous forme minérale et sous forme organique. C'est un des éléments indispensables à la vie, il est présent dans les os, l'ADN ou l'ATP. Les molécules phosphorées ont de nombreuses applications en médecine, en agronomie ou en formulation. A la frontière entre la chimie organique et la chimie inorganique, le phosphore est pourtant très différent de l'azote dont il est isoélectronique du point de vue de sa couche de valence, ceci à cause de sa plus faible électronégativité et de sa difficulté d'hybridation. Une autre spécificité importante du phosphore, liée au niveau d'énergie relativement bas des orbitales antiliantes σ^*, est la capacité à former des composés hypervalents. De fait, les fragments phosphonio sont d'excellents groupements accepteurs-π d'électrons, ce qui permet, en particulier, de bien stabiliser les charges négatives en position α comme par exemple dans le cas des ylures. Ylures du phosphore qui sont incontournables en synthèse organique pour préparer des oléfines *via* les réactions de type Wittig.

Le travail exposé dans ce manuscrit traite de deux thématiques différentes dans lesquelles les propriétés spécifiques du phosphore, plus spécialement du phosphore tétravalent, se sont avérées bénéfiques.

Dans la première partie, nous traiterons de la mise au point de nouveaux catalyseurs d'oxydation des oléfines, organo-phosphorés : les ***imines N-phosphonio***. En particulier, nous montrerons que l'activité de ces catalyseurs est étroitement liée à la nature du groupement phosphonio lié à la fonction imine.

La deuxième partie de ce travail sera consacrée à la recherche de voies de synthèse simples et générales d'hétérocycles précurseurs de carbènes de type vinylidènephosphorane. Là encore, nous verrons comment un fragment phosphonio intracyclique permet de stabiliser ces espèces hautement réactives, dont la chimie de coordination sera abordée.

Partie I :

Nouveaux catalyseurs Organiques phosphorés pour l'oxydation

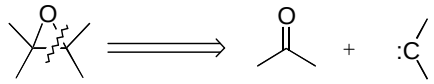
A-Introduction Bibliographique

I- Généralités :

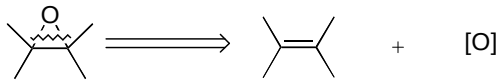
Les époxydes sont des éthers cycliques à trois chaînons. La tension du cycle rend ces composés hautement réactifs. Ils sont connus comme synthons importants en synthèse organique[1]. En effet, l'ouverture du cycle oxacyclopropane peut être réalisée par une large gamme de nucléophiles, permettant ainsi l'obtention de molécules fonctionnalisées[2].

Deux voies de synthèse sont envisageables pour les époxydes :

- la réaction des composés carbonylés avec un carbène ou ses dérivés (carbénoïdes, ylures de soufre[3]), mais, cette voie de synthèse est très peu utilisée car elle n'est pas très sélectives.



- l'oxydation des composés éthyléniques. C'est la voie de synthèse de choix car les oléfines sont des dérivés courants et faciles à manipuler.



Des complexes organométalliques ont été développés pour catalyser ce type de réaction. Leur utilisation est compatible pour l'oxydation d'une très large gamme d'oléfines. De plus, les versions chirales permettent la synthèse asymétrique des époxydes avec de très bons excès énantiomériques[4,5,6,7]. Par contre, la catalyse organométallique présente deux inconvénients majeurs : le coût des métaux utilisés et surtout leur toxicité potentielle. De ce fait, la catalyse organique est une alternative intéressante qui devrait connaître un développement important.

II- Oxydants stoechiométriques :

Plusieurs oxydants organiques ont été mis au point pour la réaction d'époxydation. Les plus utilisés sont les fonctions peracides avec une liaison peroxyde O-O. L'usage de ces oxydants, faciles à manipuler, a l'avantage d'être moins toxique que les métaux. L'exemple le plus souvent rencontré est l'acide méta-chloroperbenzoïque[8].

Récemment, il a été montré que le $NaClO_2$, produit bien répandu et peu onéreux, pouvait oxyder une oléfine entre 55 et 65 °C dans un mélange d'eau et d'acétonitrile. L'espèce oxydante est l'ion hypochlorite avec une liaison O-O. Le 1-phénylcyclohexène est complètement transformé en époxyde au bout de 5 h, tandis que le trans-*β*-méthylstyrène, moins activé, est converti au bout de 14 h[9].

L'efficacité des fonctions peroxydes en oxydation a été bien soulignée par Ford[10] et Stec[11] qui ont étudié l'activité de l'anion peroxymonosulfate $HOOSO_3^-$. Cet anion qui contient une liaison HO-O identique à celle dans H_2O_2[12], est présent dans l' OXONE® qui est un sel triple $2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$. C'est un excellent agent d'oxydation des phosphines, des sulfures et des oléfines. La réaction se fait par transfert de l'oxygène électrophile de $KHSO_5^-$ vers le réactif riche en électrons. A titre d'exemple, le *β*-méthylstyrène est entièrement transformé en époxyde au bout de 4 h dans une solution aqueuse de $NaHCO_3$ en présence de 1,7 équivalent d'Oxone[10].

La réactivité de l'oxone en époxydation dépend de plusieurs facteurs importants. Le pH neutre du milieu réactionnel doit être toujours contrôlé pour éviter l'apparition de diols à partir des époxydes formés. Comme la réaction se fait dans l'eau, la faible solubilité des alcènes en milieu aqueux peut être un facteur limitant[10].

L'intérêt était alors de développer de nouveaux oxydants organiques pour accélérer les réactions d'époxydation. De plus, la structure organique des oxydants permettrait de moduler leur structure afin d'améliorer la réactivité et la sélectivité et d'introduire la chiralité. Des systèmes catalytiques ont été également envisagés afin de former ces oxydants *in situ* et donc d'utiliser des quantités moindres de produits.

III- Catalyseurs organiques :

III-1- Les Cétones:

III-1-1- Les Dioxiranes :

Une nouvelle famille d'oxydants organiques avec une liaison peroxyde, a été mise au point, les dioxiranes. Ils permettent une grande diversité de structures et sont synthétisés par simple oxydation d'une fonction cétone[13].

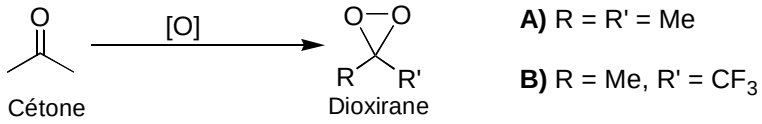


Schéma 1 : Synthèse des dioxiranes

L'incorporation de la liaison peroxyde dans un cycle à trois chaînons, augmente l'activité du transfert d'oxygène comparé au cas des peroxydes linéaires. Curci a montré, que l'activité du diméthyldioxirane, en époxydation du cyclohexène, est 74 fois plus élevée que celle de l'acide *m*-chloroperbenzoïque[14]. Ce gain d'activité est dû à la faible énergie de dissociation de la liaison O-O (36 kcal/mol)[15] et à la formation d'une liaison forte C=O après le transfert d'oxygène.

Le diméthyldioxirane **A** a été testé dans plusieurs réactions d'oxydation, par exemple l'époxydation d'alcènes, l'oxydation d'amines, d'aldéhydes et de sulfures. En époxydation d'oléfines les réactions sont rapides avec souvent des rendements élevés[13].

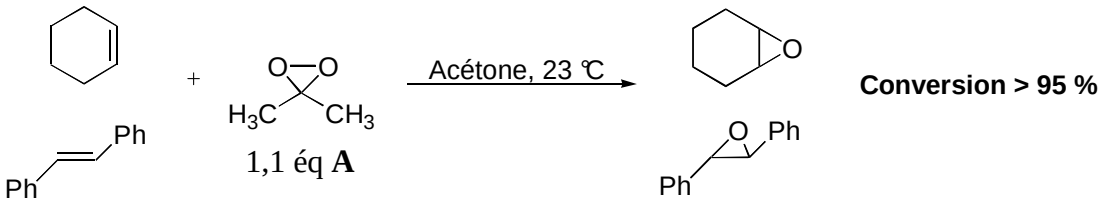


Schéma 2 : Epoxydation d'oléfines avec le diméthyldioxirane

En présence de 1,1 équivalents de diméthyldioxirane, le cyclohexène et le *trans*-stylbène sont oxydés à plus de 95 % de conversion[16]. Ces résultats montrent l'efficacité du dioxirane en présence d'oléfines plus ou moins activées.

De plus, Murray et al.[17] ont démontré l'insertion d'un oxygène du diméthyldioxirane dans la liaison C-H d'hydrocarbures saturés. Cette insertion est même encore plus rapide avec le méthyl(trifluorométhyl)dioxirane **B**[18].

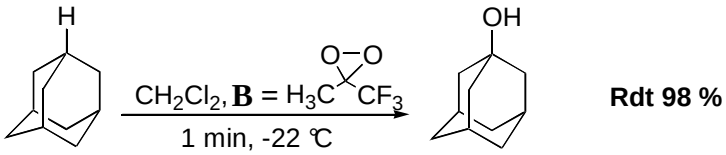


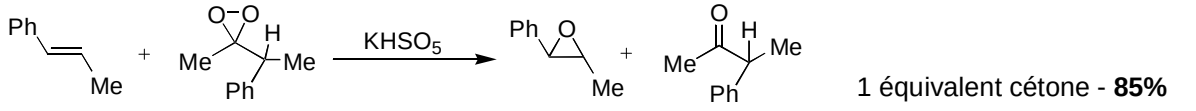
Schéma 3 : Oxydation C-H avec **B**

Ainsi, la liaison C-H en tête de pont de l'adamantane est oxydée en une minute en l'alcool correspondant avec un rendement de 98 %[19]. Ces résultats montrent que l'introduction de substituants électro-attracteurs augmente considérablement la capacité d'oxydation des dioxiranes correspondants.

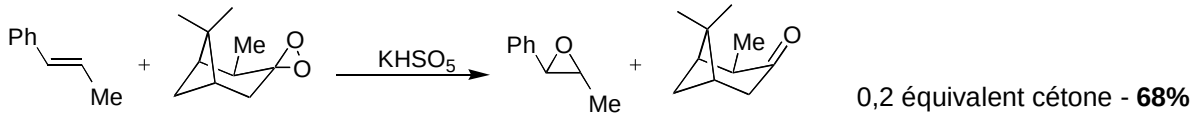
III-1-2- Catalyseurs cétones :

Les dioxiranes, peuvent être utilisés tel quel ou générés directement *in situ* à partir des cétones correspondantes par action d'un oxydant, comme H_2O_2, NaOCl ou, le plus souvent l'oxone[13]. Ceci permet de créer un cycle catalytique en présence d'une faible quantité de cétone.

Les premières cétones **1**-**2** catalyseurs d'époxydation ont été décrites en 1984 par Curci et al[20]. Les dioxiranes sont générés *in situ* en présence d'oxone. Le trans-*β*-méthylstyrène est oxydé avec des rendements allant de 60 à 88 % dans un système biphasique eau/dichlorométhane en présence de 1 à 0,2 équivalent de cétones.



1



2

Schéma 4 : Réactions d'époxydation du méthylstyrène par **1** et **2**

Curci a mis au point des conditions expérimentales pour les réactions d'époxydation catalytiques faisant intervenir des cétones. En présence du peroxomonosulfate de potassium

$KHSO_5$, dans un mélange eau/dichlorométhane, les cétones sont transformées en dioxiranes. Le passage de ces espèces actives dans les deux phases du milieu réactionnel, est favorisé en utilisant des agents de transfert de phases tel que le tétrabutylammonium caroate ($Bu_4N^+.HSO_5^-$) ou un éther couronne[21]. Le pH de la réaction est maintenu entre 7 et 8 pour éviter la décomposition des cétones par la réaction de Baeyer-Villiger (schéma 5).

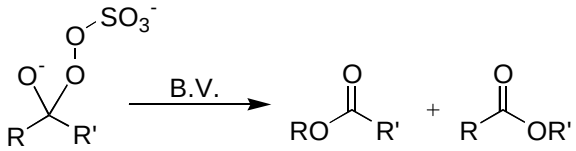


Schéma 5: Réaction de Baeyer-Villiger

Ces réactions sont courantes à pH plus bas et entrent en compétition avec la formation du dioxirane pour donner des cétones[22]. Pour cela, Yang[23] établi des conditions expérimentales plus adaptées à cette réaction d'époxydation. Avec 0,5 équivalent d'Oxone et 0,1 équivalent de cétone à température ambiante, le dichlorométhane est remplacé par l'acétonitrile qui permet, grâce à sa miscibilité dans l'eau, d'avoir des réactivités plus élevées que dans le système biphasique eau/dichlorométhane.

Dans ces conditions, le cycle catalytique commence par l'attaque nucléophile de l'oxone sur la cétone suivie par l'élimination du sulfonate puis la réaction du dioxirane sur l'alcène donne l'époxyde en regénérant la cétone de départ.

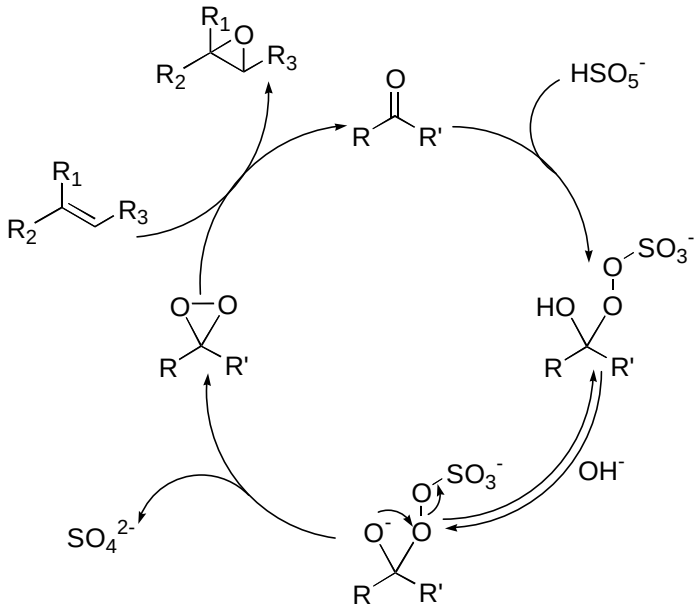
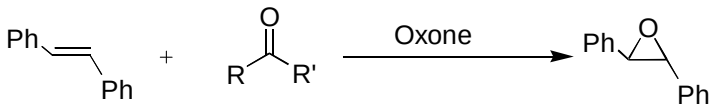


Schéma 6 : Cycle catalytique avec les cétones

L'intervention des dioxiranes dans le cycle catalytique a été prouvée par un marquage à l'oxygène effectué par Yang[24]. Quand l'époxydation d'un mélange de cétones à 50 % marquée à l'oxygène-18 est faite en présence d'oxone/$NaHCO_3$ dans de l'acétonitrile et de l'eau marquée $H_2{}^{18}O$, la formation de 23 % d'époxyde marqué a pu être détectée. Ceci est en corrélation avec les résultats théoriques et montre le rôle du dioxirane dans l'oxydation des oléfines.

Après les premiers résultats obtenus avec ces cétones, Yang[23] montre l'influence des effets électroniques sur l'activité des cétones. Les substituants du carbonyle sont modifiés et les cétones correspondantes sont comparées dans la réaction d'époxydation du *trans*-stilbène (tableau 1).



Entrée	R	R'	Temps de réaction (min)
1	CH_3	CH_3	300
2	CH_3	CH_2OAc	30
3	CH_3	CH_2Cl	18
4	CH_3	CF_3	<4

Conditions : Température ambiante, 10 éq cétones, 5 éq oxone, 15 éq Na_2CO_3, pH 7-7,5, 1,5 mL CH_3CN, 1 mL Na_2.EDTA aqueux (4.10^{-4} M).

Tableau 1 : Activité de diverses cétones dans l'époxydation du *trans*-stilbène

Les temps de réaction diminuent au fur et à mesure que le caractère électroattracteur des substituants est plus important, ce qui est en accord avec une augmentation de la réactivité des dioxiranes correspondants. Avec deux méthyles (entrée 1), le *trans*-stilbène est oxydé en 5 h. L'introduction d'un trifluorométhyle (entrée 4), permet l'époxydation en seulement 4 min. Avec des groupements attracteurs l'oxygène des dioxiranes devient plus électrophile et le système est beaucoup plus actif.

III-1-3- Epoxydation asymétrique :

Afin de pouvoir réaliser des époxydations asymétriques une série de catalyseurs chiraux ont été développés. Yang[23] met au point alors, des cétones dérivées du binaphthyle, activées par deux groupements esters attracteurs sur le carbone en α du carbonyle. Ces

nouveaux catalyseurs ont une fonction cétonique dégagée et portent un squelette de symétrie C_2 qui favorise l'énantiosélectivité. Leur utilisation en époxydation est devenue très courante depuis que Yang[24] a démontré l'importance de l'activation électronique au niveau des positions 3 et 3' du binaphtyle.

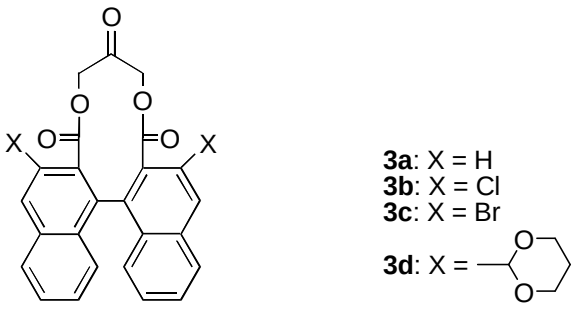
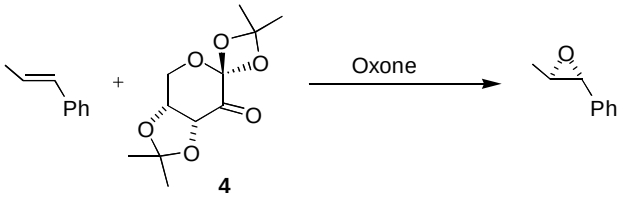


Schéma 7 : Catalyseurs dérivés du binaphthyle

En présence d'un équivalent du catalyseur **3**, le *trans*-stilbène est oxydé à 91 % en 1 h avec 47 % d'excès énantiomérique. En modifiant les substituants sur le fragment binaphthyle en position 3 et 3', l'énantiosélectivité a été améliorée (ee = 84 % avec le catalyseur **3d**).

Dans les recherches entreprises pour augmenter les excès énantiomériques, Shi[25] a mis au point des catalyseurs qui utilisent la cétone **4** dérivée du D-fructose, produit naturel à faible coût. L'avantage de ces molécules réside dans trois points : la cétone est activée par la présence de groupements électroattracteurs, les centres quaternaires en α de la cétone évitent les problèmes d'épimérisation, enfin les centres de chiralité sont à côté du centre actif carbonyle. Malheureusement, cette cétone est fragile dans les conditions réactionnelles (pH 7-8) et il est nécessaire d'utiliser un excès de cétone (3 équiv).



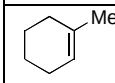
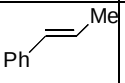
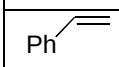
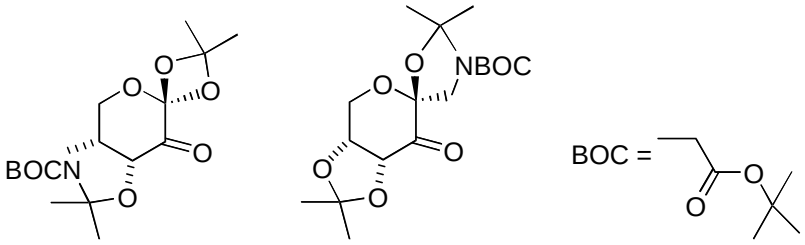
	Conversion	ee
	77 %	81 %
	94 %	95%
	64 %	24 %

Schéma 8 : Epoxydations avec la cétone **4**

Afin de surmonter ce problème de stabilité, Shi a supposé qu'à un pH plus élevé il pourrait avoir une amélioration des conversions et des excès énantiomériques si l'oxone ne se

décompose pas. En effet, à pH > 10, en 1,5 h, la conversion du *trans-β*-méthylstyrène est 10 fois plus grande que celle obtenue à pH 7-8 (5-20 %), tout en conservant un bon excès énantiomérique (90-92 %)[26]. La dégradation n'est plus observée dans ces conditions et en plus la nucléophilie de l'oxone augmente.

Afin de modifier la réactivité et la stabilité de ce type de catalyseur, Shi a préparé les cétones **5** et **5'** avec des fonctions oxazolidinones afin d'augmenter la déficience électronique du carbone en α du carbonyle[27].



5 **5'**

Ceci a permis de réduire la quantité de catalyseur utilisée jusqu'à 0,01 équivalent. Dans le cas du phénylcyclohexène, la cétone **5** (0,02 équiv) permet d'atteindre 93 % de conversion et 97 % d'excès énantiomérique en 5 h. Le *trans*-β-méthylstyrène est totalement oxydé avec **5,** avec un ee de 88 % en 5 h. La cétone **5'** est encore plus efficace et permet l'époxydation d'oléfines terminales comme le styrène (92 % de conversion et un ee de 81 % sont observés à -10°C, avec 0,2 équivalent de catalyseur)[28].

Les cétones dérivées du fructose sont de loin celles qui présentent la meilleure réactivité dans le cas des oléfines trans, tri-substituées et terminales. En plus, les cétones **4** sont capables de réaliser l'oxydation de diols pour former des α-hydroxy cétones, mais leur activité reste moyenne avec seulement 30 % de conversion (schéma 7)[29].

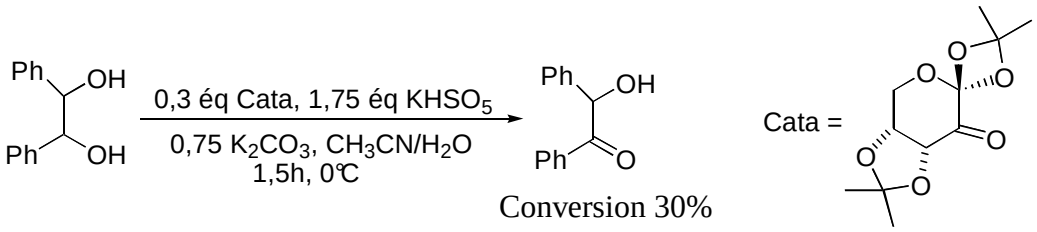


Schéma 9 : Oxydation de liaison CH avec la cétone **4**

Les dioxiranes sont donc des oxydants forts en quantité stoechiométrique ou catalytique. L'optimisation de la réactivité et des conditions expérimentales sont toujours en

cours mais s'avèrent difficiles à mettre en œuvre à cause de la forte variabilité de la réactivité et de la sélectivité des cétones en fonction des modifications électroniques et stériques.

III-2- Sels d'iminiums :

III-2-1- Oxaziridiniums :

Une famille de sels d'oxaziridiniums a été développée pour la première fois en 1976 par Lusinchi et al.[30]. Ces auteurs ont démontré le caractère électrophile du sel d'oxaziridinium en montrant sa capacité à oxyder une phosphine

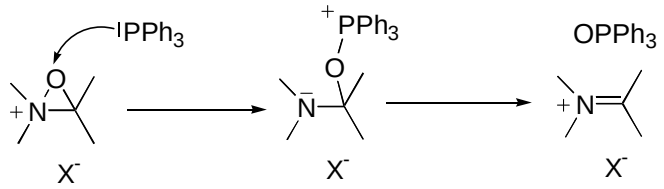
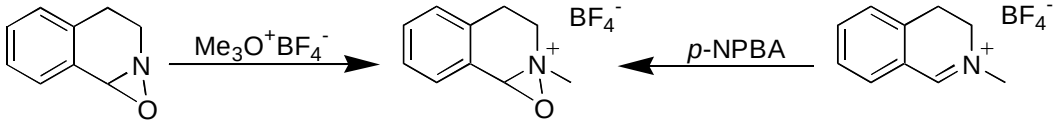


Schéma 10 : Oxydation d'une phosphine avec les sels d'oxaziridinium

En 1988 Hanquet et Lusinchi montrent la réactivité des sels d'oxaziridinium dérivés de la dihydro-isoquinoléine en époxydation[31]. Les sels d'oxaziridinium **6** sont obtenues soit par oxydation de la fonction iminium **C**, soit par alkylation de l'oxaziridine **D**[32].



D **6** **C**

Schéma 11 : Sels d'oxaziridinium **6** développés par Hanquet et Lusinchi

Les sels d'oxaziridinium **6** sont capables d'oxyder des oléfines riches en électrons. En présence d'une quantité stœchiométrique de **6**, le méthylcyclohexène est oxydé à 84 % en 10 min[31]. Dans le cas du cis-stilbène cette réaction est stéréosélective, en faveur d'un processus concerté, et les rendements sont nettement plus élevés qu'avec les peracides[31].

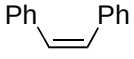
		
	Conversion en 1h	**Cis/trans**
6	86 %	1/3
m-CPBA	50 %	1/1

Tableau 2 : Stéréosélectivité de **6** avec le cis-stilbène

Ces résultats confirment que les sels d'oxaziridinium sont de bons agents d'oxydation des oléfines avec une bonne stéréosélectivité. Dans un deuxième temps il était important de développer un système catalytique à partir des sels d'iminium.

III-2-2- Catalyseurs iminiums :

Les sels d'oxaziridiniums peuvent être générés in situ avec une quantité catalytique d'iminiums en présence d'oxone et de $NaHCO_3$ dans un mélange acétonitrile/eau[32], ce qui a permis la mise au point d'un système catalytique.

Le cycle catalytique, comme dans le cas des dioxiranes, est en deux parties. La première est l'action de l'oxone sur le sel d'imminium pour former l'espèce active oxaziridinium. La deuxième est le transfert de l'oxygène électrophile de l'oxaziridinium vers l'oléfine pour former l'époxyde et regénérer l'iminium.

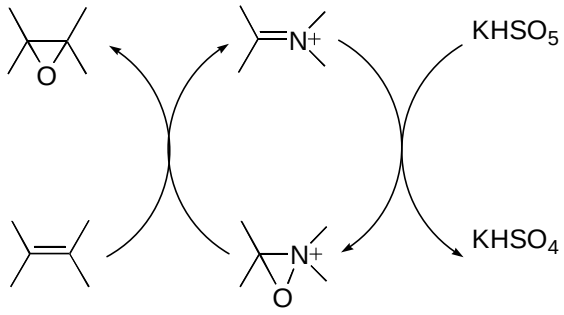


Schéma 12 : Epoxydation catalytique avec les sels d'iminiums.

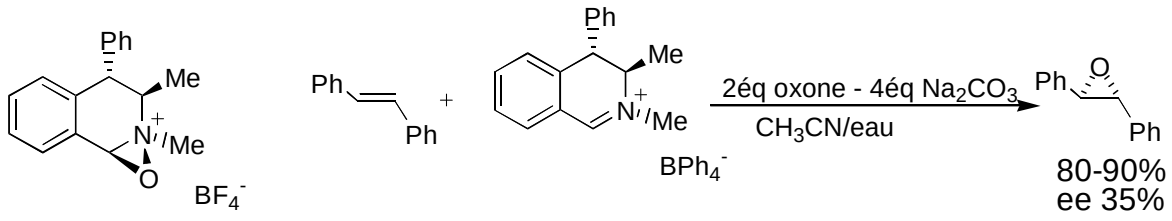
En 1993, Lusinchi décrit l'oxydation de sulfures en sulfoxydes en présence de 0,1 équivalent de sels d'iminiums, de 1,1 équivalents d'oxone dans un mélange acétonitrile/eau[33]. Ces expériences ont mis en valeur l'influence de la quantité d'oxone utilisée sur la sélectivité de la réaction. Il est important de noter que le temps de réaction pour oxyder le soufre en sulfoxyde, entre 5 et 45 min, est nettement inférieur à celui nécessaire pour la deuxième oxydation en sulfones (30 min - 2 h). Ce qui met clairement en valeur la grande sélectivité de l'oxydation de sulfures en sulfoxydes puis en sulfones par les sels d'iminiums.

La réaction des sels d'iminiums avec les sulfures montre une activité catalytique inférieure à celles des cétones et laisse envisager diverses modifications. Plusieurs exemples de sels d'iminiums ont été développés grâce aux constatations de Lusinchi et Hanquet, notamment sous forme chirale, pour permettre d'effectuer des réactions d'époxydations avec des rendements et des excès énantiomériques plus importants.

III-2-3- Epoxydation asymétrique :

En 1993, Bohé[34] décrit l'utilisation des premiers sels d'oxaziridinium **7** chiraux. Ceux-ci peuvent être générées *in situ* pour l'époxydation asymétrique d'oléfines en présence d'oxone.

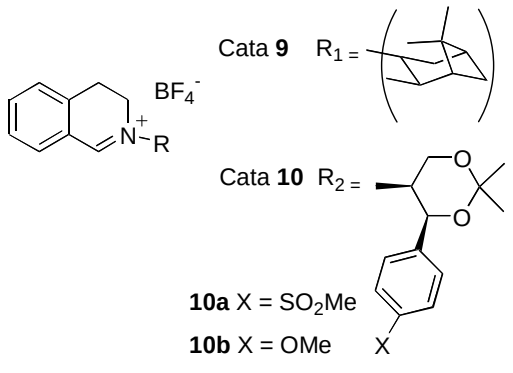
En oxydation stoechiométrique du *trans*-stilbène le rendement est de 63 % avec 42 % d'excès énantiomérique. De meilleurs rendements (80-90%) ont été obtenus en version catalytique avec 0,05 équivalent d'iminium **8** sans amélioration des excès énantiomériques qui restent de l'ordre de 35 %[35].



7 **8**

Schéma 13 : Epoxydation du *trans*-stilbène avec le sel d'iminium **8**

Page et *al.* ont mis au point d'autres sels d'iminiums chiraux dérivés de dihydro-isoquinolèines[36-37] tel **9** dont la source de chiralité est portée par l'azote qui est plus proche du centre réactif. Dans ce cas, avec le *trans*-stilbène, 78 % de rendement sont obtenus avec 73 % d'excès énantiomérique, valeurs nettement améliorées par rapport au catalyseur **8**. Par contre, avec le 1-phénylcyclohexène, les résultats sont moins bons avec 68 % de rendements et seulement 40 % d'excès énantiomérique[36].

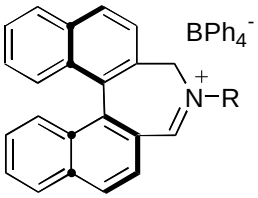


0,1 éq cata R = R_1	Ph Ph	Rdt 78 % ee 73 %
0,05 éq cata R = R_1	Ph	Rdt 68 % ee 40 %

Schéma 14 : Sels d'iminiums **9** et **10** en époxydation

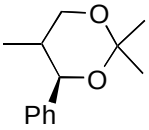
Le sel d'iminium **10** avec un autre type de substituant chiral a été testé[37], mais sans changement notable[22].

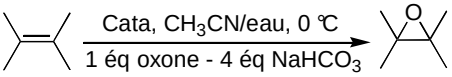
Les composés dérivés du binaphtyle, sont connus pour donner de bons résultats en synthèse asymétrique. Aggarwal et *al.* a ainsi préparé des sels d'iminium **11** en espérant gagner en énantiosélectivité par rapport aux sels d'iminiums déjà connus[38].



11

11a R = Me **11b** R =





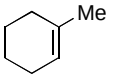
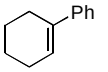
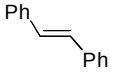
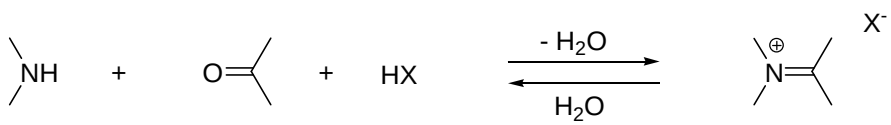
	éq Cata/Tps/Conversion	**ee**
	0,05 **11a**/2h/80 %	71 %
	0,05 **11a**/1h/80 % 0,01 **11b**/66 min/58 %	39 % 20 %
	0,05 **11b**/45 min/64 %	91 %

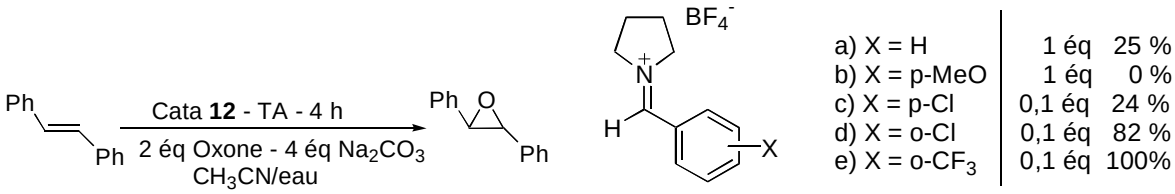
Schéma 15 : Epoxydations avec des sels d'iminium dérivés du binaphtyle

Le sel d'iminium **11a** a permis d'oxyder des oléfines trisubstituées avec des rendements de 80 % et des excès énantiomériques meilleurs que pour le catalyseur **9**. Un simple passage du méthyle à l'acétal, sur l'atome d'azote, permet de diminuer la quantité de catalyseur utilisée jusqu'à 0,01 équivalent. Les meilleurs résultats sont obtenus avec 5 mol % de **11b** avec le phénylcyclohexène[39].

Tous les sels d'iminium déjà cités ont la fonction iminium dans un cycle ce qui les rends plus résistants à l'hydrolyse. Par contre, les sels d'iminium acycliques, plus fragiles, peuvent être également envisagés dans le cas où l'équilibre est très rapide ou est largement déplacé vers la structure iminium. Cette approche permet d'accéder à une plus grande variété de sels d'iminium et d'éviter la synthèse et la purification difficile de catalyseurs sensibles à l'hydrolyse. Cette méthodologie est de plus en plus utilisée en catalyse organique pour l'activation de cétones ou d'aldéhydes en utilisant des amines telles que la proline[40].



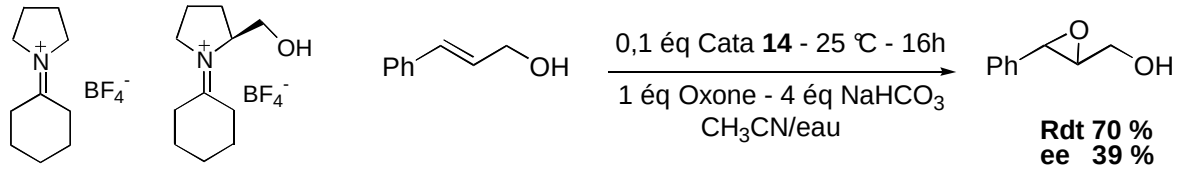
Ainsi, Armstrong et *al.*[41] ont mis au point les sels d'iminium **12** produits de la condensation entre N-triméthylsilylpyrrolidine avec une structure cyclique plus réactive comparée à celle des amines acycliques et diverses benzaldéhydes. En effet, la présence de groupements électroattracteurs sur le groupement phényle permet d'augmenter l'efficacité du système catalytique. Dans ce cas, la combinaison plus réactive de l'amine cyclique et des aldéhydes favorise la formation des catalyseurs iminium et augmente l'activité catalytique. Par contre, la réaction entre l'amine et un aldéhyde avec un donneur en position para, moins réactive, défavorise la formation de l'iminium par rapport à sa décomposition, ce qui se traduit par un système catalytique moins efficace (**12b** et **12c)**.



