



Année : 2006



THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

par

Emmanuel Robé

2,2'-BIPHOSPHOLES : DES LIGANDS STEREODYNAMIQUES UTILISABLES EN CATALYSE ASYMETRIQUE.

Date de soutenance : le 14 décembre 2006 devant la Commission d'Examen :

| | |
|---|------------------------------|
| Mme M. Malet-Martino , Professeur à l'Université de Toulouse | Présidente |
| Mme M. Hissler , Maître de conférence HDR à l'Université de Rennes I | Rapporteur |
| M. S. Jugé , Professeur à l'Université de Bourgogne | Rapporteur |
| M. P. Kalck , Professeur à l'ENSIACET de Toulouse | Examineur |
| M. M. Taillefer , Directeur de recherche CNRS, Montpellier | Examineur |
| Mme M. Gouygou , Maître de conférence HDR à l'Université de Toulouse | Directrice de thèse |
| M. J-C. Daran , Directeur de recherche CNRS, Toulouse | Codirecteur de thèse* |

Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex 4.

* Membre invité



Année : 2006



THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (Sciences)

en vue de l'obtention

DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

par

Emmanuel Robé

**2,2'-BIPHOSPHOLES : DES LIGANDS STEREODYNAMIQUES
UTILISABLES EN CATALYSE ASYMETRIQUE.**

Date de soutenance : le 14 décembre 2006 devant la Commission d'Examen :

| | |
|---|------------------------------|
| Mme M. Malet-Martino , Professeur à l'Université de Toulouse | Présidente |
| Mme M. Hissler , Maître de conférence HDR à l'Université de Rennes I | Rapporteur |
| M. S. Jugé , Professeur à l'Université de Bourgogne | Rapporteur |
| M. P. Kalck , Professeur à l'ENSIACET de Toulouse | Examineur |
| M. M. Taillefer , Directeur de recherche CNRS, Montpellier | Examineur |
| Mme M. Gouygou , Maître de conférence HDR à l'Université de Toulouse | Directrice de thèse |
| M. J-C. Daran , Directeur de recherche CNRS, Toulouse | Codirecteur de thèse* |

Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne - 31077 TOULOUSE Cedex 4.

* Membre invité

Résumé

Nom : **ROBÉ**

Prénom : **Emmanuel**

Sujet : **2,2'-biphospholes : des ligands stéréodynamiques utilisables en catalyse asymétrique.**

Les avancées dans le domaine de la synthèse asymétrique catalysée par des métaux de transition ont été guidées par l'idée que des ligands énantiomériquement purs et stéréochimiquement rigides étaient nécessaires pour l'obtention d'énantiosélectivités élevées. L'utilisation de ligands stéréochimiquement dynamiques est beaucoup plus récente et des résultats marquants ont déjà été obtenus en catalyse asymétrique avec différentes diphosphines (**BIPHEP**, **NUPHOS**...).

Les premiers travaux réalisés par l'équipe avaient permis de montrer que le **BIPHOS**, ligand stéréodynamique en solution, était aussi efficace en substitution allylique asymétrique que les diphosphines classiques après dédoublement spontané par cristallisation et complexation au palladium.

Ces résultats nous ont amenés à développer récemment une méthode générale d'accès aux 2,2'-biphospholes fondée sur un processus de contrôle des chiralités en deux étapes :

- 1) un contrôle partiel des chiralités centrales et axiale de manière à conserver un certain nombre de degrés de flexibilité,
- 2) un contrôle total par coordination énantiosélective à un centre métallique.

Grâce à l'introduction d'un lien chiral pontant les deux atomes de phosphores, le contrôle partiel des chiralités a été atteint puisque trois stéréoisomères sont obtenus sur les six attendus. Ces trois stéréoisomères sont en équilibre en solution et nous avons montré que l'interconversion se produit par inversion du phosphore, qui induit ensuite l'inversion de la chiralité axiale.