12

Schéma 16 : Activité des sels d'iminium **12** en époxydation

Komatsu[42] a synthétisé les sels d'iminium dérivés de la pyrrolidine et de la cyclohexanone. Dans ce cas les deux réactifs, l'amine et cétone, sont cycliques ce qui accélère également la formation du catalyseur iminium. En effet, avec 0,1 équivalent de catalyseur **13**, le *trans*-stilbène est converti à 82 % au bout de 8 h.



13 **14**

Schéma 17 : Activité catalytique des sels d'iminium **14**

Avec le catalyseur chiral **14**, le cinnamyl alcool est oxydé avec 70 % de rendement mais seulement 39 % d'excès énantiomériques.

Les sels d'iminiums sont des catalyseurs faisant intervenir les cycles oxaziridiniums dans le transfert d'oxygène. L'activité de l'oxaziridinium est due à l'azote chargé positivement qui confère à l'oxygène un bon caractère électrophile. Les sels iminium sont des catalyseurs efficaces pour l'époxydation des oléfines. Par contre, la version asymétrique donne de moins bons résultats comparés aux cétones.

III-3- Les oxaziridines – Catalyseurs imines :

Au cours de la recherche de fonctions susceptibles de réaliser l'oxydation, les oxaziridines sont apparus comme une nouvelle famille de composés capables d'oxyder sélectivement les sulfures en sulfoxyde[43]. Les oxaziridines sont les analogues azotés des dioxiranes, mais par contre, leur activité en oxydation est moins importante. En 1997, les oxaziridines sont présentées également comme des réactifs pour l'amination électrophile[44]. Cette réaction est le transfert d'un azote électrophile vers un centre nucléophile riche en électrons pour former une liaison Nu-N.

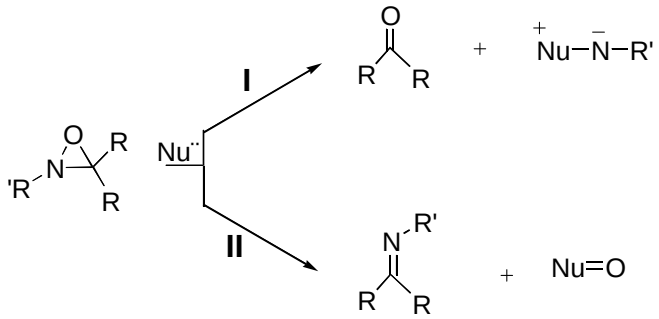
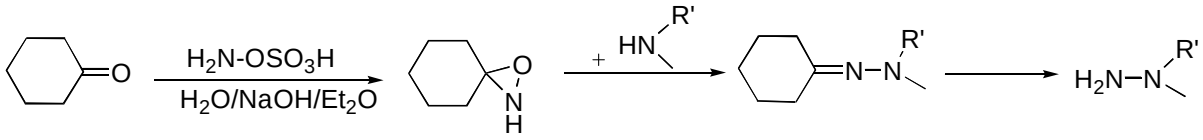


Schéma 18 : Réactivités du cycle oxaziridine

Comme pour les dioxiranes, l'activité des oxaziridines dépend largement de la nature des substituants du cycle à 3[45]. Avec des substituants non encombrant sur l'azote, les nucléophiles réagissent avec l'azote pour former un dérivé carbonylé et un ylure (voie **I**). A l'inverse, avec un encombrement stérique important, c'est la réaction de transfert d'oxygène qui est favorisée (voie **II**).

III-3-1- Amination Electrophile:

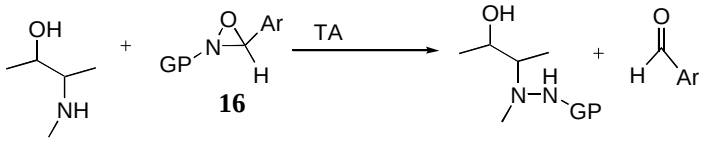
L'amination par des oxaziridines a été décrite pour la première fois par Schmitz en 1964 (schéma 17)[46]. Les oxaziridines employées sont dérivés de la dialkylcétone et sont préparées *in situ*. Cependant leur instabilité limite leur utilisation en synthèse organique.



15

Schéma 19 : Synthèse de l'oxaziridine **15** et amination électrophile

Ceci a poussé les recherches vers des molécules plus stables et isolables. Collet et Vidal ont mis au point les oxaziridines **16** où l'atome d'azote porte un groupement protecteur tel que le tert-butoxycarbonyl (BOC) ou le fluorenylméthoxycarbonyl (Fmoc)[44]. Ces oxaziridines peuvent réagir avec des carbones, soufres, phosphores et azotes pour former un produit aminé protégé. Divers tests avec différents groupements aryles sur l'atome de carbone de l'oxaziridine ont été effectués. La présence d'un groupement électroattracteur, tel qu'un cyano ou des halogénures, sur l'aryle, augmente considérablement l'activité de l'oxaziridine (Schéma 20)[42].



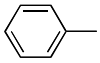
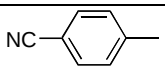
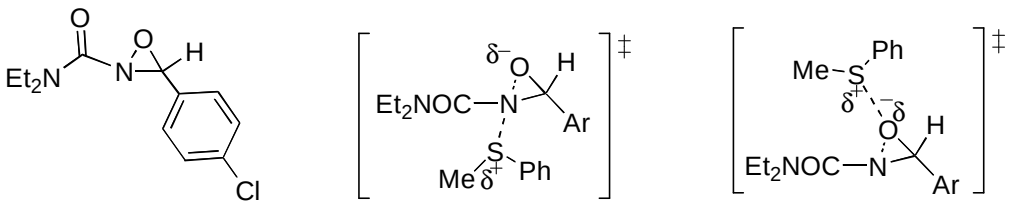
Ar	Temps de réaction	Rendement
	2 h	79 %
	1 h	80 %

Schéma 20 : Amination avec l'oxaziridine **16**

En amination électrophile, une oxaziridine avec un trichlorométhyle sur le carbone est 100 fois plus réactive qu'en présence d'un groupement phényle[47] d'où l'importance de la nature électronique des substituants de l'oxaziridine.

Armstrong a mis au point une oxaziridine **17** avec un substituant amide sur l'azote et un *para*-chlorophényle sur le carbone. La double activation de l'oxaziridine confère à cette espèce un double rôle en oxydation et en amination électrophile. De plus, les deux substituants volumineux sont en trans l'un par rapport à l'autre et assurent le moins de contrainte stérique possible ce qui permet un contrôle de stéréosélectivité[48].



17 **T1** **T2**

Le méthylphénylsulfure, en solution dans le toluène, est oxydé par **17**. Par contre, avec un solvant beaucoup plus polaire comme le 2,2,2-trifluoroéthanol, c'est l'amination qui est

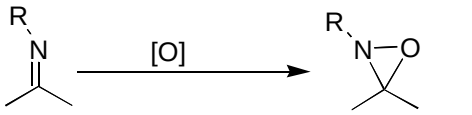
favorisée. La polarité du solvant utilisé permet de stabiliser l'un ou l'autre des états de transition, plus le solvant est polaire, plus l'état **T1,** qui est le plus polaire, est stabilisé.

L'application la plus répandue des oxaziridines est la réaction d'oxydation de molécules riches en électrons comme les sulfures.

III-3-2- Oxydation électrophile :

Les oxaziridines sont donc les analogues azotés des dioxiranes, avec une énergie de liaison N-O de 53 kcal/mol, énergie plus élevée que la liaison O-O des dioxiranes (36 kcal/mol), ce qui laisse prévoir une activité plus limitée en oxydation.

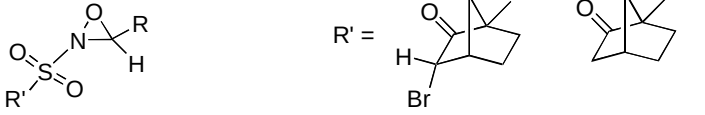
Les oxaziridines sont le plus souvent synthétisées par oxydation des imines correspondantes avec des peroxydes comme les peracides, le monoperoxysulfate $KHSO_5^-$, et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2.



Imine Oxaziridine

La présence d'un groupement électroattracteur encombrant sur l'azote augmente notablement la réactivité des oxaziridines comme donneurs d'oxygène[49]. De plus, en augmentant l'encombrement au niveau de l'azote on empêche les réactions d'amination secondaires.

L'activation des oxaziridines pour les applications en oxydation a été effectuée avec un groupement sulfoxyde encombré sur l'azote. Une quantité stœchiométrique d'oxydant est nécessaire pour avoir des temps de réaction raisonnables[50]. Par contre, la 2-sulfonyloxaziridine **18** est capable d'oxyder rapidement et sélectivement un sulfure en sulfoxyde[43].

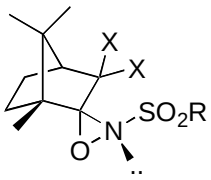


18

Par contre, celle avec les sulfoxydes pour former le sulfone est lente (10 à 20 h)[51]. La présence de groupements attracteurs sur la structure du groupement R' ou R permet

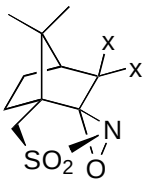
d'augmenter l'activité de l'oxaziridine[52]. Le mécanisme de l'oxydation est une attaque nucléophile du substrat sur l'oxygène de l'oxaziridine[53].

Des oxaziridines dérivées du camphre, avec l'azote portant un groupement sulfone, **19** et **20** ont permis l'oxydation énantiosélective du sulfure **S1**.



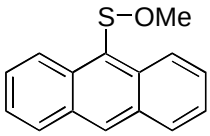
19a- X=H

19b- X=Cl



20a- X=H

20b- X=Cl



S1

19a	**1h 70% ee 64%**
19b	**1h 90% ee 95%**

Ces oxaziridines peuvent être substituées par des groupements électroattracteurs en alpha, ce qui permet d'augmenter l'activité de l'imine et de gagner en sélectivité[54]. De plus, ces oxaziridines ont révélées une activité en hydroxylation des énolates[55].

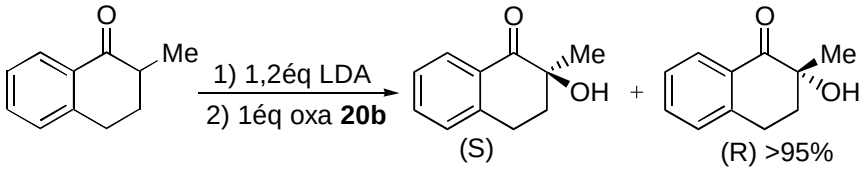


Schéma 21 : Hydroxylation du 2-méthyl-1-tetralone par **20b**

III-3-3- Système catalytique :

C'est en 1988 que Davis[56] mis au point le premier système catalytique faisant intervenir les sulfonyloxaziridines. Ces espèces sont générées *in situ* par action de l'oxone sur l'imine correspondante. La réaction se fait toujours par un mécanisme SN_2 et permet de bons résultats en oxydation du sulfure. Le méthylphénylsulfure est mono-oxydé en sulfoxyde en 15 minutes avec 0,2 équivalent d'imine.

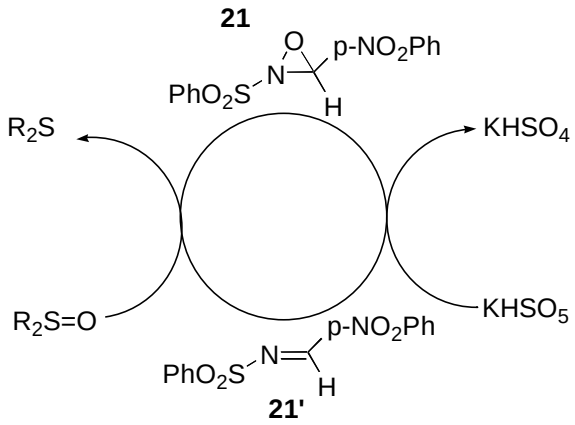
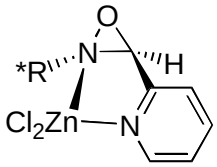


Schéma 22 : Réaction catalytique d'oxydation d'un sulfure

Récemment, un premier exemple d'oxaziridine activée par un acide de Lewis a été développé par Schoumacker[57]. La coordination d'un acide de Lewis et le groupement pyridyl sur le carbone de l'oxaziridine augmentent la réactivité. De plus, la géométrie est bloquée à cause de la complexation de l'acide et pourrait faciliter l'obtention de meilleures sélectivités. Les rendements et les excès énantiomériques de l'oxydation de sulfures avec 1,2 équivalent de l'oxaziridine **22** et 1,2 équivalent de $ZnCl_2$ sont de 35-80 % et 30-75 % respectivement. Ces résultats sont moyens comparés à ceux obtenus par d'autres oxaziridines comme **19b**.



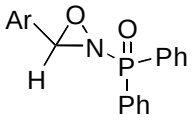
22

III-3-4- Réactions d'époxydation avec des oxaziridines:

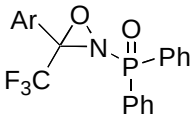
L'oxaziridine est une espèce à double activité, elle est capable de réaliser l'oxydation et l'amination électrophiles. La réactivité de ces oxaziridines dépend énormément des substituants qu'elles portent. Quand ces substituants sont volumineux attracteurs, la fonction oxaziridine est capable de transférer son oxygène vers des substrats riches en électrons comme les oléfines.

III-3-4-1- Les oxaziridines phosphorées :

Les *N*-phosphinoyloxaziridines **23** sont introduites par Jennings en 1985 comme des analogues des *N*-sulphonyloxaziridines capables de diverses oxydations, notamment de sulfures en sulfoxides et du cyclohexène en époxyde[58].



23



24

En 2001, Jennings développe des phosphinoyloxaziridines avec des substituants attracteurs tel que le trifluorométhyle **24**. Ces oxaziridines ont une activité nettement supérieure à celle de **23** dans les réactions d'oxydations de sulfures[59]. Ils ont été également testés en époxydation d'oléfines et ont permis d'oxyder le cyclohexène en une nuit à 35-45 °C avec 90 % de rendement[60].

Malgré les progrès apportés par le système de Jennings, la réaction d'époxydation d'oléfines avec les *N*-phosphinoyloxaziridines est stoechiométrique. Aucun système catalytique d'oxydation n'était connu faisant intervenir ces oxaziridines.

III-3-4-2- Les oxaziridines soufrées :

Davis a utilisé l'oxaziridine soufrée **25** pour l'oxydation d'oléfines trisubstituées et trans disubstituées (0,5 équiv d'oxaziridine, à 60°C dans le chloroforme) (schéma 19)[61].

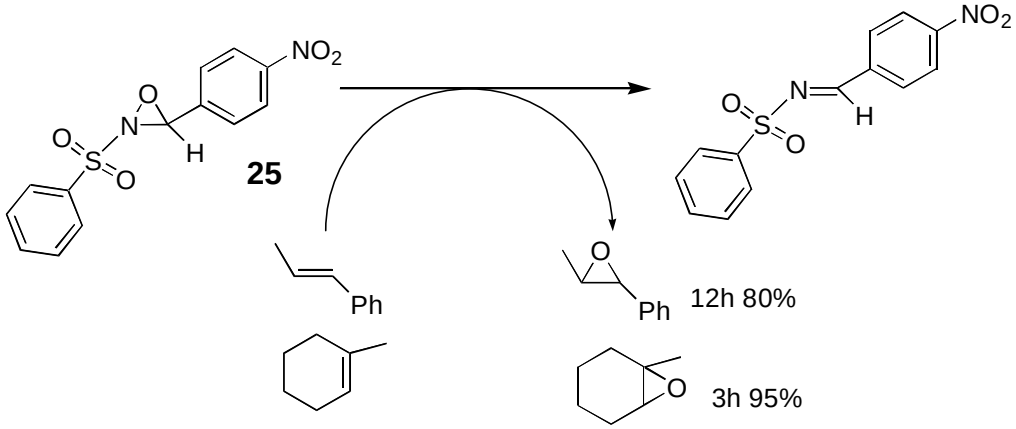
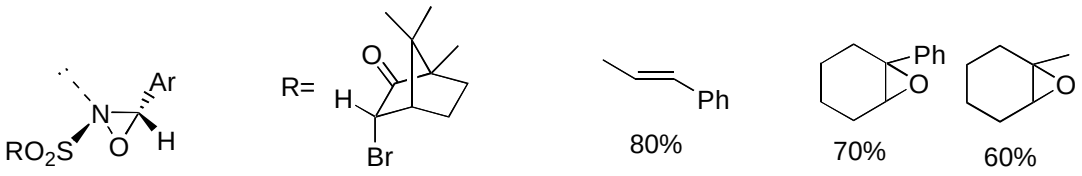


Schéma 23 : Epoxydation des oléfines avec la *N*-sulfonyloxaziridine **25**

Les rendements obtenus avec l'oxaziridine **25** se rapprochent de ceux obtenus auparavant par les cétones mais la quantité d'oxydant nécessaire est nettement supérieure[26].

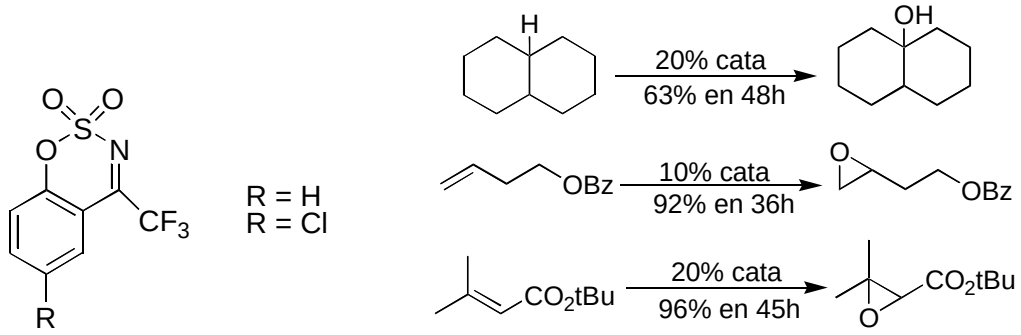
L'oxaziridine **26**, dérivée du camphre, permet l'oxydation asymétrique d'oléfines trisubstituées comme le phénylcyclohexène et le méthylcyclohexène, avec des rendements entre 60 et 70 %, à 60 °C, et des excès énantiomériques allant jusqu'à 40 %. C'est une activité modérée de **26**, comparable à celle observée pour l'oxydation sélective de sulfures en sulfoxydes[62].



26

Schéma 24 : Epoxydations avec l'oxaziridine **26**

La réactivité des sulfonyloxaziridines est nettement supérieure comparée aux phosphinoyloxaziridines, à cause du caractère beaucoup électroatttracteur du groupe sulfone. Cette activation de l'oxaziridine a été exploité par Brodsky et du Bois, pour mettre au point le premier catalyseur imine soufré cyclique **27** très efficace pour l'époxydation d'oléfines. Il même efficace pour l'oxydation des oléfines terminales et pour l'activation de liaisons C-H comme dans la décaline[63].



27

Schéma 25 : Oxydations catalytiques avec l'imine **27**

IV- Conclusion :

Les cétones et les sels d'iminium sont de bons catalyseurs pour l'oxydation d'une large gamme d'oléfines. Cependant, les espèces actives dioxiranes et oxaziridinium étant souvent très réactives, ces catalyseurs cétones et sels d'iminium ne permettent pas toujours une bonne sélectivité. A l'inverse, les oxaziridines, forme oxydée des imines, présentent, une réactivité plus modérée qui peut être largement modulée par la nature des substituants du cycle à trois chaînons. De ce fait, il n'existe, à ce jour, qu'un seul catalyseur d'oxydation, de type imine N-sulfone cyclique. La forte activité de ce catalyseur, qui est même capable d'oxyder des liaisons C-H, est étroitement liée à la nature des substituants électroattracteurs qui exacerbent l'électrophilie de l'espèce active oxaziridine.

Compte tenu de nos compétences en chimie du phosphore, nous avons envisagé de préparer de nouveaux catalyseurs d'oxydation de type imine *N*-phosphorée. Par analogie avec le résultat récent obtenu par du Bois et *al.*[63] dans le cas des imines *N*-sulfones, il était raisonnable d'envisager une activation du système, pour le rendre catalytique, en introduisant des substituants phosphorés plus ou moins électroattracteurs.

Références Bibliographiques

[1]- P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8885.

[2]- A. Armstrong, G. Ahmed, B. Dominguez-Fernandez, B. R. Hayter, J. S. Wailes, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8610.

[3]- P. I. Dalko, and L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5138.

[4]- T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974.

[5]- R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1922.

[6]- E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker and L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7063.

[7]- T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.

[8]- Swern D., *Chem. Rev.* **1949**, 45, 1-68.

[9]- X.-L. Geng, Z. Wang, X.-Q. Li, C. Zhang, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9610.

[10]- W. Zhu, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7022.

[11]- L. A. Wozniak, W. J. Stec, *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, 2637.

[12]- J. Flanagan, W. P. Griffith, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1574.

[13]-R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, 89(5), 1193.

[14]- R. Curci, A. Dinoi, M. F. Rubino, Pure Appl. Chem. **1995**, 67(5), 811.

[15]- D. Cremer, T. Schmidt, J. Gauss, T. P. Radhakrishman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 427.

[16]- A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3437.

[17]-R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2470.

[18]- P. E. Eaton, G. E. Wicks, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5353.

[19]- R. Mello, M. Fiorentino, C. Fusco, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6749.

[20]- R. Curci, M. Fiorentino, M. R. Serio, *Chem. Commun.* **1984**, 155.

[21]- R. Curci, M. Fiorentino, L. Troisi, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4758.

[22]- A. Armstrong, B. R. Hayter, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11119.

[23]- D. Yang, Y. C. Yip, M. W. Tang, M. K. Wong, J. H. Zheng, K. K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 491.

[24]- D. Yang, M.-K. Wong, Y.-C. Yip, X.-C. Wang, M.-W. Tang, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5943.

[25]- Y. Tu, Z. X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9806.

[26]- Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11224.

[27]- H. Tian, X. She, Y. Shi, *Org. Lett.* **2001**, 3 (5), 715.

[28]- H. Tian, X. She, H. Yu, L. Shu, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2435.

[29]- W. Adam, C. R. Saha-Möller, C.-G. Zhao, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7492.

[30]- P. Milliet, A. Picot, X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters* **1976**, 19, 1573.

[31]- G. Hanquet, X. Lusinchi, P. Milliet, *Tetrahedron Letters* **1988**, 29 (32), 3941.

[32]- G. Hanquet, X. Lusinchi, P. Milliet, *Tetrahedron Letters* **1987**, 28 (48), 6061.

[33]- G. Hanquet, X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34 (33), 5299.

[34]- L. Bohé, G. Hanquet, M. Lusinchi, X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34 (45), 7271.

[35]- L. Bohé, M. Lusinchi, X. Lusinchi, *Tetrahedron* **1999**, 55, 141.

[36]- P. C. B. Page, G. A. Rassias, D. Bethell, M. B. Schilling, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2774.

[37]- P. C. B. Page, G. A. Rassias, D. Barros, A. Ardakani, B. Buckley, D. Bethell, T. A. D. Smith, A. M. Z. Slawin, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6926.

[38]- V. K. Aggarwal, M. F. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 191.

[39]- P. C. B. Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, 6 (10), 1543.

[40]- A. Mielgo, C. Palomo, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 922.

[41]- A. Armstrong, G. Ahmed, I. Garnett, K. Goacolou, *Synlett* **1997**, 1075.

[42]- S. Minakata, A. Takemiya, K. Nakamura, I. Ryu, M. Komatsu, *Synlett* **2000**, 12, 1810.

[43]- F. A. Davis, R. Jenkins, Jr. Syed, Q. A. Rizvi, T. W. Panunto, *J.C.S. Chem. Comm.* **1979**, 600.

[44]- J. Vidal, S. Damestoy, L. Guy, J.-C. Hannachi, A. Aubry, A. Collet, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3 (10), 1691.

[45]- Y. Hata, M. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 610.

[46]- S. Andreae, E. Schmitz, *Synthesis* **1991**, 327.

[47]- J. Vidal, J.-C. Hannachi, G. Hourdin, J.-C. Mulatier, A. Collet, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 8845.

[48]- A. Armstrong, I. D. Edmonds, M. E. Swarbrick, *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 5335.

[49]- W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3499.

[50]- F. A. Davis, J. P. McCauley, M. E. Harakal, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1467.

[51]- F. A. Davis, J. M. Billmers, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2672.

[52]- F. A. Davis, J. P. McCauley, Jr., S. Chattopadhyay, M. E. Harakal, J. C. Towson, W. H. Watson, I. Tavanaiepour, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3370.

[53]- F. A. Davis, R. H. Jenkins, Jr., S. B. Awad, O. D. Stringer, W. H. Watson, J. Galloy, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5412.

[54]- F. A. Davis, R. Thimma Reddy, W. Han, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1428.

[55]- F. A. Davis, M. C. Weismiller, C. K. Murphy, R. ThimmaReddy, B.-C. Chen, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 7274.

[56]- F. A. Davis, S. G. Lal, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5004.

[57]- S. Schoumacker, O. Hamelin, S. Téti, J. Pécaut, M. Fontecave, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 301.

[58]- D. R. Boyd, W. B. Jennings, R. M. McGuckin, M. Rutherford, B. M. Saket, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 582.

[59]- W. B. Jennings, J. H. O'Shea, A. Schweppe, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 101.

[60]- W. B. Jennings, A. Schweppe, L. M. Testa, E. Zaballos-Garcia, J. Sepulveda-Arques, *Synlett* **2003**, 1, 121.

[61]- F. A. Davis, N. F. Abdul-Malik, S. B. Awad, M. E. Harakal, *Tetrahedron Letters* **1981**, 22, 917.

[62]- F. A. Davis, M. E. Harakal, S. B. Awad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3123.

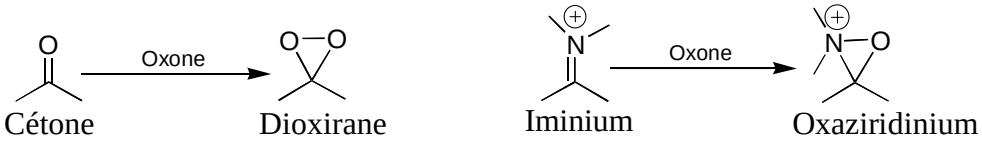
[63]- B. H. Brodsky, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (44), 15391.

B - Résultats et discussion

I- Stratégie :

Les catalyseurs organiques les plus utilisés pour la réaction d'oxydation d'oléfines sont les cétones et les sels d'iminiums.

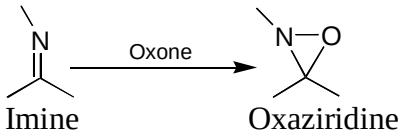
Les catalyseurs de type cétone **I**, grâce à l'intermédiaire dioxirane, sont les plus réactifs et conduisent à de bons rendements pour un grand nombre d'oléfines trisubstituées. De plus, quelques exemples d'oxydation asymétrique ont été décrits pour les oléfines trans disubstituées[1].



I **II**

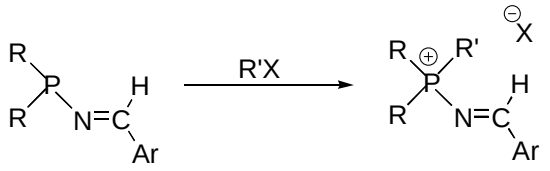
L'activité des catalyseurs de types sels d'iminiums **II** est plus faible que celle des cétones. Ils permettent néanmoins l'oxydation de diverses oléfines avec de bons rendements mais généralement avec une stéréosélectivité moindre. Leur activité modérée peut devenir un réel avantage, comme par exemple pour l'oxydation sélective de sulfures en sulfoxides[2].

Contrairement à ces deux catalyseurs les imines **III** n'ont été que très peu utilisées comme catalyseurs d'oxydation en raison de la faible réactivité du motif oxaziridine. Celle-ci peut être améliorée par la présence de substituants encombrants electro-attracteurs. Une quantité stoechiométrique d'oxydant est toutefois nécessaire pour l'oxydation des sulfures. Récemment, le premier catalyseur imine sulfone cyclique a montré une activité spectaculaire en époxydation et en oxydation des liaisons CH[3]. Comme le montrent ces résultats, la réactivité des catalyseurs de type imine est particulièrement intéressante, car elle peut être modulée pour obtenir un bon compromis entre activité et sélectivité.



III

Pour notre part, nous nous sommes intéressés au greffage d'un groupement phosphoré. De part la richesse de la chimie du phosphore, il nous offre une grande liberté de substitution et donc de réactivité. Pour activer l'imine phosphorée **A**, nous avons choisi de transformer la phosphine en groupement phosphonio electro-attracteur par à une simple alkylation.

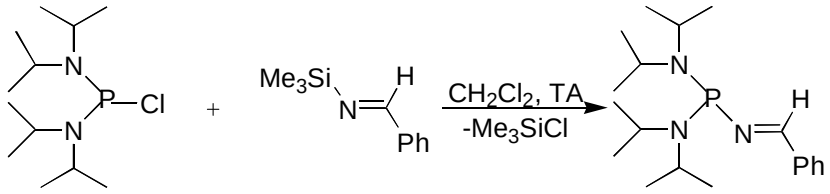


A **B**

II- Imine *N*-phosphonio PMe :

II-1- Synthèse :

Pour la synthèse de l'imine phosphorée **3**, un équivalent de bis(diisopropylamino)chlorophosphine **1** est mis en présence d'un équivalent d'imine silylée **2** dans le dichlorométhane comme solvant. La force motrice de cette réaction est la formation de la liaison Si-Cl[4]. Le choix de la chlorophosphine a été fait compte tenu de la stabilité apportée par les groupements encombrants du phosphore. L'imine silylée **2** est obtenue par réaction du sel de lithium de la bis(triméthylsilyl)amine (LiHMDS) avec le benzaldéhyde[5].

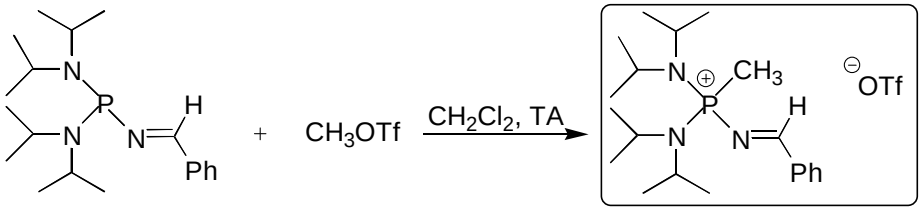


1 **2** **3**

Schéma 1 : Synthèse de la phosphine imine **3**

Après 2 h d'agitation à température ambiante, la phosphine imine **3** est isolée sous forme d'un solide jaune vif par précipitation dans l'acétonitrile. En RMN ^{1}H, le proton de l'imine **3** est caractérisé par un doublet à 8,67 ppm avec une constante de couplage $^{3}J_{HP}$ = 21 Hz. En RMN ^{13}C, le carbone correspondant est identifié dans la région caractéristique d'une imine, à 161,3 ppm avec une constante $^{2}J_{CP}$ = 28,7 Hz.

Cette phosphine imine est ensuite alkylée avec un équivalent de trifluorométhanesulfonate de méthyle.



3 **4**

Schéma 2 : Alkylation de la phosphine imine **3**

Après 30 minutes à température ambiante dans le dichlorométhane, le groupement phosphoré est entièrement méthylé. Dans ce nouveau produit **4**, la présence du méthyle est révélée par un doublet à 2,44 ppm en RMN ^{1}H avec un couplage de 13 Hz avec le phosphore. Le carbone correspondant résonne en doublet à 13,7 ppm en RMN ^{13}C avec une grande constante de couplage de 83 Hz typique d'un couplage $^{1}J_{CP}$. La fonction imine est bien conservée et le proton apparait sous la forme d'un doublet à 9,42 ppm avec une constante $^{3}J_{PH}$ = 32 Hz.

Des tests de stabilité de cette molécule ont été ensuite effectués. L'ajout d'eau distillée sur une solution du produit **4** dans du CH_2Cl_2 ne conduit à aucune dégradation. Ceci nous a permis d'envisager son utilisation en tant que catalyseur d'époxydation en milieu eau/acétonitrile.

II-2- Tests de catalyse avec **4** :

Pour les réactions d'époxydation catalytiques, l'oxone un mélange des trois sels $2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$, est choisi comme source d'oxygène. Pour un équivalent d'oléfine, nous utilisons 2 équivalents d'oxone et 4 équivalents de base Na_2CO_3 pour neutraliser le HSO_4^- obtenu après action de l'oxone sur l'imine. Le catalyseur est utilisé à 10 % molaire (0,1 équivalent). La réaction est réalisée dans un mélange eau/acétonitrile (1/1, V/V) à 0 °C afin de ralentir la dégradation de l'oxone.

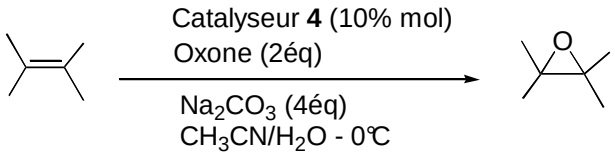
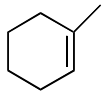
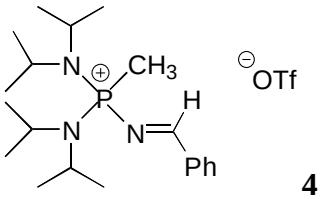
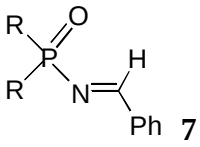


Schéma 3 : Conditions expérimentales de l'époxydation catalytique.

Le premier test catalytique est effectué avec une oléfine riche en électrons, le méthylcyclohexène (tableau 1). L'oxone seule étant capable d'oxyder, pour chaque expérience, un témoin sans catalyseur a été réalisé afin d'identifier l'activité réelle apportée

par le catalyseur. Le tableau 1 résume les taux de conversions obtenus. L'imine phosphoxyde **7** a été également testée afin de pouvoir identifier le changement d'activité apporté par la modification des substituants sur le phosphore en passant des imines déjà synthétisées par Davis[6] à notre imine phosphonio **4**. La synthèse du produit **7** sera détaillée par la suite.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**
	**Blanc**	 **4**	 **7**
1 h	31 %	38 %	6 %
2 h	43 %	68 %	30 %
2 h30	48 %	75 %	40 %

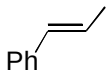
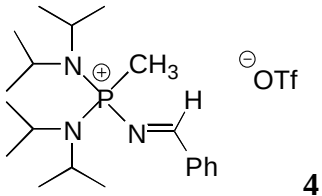
Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 1 : Résultats de l'époxydation du méthylcyclohexène avec le catalyseur **4**

L'imine phosphoxyde **7**, ne montre aucune activité catalytique, les taux de conversions (entrée 3) étant inférieurs à ceux obtenus avec l'oxone seule (entrée 1). En revanche, le produit **4** montre une certaine activité. Le taux de conversion observé avec **4**, au bout de 2,5 h, est 1,5 fois plus grand qu'avec l'oxone seule. En fin de réaction, un contrôle par RMN ^{31}P montre que le produit **4** n'est pas dégradé.

Ces constatations nous permettent de confirmer notre hypothèse de départ, que l'imine *N*-phosphonio **4** peut être utilisée en tant que catalyseur d'époxydation et que l'oxaziridine formée *in situ* est assez activée pour assurer le transfert de l'oxygène.

Suite à ce premier résultat prometteur, nous avons testé l'époxydation du *trans-β*-méthylstyrène, oléfine moins réactive. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

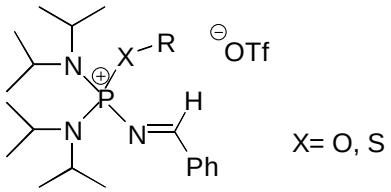
	Entrée 1	**Entrée 2**
	**Blanc**	 **4**
1 h	0 %	2 %
2 h	1 %	4 %
5 h	2 %	11 %
17 h	4 %	45 %

Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 2 : Taux de conversion du *trans-β*-méthylstyrène avec le catalyseur **4**

Nous constatons, tout d'abord ici, que l'oxone seule est très peu active, après 17 h de réaction à 0 °C, nous n'observons que 4 % de conversion (entrée 1). Par contre, cette expérience met bien mieux en évidence l'activité du catalyseur **4**, puisqu'une conversion de 45 % est obtenue dans le même temps.

Ce résultat confirme l'intervention du catalyseur **4** dans l'époxydation, mais son activité reste moyenne. Nous avons, alors, cherché à le modifier pour qu'il soit utilisable avec le plus grand nombre d'oléfines possibles. Pour cela, nous avons choisi d'augmenter l'effet électroattracteur du groupement phosphoré en substituant le phosphore avec un groupement S ou O-méthylé.

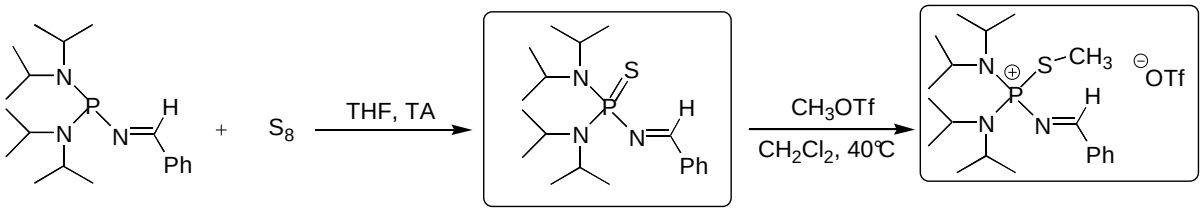


Catalyseurs imine phosphonio S ou O-méthylés

III- Imine N-phosphonio soufrée :

III-1- Synthèse :

Nous avons commencé par l'oxydation de l'atome de phosphore avec du soufre élémentaire. La réaction est simple et rapide à mettre en œuvre et le produit **5**, solide blanc, est obtenu après précipitation dans l'éther éthylique.



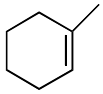
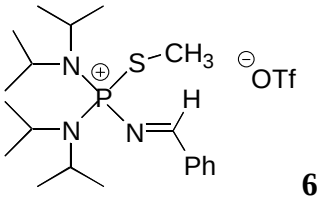
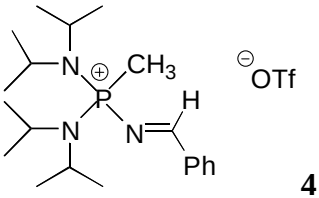
5 **6**

Schéma 4 : Synthèse de catalyseur imine phosphonio S-méthylé

L'alkylation est effectuée avec un équivalent de trifluorométhanesulfonate de méthyle dans du dichlorométhane à 40 °C. Au bout d'une heure, et après précipitation dans l'éther éthylique, le produit **6** est obtenu avec un rendement de 69 %. Ce produit est caractérisé par un doublet en RMN ^1H à 9,1 ppm avec $^3J_{PH}$ = 40 Hz caractéristique de la fonction imine. En plus, la présence du méthyle est prouvée par un doublet à 2,46 ppm avec une constante de couplage $^3J_{HP}$ = 16 Hz.

III-2- Tests de catalyse avec **6** :

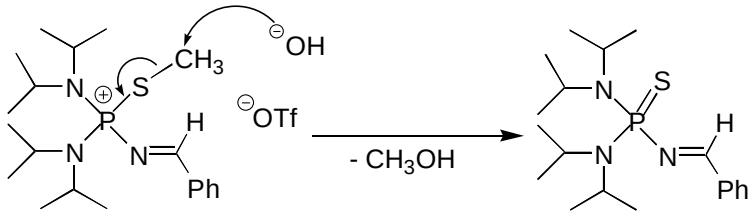
Une fois ce catalyseur isolé nous l'avons testé pour l'oxydation du méthylcyclohexène. Les premiers résultats sont reportés dans le tableau 3.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**
	**Blanc**	 **6**	 **4**
30 min	16 %	60 %	-
1 h	31 %	66 %	38 %
2 h30	48 %	92 %	75 %

Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 3 : Taux de conversion du méthylcyclohexène avec le catalyseur **6**

Ce tableau montre l'efficacité du catalyseur **6**. En effet, une nette amélioration est observée par rapport au catalyseur **4**. Ceci montre que plus le groupement phosphonio est attracteur et plus l'activité de l'imine augmente. Malheureusement, un contrôle de la phase organique du milieu réactionnel, au bout de 2,5 h, montre une dégradation du catalyseur. En effet, dans les conditions basiques de la réaction, le catalyseur perd le groupe méthyle pour redonner l'imine *N*-thiophosphoranylée inactive en époxydation.



6 **5**

Schéma 5 : Déméthylation du catalyseur **6**

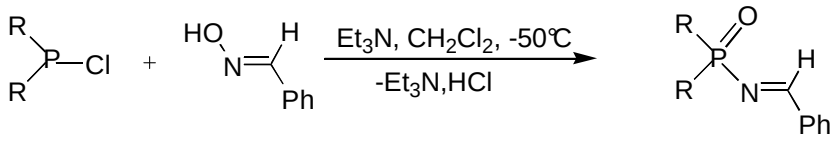
Ce problème de fragilité nous a conduit à introduire un substituant plus encombrant sur le soufre comme un éthyle afin de diminuer la déalkylation. Ce nouveau catalyseur a été synthétisé en alkylant le composé **5** avec le trifluorométhanesulfonate d'éthyle. Un essai en époxydation du méthylcyclohexène ne montre aucun progrès par rapport au catalyseur **6**. La déalkylation est toujours observée et les taux de conversions restent comparables. Ces résultats nous ont conduit à abandonner cette famille de catalyseurs imine *N*-thiophosphonio.

IV- Imine *N*-phosphonio POMe :

Pour modifier électroniquement le groupement phosphonio et le rendre plus électroattracteur, nous avons maintenant remplacé l'atome de soufre par un oxygène plus électronégatif. En plus, la liaison O-C (360 kj/mol) est plus forte que la liaison S-C (270 kj/mol) ce qui devrait permettre de gagner en stabilité dans les conditions de la catalyse.

IV-1- Synthèse :

Pour la synthèse de la fonction P-O-Me, il suffit de synthétiser une imine *N*-phosphoxyde et ensuite d'alkyler au niveau de l'oxygène. Une synthèse permettant d'obtenir l'imine phosphoxyde directement à partir de la chlorophosphine correspondante et de la benzaldoxime est décrite dans la littérature (schéma 6)[7].



1 **7**

Schéma 6 : Synthèse directe de l'imine *N*-phosphoranylée **7**

Dans le cas de la bis(diisopropylamine)chlorophosphine **1**, cette réaction conduit à seulement 15 % du produit **7** désiré et à 75 % de nitrile et de produit **8**. Ce résultat s'explique par un mécanisme radicalaire en deux étapes (schéma 7). Dans un premier temps, l'oxime phosphoranylée **7'** est formée. Une fois obtenu, cet intermédiaire subi une rupture homolytique de la liaison N-O, et conduit à deux radicaux qui se réarrangent selon deux voies distinctes qui entrent en compétition[8].

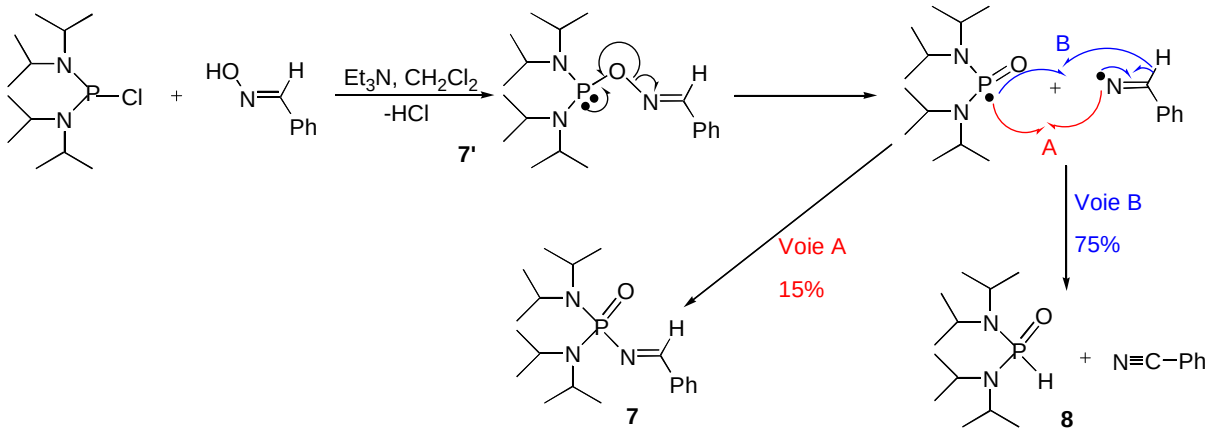
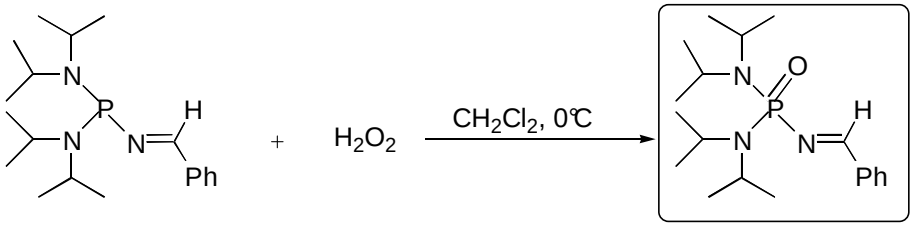


Schéma 7 : Mécanisme radicalaire de la synthèse de l'imine *N*-phosphoranylée **7**

La voie A est la formation de la liaison P-N ce qui conduit au produit désiré **7**. Par contre, par la voie B, c'est l'oxyde de phosphine **8** qui est formée avec le benzonitrile.

Compte tenu du faible rendement, nous avons alors décidé de rechercher une nouvelle voie pour synthétiser l'imine *N*-phosphoranylée **7**. Etant donné les bons résultats obtenus dans le cas de l'imine *N*-thiophosphoranylé **5**, nous avons décidé d'utiliser une stratégie similaire.

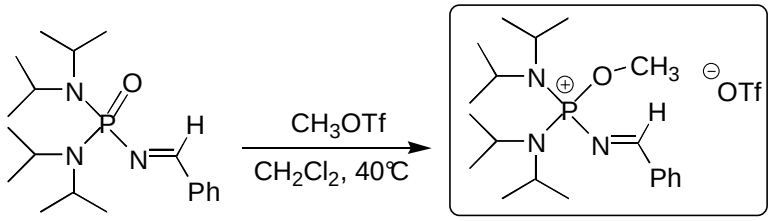
Ainsi, l'oxydation du phosphore de la phosphine imine **3** a été réalisée avec une solution aqueuse de H_2O_2 à 0 °C. L'oxyde correspondant **7** a été isolé avec un rendement de 95 %.



3 **7**

Schéma 8 : Synthèse de l'imine phosphoranylée **7**

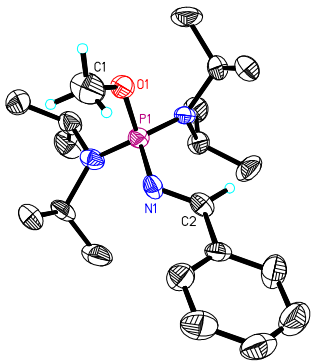
Le produit voulu est extrait dans du toluène et identifié par le signal en RMN ^{31}P qui passe des champs faibles (85,7 ppm pour **3**) aux champs forts à 20,7 ppm preuve de l'oxydation du phosphore. Le produit **7** est ensuite alkylé avec un équivalent de trifluorométhanesulfonate de méthyle.



7 **9**

Schéma 9 : Méthylation de l'imine phosphoranylée **7**

Après 1 h de chauffage à 40 °C et précipitation dans l'éther, l'imine phosphonio **9** est obtenue avec un rendement de 74 %. Un nouveau doublet à 4,15 ppm apparait en RMN ^{1}H avec une constante de couplage de 12 Hz avec le phosphore. Le signal correspondant à ce carbone est à 56 ppm avec un couplage avec le phosphore de 7 Hz. Ces signaux montrent la présence du groupement méthyle dans la molécule mais compte tenu de la possibilité d'alkyler l'atome d'azote, seule une caractérisation par diffraction des rayons X peut assurer la vraie position du méthyle.



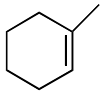
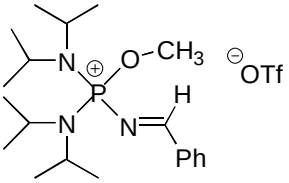
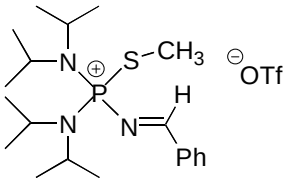
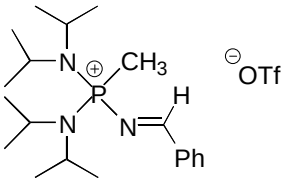
Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : **9** : P1-N1 1,647 (7), N1-C2 1,268 (9), P1-O1 1,567 (5), N1-P1-N3 118,5 (3), C2-N1-P1 123,05 (5).

Figure 1 : Structure RX du produit **9**

Des monocristaux du produit **9** de bonne qualité ont pu être obtenus dans un mélange dichlorométhane/éther. Comme le montre la figure 1, le méthyle est bien porté par l'oxygène et non par l'azote. La structure du produit **9** étant confirmée, ce dernier a été testé en catalyse.

IV-2- Tests de catalyse avec **9** :

Un première série de tests avec le méthylcyclohexène permet de comparer la stabilité et la réactivité du catalyseur **9** POMe par rapport aux catalyseurs PSMe **6** et PMe **4**. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**	**Entrée 4**
	**Blanc**	 **9**	 **4**	 **6**
1h	31 %	75 %	66 %	38 %
2 h30	48 %	97 %	92 %	75 %

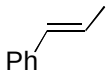
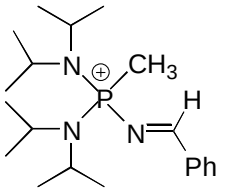
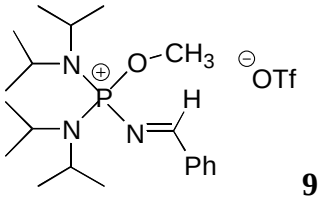
Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 4 : Taux de conversion du méthylcyclohexène avec les catalyseurs **4**, **6** et **9**

Cette réaction montre que le produit **9** est un candidat potentiel pour l'époxydation catalytique. Au bout de 2,5 h, le taux de conversion observé est de 97 %, le meilleur comparé à ceux obtenus avec les catalyseurs **4** et **6**.

De plus, le contrôle de la phase organique du milieu réactionnel, ne montre aucune dégradation du catalyseur ce qui révèle une stabilité beaucoup plus importante que celle du catalyseur **6**.

Ces premiers résultats étant très encourageants, nous nous sommes ensuite intéressés à l'oxydation du *trans-β*-méthylstyrène, oléfine moins réactive.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**
	**Blanc**	 **4**	 **9**
1 h	0 %	2 %	24 %
2 h	1 %	4 %	46 %
5 h	2 %	11 %	75 %
17 h	4 %	45 %	97 %

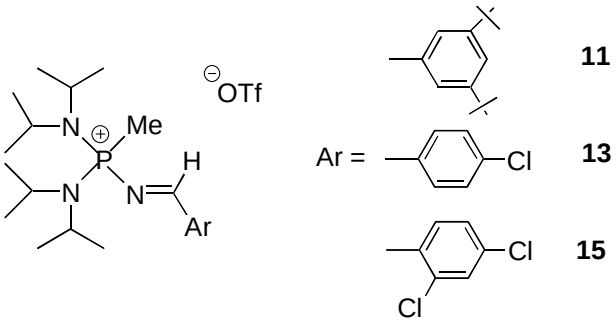
Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 5 : Taux de conversion du *trans-β*-méthylstyrène avec les catalyseurs **4** et **9**

Les résultats de ce tableau montrent une nette amélioration des taux de conversion en utilisant le catalyseur **9**. Dès la première heure, l'écart est considérable on passe de 2 % à 24 %, et après 17 h on arrive à 97 % de conversion en époxyde.

Le changement des substituants de l'imine affecte la réactivité du catalyseur de manière importante. Une augmentation du pouvoir électroattracteur du phosphore, permet d'aboutir à un catalyseur imine N-phosphonio **9** réactif en époxydation. La stabilité de ce composé lui confère la capacité de réaliser efficacement l'oxydation d'oléfines peu réactives.

Afin de mieux comprendre le comportement de notre catalyseur, nous avons voulu étudier l'influence de la nature du groupement aryle porté par le carbone de l'imine. Ses propriétés électroniques ont été modulées à l'aide de goupements donneurs et attracteurs et les produits correspondants ont été testés en époxydation catalytique.



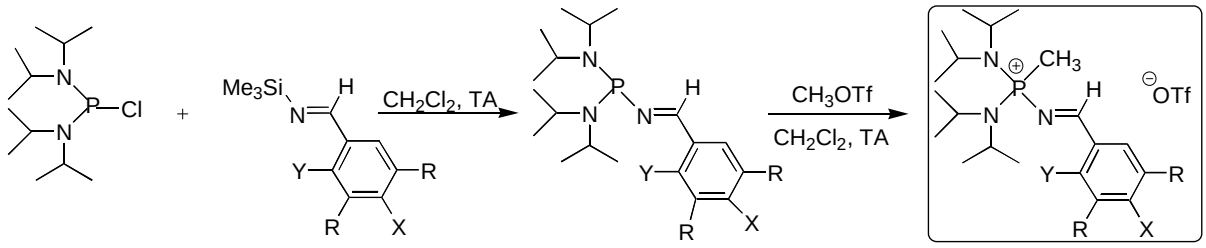
11 **13** **15**

Modification des catalyseurs PMe au niveau du carbone

V- Imines N-phosphonio C-Aryle :

V-1- Synthèse :

La stratégie de synthèse est la même que pour le catalyseur **4** et consiste à préparer la phosphine imine avec le groupement phénylé voulu, suivie de l'alkylation avec le trifluorométhanesulfonate de méthyle.



10 : R= tBu, X=Y=H **11** : R= tBu, X=Y=H

12 : R=Y=H, X=Cl **13** : R=Y=H, X=Cl

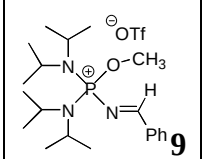
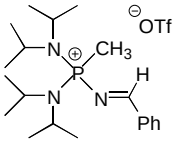
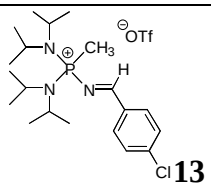
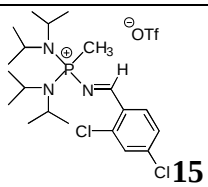
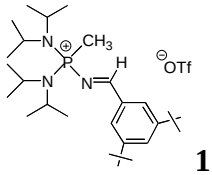
14 : R=H, X=Y=Cl **15** : R=H, X=Y=Cl

Schéma 10 : Synthèse des catalyseurs P-Me **11**, **13** et **15**

Le produit **11** porte des groupements tert-butyle donneurs sur les deux positions méta du phényle. Il est obtenu sous forme de poudre blanche, avec un rendement de 95 %. Les produits **13** et **15** avec respectivement un chlore en para et deux chlores en ortho et para du phényle, sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 68 %. Tous ces catalyseurs ont des caractéristiques spectroscopiques identiques à celle de **4** et ont été testés en époxydation catalytique.

V-2- Tests de catalyse :

Les composés **11**, **13** et **15** ont été testés en époxydation du méthylcyclohexène. Le tableau **6** montre les taux de conversion obtenus et les compare avec ceux obtenus avec les catalyseurs **4** et **9**.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**	**Entrée 4**	**Entrée 5**
	 **9**	 **4**	 **13**	 **15**	 **11**
30 min	-	-	22 %	48,5 %	-
1 h	75 %	38 %	49,5 %	95,2 %	30 %
2 h30	97 %	75 %	88 %	98,2 % (**1 h30**)	42 %

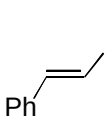
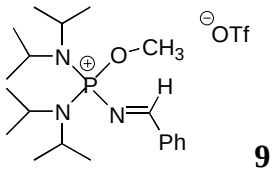
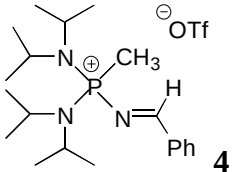
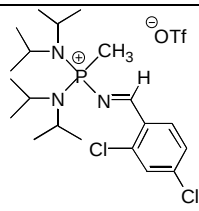
Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 6 : Résultats dans l'époxydation du méthylcyclohexène

Dans le cas du produit **11** (entrée 5) aucune activité n'est observée.

Il est intéressant de noter une amélioration des conversions au fur et à mesure de l'appauvrissement du cycle aromatique. L'activité augmente en passant du catalyseur **4** au catalyseur **13** avec le para-chlorophényle (entrée 3). C'est le catalyseur **15**, avec le 2,4-dichlorophényle, qui est le plus actif. Nous atteignons 98 % de conversion en 1 h30 seulement (entrée 4). Dans le cas du méthylcyclohexène, le catalyseur **15** est même meilleur que le catalyseur **9** P-O-Méthylé.

La réactivité intéressante du catalyseur **15** avec le méthylcyclohexène nous a poussés à le tester avec une oléfine moins réactive, le *trans-β*-méthylstyrène. Les résultats sont décrits dans le tableau 7.

	Entrée 1	**Entrée 2**	**Entrée 3**
	  **9**	 **4**	 **15**
2 h	46 %	4 %	35 %
4 h	75 %	11 %	50 %
10 h	-	-	60 %
17 h	97 %	45 %	60 %

Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 7 : Taux de conversion du *trans-β*-méthylstyrène

Il est intéressant de noter une inversion de l'activité des catalyseurs. Contrairement au cas du méthylcyclohexène, oléfine réactive, ici c'est le catalyseur **9** qui est le plus réactif par rapport à **15**. En effet, au bout de 17 h, nous n'obtenons que 60 % de conversion avec le produit **15** (entrée 3) contre 97 % avec le catalyseur **9** P-O-Me (entrée 1). Dans le cas du catalyseur P-Me **15**, nous voyons qu'il y a une baisse d'activité au bout de 4 h seulement. Entre 4 h et 10 h de réaction, seulement 10 % d'oléfine sont oxydés. Ceci s'explique par une dégradation du catalyseur due à l'hydrolyse de la fonction imine en milieu basique. Cette dégradation est mise en évidence par un contrôle RMN de la phase organique de la réaction.

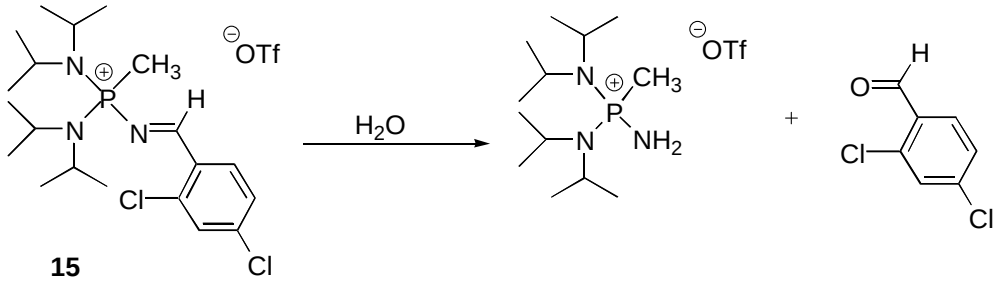


Schéma 11 : Hydrolyse du catalyseur **15**

La présence des deux atomes de chlores active bien la fonction imine, mais en contre partie elle est maintenant beaucoup plus sensible à l'hydrolyse.

En comparant les résultats obtenus avec le méthylcyclohexène et le *trans*-*β*-méthylstyrène, nous remarquons que pour chaque oléfine il existe un catalyseur qui semble le mieux adapté. Afin de comprendre comment ces catalyseurs interviennent en fonction de la nature de l'oléfine à oxyder, il est nécessaire de mieux comprendre le cycle catalytique mis en jeu.

VI- Mécanisme :

VI-1- Cycle catalytique :

Le cycle catalytique de l'époxydation d'oléfines avec les catalyseurs imine *N*-phosphonio fait intervenir, comme dans le cas des autres catalyseurs organiques, deux étapes. La première commence par l'attaque nucléophile de l'oxone sur le carbone de l'imine pour former l'oxaziridine. Dans cette étape, c'est l'électrophilie de l'imine qui est importante et contrôle la

vitesse de la réaction. La deuxième étape met en jeu la réactivité de cette oxaziridine, il s'agit du transfert de l'oxygène vers l'oléfine pour former l'époxyde et régénérer l'imine de départ.

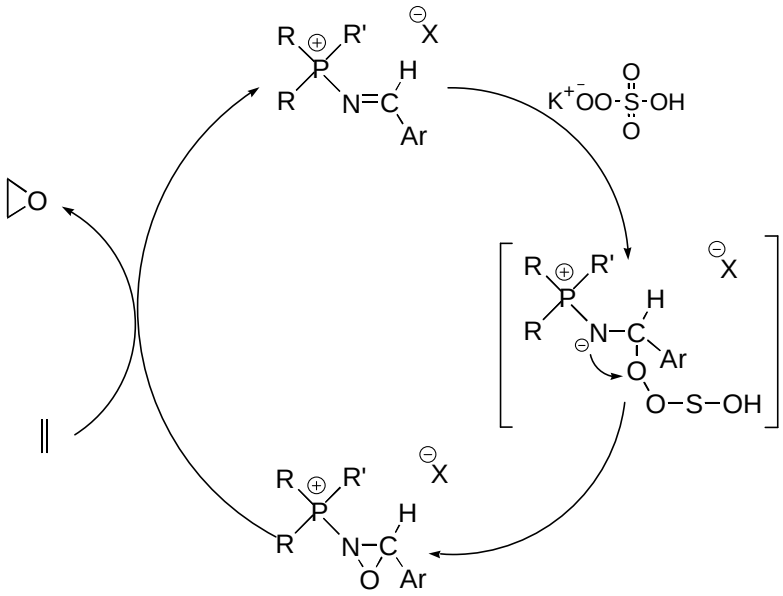


Schéma 12 : Cycle catalytique d'époxydation

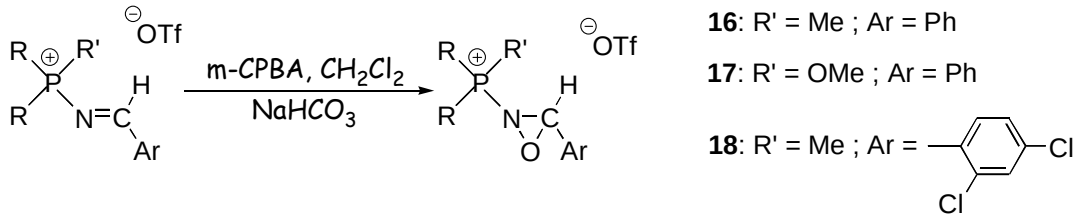
Le groupement phosphonio active la double liaison C=N ce qui facilite l'attaque nucléophile de l'oxone sur le carbone pour former l'intermédiaire oxaziridine. La formation du cycle oxaziridine se fait par libération de HSO_4^- bon groupe partant, qui est neutralisé par le Na_2CO_3 présent dans le milieu réactionnel. Au niveau de l'oxaziridine, l'oxygène est électrophile et peut être facilement transféré à l'oléfine pour former l'époxyde et redonner l'imine.

Dans le cas du méthylcyclohexène, oléfine la plus réactive, nous pouvons supposer que l'étape limitante est celle de la formation de l'oxaziridine. Le meilleur catalyseur que nous avons trouvé pour cette oléfine est l'imine *N*-phosphonio PMe **15** activé par deux atomes de chlore sur le phényle. C'est l'imine qui est activée ce qui se manifeste par la fragilité du catalyseur dans l'eau. Nous pouvons alors conclure que le changement des substituants du carbone affecte l'activité de l'imine de départ et donc la première étape du cycle.

Par contre, avec le *trans*-*β*-méthylstyrène, oléfine la moins réactive, c'est la deuxième étape du cycle qui est limitante. Le meilleur catalyseur est l'imine *N*-phosphonio POMe **9**. Dans ce cas, nous n'observons pas d'hydrolyse de la fonction imine ce qui montre que les substituants du phosphore affecte l'activité de l'oxaziridine et donc la deuxième étape du cycle.

VI-2- Cinétique :

Afin d'apporter des éléments de réponse aux hypothèses concernant la variation de la réactivité en fonction des substituants, nous avons synthétisé les oxaziridines des trois catalyseurs les plus intéressants **4**, **9** et **15**.



16: R' = Me ; Ar = Ph

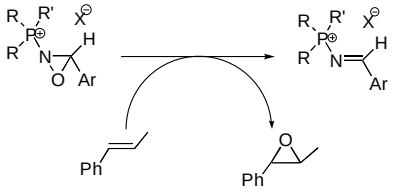
17: R' = OMe ; Ar = Ph

18: R' = Me ; Ar =

Schéma 13 : Synthèse des oxaziridines **16-18**

Les oxaziridines sont synthétisées en faisant réagir 1 éq d'imine *N*-phosphonio avec 2,5 éq d'acide *m*-chloroperbenzoïque dans le dichlorométhane. Ensuite, 2,5 éq de base $NaHCO_3$ sont ajoutés afin de neutraliser l'acide méta-chlorobenzoïque formé au cours de la réaction. Les oxaziridines **16**, **17** et **18** sont obtenues, après élimination des sels, avec des rendements compris entre 40 et 50 %.

Les tests d'époxydations stoechiométriques du *trans*-*β*-méthylstyrène avec ces trois oxaziridines permettent d'étudier l'influence des modifications apportées, sur la réactivité de l'oxaziridine et donc de mieux comprendre la deuxième étape du cycle catalytique.



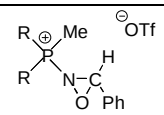
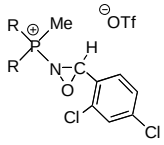
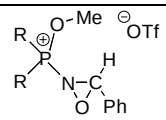
Oxaziridines	Temps	Conversion
 **16**	1 h	26 %
 **18**	30 min	56 %
 **17**	5 min	76 %

Schéma 14 : Cinétique d'époxydation du *trans-β*-méthylstyrène avec les oxaziridines

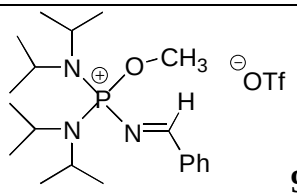
Les conversions sont déterminées par RMN ^{1}H. Avec l'oxaziridine **16**, correspondant au catalyseur P-Me, nous obtenons au bout d'une heure 26 % de conversion, ce qui est en accord avec l'activité moyenne du catalyseur **4**. Avec l'oxaziridine **18**, au bout de 30 min, nous observons une conversion légèrement plus élevée de 56 %. L'ajout des deux atomes de chlores sur le phényle, permet d'accroître l'activité, mais l'amélioration reste faible. Par contre, une variation importante de l'activité est observée avec l'oxaziridine **17**, correspondante au catalyseur P-OMe. Au bout de 5 min, nous arrivons à 76 % de conversion.

Le passage à un groupement plus électroattracteur sur le phosphore, influence d'une façon remarquable l'activité de l'oxaziridine et donc la deuxième étape du cycle catalytique.

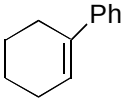
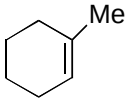
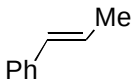
Ces résultats permettent d'identifier clairement l'oxaziridine la plus efficace. Celle-ci correspond au catalyseur POMe **9** qui, on le sait, est stable dans les conditions de la catalyse. Nous avons alors utilisé le composé **9** en époxydation d'oléfines de nature différente afin de tester les limites de réactivité de ce catalyseur.

VII- Sélectivité :

Des tests d'époxydations catalytiques de diverses oléfines (méthylcyclohexène, phénylcyclohexène, cyclohexène et *trans-β*-méthylstyrène) ont été entrepris avec le catalyseur POMe **9**. Les taux de conversion sont rassemblés dans le tableau 8.



9

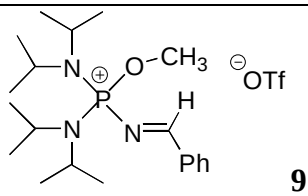
Entrée 1		**Entrée 2**		**Entrée 3**		**Entrée 4**	
							
Tps	**%**	**Tps**	**%**	**Tps**	**%**	**Tps**	**%**
1 h	55 %	**1 h**	75 %	**1 h**	33 %	**2 h**	46 %
2 h	88 %	**2 h**	95 %	**5 h**	89 %	**5 h**	75 %
3 h	99 %	**2 h30**	97 %	**7 h**	95 %	**17 h**	97 %

Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

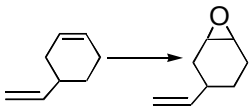
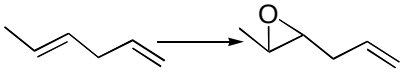
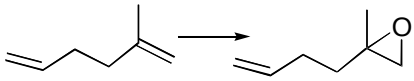
Tableau 8 : Epoxydations de différentes oléfines avec le catalyseur **9**

Avec les oléfines tri-substituées, comme le phénylcyclohexène (entrée 1) et le méthylcyclohexène (entrée 2), l'époxydation est la plus rapide et on atteint plus que 95 % après 2,5 h. Avec le cyclohexène (entrée 3), l'activité diminue mais reste intéressante avec 95 % de conversion après 7 h. Pour le *trans-β*-méthylstyrène (entrée 4), oléfine la moins réactive, 17 h sont nécessaires pour que la conversion soit totale. L'activité du catalyseur **9** diminue en passant des oléfines tri aux disubstituées.

Il est intéressant de noter que le 1-pentène, qui contient une oléfine terminale, n'est pas oxydé en présence du catalyseur **9**. Nous avons voulu tirer profit de ce résultat pour effectuer des époxydations sélectives. Nous avons alors testés le catalyseur **9** avec différents dienes comportant une double liaison interne et une terminale.



9

Entrée 1		**Entrée 2**		**Entrée 3**	
					
Tps	**Conversion**	**Tps**	**Conversion**	**Tps**	**Conversion**
1 h	19 %	**8 h**	55 %	**6 h**	36 %
6 h	57 %	**45 h**	84 %	**24 h**	60 %

Conditions : 0,1 éq Cata, 2 éq Oxone, 4 éq Na_2CO_3, 0 °C, CH_3CN/eau

Tableau 9 : Epoxydation de di-oléfines avec le catalyseur **9**

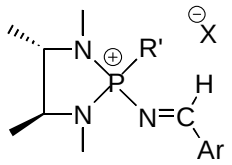
La RMN ^1H permet d'identifier aisément où se produit l'oxydation. Dans tous les cas, les doubles liaisons terminales restent intactes et seules les doubles liaisons internes sont oxydées. Ces résultats démontrent la sélectivité du catalyseur **9**.