En mettant à profit cette isomérisation, nous avons pu réaliser le contrôle total lors d'un dédoublement dynamique par complexation. Des complexes énantio- et diastéréo-isomériquement purs de palladium, platine, et rhodium ont ainsi pu être isolés et des tests en hydrogénation, hydroformylation et alkylation allylique asymétrique ont été menés.

Mots clés : 2,2'-biphosphole ; ligands stéréodynamiques ; dédoublement ; complexes ; catalyse asymétrique.

Summary

Emmanuel ROBÉ

Subject : **2,2'-biphospholes** :

Advances in the area of transition metal catalyzed asymmetric synthesis have been traditionally guided by the concept that stereochemically rigid enantiopure ligands are required to achieve high enantioselectivities. Recently, a conceptually new approach has emerged where stereochemically dynamic ligands are used in asymmetric activation processes. Successful results have been obtained with chirally flexible diphosphanes such as **BIPHEP** or **NUPHOS**.

Our group have reported the use of the chiral stereochemically dynamic 2,2'-biphosphole (**BIPHOS**), after spontaneous resolution by crystallization and complexation on Pd center, in asymmetric allylic substitution that proved to be as effective as use of well-known chirally rigid diphosphines.

According to these results, we have investigated a general pathway for the synthesis of 2,2'-biphospholes ligands based on two-steps chirality control process:

- 1) partial chirality control of the central and axial chiralities to maintain some flexibility in the molecule
- 2) total chirality control by énantiosélective complexation on a metallic centre.

The introduction of a chiral linker between the two phosphorus atoms resulted in a partial chirality control as three diastereoisomers are obtained among the six expected. In solution, these three diastereoisomers exist as an equilibrium mixture, the interconversion occurred by phosphorus-inversion inducing atropoinversion.

Taking advantage of this facile isomerization, we were able to accomplish the total chirality control over dynamic resolution by complexation. Enantio- and diastereopur Pd, Pt and Rh complexes were isolated and hydrogenation, hydroformylation and allylic substitution catalysis experiments were made.

Key words : 2,2'-biphosphole ; stereodynamic ligands ; resolution ; complexes ; asymmetric catalysis.

MERCI

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. à Toulouse, dirigé par le Professeur **J.J. Bonnet**.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **R. Poli** et aux Docteurs **J.C. Daran** et **J.J. Brunet** pour m'avoir accueilli dans leur équipe « Ligands chiraux, Complexes et Catalyse ».

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

- Le Professeur **M. Mallet-Martino** pour avoir présidé le jury de thèse.
- Le Professeur **S. Jugé** et le Docteur **M. Hissler** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.
- Le Professeur **P. Kalck** et le Docteur **M. Taillefer** pour leur présence dans ce jury.

Je suis très reconnaissant au Docteur **M. Gouygou** pour m'avoir aidé et conseillé avec patience pendant ces trois années, ainsi que pour l'aide apportée pendant la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à assurer toute ma gratitude au Professeur **P. Kalck** pour m'avoir accueilli dans son équipe à l'ENSIACET pour effectuer les tests préliminaires d'hydroformylation ainsi qu'au Docteur **Hanh** pour ses conseils.

Je remercie également le Professeur **J. Bakos** pour m'avoir accueilli dans son équipe à Veszprém ainsi qu'à **Csaba, Joseph** et **Billa** pour leur aide dans les réactions d'hydroformylation.

Je remercie, à nouveau, le Docteur **J.C. Daran** pour les études cristallographiques.

Mes remerciements vont aussi au Docteur **Y. Coppel** pour son aide lors de certaines expériences de RMN, Mlle **S. Seyrac** pour les analyses élémentaires et Mme **C. Claparols** pour les analyses de masse.