VIII- Conclusions et perspectives :

Nous avons synthétisé une série d'imines N-phosphonio et nous avons montré leur activité catalytique pour l'oxydation des oléfines. D'après notre étude, une activité optimale a été obtenue avec l'imine *N*-phosphonio POMe **9**.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le cycle catalytique mis en jeu et de voir comment les deux étapes de ce cycle peuvent être influencées. Il serait intéressant d'approfondir cette étude sur la modification des divers substituants pour obtenir un catalyseur le plus performant possible avec la fonction imine la plus stable possible.

La synthèse asymétrique des époxydes étant fondamentale en synthèse organique, un développement important de ce travail serait la préparation d'imines *N*-phosphonio chirales. La chiralité pourrait être introduite assez facilement au niveau des substituants du phosphore.



Exemple d'une imine *N*-phosphonio chirale

Références Bibliographiques

[1]- O. A. Wong, Y. Shi, *Chem. Rev.* **2008**, 108(9), 3958.

[2]- W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3499.

[3]- B. H. Brodsky, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (44), 15391.

[4]- L. I. Nesterova, A. D. Sinitsa, *J. Gen. Chem. URSS*, **1985**, 55, 1064.

[5]- D. J. Hart, K. I. Kanai, D. G. Thomas, T. K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 289.

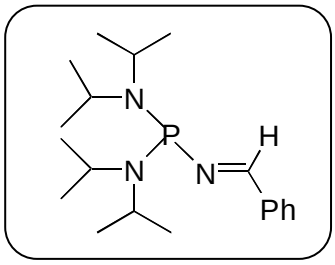
[6]- F. A. Davis, S. G. Lal, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5004.

[7]- B. Krzyzanowska, W. J. Stec, *Synthesis* **1978**, 521; B. Krzyzanowska, W. J. Stec, *Synthesis* **1982**, 270.

[8]- R. F. Hudson, C. Brown, A. Maron, *Chem. Ber.* **1982**, 115.

C – Partie Expérimentale

Phosphine imine <u>3</u> :



A une solution de bis(diisopropylamino)chlorophosphine **1** (1 g, 3,75 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajoutée, goutte à goutte, à 0°C, la benzaldimine *N*-triméthylsilyle **2** (0,66 g, 3,75 mmol). Après 2 h d'agitation à température ambiante, tous les solvants sont évaporés et l'ajout d'acétonitrile provoque la précipitation d'une poudre jaune vif. Le produit est lavé plusieurs fois à l'acétonitrile puis séché sous vide. Le rendement observé est de *50%*.

T_{fusion} : 50 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 85,7

^1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,17 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,23 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

3,55 (d-sept, J_{HH} = 6,64 Hz et J_{HP} = 10,94 Hz, 4H, NCH);

7,39-7,44 (m, 3H, CH_{arom});

7,76-7,81 (m, 2H, CH_{arom});

8,67 (d, J_{HP} = 21,1 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

24,2 (d, J_{CP} = 6,5 Hz, CH_3);

24,5 (d, J_{CP} = 6,5 Hz, CH_3);

45,9 (d, J_{CP} = 12 Hz, NCH);

128,5 (d, J_{CP} = 4,5Hz, CH_{arom});

128,8 (d, J_{CP} = 4,5 Hz, CH_{arom});

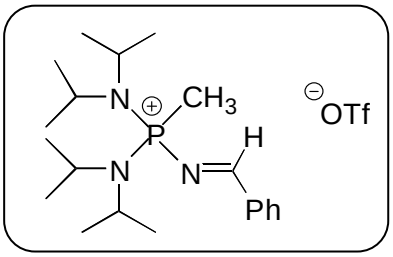
130,4 (d, J_{CP} = 0,75 Hz, CH_{arom});

138,3 (d, J_{CP} = 15,8 Hz, C_{ipso});

161,3 (d, J_{CP} = 28,7 Hz, HC=N);

HRMS calculée $C_{19}H_{34}N_3P$+ 336.2569, observée 336.2572.

Imine N-phosphonio 4 :



A une solution de benzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyle] **3** (840 mg, 2,5 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté, goutte à goutte, à 0°C, le méthyl trifluorométhanesulfonate (310 µl, 2,5 mmol). Après 30 minutes à température ambiante, tous les solvants sont évaporés grâce au vide de la rampe. Le produit est obtenu par cristallisation dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O à -30°C avec un rendement de *74%*.

T_{fusion} : 85-86 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 55,1

^1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,27 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,33 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

2,44 (d, J_{HP} = 12,9 Hz, P-CH_3);

3,81 (d-sept, J_{HH} = 7,04 Hz et J_{HP} = 19,4 Hz, 4H, NCH);

7,52-7,72 (m, 3H, CH_{arom});

8,12-8,17 (m, 2H, CH_{arom});

9,42 (d, J_{HP} = 32,1 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

13,7 (d, J_{CP} = 83 Hz, P-CH_3);

22,6 (d, J_{CP} = 0,75 Hz, CH_3);

22,7 (d, J_{CP} = 0,75 Hz, CH_3);

47,1 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

129,6 (d, J_{CP} = 15,8 Hz, CH_{arom});

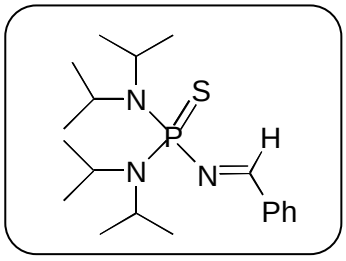
131,7 (s, CH_{arom});

135,1 (d, J_{CP} = 27,1 Hz, C_{ipso});

178,8 (s, HC=N);

HRMS calculée for $C_{20}H_{37}N_3P$+ 350.2725, observée 350.2754.

Imine N-phosphoxyde 5 :



A une solution d'imine benzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyle] **3** (100mg, 0,298mmol) dans le THF (2 mL) est ajoutée le soufre élémentaire (15mg, 0,0373mmol). La solution se décolore après 15 minutes d'agitation. Le solvant est ensuite évaporé et l'addition d'éther diéthylique provoque la précipitation d'un solide blanc. Le produit est obtenu, après filtration et séchage sous le vide de la rampe, avec un rendement de *37%*.

RMN :

$^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 73

^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,23 (d, J_{HH} = 7 Hz, 12H, CH_3);

1,23 (d, J_{HH} = 7 Hz, 12 H, CH_3);

3,82 (d-sept, J_{HH} = 6,9 Hz et J_{HP} = 19,1 Hz, 4H, NCH);

7,49-7,53 (m, 3H, CH_{arom});

7,93-7,97 (m, 2H, CH_{arom});

9,28 (d, J_{HP} = 38,7 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,4 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

22,8 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

46,35 (d, J_{CP} = 5,28 Hz, NCH);

128,97 (s, CH_{arom});

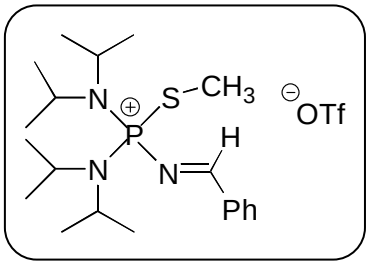
130,31(s, CH_{arom});

132,81 (s, CH_{arom});

136,1(d, J_{CP} = 29,4 Hz, C_{ipso});

172,07 (d, J_{CP} = 3,7 Hz, HC=N);

Imine N-phosphonio 6 :



A une solution d'imine *N*-thiophosphoranylée **5** (40mg, 0,108mmol) dans le chloroforme (1 mL) est ajoutée le triflate de méthyle (15 µl, 0,108mmol). Le mélange est chauffé pendant 1h à 40°C. Le solvant est évaporé et l'addition d'éther diéthylique provoque la précipitation d'un solide blanc. Le produit est obtenu, après filtration et séchage sous le vide de la rampe, avec un rendement de *69%*.

RMN :

$^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 63

^{1}H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,28 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,39 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

2,46 (d, J_{HP} = 16 Hz, 3H, S-CH_3);

3,90 (d-sept, J_{HH} = 6,84 Hz, et J_{HP} = 21,32 Hz, 4H, NCH);

7,6-7,78 (m, 3H, CH_{arom});

8,16 (d, J_{HH} = 7,42 Hz, 2H, CH_{arom});

9,15 (d, J_{HP} = 40 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

13.18 (d, J_{CP} = 4,52 Hz, S-CH_3);

21,1 (d, J_{CP} = 0,75 Hz, CH_3);

22,41 (s, CH_3);

47,57 (d, J_{CP} = 4,5 Hz, NCH);

128,81 (s, CH_{arom});

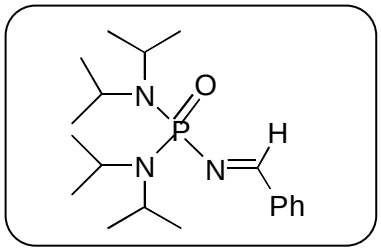
131,38 (s, CH_{arom});

133,1 (d, J_{CP} = 30,9 Hz, C_{ipso});

135,61 (s, CH_{arom});

178,2 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, C=N);

Imine N-phosphoxyde 7 :



A une solution de benzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyle] **3** (0,2 g, 0,6 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajoutée, goutte à goutte, à 0°C, une solution de péroxyde d'hydrogène à 50% en masse dans l'eau (40,6 µl, 0,66 mmol). Le retour à température ambiante est réalisé après 10 minutes à 0°C. L'agitation continue pour 30 minutes avant d'évaporer tous les solvants sous le vide de la rampe. Le produit est extrait par le toluène. L'évaporation du solvant permet l'obtention du produit sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de *95%*.

T_{fusion} : 145-146 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 20,7

^1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,16 (s, 12H, CH_3);

1,23 (s, 12H, CH_3);

3,60 (d-sept, J_{HH} = 6,8 Hz et J_{HP} = 13,5 Hz, 4H, NCH);

7,42-7,53 (m, 3H, CH_{arom});

7,87-7,92 (m, 2H, CH_{arom});

9,04 (d, J_{HP} = 31,7 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

21,23 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

22,02 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

44,41 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

128,01 (s, CH_{arom});

128,65 (s, CH_{arom});

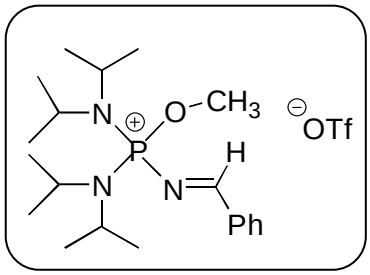
131,47 (s, CH_{arom});

135,97 (d, J_{CP} = 26,4 Hz, C_{ipso});

169,67 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, HC=N);

HRMS calculée for $C_{19}H_{34}N_3OP+$ 352.2518, observée 352.2502.

Imine N-phosphonio <u>9</u> :



A une solution de benzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphoranyle] **7** (1,8 g, 5,13 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté, goutte à goutte, à 0°C, le méthyl trifluorométhanesulfonate (0,603 ml, 5,13 mmol). Après 1h à 40ºC, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit est précipité dans l'Ether. Après séchage sous vide, le produit est obtenu sous forme d'une poudre beige avec un rendement de *74%*.

T_{fusion} : 127-128 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 34,7

^1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,31 (d, J_{HH} = 6,6 Hz, 24H, CH_3);

3,75 (d-sept, J_{HH} = 7 Hz, et

J_{HP} = 12,3 Hz, 4H, NCH);

4,15 (d, J_{HP} = 14,3 Hz, O-CH_3);

7,53-7,71 (m, 3H, CH_{arom});

8,13 (d, J_{HH} = 7,4 Hz, 2H, CH_{arom});

9,23 (d, J_{HP} = 33,8 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

21,8 (s, CH_3);

22,99 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

47,58 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

56,1 (d, J_{CP} = 6,8 Hz, O-CH_3);

129,71 (s, CH_{arom});

132,06 (s, CH_{arom});

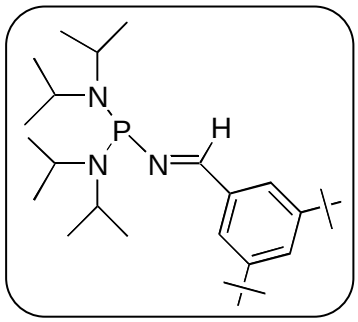
134,6 (d, J_{CP} = 29 Hz, C_{ipso});

136,55 (s, CH_{arom});

179,53 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, C=N);

HRMS calculée for $C_{20}H_{37}N_3OP^+$ 366.2674, observée 366.2706.

Phosphine Imine <u>10</u>:



A une solution de *3,5*-di-tertbuthylbenzaldimine *N*-triméthylsilyle (3,97 g, 14 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajoutée goutte à goutte, à température ambiante, la bis(diisopropylamino)chlorophosphine **1** (3,65 g, 14 mmol). Après une nuit d'agitation à température ambiante, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit attendu est extrait quantitativement avec pentane puis séché sous le vide de la rampe.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 86,5

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,43 (d, J_{HH} = 5,7 Hz, 12H, CH_3);

1,23 (d, J_{HH} = 5,7 Hz, 12H, CH_3);

3,55 (m, J_{HH} = 6,64 Hz, 4H, NCH);

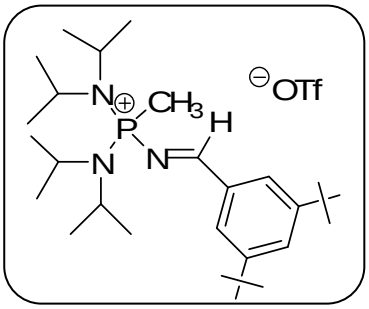
7,23 (d, 1H, J_{HH} = 6,64 Hz, CH_{arom});

7,34 (s, CH_{arom});

7,99 (d, J_{HH} = 8,4 Hz, 1H, CH_{arom});

8 ,97 (d, J_{HP} = 19,3 Hz, 1H, N=CH).

Imine N-phosphonio <u>11</u>:



A une solution de phosphine imine **10** (0,753 g, 1,68 mmol) dans CH_2Cl_2, est ajouté, goutte à goutte, à température ambiante, le méthyl trifluorométhanesulfonate (208 µl, 1,68 mmol). La réaction est instantanée, et tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. L'ajout de l'éther provoque la précipitation d'une poudre blanche. Après filtration de l'éther et séchage du solide sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de *95%*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 53,4

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,20 (d, J_{HH} = 9 Hz, 12H, CH_3);

1,27 (d, J_{HH} = 9 Hz, 12H, CH_3);

2,32 (d, J_{HH} = 12 Hz, 3H, P-CH_3);

3,74 (d-sept, J_{HH} = 6,8 Hz et

J_{HP} = 19,4Hz, 4H, NCH);

7,69 (s, 1H, CH_{arom});

7,89 (s, 2H, CH_{arom});

9,20 (d, J_{HP} = 33 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

13,8 (d, J_{CP} = 73,2 Hz, P-CH_3);

22,84 (s, CH_3);

22,86 (s, CH_3);

31,19 (s, CH_3 t-Bu);

35,06 (s,C_Q t-Bu);

47,08 (s, NCH);

48,04 (s, NCH);

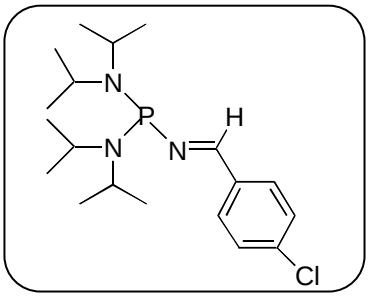
126,3 (s, CH_{arom});

130,7 (s, CH_{arom});

134,7 (d, J_{CP} = 58 Hz, C_{ipso});

179 (s, HC=N).

Phosphine imine <u>12</u> :



A une solution de bis(diisopropylamino)chlorophosphine **1** (0,5 g, 1,87 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajoutée, goutte à goutte, à 0°C, la *p*-chlorobenzaldimine *N*-triméthylsilyle (0,397 g, 2,06 mmol). Après 1h30 d'agitation à 30 ºC, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit est ainsi obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de *80%*.

T_{fusion} : 83-84 °C

RMN :

$^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 85,5

^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,19 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

1,28 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

3,57 (d-sept, J_{HH} = 6,64 Hz, J_{HP} = 10,94 Hz, 4H, NCH);

7,39-7,41 (m, 2H, CH_{arom});

7,72-7,74 (m, 2H, CH_{arom});

8,66 (d, J_{HP} = 21 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

24,3 (d, J_{CP} = 12,8 Hz, CH_3);

24,6 (d, J_{CP} = 12,8 Hz, CH_3);

46,0 (d, J_{CP} = 11,3 Hz, NCH);

128,78 (s, CH_{arom});

129,4 (s, CH_{arom});

129,8 (s, CH_{arom});

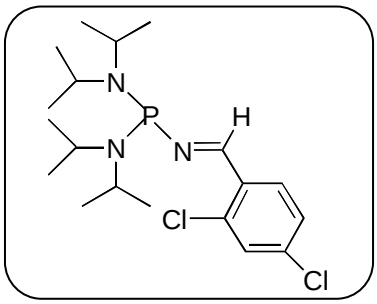
136,3 (s, C_{arom});

136,7 (d, J_{CP} = 15 Hz, C_{ipso});

159,8 (d, J_{CP} = 28,7 Hz, HC=N);

HRMS calculée for $C_{19}H_{33}ClN_3P+$ 370.2179, observée 370.2197.

Phosphine imine 13 :



A une solution de bis(diisopropylamino)chlorophosphine (0,603 g, 2,26 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajoutée goutte à goutte, à température ambiante, la 2,4-dichlorobenzaldimine *N*-triméthylsilyle (0,555 g, 2,26 mmol). Après une nuit d'agitation à 30 ºC, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit est ainsi obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de *72%*.

T_{fusion} : 65-66 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 84,4

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,17 (d, J_{HH} = 5,7 Hz, 12H, CH_3);

1,23 (d, J_{HH} = 5,7 Hz, 12H, CH_3);

3,55 (m, J_{HH} = 6,64 Hz, 4H, NCH);

7,23 (d, 1H, J_{HH} = 6,64 Hz, CH_{arom});

7,34 (s, 1H, CH_{arom});

7,99 (d, J_{HH} = 8,4 Hz, 2H, CH_{arom});

8 ,97 (d, J_{HP} = 19,3 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

24,2 (d, J_{CP} = 6 Hz, CH_3);

24,5 (d, J_{CP} = 7,5 Hz, CH_3);

46,3 (d, J_{CP} = 12,07 Hz, NCH) ;

127,36 (CH_{arom});

129,4 (d, J_{CP} = 6 Hz, CH_{arom});

133,2 (d, J_{CP} = 12,8 Hz, C_{ipso});

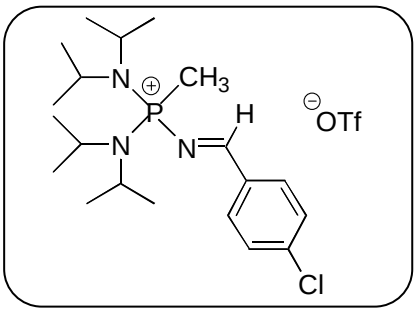
136 (d, J_{CP} = 3 Hz, C_{arom});

136,4 (d, J_{CP} = 2,2 Hz, C_{arom});

156,6 (d, J_{CP} = 21,8 Hz, HC=N);

HRMS calculée for $C_{19}H_{32}Cl_2N_3P$+ 404.1789, observée 404.1803.

Imine N-phosphonio <u>14</u> :



A une solution de *p*-chlorobenzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyle] **12** (200 mg, 0,541 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté, goutte à goutte, à 0°C, le méthyl trifluorométhanesulfonate (67 µl, 0,541 mmol). Après 30 minutes à température ambiante, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit est obtenu par précipitation dans l'Ether. Après filtration et séchage de la poudre blanche sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de *69%*.

T_{fusion}: 121-123 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 55,3

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,29 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

1,37 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

2,41 (d, J_{HP} = 12,9 Hz, 3H, P-CH_3);

3,82 (d-sept, J_{HH} = 6,8 Hz et J_{HP} = 19,56 Hz, 4H, NCH);

7,52-8,15 (d, 2H, J_{HH} = 10,3 Hz, CH_{arom});

8,05-8,09 (d, 2H, J_{HH} = 9,6 Hz, CH_{arom});

9,42 (d, J_{HP} = 31,8 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

13,7 (d, J_{CP} = 83 Hz, P-CH_3);

22,63 (s, CH_3);

22,73 (d, J_{CP} = 0,75 Hz, CH_3);

47,15 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

129,9 (s, CH_{arom});

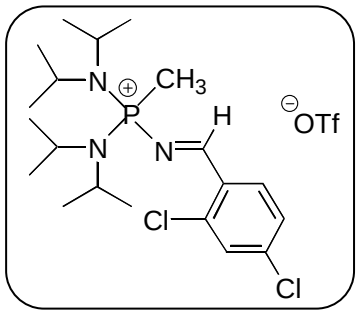
132,8 (s, CH_{arom});

133,6 (d, J_{CP} = 27,9 Hz, C_{ipso});

178,1 (s, HC=N);

HRMS calculée for $C_{20}H_{36}ClN_3P$+ 384.2335, observée 384.2374.

Imine N-phosphonio <u>15</u> :



A une solution de 2,4-chlorobenzaldimine *N*-[bis(diisopropylamino)phosphanyle] **13** (240 mg, 0,59 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté, goutte à goutte, à 0°C, le méthyl trifluorométhanesulfonate (73,5 µl, 0,59 mmol). Après 30 minutes à température ambiante, tous les solvants sont évaporés sous le vide de la rampe. Le produit est obtenu par précipitation dans l'Ether. Après filtration et séchage de la poudre blanche sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de *67%*.

T_{fusion} : 97-99 °C

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 54,7

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,32 (d, J_{HH} = 2,36 Hz, 12H, CH_3);

1,35 (d, J_{HH} = 2,34 Hz, 12H, CH_3);

2,39 (d, J_{HP} = 12 Hz, P-CH_3);

3,83 (d-sept, J_{HH} = 7,04 Hz et J_{HP} = 19,36 Hz, 4H, NCH);

7,46-7,57 (m, 2H, CH_{arom});

8,0 (d, J_{HH} = 9 Hz, CH_{arom});

9,45 (d, J_{HP} = 36 Hz, 1H, N=CH);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

14,2 (d, J_{CP} = 87,5 Hz, P-CH_3);

22,76 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

22,84 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

44,5 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

128,6 (s, CH_{arom});

130,0 (d, J_{CP} = 28 Hz, C_{ipso});

131,02 (s, CH_{arom});

131,33 (s, CH_{arom});

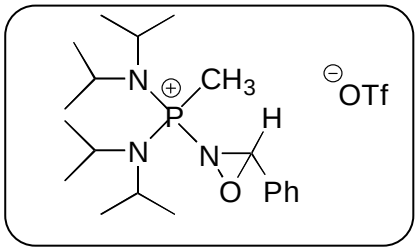
139,91 (s, C_{arom});

142,82 (s, C_{arom});

173,28 (s, HC=N);

HRMS calculée for $C_{20}H_{36}Cl_2N_3P$+ 418.1946, observée 418.1976.

Oxaziridine <u>16</u> :



A une solution de l'imine phosphonium **4** (150 mg, 0,3 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté l'acide *m*-chloroperbenzoïque (129,5 mg, 0,75 mmol) dans CH_2Cl_2. A température ambiante, est ajouté le carbonate de sodium (79,5 mg, 0,75 mmol). Après 3h d'agitation, la solution est filtrée pour éliminer les sels. L'évaporation des solvants donne le produit désiré avec un rendement de *41%*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 65,1

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,3 (d, J_{HH} = 4,6 Hz, 12H, CH_3);

1,32 (d, J_{HH} = 4,6 Hz, 12H, CH_3);

2,25 (d, J_{HP} = 13,5 Hz, 3H, P-CH_3);

3,67 (d-sept, J_{HH} = 4,6 Hz et

J_{HP} = 12,8 Hz, 2H, NCH);

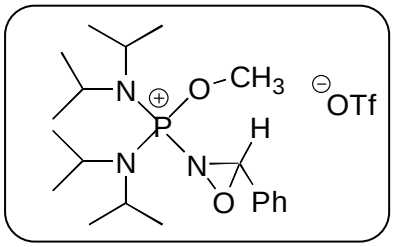
3,88 (d-sept, J_{HH} = 4 Hz et

J_{HP} = 13,2 Hz, 2H, NCH);

5,95 (d, J_{HP} = 9 Hz, 1H, O-CH-N);

7,77-7,79 (m, 5H, CH_{arom}).

Oxaziridine 17 :



A une solution de l'imine phosphonium **9** (54 mg, 0,105 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté l'acide *m*-chloroperbenzoïque (45 mg, 0,26 mmol) dans CH_2Cl_2. A température ambiante, est ajouté le carbonate de sodium (27,7 mg, 0,26 mmol). Après 2h d'agitation, la solution est filtrée pour éliminer les sels. L'évaporation des solvants donne le produit désiré avec un rendement de *44%*.

RMN

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 81 MHz, δ ppm): 39,4

^1H ($CDCl_3$, 200 MHz, δ ppm):

1,34 (d, J_{HH} = 7,0 Hz, 12H, CH_3);

1,44 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

3,8 (d-sept, J_{HH} = 6,8 Hz et J_{HP} = 10,36 Hz, 4H, NCH);

4,26 (d, J_{HH} = 11,7 Hz, 3H, O-CH_3);

5,86 (d, J_{HP} = 10,4 Hz, 1H, O-CH-N);

7,35-7,57 (m, 5H, CH_{arom});

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,4 (s, CH_3);

22,7 (s, CH_3);

48,65 (d, J_{CP} = 4,8 Hz, NCH);

49,0 (d, J_{CP} = 4,3 Hz, NCH);

59,5 (d, J_{CP} = 8,2 Hz, P-OCH_3);

79,9 (d, J_{CP} = 5 Hz, O-CH-N);

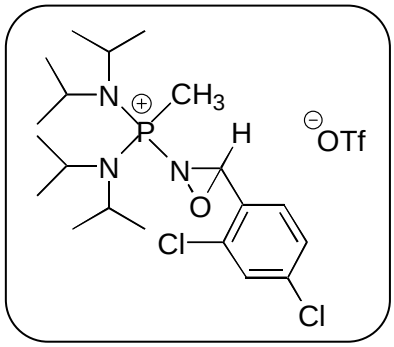
128,4 (s, CH_{arom});

129,1 (s, CH_{arom});

129,63 (d, J_{CP} = 4,4 Hz, C_{ipso});

132,0 (s, CH_{arom}).

Oxaziridine <u>18</u>:



A une solution de l'imine phosphonium **15** (100 mg, 0,176 mmol) dans CH_2Cl_2 est ajouté l'acide *m*-chloroperbenzoïque (76 mg, 0,44 mmol) dans CH_2Cl_2. A température ambiante, est ajouté le carbonate de sodium (46,6 mg, 0,44 mmol). Après 2h d'agitation, la solution est filtrée pour éliminer les sels. L'évaporation des solvants donne le produit désiré avec un rendement de *48%*.

RMN

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 65,9

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,26 (d, J_{HH} = 4,8 Hz, 12H, CH_3);

1,36 (d, J_{HH} = 4 Hz, 12H, CH_3);

2,30 (d, J_{HP} = 13,2 Hz, 3H, P-CH_3);

3,82 (d-sept, J_{HH} = 4,4 Hz et

J_{HP} = 13 Hz, 4H, NCH);

6,01 (d, J_{HP} = 9,3 Hz, 1H, O-CH-N);

7,48-7,51 (m, 3H, CH_{arom}).

Mode opératoire général pour l'époxydation du trans-*β*-méthylstyrène par les oxaziridines 6a-6c-6d: à une solution d'oxaziridine **6** (0,036 mmol) dans $CDCl_3$ est ajouté, à température ambiante, le trans-*β*-méthylstyrène (0.036 mmol). La réaction est suivie par RMN ^1H (500 MHz) pour déterminer la conversion de l'oléfine en époxyde correspondant.

Mode opératoire général pour l'époxydation catalytique de multiples oléfines avec les catalyseurs 3a-d: à une solution aqueuse (1 ml) de Na_2CO_3 (4 eq.) est ajouté, à 0ºC, l'oxone (2 eq.). Après 5 minutes d'agitation, une solution du catalyseur **3** (0.1 eq., 20 mg) dans CH_3CN (1 ml) est ajoutée, suivie par l'oléfine (1 eq.). L'oxydation est suivie par GC.

Partie II

Synthèse de nouveaux carbènes ambiphiles hétérocycliques phosphorés

A-Introduction Bibliographique

I- Définition d'un carbène - Carbènes stables

Les carbènes sont définis comme étant des espèces neutres possédant un carbone divalent avec seulement 6 électrons de valence. Ils ont longtemps été considérés comme des espèces transitoires très réactives et difficiles à isoler.

Les premiers carbènes singulets stables ont été préparés respectivement par Bertrand et Arduengo à la fin des années 80 et au début des années 90[1,2]. Depuis lors, la chimie des carbènes stables a connu un développement très rapide. Ils sont devenus des ligands de choix qui permettent de préparer des complexes organométalliques plus robustes et plus réactifs, conduisant à des catalyseurs avec une meilleure activité catalytique[3,4]. De plus, grâce à leur stabilité et à leurs propriétés spécifiques, ce sont des catalyseurs organiques modulables très réactifs[5].

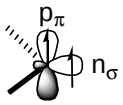
Le champ d'application des carbènes devenant de plus en plus vaste, le développement de nouvelles familles de carbènes stables fait l'objet de nombreuses recherches.

Nous discuterons, dans cette introduction bibliographique, des différents modes de stabilisation, qui sont étroitement liés aux propriétés électroniques et stériques des substituants portés par le centre carbénique. Nous verrons qu'en fonction du type de stabilisation mis en jeu les propriétés spécifiques des carbènes peuvent varier de façon importante, ce qui est très intéressant pour les applications en catalyse (organométallique et/ou organique).

I-1- Etats électroniques :

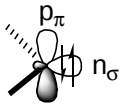
L'atome de carbone a une hybridation sp^2 et les deux électrons non liants peuvent se répartir dans les deux orbitales non liantes p_π et n_σ[6]. Selon l'emplacement des électrons dans ces orbitales, deux états électroniques sont possibles :

- ✓ ***L'état triplet***, où les deux électrons sont chacun dans une orbitale ce qui leur confère un caractère diradicalaire. Aucun carbène triplet n'a été isolé à ce jour, mais divers exemples ont été synthétisés et identifiés. Tomioka a montré que l'encombrement stérique est d'une grande importance pour stabiliser les carbènes triplets et éviter leur dimérisation[7].



Carbène triplet

- ✓ ***L'état singulet***, où les deux électrons sont dans une même orbitale, la n_σ. Ils ont une structure coudée, et ils ont un comportement ambiphilique[6]. De nombreux modèles de carbènes singulets stables sont connus à nos jours.



Carbène singulet

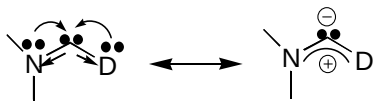
L'état fondamental d'un carbène dépend de l'écart entre les deux orbitales n_σ (HO) et p_π (BV). Quand la différence d'énergie entre ces deux orbitales est inférieure à 1,5 eV, les deux électrons sont non appariés, et l'on a un état triplet. Par contre, quand la différence d'énergie est d'au moins 2 eV, les deux électrons sont appariés dans l'orbitale n_σ et le carbène est à l'état singulet[8]. Cet écart HO-BV dépend fortement des substituants portés par le carbone.

I-2- Stabilisation des carbènes singulets :

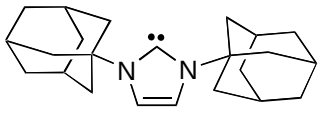
Les carbènes singulets sont stabilisés par au moins un groupement π-donneur. Selon la nature du deuxième substituant du carbène, on distingue trois familles de carbènes singulets stables : les datifs-datifs, les capto-datifs et les datifs-spectateurs.

I-2-1- Datifs-datifs :

Dans ce cas, la lacune électronique sur le carbène est comblée par deux substituants π-donneurs. L'azote, l'oxygène et le soufre ont une électronégativité supérieure à celle du carbone. Ils sont non seulement π-donneurs, mais aussi σ-attracteurs ce qui leur permet de stabiliser efficacement le carbène. Le premier carbène isolé de ce type est un diaminocarbène cyclique et aromatique **I** synthétisé par Arduengo en 1991[2]. Ce carbène est fortement stabilisé par deux groupements amino qui sont d'excellents π-donneurs.



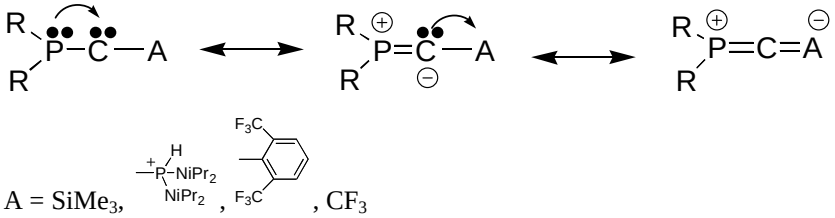
D = NR_2, OR, SR



I

I-2-2- Capto-datifs :

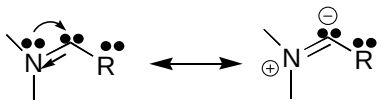
Dans ce type de stabilisation, la déficience électronique du carbone central est comblée par un groupement π-donneur et le doublet libre du carbène est stabilisé par un substituant σ ou π accepteur.



De tels composés ont été synthétisés dans notre laboratoire, parmi eux le premier carbène stable, un (phosphino)(silyl)carbène. Il s'agit de carbènes dans lesquels le substituant π-donneur est un groupe phosphino et le substituant accepteur un silyle, un phosphonio, un trifluorométhyle ou un aryle[9,10].

I-2-3- Datif-spectateurs :

Il y a quelques années, Bertrand et *al.* ont montré qu'un seul substituant π-donneur est suffisant pour avoir un carbène stable. Ce type de stabilisation est particulièrement efficace dans le cas des amino-carbènes. A cause de la plus grande électronégativité de l'atome d'azote comparée à celle du carbone, le groupement amino se comporte, en effet, comme un π-donneur mais aussi comme un σ-accepteur. Cette stabilisation des carbènes est particulièrement importante, puisqu'elle augmente la variété de substituants possibles sur le carbone carbènique[11,12].



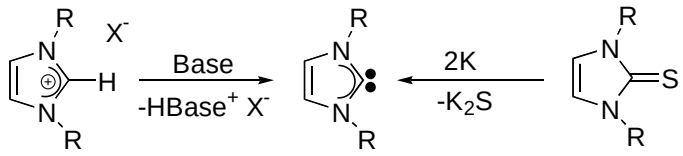
R = PR_2, Aryle, Alkyle

Les propriétés du centre carbénique sont très sensibles aux modifications électroniques de leurs substituants. Nous nous intéressons dans la suite aux divers carbènes singulets stables et à leur réactivité.

II- Les diaminocarbènes :

II-1- Définition et stabilisation :

Les diaminocarbènes NHCs **1** (*N*-Heterocyclic carbenes) sont des carbènes cycliques datif-datifs, avec 2 substituants azotés π-donneurs. Les orbitales p des azotes (paire libre) et la p_π du carbène sont parallèles ce qui permet une bonne compensation de la déficience électronique du carbène. Le doublet libre du carbène est, aussi, stabilisé par l'effet inductif des deux azotes électronégatifs[13]. Ces diaminocarbènes sont obtenus, le plus souvent, par déprotonation d'un sel d'imidazolium **1'**[2] ou par désulfurisation réductrice des imidazolin-2-thiones[14].



1' **1**

Schéma 1 : Synthèses d'un diaminocarbène **1**

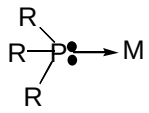
De nombreux diaminocarbènes ont été synthétisés avec différents substituants sur les azotes. Ceux avec des substituants encombrants sont les plus stables. Pour tous ces composés, l'angle autour du carbone central est, comme espéré pour un carbène singulet, fortement coudé (100-110°), ce qui est particulièrement important pour leur utilisation en tant que ligands[15]. De plus, les liaisons N-C sont courtes ce qui montre la bonne délocalisation des paires libres des azotes vers l'orbitale vacante p_π du carbène.

II-2- Applications :

La réactivité des NHCs dépend de leur HO qui est haute en énergie et de l'écart singulet-triplet très important, de l'ordre de 80 kcal/mol[16]. Ceux sont donc des nucléophiles forts avec un faible caractère accepteur. Ils sont considérés, comme des ligands à deux électrons très riches[3].

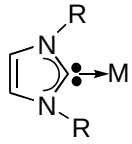
Il a été montré que les carbènes remplacent très avantageusement les phosphines dans de nombreux cas[17]. La liaison métal-carbène est plus forte et supporte des conditions expérimentales extrêmes sans risque de dissociation du ligand. De plus, les NHCs possèdent

un bon pouvoir donneur d'électrons et sont nettement plus encombrants que les phosphines les plus volumineuses comme PCy_3 et $P(iPr)_3$[18]. La topologie des NHCs permet de bien stabiliser les complexes par effet stérique en créant, grâce aux substituants sur les azotes, une poche autour du métal (**III**). Dans le cas des phosphines, la protection stérique du centre métallique est beaucoup moins efficace(**II**)[19].



II

Phosphines



III

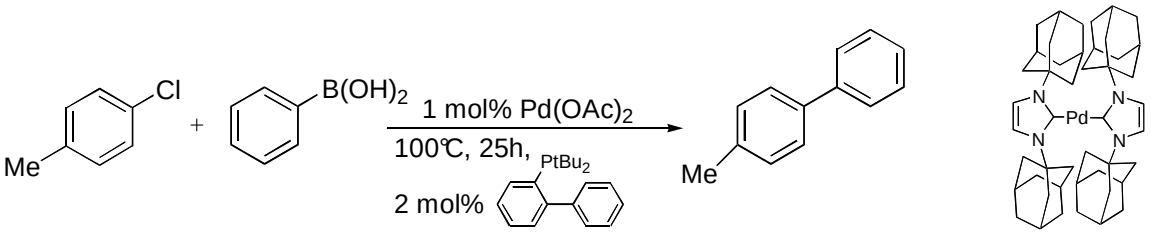
Diaminocarbènes

Les NHCs sont les carbènes stables les plus utilisés en catalyse organométallique. De part la stabilité de leurs complexes, la non-participation de ces ligands dans le processus catalytique (ligand spectateur) évite d'utiliser un excès de ligand[3].

II-2-1- Couplage de Suzuki :

Des complexes carbéniques de Pd(0) ont été utilisés dans les réactions de couplage de type Heck, Suzuki ou dans des réactions d'hydrosilylation. Contrairement aux complexes de phosphines, il suffit d'une faible quantité de ces catalyseurs carbéniques pour avoir de très bons rendements.

Les phosphines encombrées sont de bons ligands pour le couplage de Suzuki. Pour la réaction de couplage du para-chlorotoluène avec l'acide phényle boronique, 1 mol% de catalyseur avec la phosphine permet de réaliser le couplage avec 95 % de rendement en 25 h et à 100 °C[20].



2

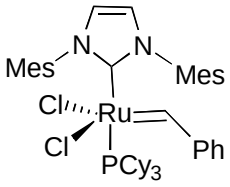
Schéma 2 : Couplage de Suzuki

Avec 3 mol% du catalyseur **2**, qui contient deux ligands NHCs **I**, la même réaction de Suzuki est accomplie à température ambiante en seulement 6h. Le NHC avec les adamantyles

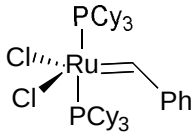
permet au complexe Pd(0) avec seulement deux ligands d'être stable ce qui facilite l'étape cinétiquement limitante qui est l'addition oxydante[21].

II-2-2- Métathèse des oléfines :

Les NHCs sont également utilisés comme ligands dans les complexes de ruthénium tels que **3**, qui sont les complexes de Grubbs dit de 2e génération. Ils sont plus robustes et plus actifs pour la métathèse des oléfines que les complexes **4**, avec deux ligands phosphines[13].



3



4

Des études d'échange de ligands réalisées par Grubbs montrent l'intérêt des NHCs par rapport aux phosphines[22]. Il a ainsi mis en évidence que les phosphines dans **4** se dissocient facilement pour conduire à un complexe à 14 électrons moins stable qui récupère rapidement une phosphine pour reformer le complexe de départ **4**. Cette recombinaison rapide entre en compétition avec la réaction du complexe à 14 électrons avec l'oléfine, ce qui diminue son efficacité catalytique. Avec un ligand NHC, le complexe correspondant à 14 électrons est plus stable et de ce fait, l'activité catalytique est très nettement améliorée (schéma 3).

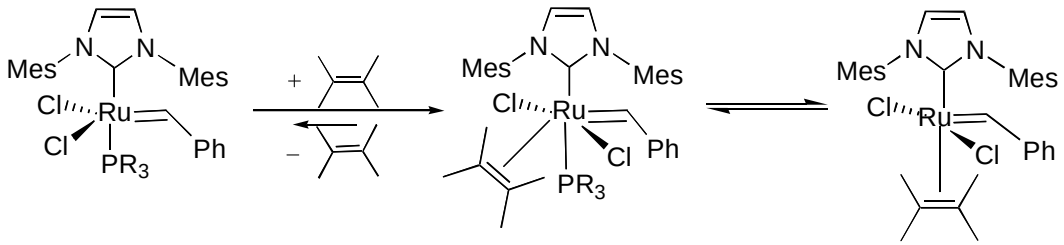


Schéma 3 : Equilibre de la dissociation de PR_3 et de l'association de l'oléfine

II-2-3- Organocatalyse :

La grande réactivité des NHCs trouve de plus en plus d'applications en organocatalyse[5]. A titre d'exemple, l'activation de la réaction de condensation de Claisen.

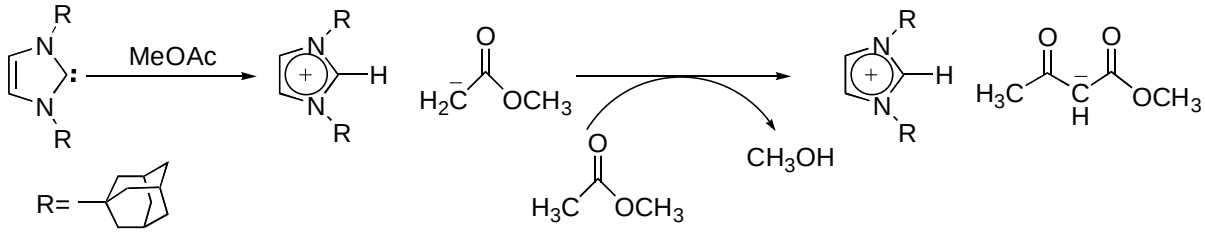


Schéma 4 : Condensation de Claisen

Cette réaction révèle le caractère basique des NHCs (21 < pKa < 27)[23]. La réaction catalytique commence par l'abstraction du proton en α du carbonyle par le carbène pour former l'énolate. L'intervention des NHCs comme bases organiques fortes a été également mise en évidence dans d'autres réactions importantes :

- l'activation de liaisons RO-H pour la catalyse de transestérification[24]

- la polycondensation d'oligomère α–ω-dihydroxypolysiloxane pour préparer des silicones[25].

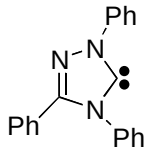
La forte nucléophilie des NHCs a elle été exploitée pour l'activation des esters cycliques en polymérisations et en synthèse des macrocycles[26]. Dans le domaine des silicones, nous avons montré au sein de notre équipe que les NHCs peuvent activer la polymérisation par ouverture de cycle des cyclosiloxanes[25].

III- Modification du cycle carboné :

L'intérêt suscité par les diaminocarbènes a poussé de nombreux groupes de recherche à envisager des modifications structurales. Un troisième atome d'azote a été notamment introduit dans l'hétérocycle, conduisant à une modification de la nature électronique du carbène.

III-1- Carbènes dérivés des triazoles :

Ces carbènes ont été développés par Enders en 1995. Il s'agit des analogues de diaminocarbènes cycliques, dérivés de triazoles[27]. La présence du troisième atome d'azote leur confère une bonne stabilité jusqu'à 150 °C[27]. Il est à noter que le triazole **5** a également été le premier carbène commercialisé[5].



5

L'introduction d'un atome d'azote électronégatif dans l'hétérocycle augmente l'électrophilie du carbène par rapport aux NHCs insaturés classiques. La HO est de -5,8 eV inférieure à celle des NHCs (-5,3 eV), ce qui montre un caractère nucléophile légèrement plus faible des triazoles[28]. De plus, la BV de ces carbènes (1,28 eV) est plus basse que la BV des NHCs classiques (1,69 eV), ce qui leur confère un caractère accepteur plus important.

III-2- Réactivité :

Le caractère ambiphile plus prononcé de ces carbènes est révélé par leur réaction avec les alcools et les amines. Ils s'insèrent dans les liaisons N-H et O-H (schéma 5)[27] contrairement aux NHCs insaturés qui réagissent avec le proton de l'alcool pour l'activer. En effet le double caractère donneur/accepteur des carbènes **5** leur permet d'accepter l'attaque de l'alcoolate ou l'anion amidure qui se forment après déprotonation.

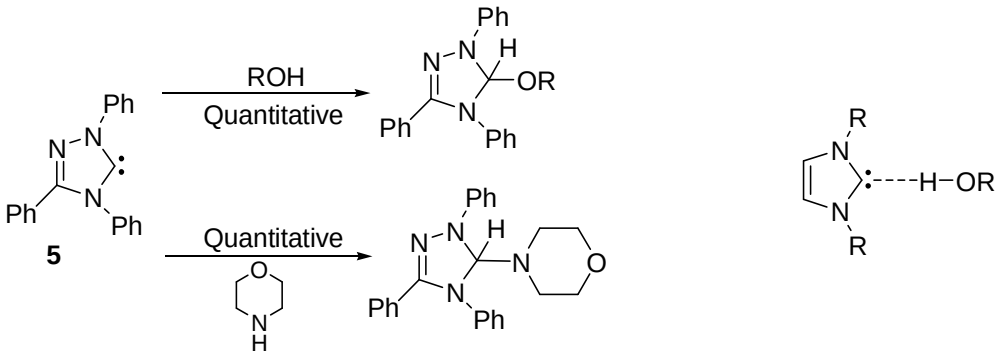


Schéma 5 : Réaction du carbène **5** par insertion dans X-H

Ce caractère ambiphile a été exploité en catalyse organique, notamment pour la condensation benzoïne. L'attaque nucléophile du carbène sur la fonction carbonyle de l'aldéhyde suivie par la migration du proton vers l'atome d'oxygène anionique, conduit à une espèce nucléophile carbonée qui peut réagir avec une autre molécule d'adéhyde pour réaliser le couplage. Il faut noter que, dans ce type d'activation, le caractère accepteur du carbène est très important pour stabiliser la charge négative de l'intermédiaire nucléophile. Ce type d'activation des aldéhydes est particulièrement important puisqu'il transforme une espèce électrophile en nucléophile. Cette propriété des carbènes dérivés des triazoles a été utilisée pour réaliser de nombreuses autres réactions catalytiques[23].

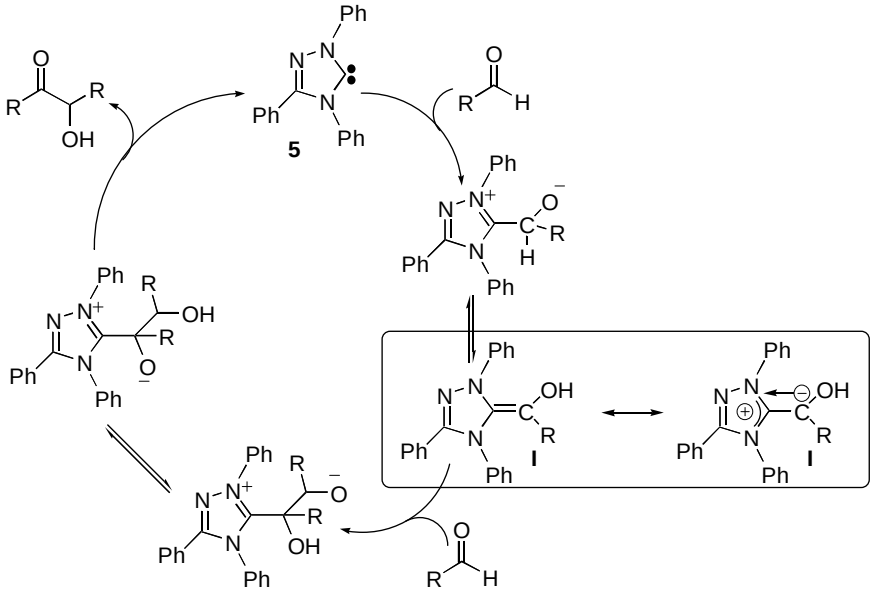
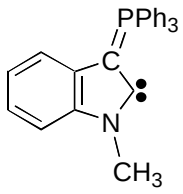


Schéma 6 : Condensation du formaldéhyde catalysée par le carbène **5**

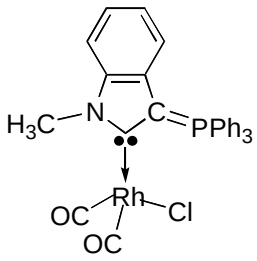
IV- Modification du substituant π-donneur :

IV-1- Carbène amino(ylure) [28] :

Récemment, l'équipe de Kawashima a synthétisé un carbène avec deux groupements π-donneurs différents, un groupement amino et un ylure du phosphore. Ce carbène n'est pas stable, mais il peut être piégé dans la sphère de coordination d'un métal. Ainsi, le complexe de rhodium **6a** a été synthétisé et entièrement caractérisé.



6



6a

L'étude structurale du complexe **6a** montre une liaison $C_{carbène}$-N de 1,370 Å, plus longue que celle observée dans le cas des NHCs (1,32-1,37 Å). De plus, la liaison $C_{carbène}$-C est de 1,396 Å, qui se rapproche plus d'une double liaison C=C. Ceci indique que la π-donation de l'ylure est supérieure à celle du groupement amino. De plus, puisque le substituant π-donneur carboné présente un effet d'induction moins prononcé que celui des groupements amino, la densité électronique du carbène devrait être plus haute, faisant de ces

espèces de meilleurs donneurs d'électrons que les NHCs. Les études théoriques montrent que le niveau énergétique de la HO de ce carbène (-4,4 eV) est considérablement plus haut comparé à celui des NHCs (-5,3 eV). De ce fait, ce carbène est le ligand qui présente le caractère donneur d'électrons le plus fort connu à ce jour.

IV-2- Diphosphinocarbènes :

IV-2-1- Description :

Dans ce composé, les deux azotes sont remplacés par des phosphores. La planéarité des phosphores est imposée par des groupements encombrants et par l'effet du cycle[29]. La structure obtenue par diffraction des Rayons X du composé **7**, montre des liaisons P-C (1,673 - 1,710 Å) plus courtes que les P-C simples généralement supérieures à 1,80 Å, ce qui montre l'existence d'une interaction entre les deux phosphores et le carbène[16].

7

L'orbitale HO (-5,0 eV) étant plus haute que celle des NHCs (-5,3 eV), les diphosphinocarbènes présentent un caractère nucléophile plus fort ce qui s'explique par le fait que les phosphores sont des π-donneurs mais également des σ-donneurs (électronégativité N > C > P). La présence des liaisons P-C à caractère double entraîne la diminution de l'énergie de l'orbitale BV ce qui conduit à un écart singulet/triplet de 41,4 kcal/mol nettement inférieur à celui des NHCs (80 kcal/mol).

Les diphosphinocarbènes **7** sont donc des nucléophiles forts, présentant un pouvoir accepteur important comparé aux analogues NHCs.

IV-2-2- Réactivité :

Les spécificités (forte nucléophilie/caractère accepteur) des diphosphinocarbènes ont été bien démontrées par la réactivité, particulièrement dans la réaction de cyclopropanation avec une oléfine pauvre en électrons. Avec les NHCs, ce type de réaction n'est pas observé à cause de leur écart singulet/triplet trop élevé[23].

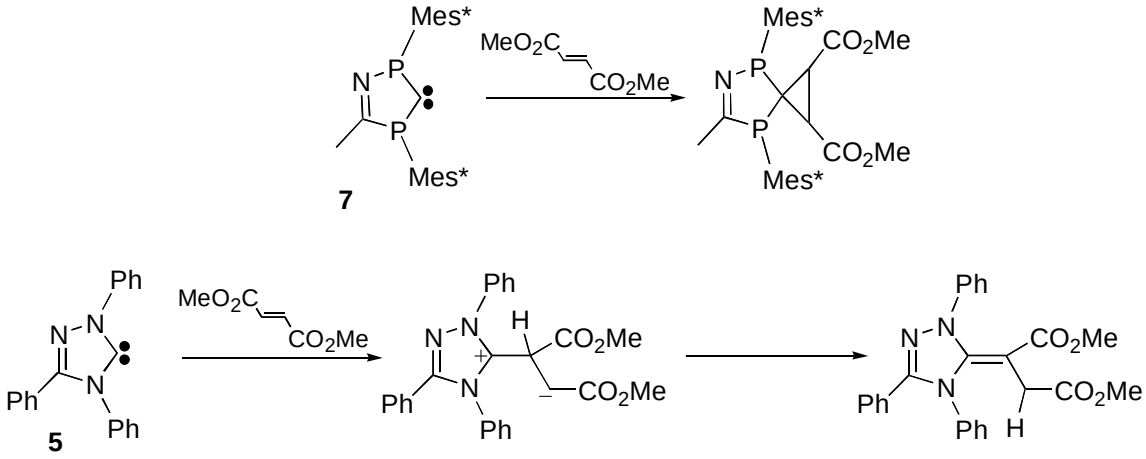


Schéma 7 : Réaction des carbènes **5** et **7** avec une oléfine pauvre en électrons

Contrairement aux NHCs qui réagissent avec l'eau par addition nucléophile de ^{-}OH sur le carbone, les PHCs subissent l'attaque sur le phosphore électrophile pour donner l'oxyde de phosphine. Dans les deux cas, la première étape est la protonation du centre carbénique[29].

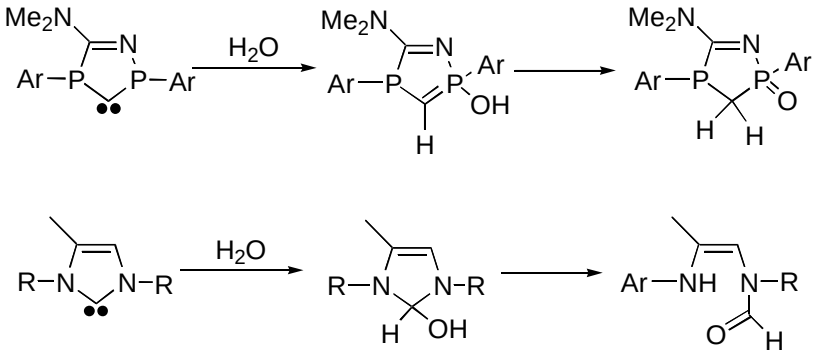


Schéma 8 : Comparaison de la réactivité des NHCs et PHCs avec l'eau

Cette différence de réactivité est également observée dans la réaction des diphosphinocarbènes avec le benzaldéhyde. Alors que les NHCs sont des catalyseurs pour la condensation benzoïne, les PHCs réagissent avec l'aldéhyde pour former un diphosphafulvène[29]. Cette différence s'explique par le fait que le phosphore est capable de former des espèces hypervalentes, ce qui n'est pas le cas de l'azote.

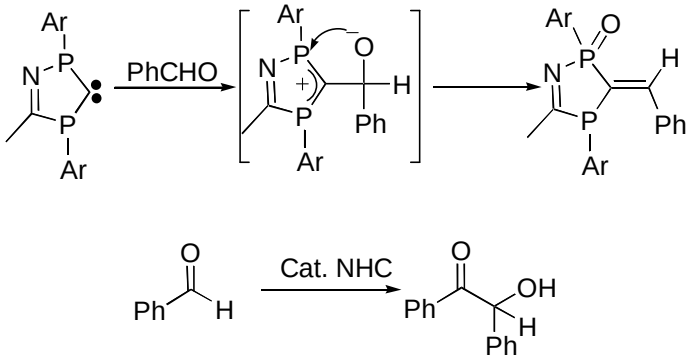
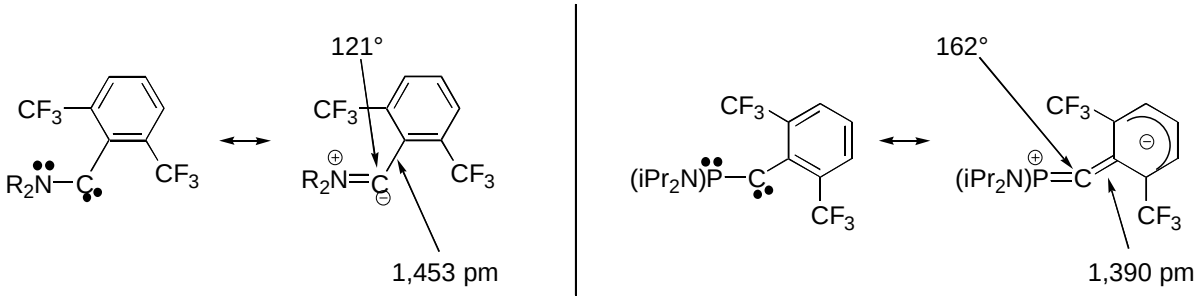


Schéma 9 : Réaction des diphosphinocarbènes avec les aldéhydes

V- Carbène avec un seul substituant π-donneur :

V-1- Carbènes amino alkyle- et amino aryle- acycliques :

Les premiers carbènes stabilisés avec un seul substituant π-donneur, ont été synthétisés par Bertrand et *al*. Ce sont des carbènes acycliques amino-aryle[12] et amino-alkyle[30]. C'est l'azote seul qui joue le rôle de π-donneur et σ-accepteur et stabilise le carbène alors que le groupement aryle est spectateur et n'interagit pas avec le centre carbénique. Ce système de stabilisation, datif-spectateur a été bien démontré en comparant ces composés avec les phosphinocarbènes stabilisés par un système capto-datif. Dans le cas des phosphinocarbènes, on constate que la liaison $C_{carbene}$-C_{aryle} est courte et que l'angle autour du carbone carbénique est grand, ce qui indique une délocalisation de la paire libre du carbène dans le système π du substituant aryle. Par contre, l'amino-carbène présente une liaison C-C plus longue (1,453 Å) comparable à une liaison simple et un angle autour du carbone central de 121° typique d'un carbone à hybridation sp^2. De plus, la liaison N-$C_{carbène}$ est très courte proche d'une liaison N=C double, ce qui montre une stabilisation par le groupement amino π-donneur. Ceci montre aussi que le substituant aryle ne participe pas à la stabilisation du carbène dans le cas de l'aminocarbène, il s'agit d'un substituant spectateur.



Dans le cas des alkylaminocarbènes, on introduit un substituant avec un bon pouvoir σ-donneur. Les alkylaminocarbènes sont, de ce fait, particulièrement riches en électrons. En effet, l'énergie de la HO (-4,3 eV) est plus haute que celle des NHCs (-5,4 eV). La présence d'un seul groupement π-donneur comme substituant du carbène rend l'écart singulet-triplet de ces composés particulièrement petit (26,7 kcal/mol), bien inférieur à celui des NHCs (80 kcal/mol)[31]. Ceci fait des amino-carbènes des espèces à caractère ambiphile hautement prononcé.

Les propriétés de ces carbènes, caractère ambiphile prononcé et nucléophilie forte, ont été mises en évidence par des réactions typiques pour des carbènes transitoires, réaction de couplage avec l'isonitrile et réactions de cyclopropanations avec des oléfines pauvres en électrons.

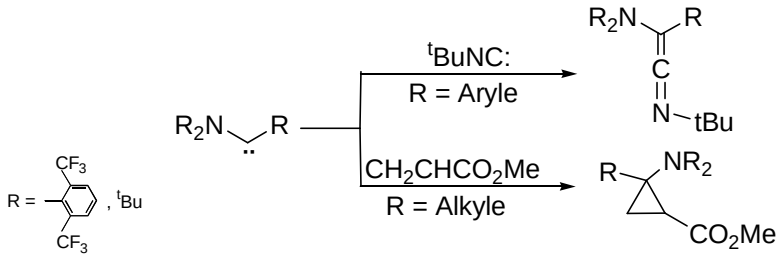


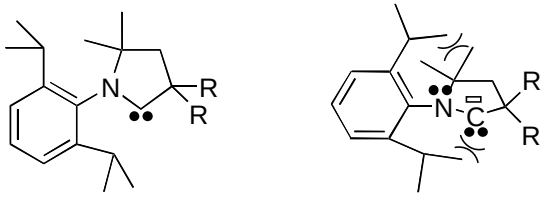
Schéma 10 : Réactions classiques des carbènes amino-alkyle et amino-aryle

Ces mono-amino carbènes acycliques présentent néanmoins une faible stabilité à température ambiante. Ce problème a été résolu en passant aux carbènes aminoalkyles cycliques.

V-2- Carbènes AlkylAmino Cycliques (CAAC):

V-2-1- Généralités :

Les versions cycliques des amino(alkyl)carbènes (CAACs) ont été mises au point par Bertrand et *al*.[32]. La structure cyclique rigide et le substituant aryle très encombré sur l'azote force la planéarité du groupement amino. De ce fait, la capacité de π-donation du groupement amino vers le centre cabénique augmente, ce qui rend ces carbènes encore plus stables, même à haute température.



8

Du fait de la très bonne délocalisation de la paire libre de l'azote, l'écart singulet/triplet est plus grand (46 kcal/mol) que celui des amino(alkyl)carbène acyclique (26,7 kcal/mol), mais cependant encore bien inférieur à celui des NHCs (80 kcal/mol)[31].

Le passage des amino(alkyl)carbènes acycliques à des carbènes cycliques a permis de gagner en stabilité sans perdre le caractére ambiphile si important pour la réactivité. Ainsi, les CAACs trouvent de nombreuses applications en catalyse organique, pour l'activation de diverses molécules, et comme ligands remarquables pour les métaux de transition où ils sont capables de stabiliser des complexes cationiques.

V-2-2- Réactivité :

Les propriétés particulières des CAACs sont démontrées par la fixation du CO pour former le cétène correspondant, alors que dans le cas des NHCs une simple interaction de type Van der Waals est observée[33]. Ce résultat est en accord avec une forte nucléophilie et un caractère accepteur important des CAACs, comparés aux NHCs. Dans le cas de ces derniers, l'orbitale BV étant trop élevée, elle ne peut pas stabiliser la charge négative sur le carbone, défavorisant ainsi l'interaction NHC-CO

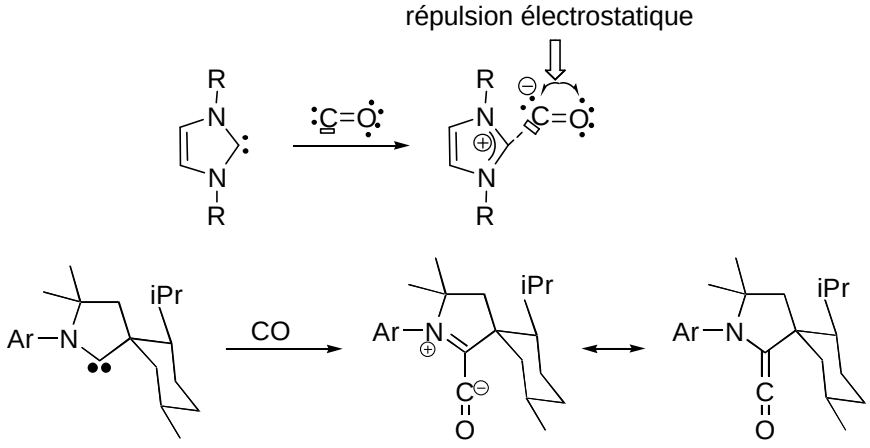


Schéma 11 : Réaction des NHCs et CAACs avec le CO

De plus, ces spécificités des CAACs permettent de réaliser l'activation des petites molécules comme H_2 et NH_3[31].

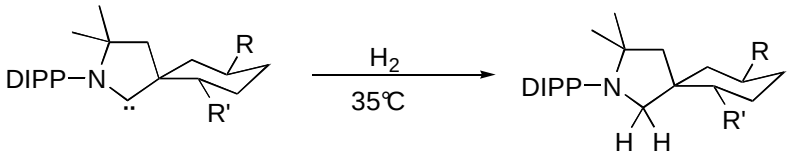


Schéma 12 : Activation de la molécule H_2

Un autre avantage des CAACs est la diversité possible des substituants au niveau du carbone en α du carbène. La nature de ces groupements varie de petit à volumineux, flexible ou/et rigide. Plus le substituant sur le carbone est volumineux et rigide, par exemple le cyclohexyle substitué **10**, plus le carbène est bien protégé et permet une plus grande sélectivité à cause de sa structure figée[32].

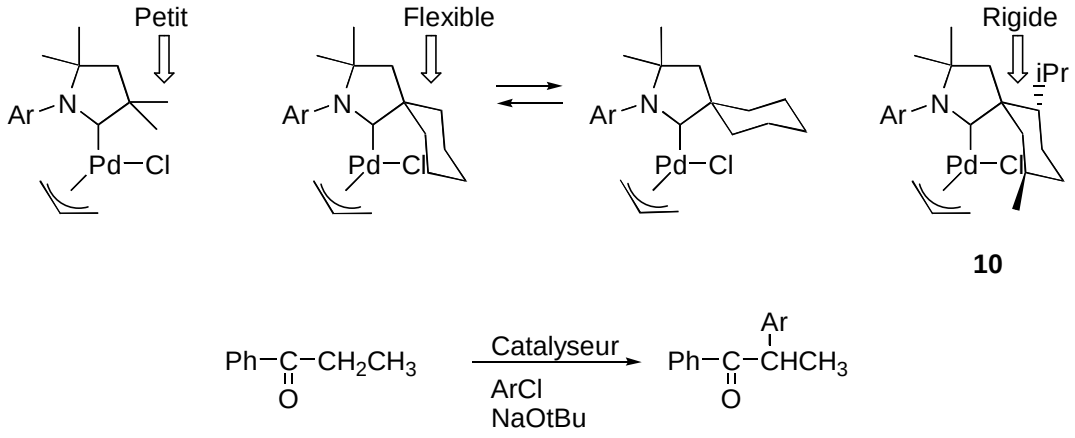


Schéma 13 : Divers substituants de CAACs et application en catalyse

L'introduction d'un substituant cyclique très encombré et rigide a permis de stabiliser des complexes métalliques avec une déficience électronique comme le premier complexe cationique stable de Pd(II) à 14 électrons[34]. Dans ce cas, le centre métallique cationique est stabilisé par des interactions agostiques avec les atomes d'hydrogène du cyclohexyle. La position de ces hydrogènes est bien fixée par la rigidité du cycle substitué. Par une approche similaire, un complexe cationique d'or extrêmement robuste a également été préparé. Ce complexe cationique permet de réaliser des réactions catalytiques originales comme des couplages de carbène-vinylidène pour la synthèse de cumulènes ou des réactions d'hydroamination en utilisant l'ammoniac[35].

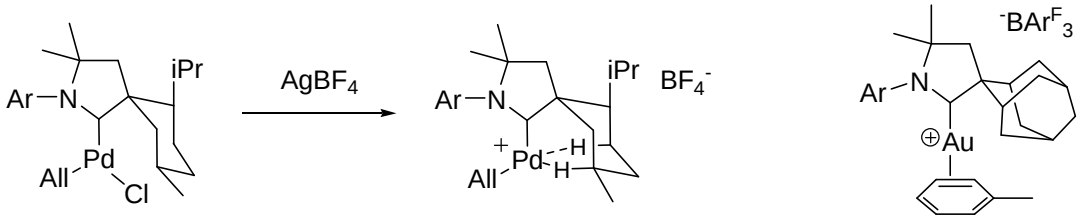
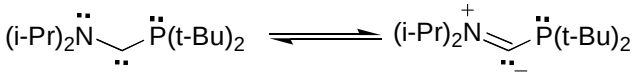


Schéma 14: Complexes cationiques d'or et de palladium

V-3- Phosphino(amino)carbènes :

Dans notre équipe, un autre exemple de carbène datif-spectateur a été mis au point, les phosphino(amino)carbènes[36].

L'énergie de planéarisation du phosphore (35 kj/mol) est beaucoup plus importante que celle de l'azote (4 kj/mol) et de ce fait, le phosphore dans ces carbènes reste pyramidal et la liaison P-C est simple. Par contre, l'azote est plan et la liaison N-C a un caractère double. C'est donc le groupement amino seul qui est π-donneur par rapport au centre carbénique.



10 **10'**

Comme le phosphore ne participe pas à la stabilisation, ces carbènes sont bi-fonctionnels (schéma 6)[36].

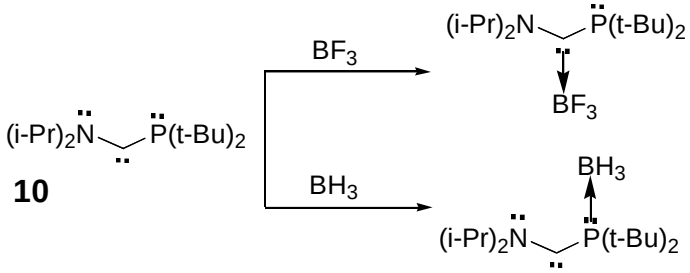


Schéma 15 : Bifonctionnalité de **10**

Un autre exemple de phosphinocarbène a été développé dans notre équipe, ce sont les phosphino(silyl)carbènes qui eux sont de type capto-datif et présentent une réactivité totalement différente.

VI- Carbènes Capto-datifs :

VI-1- Phosphino(silyl)carbènes :

Ces carbènes ont été obtenus dans notre équipe[37], et sont les seuls carbènes stables à température ambiante réagissant comme des carbènes transitoires. L'orbitale vacante de ces phosphino(silyl)carbènes est plus accessible que dans le cas des NHCs à cause de la moindre capacité de π-donation du phosphore par rapport à l'azote (barrière d'inversion 35 kj/mol). Les calculs théoriques pour ce type de carbène ont révélé un écart singulet/triplet de seulement 11 kcal/mol considérablement inférieur à ceux observés pour les autres carbènes stables.

La réactivité de ce type « carbènes transitoires » a été mise en évidence par des réactions de cyclopropanation et par des réactions d'insertion C-H. Il est important de signaler que ces réactions ne sont pas observées avec les NHCs.

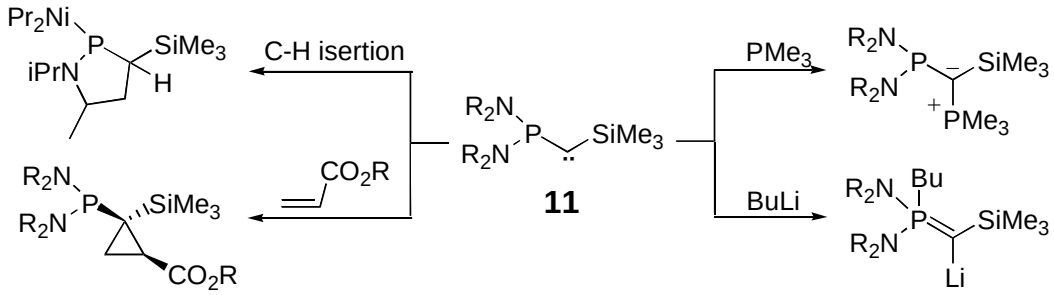


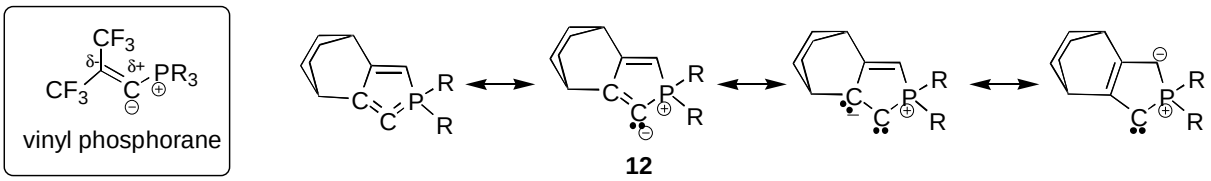
Schéma 16 : Réactivité de **11**

La BV des phosphino(silyl)carbènes est très basse en énergie et facilement accessible, ce qui a été montré par la réaction avec des nucléophiles faibles comme les phosphines pour donner les ylures correspondants. Par contre, un nucléophile comme BuLi attaque sur le centre phosphoré, conduisant au premier ylure de phosphore lithié[38]. Ces deux expériences montrent que la BV du système se situe entre le phosphore et le carbone.

Un autre aspect important de la chimie des phosphino(silyl)carbènes est la réaction complètement diastéréosélective avec les oléfines pauvres en électrons qui conduit exclusivement à l'isomère *syn* où le groupement phosphino se situe du même côté que la fonction ester[39]. Cette sélectivité est due à des facteurs orbitalaires et non stériques puisque le groupement phosphino est plus encombrant que le silyle. La réaction de cyclopropanation se fait par interaction entre la HO du carbène et la BV de l'alcène. Compte tenu de la donation du phosphore pour la stabilisation du carbène, la BV du carbène présente un caractère $\pi^*_{(PC)}$

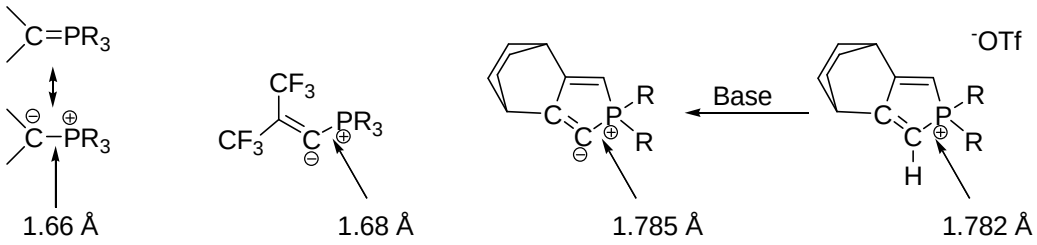
qui interagit avec l'orbitale HO de l'alcène. Cette interaction vient appuyer la spécificité de l'atome de phosphore dans ces carbènes. Il assure la stabilisation du carbène et à cause de sa difficulté de planéarisation la BV du système est basse en énergie et peut interagir avec les substituants des oléfines.

VI-2- Carbènes vinylidènephosphoranes cycliques[40] :



12

Très récemment, un carbène cyclique stable original, a été synthétisé dans notre laboratoire. Ce carbène est, en fait, un dérivé de vinylphosphoranes (phosphacumulène) avec une structure cyclique. Les vinylphosphoranes sont des espèces d'ylures insaturés avec une fonction vinylique. Ces vinylphosphoranes avec des substituants attracteurs comme le groupement trifluorométhyle en position terminale de l'oléfine présentent une réactivité typique de carbènes du fait de la polarisation de la liaison π[41]. Dans le cas de **12**, avec le système π conjugué cyclique connecté au groupement phosphonio, on peut considérer cette espèce comme un carbène stabilisé par un substituant π-donneur (un ylure conjugué). De plus, comme il y a un groupement π-accepteur phosphonio, on peut envisager ce vinylphosphorane comme un carbène formellement de type capto-datif. Ici le groupement phosphonio est doublement accepteur-π, pour le système-π ainsi que pour la paire libre du carbène. Le carbène **12** est parfaitement stable à température ambiante.

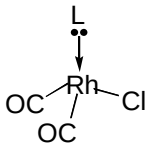


En l'absence de substituants électronégatifs comme des groupements aminos, ce carbène montre une nucléophilie très forte. De plus, la présence du groupement phosphonio, un attracteur fort, induit un écart singulet-triplet relativement faible (32,4 kcal/mol) comme dans le cas des mono-amino carbènes (23-46 kcal/mol). De façon intéressante, les analyses structurales du carbène **12** montrent une longueur de liaison $C_{carbene}$-P extrêmement longue

(1.785 Å) par rapport à celle d'ylures non-stabilisés (1.66 Å)[42] et de vinylphosphoranes (1.68 Å). En effet, cette valeur est comparable à celle du précurseur protoné (1.782 Å)[40]. Ce résultat indique une faible interaction-π ou même une absence d'interaction entre la paire libre du carbène et le groupement phosphonio, probablement dû à la structure cyclique avec un angle carbénique très petit (99,9 °). Cet effet très particulier rend cette paire libre totalement disponible comparée à celle d'autres ylures bien stabilisés par un groupement phosphonio, ce qui augmente encore la nucléophilie du carbène. En effet, il se comporte comme un ligand pour les métaux de transition avec un caractère donneur très fort, bien supérieur à celui des NHCs et des CAACs. On pourrait donc s'attendre, en développant la chimie de ce type de carbène, à observer une réactivité similaire à celle des CAACs mais avec une nucléophilie bien supérieure.

VII- Comparaison de la capacité de donation des carbènes stables vis-à-vis des métaux de transition :

Afin de comparer les capacités de donation des ligands vis-à-vis des métaux transition, une des méthodes les plus couramment utilisées est la comparaison de la fréquence en Infra Rouge des carbonyles des complexes de $[RhCl(CO)_2L]$ (L = ligand). Plus la fréquence du CO est faible et plus le ligand carbène est donneur. Dans le Tableau 1 sont listés les moyennes des fréquences IR des CO pour les complexes de rhodium avec les différents ligands cités dans ce chapitre.

Complexe de Rh : 

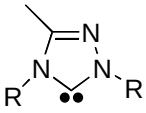
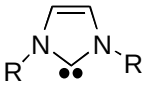
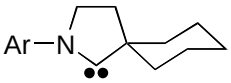
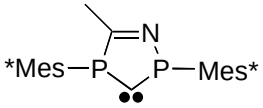
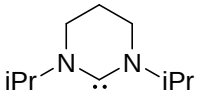
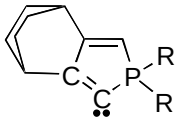
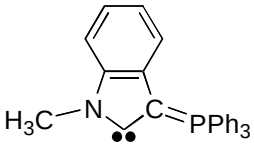
L	ν moyenne cm^{-1}	Référence
:PCy_3	2028	[43]
	2049	[16]
	2036	[44]
	2035	[32]
	2022	[16]
	2019	[45]
	2017	[40]
	2012	[28]

Tableau 1 : Fréquences IR des CO dans les complexes [Carbène-$Rh(CO)_2Cl$]

Ces résultats montrent que le remplacement des substituants amino par des substituants plus électropositifs, et plus particulièrement par un substituant de type ylure, est très efficace pour augmenter la capacité de donation des ligands carbéniques.

VIII- Conclusion :

La chimie des carbènes stables s'est beaucoup développée ces dernières années ce qui permet leur application dans de nombreuses réactions. Leur réactivité dépend essentiellement des substituants en α du centre carbénique. Comme nous venons de le voir, un seul substituant π-donneur est capable d'assurer la stabilité de ces carbènes. Pour avoir un caractère nucléophile important, il est préférable que ce substituant ne soit pas σ-attracteur, permettant de garder une densité électronique importante sur le carbène.

Très récemment, notre groupe a pu mettre au point un carbène vinylidènephosphorane qui présente des propriétés électroniques très intéressantes, il joue le rôle d'un très bon ligand σ-donneur et s'apparente au CAACs par son faible écart singulet triplet (32,4 kcal/mol).

Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons voulu apporter des changements structuraux à ce nouveau type de carbène afin d'augmenter le caractère ambiphile (plus nucléophile et plus accepteur), et d'avoir un outil synthétique encore plus performant.

Références Bibliographiques

[1]- A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.

[2]- A. J. III Arduengo, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.

[3]- W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.

[4]- E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.

[5]- D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606.

[6]- D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

[7]- E. Iwamoto, K. Hirai, H. Tomioka, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14664.

[8]- R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485.

[9]- E. Despagnet-Ayoub, S. Solé, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 124.

[10]- C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, 288, 834.

[11]- Y.Canac, S. Conejero, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7312.

[12]- S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, 292, 1901.

[13]- J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4112.

[14]- N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.

[15]- M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus,,B. Pedersen, W. A. Herrmann, and G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5865.

[16]- D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700.

[17]- M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, 23, 976.

[18]- J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370.

[19]- **a)** L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407. b) W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437.

[20]- J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (16), 2413.

[21]- C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (8), 1363.

[22]- M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.

[23] - G. A. Grasa, R. Singh, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2004**, 2890.

[24]- N. Marion, S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988.

[25]- M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato, S. Stérin, E. Fleury, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692(4), 705.

[26]- D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2627.

[27]- D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34 (9), 1021.

[28]- S.-Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141.

[29]- J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 178.

[30]- V. Lavallo, J. Mahfouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8670.

[31]- G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439.

[32]- V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.

[33]- V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3488.

[34]- V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236.

[35]- V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224.

[36]- N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6806.

[37]- T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998.

[38]- S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38(5), 678.

[39]- A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 621.

[40]- M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. D. Cossio, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(39), 7530.

[41]- D. J. Burton, S. Shinya, R. D. Howells, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3689.

[42]- J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B.* **1969**, 350.

[43]- A. R. Chianese, X. W. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.

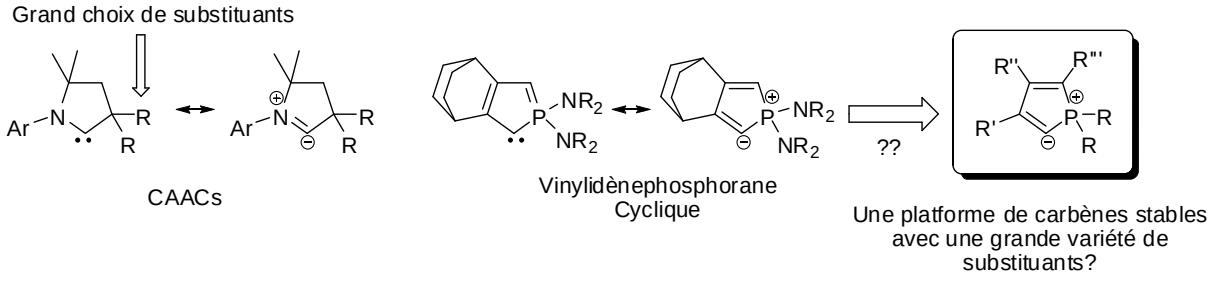
[44]- A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717.

[45]- M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Onganica, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256.

B – Résultats et discussion

I- Stratégie :

Comme nous venons de le voir dans l'introduction, les propriétés électroniques d'un carbène peuvent être modulées en modifiant les substituants en α du centre carbénique. Le système de stabilisation (datif-spectateur) des (amino)(alkyl)carbènes cycliques (CAACs), par un seul substituant π-donneur amino, confère des propriétés spécifiques au centre carbénique : ambiphilie hautement prononcée avec une nucléophilie très forte. Ceci permet de réaliser, non seulement des réactions organiques[1] et organo-catalytiques originales mais aussi de les utiliser en tant que ligands très riches en électrons pour préparer des complexes de métaux de transition avec des propriétés particulièrement intéressantes[2]. Dans ce dernier cas, le grand choix de substituants alkyles permet de réaliser des réactions catalytiques sélectives lorsque celles-ci sont fortement dépendantes de la nature du substituant spectateur (taille, conformation)[3]. De plus, les CAACs sont capables de stabiliser des complexes déficients en électrons tel que des complexes cationiques d'or[4].



Les vinylidènephosphoranes cycliques très récemment synthétisés dans notre équipe[5], montrent des propriétés électroniques intéressantes avec un mode très original de stabilisation du centre carbénique. Ce carbène est stabilisé par un système capto-datif, composé d'un ylure conjugué (π-donneur) et d'une fonction phosphonium (π-accepteur). De ce fait, le groupement phosphonio montre une double fonction par rapport au système σ(HO) et π(BV). On note, dans ce carbène, l'absence d'atomes électronégatifs liés au centre carbénique et une très forte donation d'électrons par l'ylure conjugué. De plus, la structure cyclique insaturée minimise l'interaction entre la paire libre et le centre phosphonio. L'ensemble de ces effets électroniques et structuraux, induit pour ce carbène une très forte nucléophilie comparée à celle des NHCs ou des CAACs.

Le caractère accepteur d'électrons du centre phosphonio par rapport au système π-conjugué baisse le niveau de la BV et, par conséquent, l'écart HO-BV (singulet-triplet) devient relativement petit (ΔE_{ST} = 32,4 kcal/mol). Ceci nous laisse espérer un caractère

ambiphile prononcé comme pour les CAACs (ΔE_{ST} = 40-46 kcal/mol), mais avec une nucléophilie supérieure. Au niveau des variations structurales possibles, le centre phosphonio nous offre un grand choix de substituants ce qui devrait permettre d'accéder à une large gamme de vinylidènephosphoranes cycliques comme dans le cas des CAACs.

Le principal problème avec cette nouvelle famille de carbènes concerne la voie de synthèse qui implique 9 étapes relativement délicates et longues.

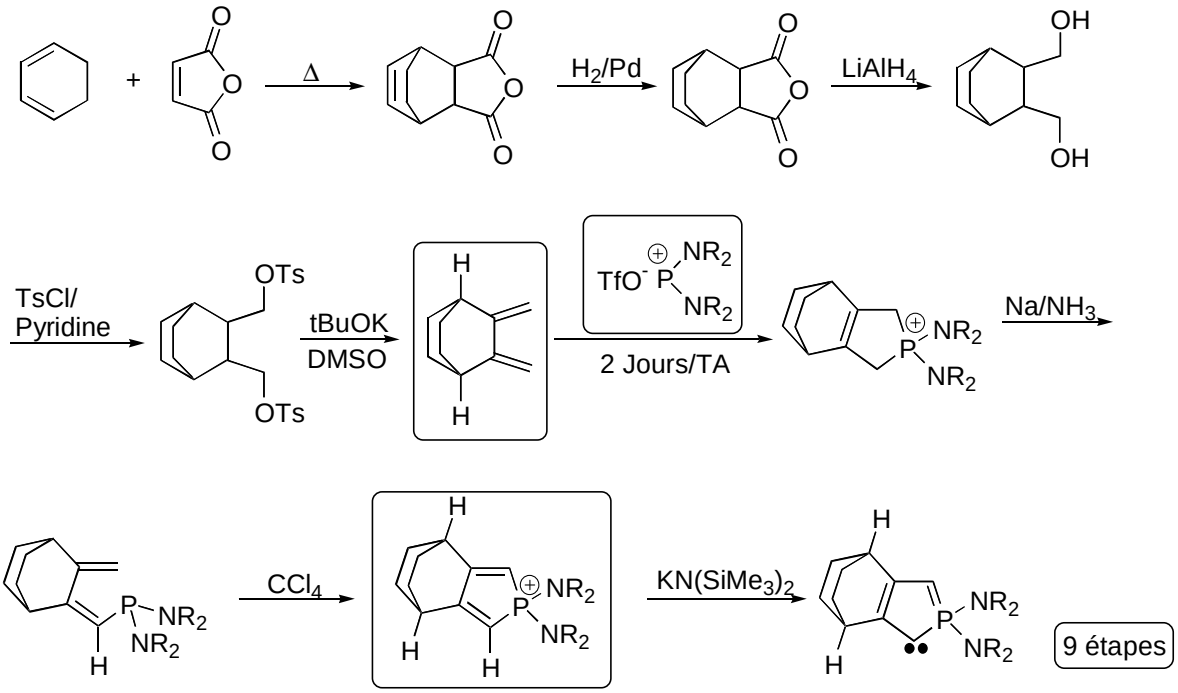


Schéma 1 : Synthèse des vinylidènephosphoranes

Ces difficultés de synthèse sont liées au fait que pour obtenir un vinylidènephosphorane stable, il faut satisfaire à plusieurs conditions. La première contrainte, qui limite le choix du diène, est la nécessité de ne pas avoir de protons acides pour éviter des réactions secondaires lors de la dernière étape. En effet, l'addition d'une base forte sur un précurseur potentiel de carbène avec un groupement méthyle en β du phosphore, facilement synthétisé en deux étapes à partir de produits commerciaux, ne conduit pas au carbène souhaité mais à un ylure conjugué stable après déprotonation du méthyle. La seconde difficulté provient de problèmes de conformation/encombrement stérique que l'on rencontre avec des diènes 2,3-substitués (di-phényles ou di-*tert*-butyles) pour lesquels la réaction de cycloaddition avec les sels de phosphénium n'a pas lieu.

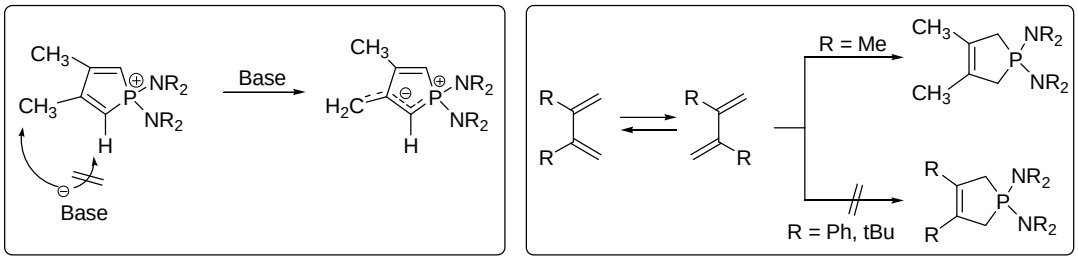
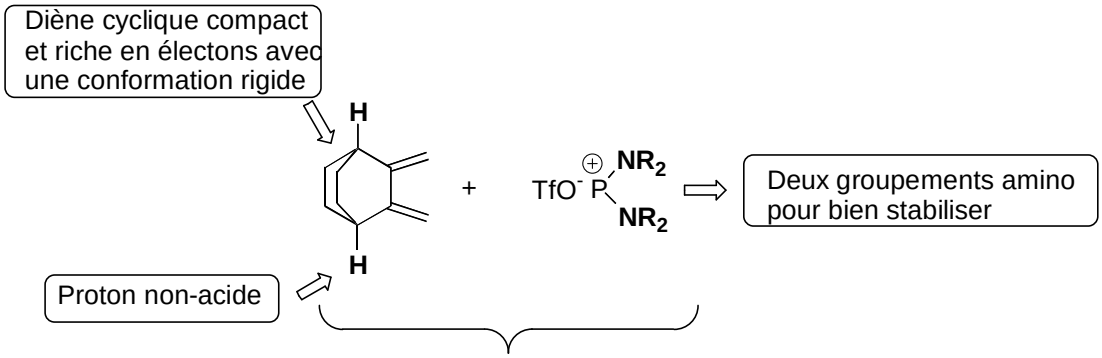


Schéma 2 : Problèmes avec la synthèse des vinylidènephosphoranes

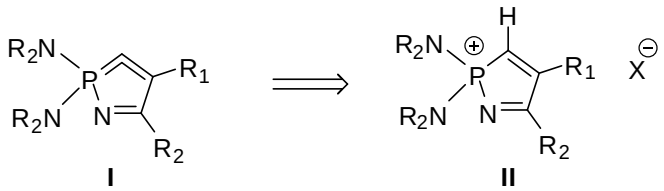
Ces différentes contraintes limitent pratiquement le choix du diène à une structure bi-cyclique sans protons acides, telle que celle utilisée pour réaliser la cycloaddition [1+4]. De plus, les cations phosphénium ne sont réellement stables qu'avec des substituants aminos volumineux[6], ce qui limite là aussi les choix possibles.



Limitation structurale pour modifier les carbènes correspondants

L'ensemble de ces constatations nous a conduit à envisager une nouvelle stratégie de synthèse nous offrant une plus grande variété de structures.

Pour cela, nous nous sommes orientés vers des structures cycliques telles que **II**, qui nous ont semblé facile d'accès, et qui devraient être de bons précurseurs pour les vinylidènephosphoranes azotés **I**.



La synthèse de phosphazènes cycliques insaturés a été décrite en 1971 par Zeiss[7]. Il s'agit d'une réaction de cycloaddition [3+2] intermoléculaire entre une phophine imine et un alcyne portant un groupement électro-attracteur.

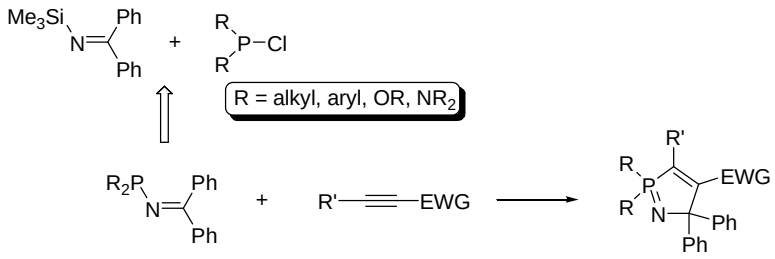
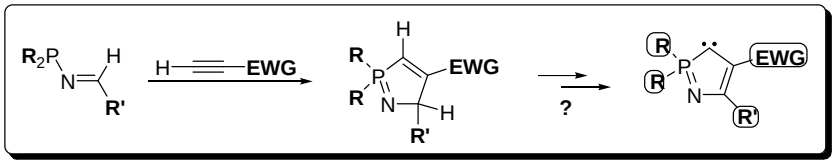


Schéma 3 : Cycloaddition entre une phosphine imine et un alcyne pauvre en électrons

Il est intéressant de noter que cette cyclisation ne présente pas de contraintes au niveau du type de substituants sur le groupement phosphino (alkyle, aryle, alcoxy, amino)[7]. Comme nous l'avons déjà montré dans la première partie de ce manuscrit, la synthèse des phosphine imines peut être facilement réalisée par une réaction entre une triméthylsilylimine et une cholorophosphine. Cette réaction tolère la présence de nombreux groupements sur l'atome de phosphore, sur l'alcyne et sur l'imine.



La diversité des substituants possibles sur le squelette cyclique, devrait nous permettre d'étendre, d'une façon considérable, les applications de ce nouveau type de vinylidènephosphorane. De plus, comme dans le cas des carbènes des dérivés des triazoles, l'introduction d'un atome d'azote électronégatif devrait augmenter le caractère ambiphile.

II- Synthèse des précurseurs de vinylidènephosphoranes azotés :

II-1- Phosphazènes par cyclisation [3+2] :

En nous basant sur la cyclisation déjà proposée par Zeiss[7], nous avons synthétisé une famille d'hétérocycles **2a-e** en faisant réagir la bis(diisopropylamino)phosphine imine **1** avec différents alcynes activés.

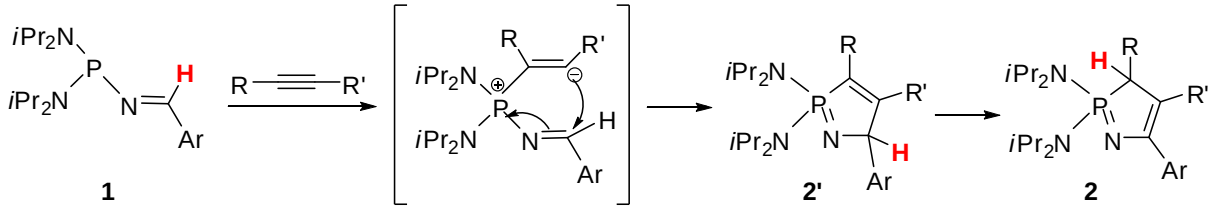
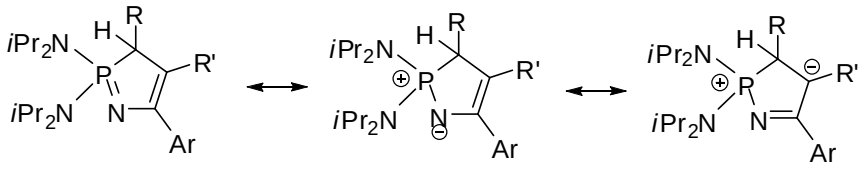


Schéma 4 : Stratégie de synthèse des phosphazènes cycliques **2**

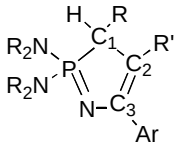
La réaction consiste en une attaque nucléophile de la phosphine sur l'alcyne activé. Le premier phosphazène cyclique formé **2'** s'isomérise lentement à température ambiante par migration-1,3 du proton pour conduire à l'isomère **2**, thermodynamiquement plus stable. Les différentes structures préparées **2a-e** sont décrites dans le schéma 5.



2a : R = R' = CO_2Et, Ar = Ph
2b : R = H, R' = CO_2Me, Ar = Ph
2c : R = H, R' = Ph, Ar = Ph
2d : R = H, R' = $POPh_2$, Ar = Ph
2e : R = H, R' = CO_2Me, Ar = Mes

Schéma 5 : Phosphazènes cycliques **2a-e**

Les formes limites de **2** font apparaitre un carbanion en β du phosphore, ce qui induit, en RMN ^{13}C, des déplacements chimiques très différents pour les deux carbones « éthyléniques » du cycle C_2 et C_3. Ainsi, le carbone C_2, apparait dans tous les composés préparés à champ fort aux alentours de 95 ppm.

		^{31}P	$^{1}H(CH)$	$^{13}C(C_1)$	$^{13}C(C_2)$	$^{13}C(C_3)$
	**2a**	67,7	4,32 J_{HP} = 14,4 Hz	51,3 J_{CP} = 61 Hz	97,6 J_{CP} = 26 Hz	165,5 J_{CP} = 20 Hz
	2b	74,6	2,99 J_{HP} = 10,4 Hz	31,5 J_{CP} = 68 Hz	92,5 J_{CP} = 25 Hz	165,6 J_{CP} = 20 Hz
	2d	17 et 77 J_{PP} = 68 Hz	2,75 J_{HP} = 13,2 Hz	34,01 J_{CP} = 65 Hz	87,2 J_{CP} = 21 Hz	166,5 J_{CP} = 25 Hz
	2e	73,8	3,02 J_{HP} = 9 Hz	31,8 J_{CP} = 67 Hz	96,04 J_{CP} = 23 Hz	166,1 J_{CP} = 18 Hz

Cette réaction de cyclisation est en général rapide et elle est réalisée dans des conditions douces. Cependant il est à noter que dans le cas de **2c**, le produit n'a pas pu être isolé, sans doute à cause de problèmes de polymérisation de l'alcyne mis en jeu. Pour les produits **2d** et **2e** un chauffage a été nécessaire pour que la réaction se fasse dans des temps raisonnables, 3 jours à 100 °C et 2 jours à 55 °C, respectivement.

A partir des phosphazènes cycliques **2b**, **2d** et **2e**, la synthèse des précurseurs **II** des vinylidènephosphoranes azotés **I** est envisageable. Pour cela une étape d'oxydation supplémentaire est nécessaire.

II-2- Synthèse de sels de phosphonium cycliques précurseurs des vinylidènephosphoranes azotés I :

La synthèse du phosphazène cyclique **2b** étant la plus aisée, nous avons, dans un premier temps, considéré uniquement ce modèle pour montrer la validité de notre approche.

L'oxydation de **2b**, en solution dans le dichlorométhane à 0 °C, est réalisée par addition lente d'un équivalent de brome. Le sel de phosphonium cyclique **3** est obtenu quantitativement. La présence du brome sur l'atome de carbone C_2, portant l'ester, est indiquée par un déplacement du signal, en RMN ^{13}C, vers les champs forts (58,9 ppm comparé à 92,5 ppm pour **2b**). Le carbone de la fonction imine apparait lui sous la forme d'un doublet à 163,5 ppm ($^2J_{CP}$ = 16 Hz).

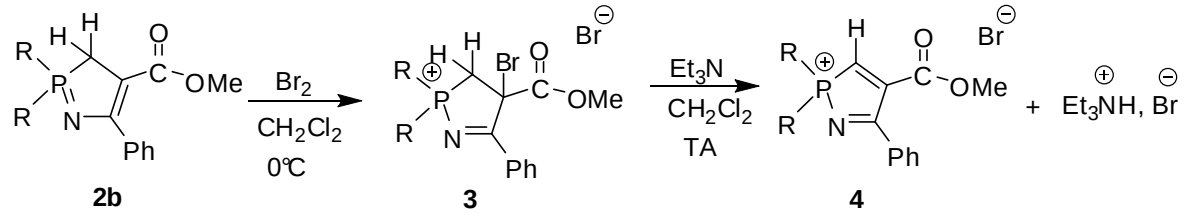


Schéma 6 : Synthèse des sels de phosphonium cyclique **4**

Pour avoir le précurseur du carbène recherché **4**, une dernière étape d'élimination de HBr est indispensable. Les premières tentatives réalisées en utilisant des bases fortes comme *t*BuOK dans le THF, ont conduit à des réactions non-sélectives. Par contre, l'utilisation d'une base faible comme la triéthylamine conduit au phosphonium **4** de façon sélective et rapide (15 minutes). La purification des sels de phosphonium **4** n'était cependant pas évidente puisqu'il fallait les séparer des sels d'amonium formés. Ce problème a été résolu en faisant réagir un équivalent d'une base non-nucléophile telle que KH en présence d'une quantité catalytique de *t*BuOK (19/1) à -80 °C dans le THF. Au final, le produit **4** est obtenu par précipitation dans l'éther, avec un rendement de *42 %*.

En RMN ^1H, on observe l'apparition d'un doublet à 9,81 ppm ($^2J_{HP}$ = 28,8 Hz) caractéristique pour le groupe =CH en α du phosphore. Le carbone correspondant, en RMN ^{13}C, résonne sous la forme d'un doublet à 141,8 ppm avec une grande constant de couplage

($^{1}J_{CP}$ = 94 Hz). Le signal correspondant au carbone de la fonction imine est toujours identifiable à 163,3 ppm avec une constante de couplage $^{2}J_{CP}$ = 31,7 Hz.

Les différentes tentatives pour obtenir des monocristaux de **4** afin de réaliser une étude structurale par diffraction des rayons X ayant échouées, nous avons envisagé un changement de contre-anion. La métathèse du bromure a été réalisée par addition d'un équivalent de trifluorométhanesulfonate de triméthylsilyle à -80 °C.

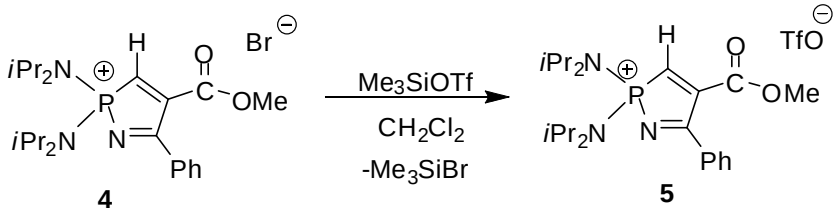


Schéma 7 : Echange d'anions

Cet échange est suivi par RMN ^{29}Si qui révèle la disparition du signal à 43 ppm, caractéristique de Me_3SiOTf, et l'apparition d'un nouveau signal à 28 ppm. Les sels de phosphonium **5** ont été isolés sous la forme d'une poudre blanche, après précipitation dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O, avec un rendement de *58,8 %*. Des monocristaux ont été obtenus à partir d'une solution concentrée CH_2Cl_2/Et_2O et la structure de **5** à été déterminée par diffraction des rayons X (Fig 1).

Précurseur **5** Précurseur Vinylidènephosphorane **A**[5]

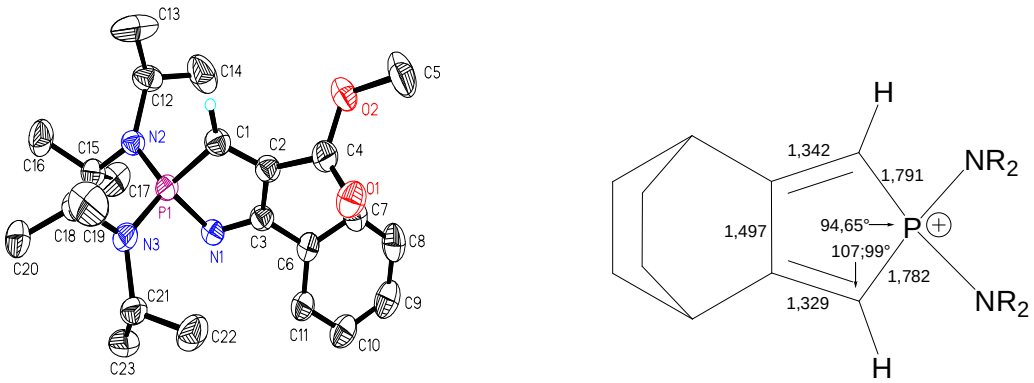


Figure 1 : Structure par diffraction des Rayons X de **5**

Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : **5** : P1-N1 1,690(2), P1-C1 1,800(3), N1-C3 1,302(4), C1-C2 1,330(4), C2-C3 1,516(4), C2-C4 1,498 (4), C3-C6 1,468 (4), N1-P1-C1 96,45(12), C3-N2-P1 108,61(19), C2-C1-P1 105,9(2).

Pour comparaison, sur la Figure 1, sont données les caractéristiques géométriques du précurseur du premier vinylidènephosphorane **A** déjà préparé[5]. Comme dans le cas de **A**, le système diénique est fortement localisé, ce qui est confirmé par les deux liaisons C1-C2 (1,330 Å) et C3-N1 (1,302 Å) qui sont doubles, et par une liaison simple C2-C3 (1,516 Å). La liaison P1-C1 (1,80 Å) est légèrement plus longue, comparée à celle de **A** (1,78 Å), sans doute dû à la polarisation vers l'azote du système-π. L'angle P1-C1-C2 (106 °) est très similaire au celui de **A** (108 °).

Nous avons donc réussi à obtenir un précurseur de vinylidènephosphoranes azotés en 3 étapes. La stratégie employée est rapide et présente l'avantage de pouvoir faire varier assez facilement les substituants du cycle en modifiant la nature des réactifs utilisés. Reste maintenant à passer à la structure carbénique par déprotonation du sels de phosphonium cyclique correspondants.

III- Génération du carbène par déprotonation des sels de phosphonium cyclique 4 :

Pour la synthèse de carbènes stables, la déprotonation des précurseurs protonés correspondants constitue une méthode de choix. Cette réaction se fait rapidement à basse température, et permet souvent de caractériser des carbènes thermiquement et/ou cinétiquement fragiles, ayant une durée de vie très courte à température ambiante. Nous considérerons, dans cette section, la synthèse d'un vinylidènephosphorane azoté à partir du précurseur protoné **4**, en utilisant différents types de bases afin de bien comprendre les effets de la base sur la stabilité et la réactivité du carbène correspondant.

III-1- Bases anioniques lithiées :

Nous avons tout d'abord considéré des bases fortes lithiées, qui sont largement répandues et faciles d'accès.

En solution dans le THF, à -80°C, un équivalent de *n*-butyllithium a été mis en présence du précurseur **4**. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, un contrôle par RMN ^{31}P montre que la réaction n'est pas sélective. Ceci est très probablement dû au fait que BuLi peut agir également comme nucléophile. Pour éviter cela, nous nous sommes tournés vers des bases fortes encombrés et peu nucléophiles comme le mésityl lithium et les sels de lithium de la diisopropylamine ou de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

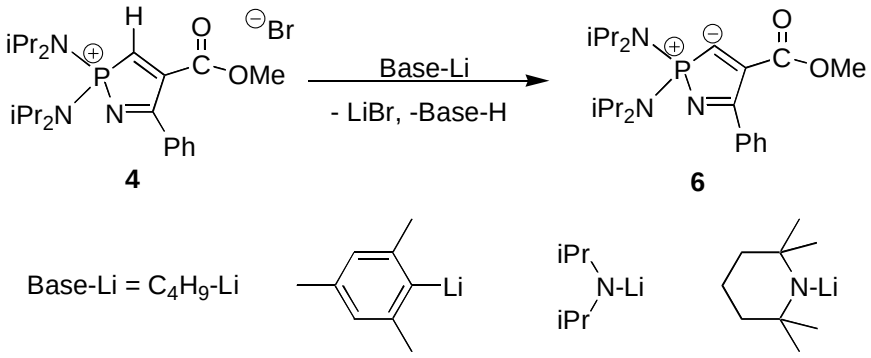


Schéma 8 : Déprotonation du précurseur **4**

Avec le mésityl lithium on observe, en RMN ^{31}P, la disparition de **4** et la formation de deux nouveaux produits à 85 ppm (33 %) et à 53,6 ppm (67 %). Le déplacement chimique à 85 ppm, à champ faible, comparé à celui du précurseur **4** (69,7 ppm), pourrait correspondre à celui du carbène **6** attendu. En effet, ce déplacement est similaire à celui du vinylidènephosphorane déjà préparé (86 ppm)[5]. Malheureusement, la présence majoritaire du produit secondaire non-identifié à 53,6 ppm nous a empêché de poursuivre la caractérisation du carbène **6**. Toutes les tentatives de purification ayant échoué nous avons envisagé de changer de base.

L'utilisation d'amidures de lithium encombrés nous a permis d'obtenir majoritairement le produit à 85 ppm. Le meilleur résultat a été obtenu avec un léger excès de LDA (1,2 éq) ce qui conduit à une conversion quasi-totale de **4** et à environ 62 % de « carbène » **6** (estimé par RMN ^{31}P). Cependant, compte tenu de sa fragilité à température ambiante, toutes les tentatives pour isoler et caractériser le composé **6** ont échoué.

Afin de confirmer la formation du carbène **6**, nous avons effectué plusieurs tests de réactivité chimique. Paradoxalement ce produit s'est avéré très peu réactif. Avec des réactifs typiques des carbènes stables, comme l'isonitrile de *tert*-butyle[8], les phosphines[9], ou le triflate de triméthylsilyle[10], aucune réaction claire n'a été observée. Dans tous les cas, on constate une dégradation du carbène **6**. Par contre, la réaction avec un équivalent d'acide chlorhydrique redonne le produit protoné **4**, ce qui est une preuve de la formation du carbène **6**.

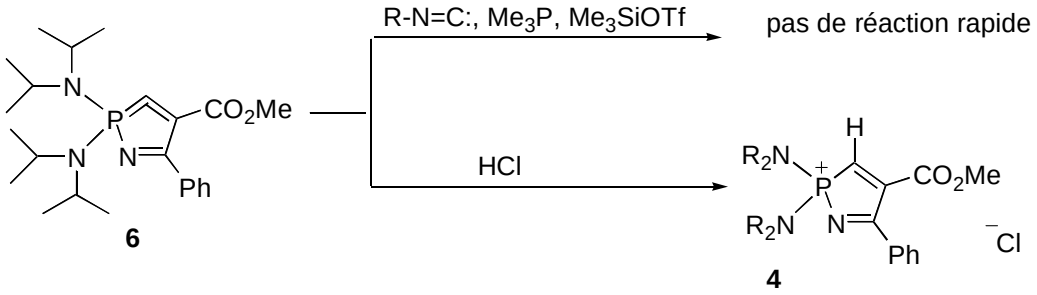


Schéma 9 : Tests de réactivité du carbène **6**

La faible réactivité de **6** peut être expliquée par la complexation du carbène avec le lithium, qui est potentiellement un acide de Lewis. Cette complexation des carbènes avec des sels de métaux alcalins est bien connue, notamment dans le cas des NHCs[11]. L'interaction carbène-lithium est particulièrement forte et la décomplexation est difficile à réaliser[11]. La complexation des NHCs modifie complètement leur nucléophilie et donc leur réactivité. Par exemple, dans notre groupe il a été montré que si les NHCs sont d'excellents catalyseurs organiques pour la polymérisation des polysiloxanes cycliques[12], leur activité catalytique est étroitement liée à la nature de la base alcaline utilisée pour leur préparation. Ainsi, en fonction du métal de la base, un même NHC sera actif (K) ou non-actif (Li).

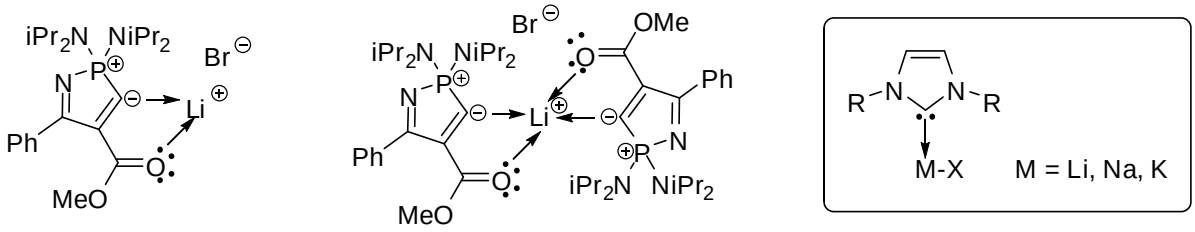


Figure 2 : Carbène complexé au Li

Dans notre cas, le carbène portant une fonction ester pourrait fonctionner comme un ligand bidentate vis-à-vis des métaux oxophiles comme les métaux alcalins, ce qui renforce encore plus la complexation.

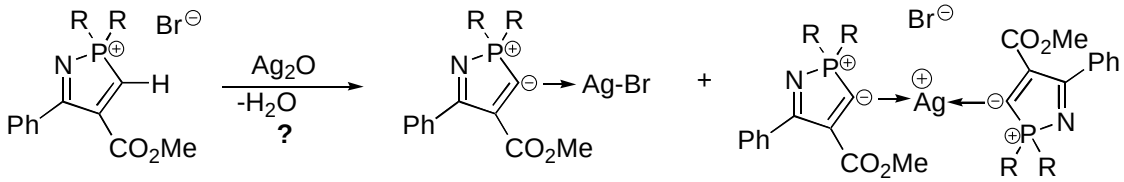
Afin d'éviter ce problème de complexation nous avons envisagé d'utiliser d'autres types de bases.

III-2- Action de Ag_2O :

L'oxyde d'Argent est considéré comme une excellente base capable de réaliser facilement la déprotonation des précurseurs de NHCs à température ambiante[13]. De plus, les complexes d'Argent(I) sont connus comme d'excellents agents de transfert pour la synthèse

de complexes carbéniques de métaux de transition[14], ce qui montre une dissociation facile du carbène par rapport au lithium.

Un équivalent du précurseur **4** réagit avec 0,5 équivalent d'oxyde d'Argent à température ambiante dans le dichlorométhane. Après 2 h d'agitation, la réaction n'est pas sélective, la RMN ^{31}P montre la formation majoritaire de deux nouveaux produits à 90 ppm et à 105 ppm. Il est raisonnable de penser qu'il s'agit des deux complexes d'argent possibles : le complexe carbénique de bromure d'argent **7a** et le complexe dicarbénique d'argent **7b**.



4 **7a** **7b**

Schéma 10 : Complexes carbéniques d'argent

Même après 6 h à température ambiante, la réaction est incomplète, et on observe une dégradation des deux nouveaux dérivés **7a** et **7b**. Toutes les tentatives de séparation et de caractérisation ayant échoué, nous avons essayé de passer à des complexes plus stables en réalisant des réactions de transmétallation.

L'ajout de 0,5 équivalent de $[Rh(COD)Cl]_2$, sur le mélange réactionnel provoque la disparition des deux signaux correspondant à **7a** et **7b**. Même si la réaction n'est pas sélective un produit majoritaire apparait, avec un déplacement chimique en RMN ^{31}P à 67 ppm proche de celui du précurseur **4**. Malheureusement, ce nouveau produit n'a pas été isolé et nous n'avons pas pu confirmer sa structure.

III-3- Déprotonation par une base dérivée du potassium :

Comme nous l'avons déjà mentionné, la complexation du carbène avec des sels de potassium est plus faible comparée à celle avec le lithium, ce qui devrait nous permettre d'augmenter sa réactivité.

Pour cela, nous avons fait réagir le précurseur **5** avec un équivalent d'hexaméthyldisilazane de potassium (KHMDS) à -80 °C dans le THF. La réaction est instantanée et sélective. Cependant, elle ne conduit pas au carbène attendu, mais au produit d'insertion du carbène dans la liaison N-H de l'hexaméthyldisilazane **8**.

Ce produit a été entièrement caractérisé par les méthodes spectroscopiques classiques. Notamment, la présence du fragment hexaméthyldisilaxane a été bien confirmée par les analyses RMN ^{13}C. De plus, les données de la RMN ^{13}C sont très similaires à celles des phosphazènes cycliques conjugués **2**. Particulièrement, le carbone sp^2 en position α de la fonction carbonyle résonne à 100,9 ppm ce qui est typique pour ce type de produit. De plus, le signal de carbone CH en α du phosphore se déplace vers les champs plus forts à 58,5 ppm ($^1J_{CP}$ = 55,7 Hz), ce qui indique le changement d'hybridation du carbone de sp^2 à sp^3.

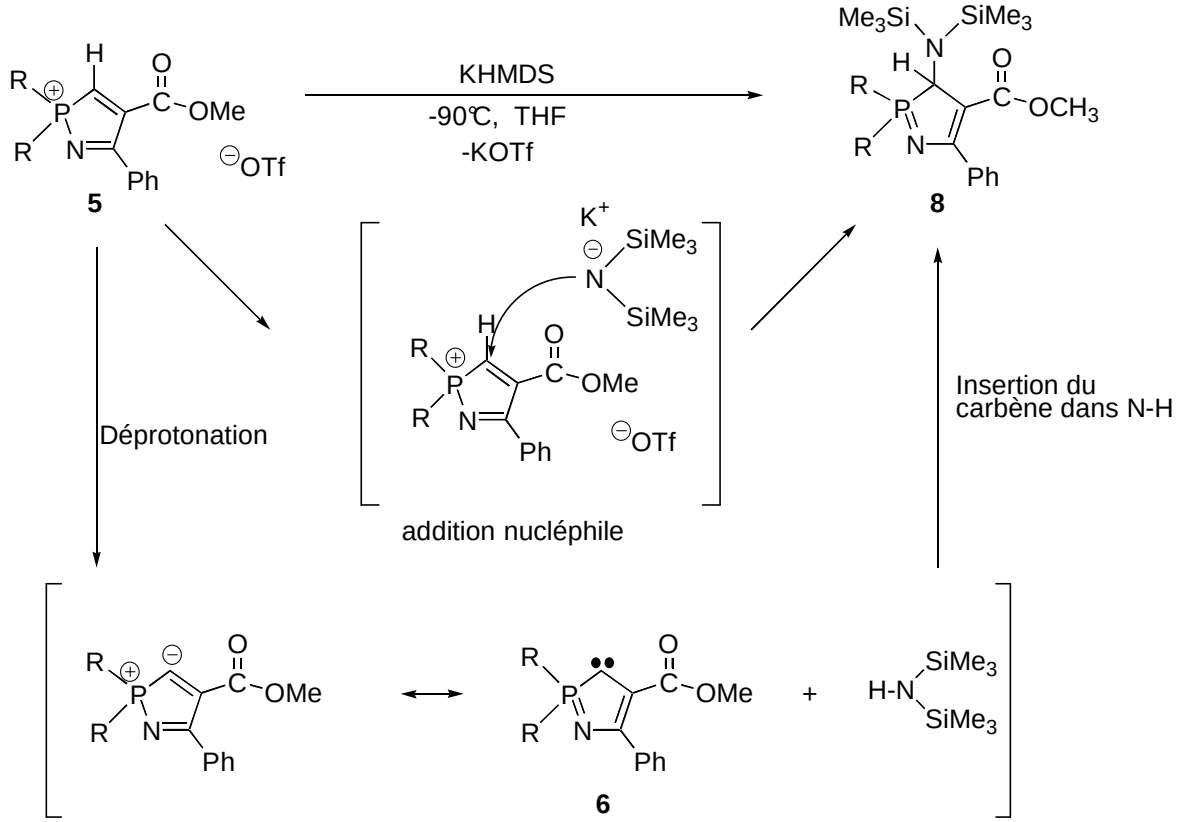


Schéma 11 : Réaction de KHMDS avec le précurseur **5**

Pour la formation de **8**, deux voies sont possibles, une addition de l'anion amidure par attaque nucléophile sur le carbone central ou une insertion du carbène formé **6** dans la liaison N-H. Compte tenu de l'encombrement stérique des deux réactifs, **5** et KHMDS, la possibilité de l'addition nucléophile de KHMDS est difficile à imaginer. De plus, dans le cas de l'utilisation de bases comme LDA, nous avons bien observé la déprotonation. Le produit obtenu pourrait être, donc, le résultat de la réaction d'insertion du carbène généré in situ **6** dans la liaison N-H de l'hexaméthyldisilazane. Le même type de réactions, a déjà été observé lors de la synthèse de carbènes ambiphiles tel que les mono-amino-carbènes en utilisant le KHMDS comme une base[15].

Etant donné que le carbène cyclique de type vinylidènephosphorane déjà décrit est préparé en utilisant KHMDS base, sans qu'il y ait de réaction d'insertion[5], on peut penser que le nouveau carbène **6** présente un caractère ambiphile plus prononcé (ce qui était prévu compte tenu de la présence de l'atome d'azote dans le cycle). Cette expérience confirme également l'augmentation de la réactivité du carbène **6** en passant du lithium au potassium.

Afin d'éviter la réaction du carbène avec l'acide conjugué de la base, nous avons, testé la déprotonation avec KH. Dans ce cas, le dihydrogène formé ne devrait pas réagir avec le carbène. Cependant, la solubilité très faible des deux produits, **5** et KH, dans le THF, conduit à une cinétique très lente de la réaction de déprotonation à basse température. L'ajout d'une quantité catalytique de *t*BuOK, pour augmenter la solubilité, et une agitation à température ambiante ne donne aucun résultat exploitable.

L'ensemble de ces résultats semblent indiquer que le carbène **6** est particulièrement réactif et qu'il sera difficile de le caractériser libre à température ambiante. Afin de confirmer sa formation nous avons envisagé de le préparer dans la sphère de coordination d'un métal.

IV- Synthèse d'un complexe carbénique d'or :

Compte tenu des résultats précédents, nous avons évité d'utiliser une base lithiée et nous avons donc préparé le carbène **6** avec *t*BuOK comme base. La réaction est réalisée en présence d'un complexe d'or ($AuCl{\cdot}SMe_2$) afin de piéger le carbène *in situ* à basse température.

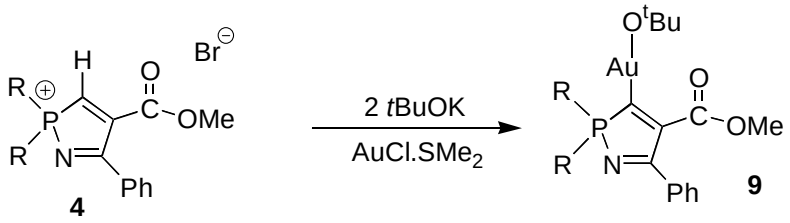
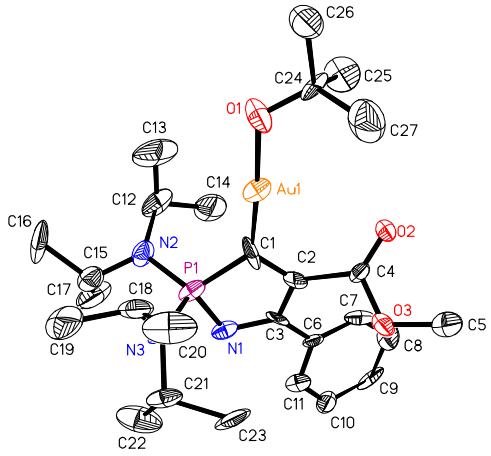


Schéma 12 : Complexe d'Au(I)

Deux équivalents de *t*BuOK sont mis en présence du précurseur **4** et de $AuCl{\cdot}SMe_2$. A -80 °C, le THF est ajouté aux solides. Après 30 minutes d'agitation, un contrôle du milieu réactionnel en RMN ^{31}P à température ambiante montre une réaction très sélective avec un nouveau produit majoritaire à 84 ppm, très similaire au déplacement chimique obtenu pour le carbène complexé au lithium (85 ppm). En RMN ^{1}H, le doublet à 9,8 ppm caractéristique du

proton du précurseur **4** disparaît. Le carbone central est repéré en RMN ^{13}C par un doublet à 146,4 ppm avec une constante de couplage $^{1}J_{CP}$ = 34 Hz. Ce résultat s'apparente aux valeurs observées pour le carbone central du complexe de Rh du vinylidènephosphorane à 148 ppm avec $^{1}J_{CP}$ = 41,5 Hz[5]. Après un traitement classique, des monocristaux du complexe d'or **9** ont été obtenus dans le toluène à -10 °C.

La structure du complexe **9** a été confirmée sans ambiguïté, par une analyse par diffraction des Rayons X (Fig. 3).



Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) : **9** : P1-N1 1,696 (13), P1-C1 1,803 (16), N1-C3 1.296 (19), C1-C2 1.37 (2), C2-C3 1.51 (2), Au1-C1 1.946 (17), Au1-O1 2.008 (10), C2-C4 1,53 (2), C3-C6 1,48 (2), C1-Au1-O1 174.4 (5), N1-P1-C1 101.1 (8), C3-N1-P1 105.4 (12), C2-C1-P1 99.8 (12).

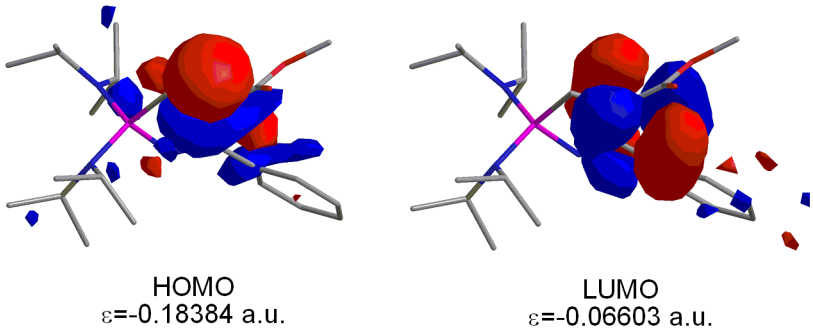
Figure 3 : Structure par diffraction des Rayons X du complexe **9**

La structure montre que le carbène se comporte comme ligand σ-donneur à deux électrons, ce qui peut être confirmé par la distance entre l'or et l'oxygène de la fonction carbonyle d'ester (3,482 Å) et par la direction de la liaison C=O quasi-perpendiculaire par rapport à la liaison $C_{carbene}$-Au. Le complexe présente un arrangement presque linéaire autour de l'atome d'or (174,4 °). La liaison C1-Au est de 1,946 Å, légèrement plus courte que celle des liaisons Au-NHCs (1,979 – 1,998 Å[16]) ce qui est en faveur d'une meilleure rétrodonation du métal vers le ligand **6**, qui présenterait un meilleur caractère accepteur que les NHCs. Au niveau du fragment du carbène, les longueurs des liaisons du cycle sont très similaires à celles du précurseur protoné **5**. Le changement le plus important est observé au niveau de l'angle du

carbone central (99,8°) comparé à celui de la forme protonée à 105,9 °, phénomène toujours observé pour les carbènes[17].

Afin de mieux comprendre les situations géométriques et électroniques du carbène, des calculs théoriques (niveau B3LYP/6-31G*) ont été effectués par le Professeur Fernando Cossio de l'Université de San Sebastian.

L'écart singulet-triplet calculé pour le carbène **6** est de 19,6 kcal/mol bien inférieur à celui des alkylaminocarbenes (23-46 kcal/mol)[1] et même à celui des vinylidènephosphorane (32,4 kcal/mol)[5], ce qui explique la haute réactivité de ce carbène.



Les calculs nous ont aussi permis d'avoir une idée sur l'énergie des orbitales HO et BV du système ainsi que de leur localisation. La HO (-5,0026 eV) du carbène est située au niveau du carbone central et est du même ordre que celle des CAACs et des PHCs qui sont des carbènes avec un pouvoir nucléophile bien prononcé. Ces valeurs concordent avec la valeur de l'écart singulet-triplet et soutiennent l'hypothèse que ce nouveau carbène vinylidènephosphorane est un très bon nucléophile avec un caractère électrophile important.

V- Conclusion et perspectives:

Nous avons réussi à mettre au point une nouvelle stratégie de synthèse d'un carbène analogue aux vinylidènephosphoranes avec un azote dans le cycle. Cette stratégie permet l'accès à une diversité de produits par simple modification des substituants des réactifs mis en jeu. Bien que nous n'ayons pas pu isoler le carbène libre à température ambiante avec le modèle développé dans ce travail, un complexe d'or(I) avec ce nouveau carbène en tant que ligand a été synthétisé et complètement caractérisé, y compris à l'état solide par diffraction des rayons X. Ceci permet de valider la stratégie de synthèse pour les carbènes et leurs précurseurs. De plus, compte tenu du potentiel de cette stratégie, la synthèse de carbènes plus résistants et fonctionnalisés en modifiant les substituants peut être envisagée.

L'étude de la structure du complexe d'or(I) et les calculs théoriques menés sur le carbène nous ont permis de comprendre les propriétés électroniques de ce dernier. La localisation des orbitales HO et BV confirme son caractère ambiphile hautement prononcé. De plus, l'interaction Au-$C_{carbène}$ laisse supposer un caractère π-accepteur marqué.

Les caractéristiques originales de nouveau carbène ambiphile nous laissent espérer des applications intéressantes en chimie organique et organométallique.

Références Bibliographiques

[1]- G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439.

[2]- V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.

[3]- D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262.

[4]- V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224.

[5]- M. Asay, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(39), 7530.

[6]- A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367.

[7]- A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10 (6), 396.

[8]- S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, 292, 1901.

[9]- V. D. Romanenko, A. O. Gudima, A. N. Chernega, J. M. Sotiropoulos, G. Alcaraz, G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 748.

[10]- A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6853.

[11]- R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.

[12]- M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato, S. Stérin, E. Fleury, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 705.

[13]- H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, 17, 972.

[14]- D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741.

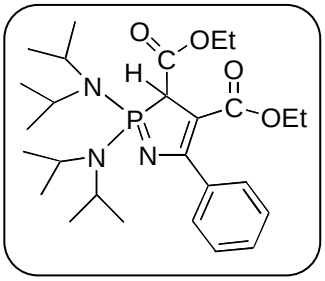
[15]- Thèse de N. Merceron-Saffon, Université Paul-Sabatier 2003, « Nouveaux aminocarbènes C-phosphorés : synthèse, caractérisation et réactivité ».

[16]- P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411.

[17]- W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772.

C – Partie Expérimentale

Phosphazène cyclique 2a:



A une solution de phosphine imine **1** (0,647 g, 1,93 mmol) dans CH_2Cl_2, est ajouté, goutte à goutte, à -80 ºC, le dicarboxylate diéthylacétylène (309 µl, 1,93 mmol). Après 30 minutes à -80 ºC, l'agitation est maintenue deux jours à température ambiante afin de permettre aux intermédiaires réactionnels de se transformer pour donner le produit attendu. Après évaporation des solvants, le produit est obtenu avec un rendement de *85 %*.

RMN :

$^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 67,77

^{31}P (CDCl3, 121 MHz, δ ppm) : 67 (sextet, J_{PH} = 14,4 Hz, J_{PC} = 61 Hz, J_{PH} = 17 Hz);

^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,00 (t, J_{HH} = 7,2 Hz, 3H, CH_3Et);

1,26 (t, J_{HH} = 7,2 Hz, 3H, CH_3Et);

1,34 (d, J_{HH} = 5,1 Hz, 12H, CH_3);

1,36 (d, J_{HH} = 5,1 Hz, 12H, CH_3);

3,45 (d-sept, J_{HH} = 7 Hz et J_{HP} = 16,8 Hz, 2H, NCH);

3,8 (d-sept, J_{HH} = 7 Hz et J_{HP} = 16,8 Hz, 2H, NCH);

3,92 (q, J_{HH} = 7,2 Hz, 2H, CH_2);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

14,03 (s, CH_3Et);

14,36 (s, CH_3Et);

23.44 (d, J_{CP} = 2,5 Hz, CH_3);

23,81 (d, J_{CP} = 3,7 Hz, CH_3);

46,72 (d, J_{CP} = 4 Hz, NCH);

47,54 (d, J_{CP} = 5,3 Hz, NCH);

51,3 (d, J_{CP} = 61 Hz, P-CH);

58,14 (s, CH_2Et);

61,04 (s, CH_2Et);

4,19 (q, J_{HH} = 7,2 Hz, 2H, CH_2);

4,32 (d, J_{HP} = 14,4 Hz, 1H, CH) ;

7,28-7,31 (m, 3H, CH_{arom});

7,50-7,53 (m, 2H, CH_{arom});

127,06 (s, CH_{arom});

127,74 (s, CH_{arom});

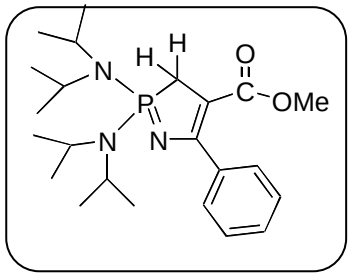
128,1 (s, CH_{arom});

140,41 (d, J_{CP} = 28,2 Hz, C=C);

165,48 (d, J_{CP} = 20,4 Hz, C=C);

169,59 (d, J_{CP} = 3,3 Hz, C=O).

Phosphazène cyclique <u>2b</u> :



A une solution de phosphine imine **1** (8 g, 24 mmol) dans 60 mL CH_2Cl_2, est ajouté, goutte à goutte, à -80 ºC, une solution de propiolate de méthyle **2** dans 10 mL CH_2Cl_2 (2,77 ml, 31,2 mmol). Après 30 minutes à -80 ºC, l'agitation est maintenue 48 heures à température ambiante afin de permettre aux intermédiaires réactionnels de se transformer pour donner le produit attendu. Après évaporation des solvants, l'ajout de l'Et_2O provoque la précipitation du produit. La filtration et le lavage à l'Et_2O permet d'obtenir le produit sous forme de poudre orange avec un rendement de *82 %*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 74,6

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,19 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,22 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

21,87 (d, J_{CP} = 1,37 Hz, CH_3);

22,1 (d, J_{CP} = 1,2 Hz, CH_3);

2,99 (d, J_{HH} = 10,4 Hz, 2H, P-CH_2);

3,4 (s, 3H, CO_2CH_3);

3,64 (d-sept, J_{HH} = 3,5 Hz et

J_{HP} = 10,7 Hz, 4H, NCH);

7,16-7,25 (m, 3H, CH_{arom});

7,32-7,37 (m, 2H, CH_{arom});

31,53 (d, J_{CP} = 68,5 Hz, PCH_2);

45,29 (s, NCH);

45,36 (s, NCH);

48,8 (s, CH_3);

92,5 (d, J_{CP} = 24,9 Hz, $\underline{C}CO_2Me$);

126,13 (s, CH_{arom});

126,52 (s, CH_{arom});

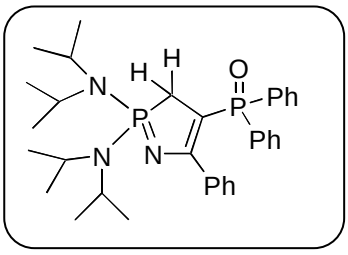
126,72 (s, CH_{arom});

139,99 (d, J_{CP} = 29,2 Hz, C_{ipso});

165,62 (d, J_{CP} = 20,17 Hz, N-CPh);

174,52 (d, J_{CP} = 10,2 Hz, C=O).

Phosphazène <u>2d</u> :



A une solution de phosphine imine **1** (1,034 g, 3,08 mmol) dans du toluène à 100 °C, une solution d'oxyde de diphénylphosphine éthynyle (0,695 g, 3,08 mmol) dans du toluène est ajoutée lentement en 3 h. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation 3 jours à température ambiante. Après évaporation des solvants, le produit **2c** est extrait dans l'éther éthylique puis précipité dans du pentane. Le produit **2c** est obtenu sous forme d'une poudre jaune vif avec un rendement de *68 %*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 17,6 et 77,4 ($^3J_{PP}$ = 63 Hz).

^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,15 (d, J_{HP} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,26 (d, J_{HP} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

2,75 (dd, J_{HH} = 2,74 Hz et

J_{HP} = 13,2 Hz, 2H, P-CH_2);

3,6 (d-sept, J_{HH} = 3,8 Hz et

J_{HP} = 17,6 Hz, 4H, NCH);

6,82 (d, J_{HH} = 5 Hz, 3H, CH_{arom});

7,13 (m, J_{HH} = 7,6 Hz, 5H, CH_{arom});

7,31 (d, J_{HH} = 5 Hz, 2H, CH_{arom});

7,55 (dd, J_{HH} = 8,1 Hz, 5H, CH_{arom});

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,08 (d, J_{CP} = 1,2 Hz, CH_3);

34,01 (dd, $^{1}J_{CP}$ = 65 Hz et

$^{2}J_{CP}$ = 13 Hz, P-CH_2);

45,39 (d, J_{CP} = 4,7 Hz, CH);

87,2 (dd, $^{2}J_{CP}$ = 21,4 Hz et

$^{1}J_{CP}$ = 104,2 Hz, C-$POPh_2$);

126,10 (s, CH_{arom});

126,56 (s, CH_{arom});

126,72 (s, CH_{arom});

127,2 (s, CH_{arom});

128,94 (d, J_{CP} = 2,6 Hz, CH_{arom});

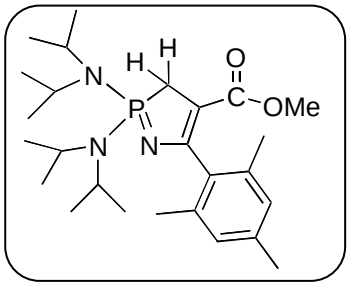
130,6 (d, J_{CP} = 9,2 Hz, CH_{arom});

135,2 (d, J_{CP} = 106 Hz, C_{ipso});

166,5 (dd, J_{CP} = 8,2 Hz et

J_{CP} = 21,4 Hz, N-<u>C</u>=C);

Phosphazène cyclique <u>2e</u> :



A une solution de phosphine imine (1,2 g, 3,183 mmol) dans 15 mL de toluène à -80 °C, une solution de propiolate de méthyle (283 µL, 3,183 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée goutte à goutte. L'agitation est maintenue pour 30 min à -80 °C. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est chauffé à 55 °C pendant 2 jours. Après retour à température ambiante et évaporation du solvant, l'ajout d'éther diéthylique permet de

précipiter l'hétérocycle qui est obtenu sous forme de poudre rose pâle après séchage sous le vide de la rampe avec un rendement de 35 %.

RMN :

$^{31}P\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 73,86

^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,24 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

1,26 (d, J_{HH} = 6 Hz, 12H, CH_3);

2,16 (s, 9H, CH_3(Mes));

3,02 (d, J_{HP} = 9 Hz, 2H, P-CH_2);

3,36 (s, 3H, OCH_3);

3,76 (d-sept, J_{HH} = 6 Hz et
J_{HP} = 18 Hz, 4H, NCH);

6,69 (s, 2H, CH_{arom});

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

20,38 (s, CH_3(Mes));

21,08 (s, CH_3(Mes));

23,15 (s, CH_3);

24,08 (s, CH_3);

31,82 (d, J_{CP} = 67,4 Hz, P-CH_2);

46,49 (s, CH);

50,03 (s, OCH_3);

96,04 (d, J_{CP} = 23,43 Hz, $\underline{C}CO_2Me$);

127,93 (s, CH_{arom});

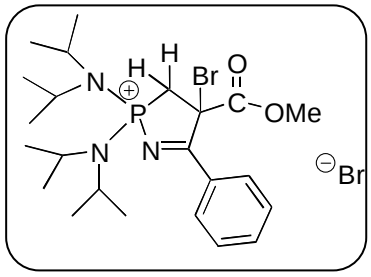
133,80 (s, C_{Qarom});

135,62 (s, C_{ipso});

166,12 (d, J_{CP} = 18,1 Hz, N-CPh);

175,89 (d, J_{CP} = 13,67 Hz, CO_2);

Imine phosphonio cyclique <u>3</u> :



A une solution de phosphazène cyclique **2e** (6,158 g, 15 mmol) dans 35 mL CH_2Cl_2, est ajouté, goutte à goutte, à 0 ºC, le dibrome (797 µl, 15 mmol). Après 45 minutes d'agitation à 0 ºC et retour à température ambiante, le produit est obtenu sous forme d'huile et est suffisamment propre pour entreprendre l'étape suivante.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 80,8

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,39 (d, J_{HH} = 6,12 Hz, 12H, CH_3);

1,53 (d, J_{HH} = 6,4 Hz, 12H, CH_3);

3,78 (d, J_{HH} = 5,2 Hz, 2H, CH_2);

3,9 (s, 3H, CO_2CH_3);

4,01 (d-sept,4H, NCH);

7,56 (m, 2H, CH_{arom});

7,72 (m, 1H, CH_{arom});

8,17 (d, J_{HH} = 7,71 Hz, 2H, CH_{arom});

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,9 (d, J_{CP} = 2,2 Hz, CH_3);

23,07 (d, J_{CP} = 2 ,17 Hz, CH_3);

23,8 (d, J_{CP} = 1,5 Hz, CH_3);

23,95 (d, J_{CP} = 2 Hz, CH_3);

41,88 (d, J_{CP} = 78,8 Hz, PCH_2);

49,07 (d, J_{CP} = 4,9 Hz, NCH);

50,16 (d, J_{CP} = 4,7 Hz, NCH);

56,24 (s, $CO_2\underline{C}H_3$);

58,9 (s, C-Br);

129,54 (s, CH_{arom});

129,84 (s, C_{ipso});

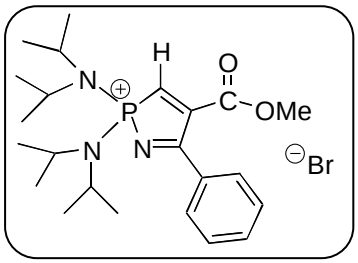
131,34 (s, CH_{arom});

135,69 (s, CH_{arom});

163,53 (d, J_{CP} = 15,89 Hz, N=C);

182,24 (d, J_{CP} = 6,8 Hz, C=O).

Imine phosphonio cyclique 4 :



A une solution d'imine phosphonio cyclique **3** (9 g, 15 mmol) dans 55 ml CH_2Cl_2, est ajouté, goutte à goutte, à température ambiante, la triéthylamine (2,73 ml, 19,5 mmol). Après agitation toute la nuit à température ambiante, la réaction est terminée. Après évaporation du solvant, 50 ml de THF sont ajoutés et le tout est refroidi à -80 °C. Sur cette solution sont ajouté KH (1,0779 g , 26,2 mmol) et t-BuOK (0,155 g, 1,38 mmol) dans 15 ml THF pour déprotoner les sels d'ammonium. L'agitation est maintenue 1 h à -80 °C. Après retour à température ambiante la solution est laissée sous agitation jusqu'à la disparition des signaux des sels d'ammoniums. Le THF est évaporé et l'ajout du CH_2Cl_2 permet la précipitation des sels. Après filtration et évaporation du solvant, le mélange CH_2Cl_2/Et_2O conduit à la précipitation du produit désiré. Après filtration et séchage du solide jaune sous le vide de la rampe, on obtient le produit avec un rendement de *42 %*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 69,7

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,32 (d, J_{HH} = 6,9 Hz, 12H, CH_3);

1,36 (d, J_{HH} = 4,5 Hz,12H, CH_3);

3,98 (s, 3H, CH_3);

4,03 (d-sept, J_{HH} = 6,6 Hz et J_{HP} = 19,8 Hz, 4H, NCH);

7,54 (dd, J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, CH_{arom});

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,36 (d, J_{CP} = 1,39 Hz, CH_3);

22,73 (d, J_{CP} = 1,18 Hz, CH_3);

48,74 (d, J_{CP} = 4,7 Hz, NCH);

53,95 (s, CH_3);

129,34 (s, CH_{arom});

129,58 (s, CH_{arom});

7,70 (dd, J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, CH_{arom});

7,82 (d, J_{HH} = 7,2 Hz, 2H, CH_{arom});

9,81 (d, J_{HP} = 28,82 Hz, 1H, P-CH);

131,98 (d, J_{CP} = 28,48 Hz, C_{ipso});

135,36 (s, CH_{arom});

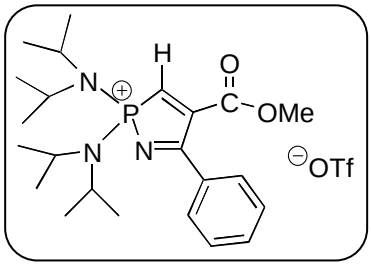
141,79 (d, J_{CP} = 93,87 Hz, P-CH);

146,71 (d, J_{CP} = 34,62 Hz, C=C);

163,34 (d, J_{CP} = 31,73 Hz, N=C);

179,3 (d, J_{CP} = 6,28 Hz, CO).

Phosphine imine 5 :



A une solution du précurseur **4** (0,6 g, 1,2 mmol) dans CH_2Cl_2, est ajouté, à -80 ºC, le triméthylsilyle trifluorométhanesulfonate (218 µl, 1,2 mmol). Après retour à température ambiante, les solvants sont évaporés et le produit est lavé à l'éther. Le produit **5** est obtenu, après précipitation dans un mélange CH_2Cl_2/Et_2O et séchage sous vide, avec un rendement de *58,8 %*.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm): 68,89

^{29}Si (CH_2Cl_2, 59 MHz, δ ppm) : 28,12

^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, δ ppm):

1,23 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,29 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, δ ppm):

22,28 (s, CH_3);

22,47 (s, CH_3);

3,92 (s, 3H, CH_3);

3,86 (d-sept, J_{HH} = 6,6 Hz et

J_{HP} = 20,19 Hz, 4H, NCH);

7,52 (dd, J_{HH} = 7,4 Hz, 2H, CH_{arom});

7,68 (dd, J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, CH_{arom});

7,79 (d, J_{HH} = 7,9 Hz, 2H, CH_{arom});

8,6 (d, J_{HP} = 29,48 Hz, 1H, P-CH);

48,76 (d, J_{CP} = 4,5 Hz, NCH);

53,94 (s, CH_3);

129,27 (s, CH_{arom});

129,67 (s, CH_{arom});

132,2 (d, J_{CP} = 28,67 Hz, C_{ipso});

135,18 (s, CH_{arom});

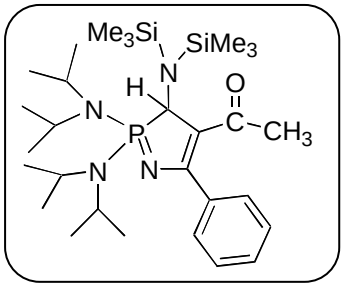
141,6 (d, J_{CP} = 94,33 Hz, P-CH);

146,73 (d, J_{CP} = 34,71 Hz, C=C);

163,42 (d, J_{CP} = 31,69 Hz, N=C);

179,43 (d, J_{CP} = 6,79 Hz, CO).

Phosphazène 8:



Au mélange du précurseur **5** (0,07 g, 0,14 mmol) et de l'hexaméthyldisiloxane (0,028 mg, 0,14 mmol) sont ajoutés, à -80 ºC, 0,5 mL de THF. Après retour à température ambiante, des contrôles RMN sont effectués sur l'ensemble du milieu réactionnel.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ (THF, 121 MHz, δ ppm): 70

^{13}C (THF, 75 MHz, δ ppm):

22,69 (s, CH_3);

22,82 (s, CH_3);

47,9 (d, J_{CP} = 4,18 Hz, N-CH);

49,36 (s, CH_3);

58,46 (d, J_{CP} = 55,74 Hz, P-CH);

100,97 (d, J_{CP} = 21,22 Hz, C=C);

126,89 (s, CH_{arom});

128 (s, CH_{arom});

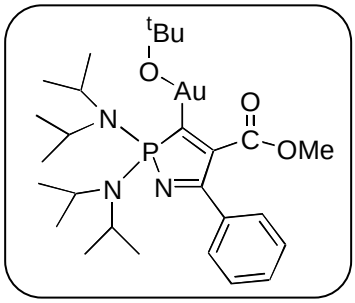
129,51 (s, CH_{arom});

141,78 (d, J_{CP} = 31,28 Hz, C_{ipso});

166 (d, J_{CP} = 20,11 Hz, N-C=C);

178,71 (d, J_{CP} = 14,1 Hz, C=O).

Complexe Au(I) 9 :



Aux trois composés solides suivant : le précurseur **4** (0,1 g, 0,2 mmol), le complexe $AuClSMe_2$ (0,0591 g, 0,2 mmol) et le tBuOK (0,045 g, 0,4 mmol) sont ajoutés, à -80 °C, 1,5 mL de THF. Après retour à température ambiante, les solvants sont évaporés et le produit est extrait avec du dichlorométhane.

RMN :

$^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6, 121 MHz, δ ppm): 84,38

^{1}H (C_6D_6, 300 MHz, δ ppm):

1,02 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,14 (d, J_{HH} = 6,8 Hz, 12H, CH_3);

1,78 (s, 6H, tBu);

3,59 (s, 3H, CH_3);

3,7 (d-sept, J_{HH} = 6,6 Hz et

J_{HP} = 17,7 Hz, 4H, NCH);

7,08 (dd, J_{HH} = 2 Hz, 2H, CH_{arom});

7,15 (s, 1H, CH_{arom});

7,89 (dd, J_{HH} = 1,75 Hz, 2H, CH_{arom});

^{13}C (C_6D_6, 75 MHz, δ ppm):

21,83 (d, J_{CP} = 1,44 Hz, CH_3);

22,9 (d, J_{CP} = 1,3 Hz,CH_3);

36,42 (s, $C(CH_3)_3$);

47,67 (d, J_{CP} = 4,01 Hz, NCH);

51,76 (s, CH_3);

67,46 (s, Au-O-C);

128,54 (s, CH_{arom});

128,66 (s, CH_{arom});

132,66 (s, CH_{arom});

135,06 (d, J_{CP} = 30,8 Hz, C_{ipso});

146,39 (d, J_{CP} = 33,9 Hz, P-C-Au);

169,52 (d, J_{CP} = 45,9 Hz, C=C);

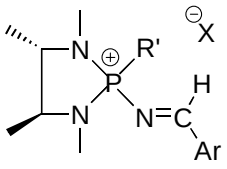
174,54 (d, J_{CP} = 36,51 Hz, N=C);

182,48 (d, J_{CP} = 18,46 Hz, C=O).

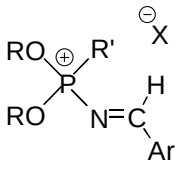
Conclusion Générale

Avant ce travail, un seul exemple de catalyseur d'oxydation de type imine *N*-sulfone cyclique avait été décrit. Pour notre part, nous avons démontré qu'en modifiant la nature des substituants des imines *N*-phosphorées, en les rendant plus électroattracteurs, ces composés pouvaient être également actifs en époxydation des oléfines. Ainsi nous avons mis au point un nouveau type de catalyseur d'oxydation : les ***imines N-phosphonio***. Plus généralement, cette étude démontre comment on peut facilement moduler la réactivité de la fonction imine en jouant sur la nature des substituants, et donc pouvoir adapter le catalyseur au substrat à oxyder afin d'avoir de meilleures sélectivités.

Pour cette partie, les points à développer sont nombreux. La présence du phosphore dans ces composés permet une liberté de substitution qui peut être exploitée notamment pour augmenter l'activation de l'imine ou pour introduire la chiralité. Des composés comme **I** et **II** pourraient être facilement préparés pour les tester en époxydation asymétrique.



I



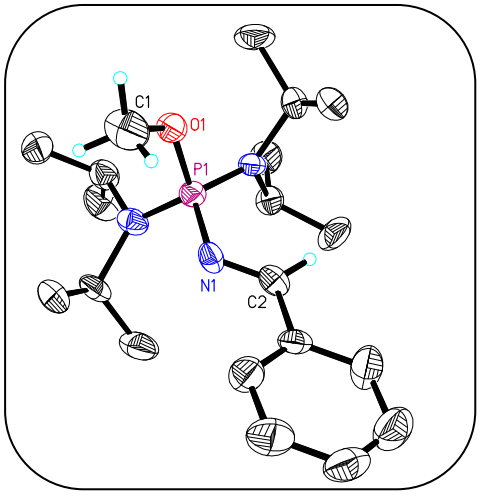
II

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons montré la spécificité des carbènes de type vinylidènephosphorane. Nous avons mis au point une nouvelle stratégie pour la synthèse de ces carbènes qui s'est avérée plus simple à mettre en œuvre et qui offre de nombreuses variantes au niveau structural. Ainsi, un nouveau carbène de type vinylidènephosphorane, avec un azote électronégatif dans le cycle, a été préparé. La présence de cet atome d'azote augmente de façon notable le caractère ambiphile de ce carbène (nucléophilie et électrophilie). En tant que ligand, ce nouveau carbène présente un caractère σ-donneur important comme l'indique une étude structurale réalisé sur un complexe de Au(I).

Pour cette partie, il est nécessaire d'approfondir l'étude de ces carbènes, afin de synthétiser des carbènes stables et isolables, ce qui devrait être un grand avantage pour étudier leurs propriétés chimiques et leur rôle en tant que ligand de façon plus précise.

Annexe :
Données Cristallographiques

Catalyseur 9 :



Empirical formula : C21 H37 F3 N3 O4 P S

Formula weight : 515.57

Temperature : 173(2) K

Wavelength : 0.71073 Å

Crystal system : Monoclinic

Space group : C2

F(000)	1096	
Theta range for data collection	5.16 to 23.25°.	
Completeness to theta = 23.25°	98.3 %	
Absorption correction	None	
Absorption coefficient	0.233 mm^{-1}	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2906 / 202 / 379	
Goodness-of-fit on F^2	0.968	
Unit cell dimensions	a = 17.281(5) Å	α= 90°.
	b = 8.250(2) Å	β= 95.105(5)°.
	c = 18.699(5) Å	γ = 90°.
Volume	2655.3(12) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.290 Mg/m^3	
Reflections collected	5942	
Independent reflections	2906 [R(int) = 0.1007]	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1323	
R indices (all data)	R1 = 0.0955, wR2 = 0.1485	
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.428 $e.Å^{-3}$	

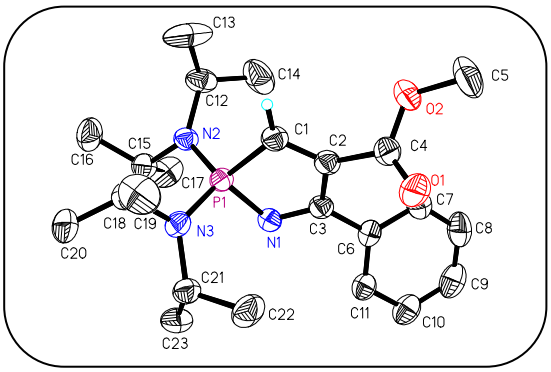
Longueurs de liaisons (Å):

P(1)-O(1)	1.567(5)	S(1)-C(21)	1.81(2)
P(1)-N(2)	1.593(6)	C(21)-F(2)	1.329(18)
P(1)-N(3)	1.614(5)	C(21)-F(3)	1.343(17)
P(1)-N(1)	1.647(7)	C(21)-F(1)	1.367(18)
O(1)-C(1)	1.476(9)	S(2)-O(7)	1.314(11)
N(1)-C(2)	1.268(9)	S(2)-O(6)	1.388(15)
N(2)-C(9)	1.490(10)	S(2)-O(5)	1.556(13)
N(2)-C(12)	1.532(9)	S(2)-C(22)	1.793(19)
N(3)-C(18)	1.496(9)	C(22)-F(5)	1.300(14)
N(3)-C(15)	1.510(9)	C(22)-F(4)	1.303(16)
C(2)-C(3)	1.473(10)	C(22)-F(6)	1.367(17)
C(3)-C(4)	1.368(10)	C(12)-C(13)	1.490(12)
C(3)-C(8)	1.378(11)	C(12)-C(14)	1.502(11)
C(4)-C(5)	1.367(11)	C(15)-C(16)	1.512(10)
C(5)-C(6)	1.381(12)	C(15)-C(17)	1.544(11)
C(6)-C(7)	1.343(13)	C(18)-C(19)	1.517(11)
C(7)-C(8)	1.385(12)	C(18)-C(20)	1.531(11)
C(9)-C(10)	1.519(12)	S(1)-O(3)	1.330(13)
C(9)-C(11)	1.526(11)	S(1)-O(2)	1.389(14)
S(1)-O(4)	1.467(13)		

Angles (°) :

O(1)-P(1)-N(2)	113.1(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(9)
O(1)-P(1)-N(3)	102.1(3)	C(3)-C(8)-C(7)	120.0(9)
N(2)-P(1)-N(3)	111.6(3)	N(2)-C(9)-C(10)	113.0(7)
O(1)-P(1)-N(1)	105.5(3)	N(2)-C(9)-C(11)	112.4(7)
N(2)-P(1)-N(1)	106.0(3)	C(10)-C(9)-C(11)	111.4(7)
N(3)-P(1)-N(1)	118.5(3)	C(13)-C(12)-C(14)	114.3(7)
C(1)-O(1)-P(1)	123.6(5)	C(13)-C(12)-N(2)	111.9(6)
C(2)-N(1)-P(1)	123.0(5)	C(14)-C(12)-N(2)	113.3(6)
C(9)-N(2)-C(12)	115.6(6)	N(3)-C(15)-C(16)	113.2(6)
C(9)-N(2)-P(1)	117.2(5)	O(2)-S(1)-C(21)	106.8(13)
C(12)-N(2)-P(1)	126.2(5)	O(4)-S(1)-C(21)	102.0(10)
C(18)-N(3)-C(15)	115.5(6)	F(2)-C(21)-F(3)	116.3(19)
C(18)-N(3)-P(1)	120.2(5)	F(2)-C(21)-F(1)	103.5(17)
C(15)-N(3)-P(1)	124.1(5)	F(3)-C(21)-F(1)	111.0(19)
N(1)-C(2)-C(3)	123.5(7)	F(2)-C(21)-S(1)	102.5(14)
C(4)-C(3)-C(8)	119.5(7)	F(3)-C(21)-S(1)	109.7(16)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(7)	F(1)-C(21)-S(1)	113.6(17)
C(8)-C(3)-C(2)	117.8(7)	O(7)-S(2)-O(6)	123.1(12)
C(5)-C(4)-C(3)	119.8(8)	O(7)-S(2)-O(5)	104.0(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(9)	O(6)-S(2)-O(5)	108.4(13)
C(7)-C(6)-C(5)	119.7(9)	O(7)-S(2)-C(22)	113.9(8)
N(3)-C(15)-C(17)	112.3(6)	O(6)-S(2)-C(22)	109.8(11)
C(16)-C(15)-C(17)	111.9(7)	O(5)-S(2)-C(22)	92.8(8)
N(3)-C(18)-C(19)	113.3(7)	F(5)-C(22)-F(4)	116.5(16)
N(3)-C(18)-C(20)	111.8(6)	F(5)-C(22)-F(6)	103.2(14)
C(19)-C(18)-C(20)	111.0(7)	F(4)-C(22)-F(6)	105.1(16)
O(3)-S(1)-O(2)	125.2(14)	F(5)-C(22)-S(2)	111.8(13)
O(3)-S(1)-O(4)	105.2(10)	F(4)-C(22)-S(2)	112.7(13)
O(2)-S(1)-O(4)	101.8(12)	F(6)-C(22)-S(2)	106.2(11)
O(3)-S(1)-C(21)	112.8(11)		

Précurseur 5 :



Empirical formula : C32 H55 F6 N4 O8 P S2

Formula weight : 832.89

Temperature : 193(2) K

Wavelength : 0.71073 Å

Crystal system : Orthorhombic

Space group : P2(1)2(1)2(1)

F(000)	1760	
Theta range for data collection	5.10 to 26.37°.	
Completeness to theta = 26.37°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9880 and 0.8888	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8489 / 255 / 564	
Goodness-of-fit on F^2	1.030	
Unit cell dimensions	a = 9.3460(7) Å	α= 90°.
	b = 12.2855(9) Å	β= 90°.
	c = 36.401(3) Å	γ = 90°.
Volume	4179.6(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.324 Mg/m^3	
Reflections collected	65847	
Independent reflections	8489 [R(int) = 0.0658]	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1076	
R indices (all data)	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1193	
Largest diff. peak and hole	0.448 and -0.302 $e.Å^{-3}$	

Longueurs de liaisons (Å) :

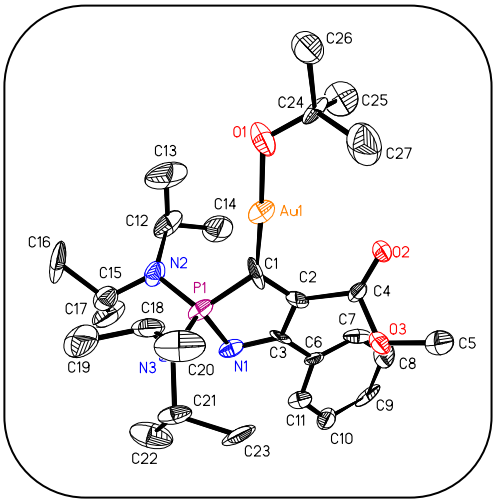
P(1)-N(2)	1.612(2)	C(21)-C(22)	1.525(4)
P(1)-N(3)	1.616(2)	S(1)-O(3)	1.396(4)
P(1)-N(1)	1.690(2)	S(1)-O(5)	1.416(3)
P(1)-C(1)	1.800(3)	S(1)-O(4)	1.439(5)
O(1)-C(4)	1.186(4)	S(1)-C(24)	1.770(5)
O(2)-C(4)	1.331(4)	C(24)-F(2)	1.299(7)
O(2)-C(5)	1.455(4)	C(24)-F(3)	1.334(7)
N(1)-C(3)	1.302(4)	C(24)-F(1)	1.378(7)
N(2)-C(12)	1.500(4)	S(1')-O(3')	1.344(16)
N(2)-C(15)	1.505(4)	S(1')-O(4')	1.414(16)
N(3)-C(21)	1.496(4)	S(1')-O(5')	1.538(16)
N(3)-C(18)	1.502(4)	S(1')-C(24')	1.789(17)
C(1)-C(2)	1.330(4)	C(24')-F(2')	1.323(19)
C(2)-C(4)	1.498(4)	C(24')-F(3')	1.353(19)
C(2)-C(3)	1.516(4)	C(24')-F(1')	1.399(18)
C(3)-C(6)	1.468(4)	S(2)-O(8)	1.412(3)
C(6)-C(7)	1.392(4)	S(2)-O(7)	1.417(3)
C(6)-C(11)	1.395(4)	S(2)-O(6)	1.436(3)
C(7)-C(8)	1.381(5)	S(2)-C(25)	1.787(4)
C(8)-C(9)	1.368(5)	C(25)-F(4)	1.315(5)
C(9)-C(10)	1.367(5)	C(25)-F(5)	1.317(5)
C(10)-C(11)	1.392(4)	C(25)-F(6)	1.334(5)
C(12)-C(14)	1.523(5)	N(4)-C(31)	1.501(4)
C(12)-C(13)	1.523(5)	N(4)-C(27)	1.509(5)
C(15)-C(17)	1.520(5)	N(4)-C(26)	1.514(5)
C(15)-C(16)	1.529(4)	N(4)-C(29)	1.517(5)
C(18)-C(20)	1.515(5)	C(27)-C(28)	1.513(6)
C(18)-C(19)	1.523(5)	C(29)-C(30)	1.493(6)
C(21)-C(23)	1.518(5)	C(31)-C(32)	1.487(6)

Angles (°):

N(2)-P(1)-N(3)	111.39(12)	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(3)
N(2)-P(1)-N(1)	113.93(12)	C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)
N(3)-P(1)-N(1)	107.36(12)	C(10)-C(11)-C(6)	120.1(3)
N(2)-P(1)-C(1)	112.28(12)	N(2)-C(12)-C(14)	113.3(3)
N(3)-P(1)-C(1)	114.58(14)	N(2)-C(12)-C(13)	111.8(3)
N(1)-P(1)-C(1)	96.45(12)	C(14)-C(12)-C(13)	113.9(3)
C(4)-O(2)-C(5)	115.2(3)	N(2)-C(15)-C(17)	111.5(3)
C(3)-N(1)-P(1)	108.61(19)	N(2)-C(15)-C(16)	110.6(3)
C(12)-N(2)-C(15)	115.7(2)	C(17)-C(15)-C(16)	112.2(3)
C(12)-N(2)-P(1)	125.26(19)	N(3)-C(18)-C(20)	110.7(3)
C(15)-N(2)-P(1)	117.59(18)	N(3)-C(18)-C(19)	111.8(3)
C(21)-N(3)-C(18)	116.6(2)	C(20)-C(18)-C(19)	112.1(3)
C(21)-N(3)-P(1)	126.41(19)	N(3)-C(21)-C(23)	111.7(2)
C(18)-N(3)-P(1)	116.06(19)	N(3)-C(21)-C(22)	114.7(3)
C(2)-C(1)-P(1)	105.9(2)	C(23)-C(21)-C(22)	111.9(3)
C(1)-C(2)-C(4)	124.9(3)	O(3)-S(1)-O(5)	111.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	112.9(2)	O(3)-S(1)-O(4)	116.1(3)
C(4)-C(2)-C(3)	121.8(3)	O(5)-S(1)-O(4)	114.3(3)
N(1)-C(3)-C(6)	121.3(3)	O(3)-S(1)-C(24)	107.6(3)
N(1)-C(3)-C(2)	115.8(2)	F(3')-C(24')-F(1')	115(2)
C(6)-C(3)-C(2)	122.9(2)	F(2')-C(24')-S(1')	99.2(15)
O(1)-C(4)-O(2)	125.8(3)	F(3')-C(24')-S(1')	103.9(18)
O(1)-C(4)-C(2)	122.6(3)	F(1')-C(24')-S(1')	100.9(14)
O(2)-C(4)-C(2)	111.6(2)	O(8)-S(2)-O(7)	116.6(2)
C(7)-C(6)-C(11)	119.1(3)	O(8)-S(2)-O(6)	114.3(2)
C(7)-C(6)-C(3)	121.8(3)	O(7)-S(2)-O(6)	114.0(2)
C(11)-C(6)-C(3)	119.1(3)	O(8)-S(2)-C(25)	104.6(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.8(3)	O(7)-S(2)-C(25)	103.07(19)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(3)	O(6)-S(2)-C(25)	101.9(2)
O(5)-S(1)-C(24)	102.1(3)	F(4)-C(25)-F(5)	107.9(4)
O(4)-S(1)-C(24)	103.3(3)	F(4)-C(25)-F(6)	107.9(4)
F(2)-C(24)-F(3)	107.3(5)	F(5)-C(25)-F(6)	104.5(4)
F(2)-C(24)-F(1)	108.1(5)	F(4)-C(25)-S(2)	112.7(3)
F(3)-C(24)-F(1)	106.2(5)	F(5)-C(25)-S(2)	113.0(3)

F(2)-C(24)-S(1)	112.3(5)	F(6)-C(25)-S(2)	110.4(3)
F(3)-C(24)-S(1)	113.1(4)	C(31)-N(4)-C(27)	105.7(3)
F(1)-C(24)-S(1)	109.5(4)	C(31)-N(4)-C(26)	108.6(3)
O(3')-S(1')-O(4')	134(2)	C(27)-N(4)-C(26)	111.0(3)
O(3')-S(1')-O(5')	96.3(17)	C(31)-N(4)-C(29)	111.6(3)
O(4')-S(1')-O(5')	109.9(19)	C(27)-N(4)-C(29)	112.5(3)
O(3')-S(1')-C(24')	113.3(18)	C(26)-N(4)-C(29)	107.5(3)
O(4')-S(1')-C(24')	104.7(17)	N(4)-C(27)-C(28)	115.9(3)
O(5')-S(1')-C(24')	89.9(12)	C(30)-C(29)-N(4)	113.6(3)
F(2')-C(24')-F(3')	97.2(19)	C(32)-C(31)-N(4)	115.8(3)
F(2')-C(24')-F(1')	136(2)		

Complexe 9:



Empirical formula : C30.50 H49 Au N3 O3 P

Formula weight : 733.66

Temperature : 193(2) K

Wavelength : 0.71073 Å

Crystal system : Monoclinic

Space group : P2(1)/c

F(000)	1484	
Theta range for data collection	5.11 to 23.25°.	
Completeness to theta = 23.25°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8073 and 0.4683	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4773 / 106 / 391	
Goodness-of-fit on F^2	0.980	
Unit cell dimensions	a = 14.8606(16) Å	α= 90°.
	b = 9.3796(10) Å	β= 95.058(7)°.
	c = 24.124(3) Å	γ = 90°.
Volume	3349.5(6) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.455 Mg/m^3	
Reflections collected	27594	
Independent reflections	4773 [R(int) = 0.2546]	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1177	
R indices (all data)	R1 = 0.1815, wR2 = 0.1650	
Largest diff. peak and hole	1.616 and -1.709 $e.Å^{-3}$	

Longueurs de liaisons (Å)

Au(1)-C(1)	1.946(17)	C(8)-C(9)	1.38(2)
Au(1)-O(1)	2.008(10)	C(9)-C(10)	1.39(2)
P(1)-N(2)	1.609(13)	C(10)-C(11)	1.41(2)
P(1)-N(3)	1.650(13)	C(12)-C(13)	1.50(2)
P(1)-N(1)	1.696(13)	C(12)-C(14)	1.54(2)
P(1)-C(1)	1.803(16)	C(15)-C(17)	1.53(2)
N(1)-C(3)	1.296(19)	C(15)-C(16)	1.56(2)
N(2)-C(15)	1.49(2)	C(18)-C(20)	1.50(2)
N(2)-C(12)	1.53(2)	C(18)-C(19)	1.55(2)
N(3)-C(21)	1.485(18)	C(21)-C(22)	1.52(2)
N(3)-C(18)	1.490(18)	C(21)-C(23)	1.56(2)
O(1)-C(24)	1.365(19)	C(24)-C(27)	1.51(2)
O(2)-C(4)	1.185(18)	C(24)-C(26)	1.53(2)
O(3)-C(4)	1.368(18)	C(24)-C(25)	1.57(2)
O(3)-C(5)	1.464(18)	C(34)-C(28)	1.348(19)
C(1)-C(2)	1.37(2)	C(28)-C(29)	1.355(19)
C(2)-C(3)	1.51(2)	C(28)-C(33)	1.356(19)
C(2)-C(4)	1.53(2)	C(29)-C(30)	1.354(19)
C(3)-C(6)	1.48(2)	C(30)-C(31)	1.34(2)
C(6)-C(11)	1.34(2)	C(31)-C(32)	1.349(19)
C(6)-C(7)	1.41(2)	C(32)-C(33)	1.351(19)
C(7)-C(8)	1.37(2)		

Angles (°) :

C(1)-Au(1)-O(1)	174.4(5)	C(8)-C(7)-C(6)	121.1(17)
N(2)-P(1)-N(3)	110.1(7)	C(7)-C(8)-C(9)	120.7(17)
N(2)-P(1)-N(1)	111.7(6)	C(8)-C(9)-C(10)	119.2(16)
N(3)-P(1)-N(1)	106.8(6)	C(9)-C(10)-C(11)	118.5(17)
N(2)-P(1)-C(1)	114.7(8)	C(6)-C(11)-C(10)	122.8(17)
N(3)-P(1)-C(1)	111.8(7)	C(13)-C(12)-N(2)	111.1(14)
N(1)-P(1)-C(1)	101.1(8)	C(13)-C(12)-C(14)	113.3(17)
C(3)-N(1)-P(1)	105.4(12)	N(2)-C(12)-C(14)	112.4(14)
C(15)-N(2)-C(12)	112.8(13)	N(2)-C(15)-C(17)	113.8(15)
C(15)-N(2)-P(1)	119.2(11)	N(2)-C(15)-C(16)	109.7(14)
C(12)-N(2)-P(1)	124.0(12)	C(17)-C(15)-C(16)	112.6(15)
C(21)-N(3)-C(18)	117.2(12)	N(3)-C(18)-C(20)	112.3(14)
C(21)-N(3)-P(1)	125.6(10)	N(3)-C(18)-C(19)	110.0(14)
C(18)-N(3)-P(1)	116.3(10)	C(20)-C(18)-C(19)	112.1(15)
C(24)-O(1)-Au(1)	118.6(9)	N(3)-C(21)-C(22)	111.7(14)
C(4)-O(3)-C(5)	115.1(13)	N(3)-C(21)-C(23)	112.6(14)
C(2)-C(1)-P(1)	99.8(12)	C(22)-C(21)-C(23)	113.3(14)
C(2)-C(1)-Au(1)	130.4(13)	O(1)-C(24)-C(27)	112.6(16)
P(1)-C(1)-Au(1)	129.7(10)	O(1)-C(24)-C(26)	109.2(14)
C(1)-C(2)-C(3)	116.1(15)	C(27)-C(24)-C(26)	110.1(16)
C(1)-C(2)-C(4)	120.9(15)	O(1)-C(24)-C(25)	110.2(14)
C(3)-C(2)-C(4)	122.9(15)	C(27)-C(24)-C(25)	106.0(15)
N(1)-C(3)-C(6)	119.7(15)	C(26)-C(24)-C(25)	108.7(16)
N(1)-C(3)-C(2)	116.6(15)	C(34)-C(28)-C(29)	121(2)
C(6)-C(3)-C(2)	123.7(16)	C(34)-C(28)-C(33)	120(2)
O(2)-C(4)-O(3)	123.8(15)	C(29)-C(28)-C(33)	119.5(16)
O(2)-C(4)-C(2)	127.0(15)	C(30)-C(29)-C(28)	119.4(18)
O(3)-C(4)-C(2)	109.2(15)	C(31)-C(30)-C(29)	119.9(18)
C(11)-C(6)-C(7)	117.6(15)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(18)
C(11)-C(6)-C(3)	119.0(17)	C(31)-C(32)-C(33)	119.7(18)
C(7)-C(6)-C(3)	123.1(16)	C(32)-C(33)-C(28)	119.9(18)

Oxidation Catalysts and organophosphorylated heterocyclic carbenes

In the first part of this study is presented the synthesis of a novel family of phosphorylated catalysts for oxidation that are performing and selective. We develop the synthesis of N-phosphonio imines that allow catalytic epoxidation of olefins.
A detailed study shows how the reactivity of the imine function can easily be modulated by variation of the nature of the substituent which helps adapting the catalyst to the type of substrate to oxidize.

In the second part, a novel synthesis of precursors of vinylidenephosphoranes carbenes, that is short and simple, is proposed. This synthesis could be applied with different kind of substituent which permits the easy modulation of the properties of this new family of vinylidenephosphorane carbenes. The first results show that these carbenes have a pronounced ambiphilic character with an especially high nucleophilicity as estimated by theoretical study. Tests in coordination chemistry are also presented and the first Au(I) complexe is isolated and characterized by X-ray diffraction study.

Key words : Phosphorus / oxidation / organic catalysis / carbenes / Au(I)

AUTEUR : Aimée EL KAZZI

TITRE : Catalyseurs d'oxydation et carbènes hétérocycliques organophosphorés

DIRECTEUR DE THESE : Antoine BACEIREDO – Tsuyoshi KATO

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse – 5 Décembre 2008

RESUME

Dans la première partie, est présentée la synthèse d'une nouvelle famille de catalyseurs d'oxydation phosphorés performants et sélectifs. Ainsi nous avons mis au point la synthèse des ***imines N-phosphonio*** qui permettent de réaliser l'époxydation catalytique des oléfines. Une étude détaillée montre comment on peut facilement moduler la réactivité de la fonction imine en jouant sur la nature des substituants, et ainsi pouvoir adapter le catalyseur au type de substrat à oxyder.

Dans la deuxième partie, est décrite une nouvelle voie de synthèse, simple et courte, pour les précurseurs des carbènes vinylidènephosphoranes. Cette voie de synthèse autorise une grande variation dans le choix des substituants ce qui devrait permettre de moduler facilement les propriétés de cette nouvelle famille de carbènes. Les premiers résultats montrent que ces carbènes présentent un caractère ambiphile prononcé avec une nucléophilie exacerbée, comme prévu par des calculs théoriques. Les premiers résultats en chimie de coordination sont également présentés et le premier complexe de Au(I) a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X.

MOTS-CLES : Phosphore / oxydation / catalyse organique / carbènes / Au(I).

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Chimie Moléculaire

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
UMR CNRS 5069
118 Route de Narbonne
31062 TOULOUSE Cedex 9 - France