Je témoigne toute ma gratitude aux personnes étudiantes ou non qui ont apporté leur collaboration à ce travail : **Wieslawa, Carmen, Maciek, Angélique, Matthieu, Sophie, Dominique, Csaba, Alexis, Virginie, Fairouz et Anthony.**

Enfin je voudrais ici remercier tous les autres :

- les compagnons qui ont fait un bout de chemin avec moi : les docteurs **Lucie Routaboul, Raluca Malacea et Sébastien Maria** et les futurs docteurs **Chiara Dinoï, Lisa Diab et Joffrey Wolf.**
- les membres de l'équipe : les Docteur **E. Manoury, A. Labande, M. Rodriguez i Zubiri, O. Diallo** et Mme **S. « Tata » Vincendeau** pour leur présence et les discussions tant chimiques que générales ou sportives.
- ceux qui n'ont fait que passer : « **Bubulle** » **Olivier, Miguel, Jenny, Jose, Nuno, Uli, Maria, Erwan, Magali, Stéphane** et tous les autres

Un grand merci à **Timi et Balasge** qui ont rendu mon séjour en Hongrie inoubliable.

J'ai enfin une tendre pensée pour **Alexandra**, mes parents (**Brigitte et Dominique**), mes grands parents (**Janine et Louis**), et toute ma famille et « belle famille » (spécialement **Mireille et Jean-Michel**), ainsi qu'à mes amis de toujours : **Alex, Jay et Flo.**

ABREVIATIONS

| | |
|-----------------------|--|
| Anhyd. Ac. | Anhydride acétique |
| Ar | Aryle |
| Atm | Atmosphère |
| ⁿBu | n-butyle |
| ^tBu | Tert-butyle |
| COD | 1,5-cyclooctadiène |
| <i>m</i>-CPBA | Acide <i>m</i> -chloroperbenzoïque |
| ed | Excès diastéréoisomérique |
| ee | Excès énantiomérique |
| eq | Equivalent |
| Et | Ethyle |
| GC | Chromatographie gazeuse |
| h | Heure |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography (chromatographie liquide haute performance) |
| HMPA | Hexaméthylphosphoramide |
| HMPT | Tris(diméthylamino)phosphine |
| l | Linéaire |
| Me | Méthyle |
| Mes | Mésytilate |
| mn | Minute |
| MS | Spectrométrie de masse |
| P | Pression |
| Ph | Phényle |
| P.M | Poids moléculaire |
| p.o | Pouvoir optique |
| ppm | Partie par million |
| ⁱPr | Isopropyle |
| r | Ramifié |
| Rdt | Rendement |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| RX | Rayons X |
| T | Température |
| TA | Température ambiante |
| Tf | Triflate |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TMEDA | Tétraméthyléthylènediamine |
| TOF | Turn over frequency (fréquence de rotation) |
| TON | Turn over number (nombre de rotations) |
| Ts | Tosylate |
| VTP | Expériences menées à température variable |
| Å | Angstrom |
| δ | Déplacement chimique |
| Δ | Chauffage |

SOMMAIRE

| | |
|-------------------------------|----------|
| Introduction générale. | 1 |
|-------------------------------|----------|

| |
|--|
| CHAPITRE I : Introduction bibliographique : diphosphines chirales, méso ou achirales, applications en catalyse asymétrique. |
|--|

| | |
|--|-----------|
| I. INTRODUCTION. | 4 |
| II. LES DIPHOSPHINES STEREOCHIMIQUEMENT RIGIDES. | 7 |
| II.1. Diphosphines comportant un seul type de chiralité. | 9 |
| II.1.a. Les diphosphines à chiralité centrale portée par les carbones. | 9 |
| II.1.b. Les diphosphines à chiralité centrale portée par les phosphores. | 11 |
| II.1.c. Les diphosphines à chiralité axiale. | 12 |
| II.1.d. Les diphosphines à chiralité planaire. | 14 |
| II.2. Diphosphines combinant plusieurs éléments de chiralité. | 15 |
| II.3. Conclusion. | 17 |
| III. LES DIPHOSPHINES STEREOCHIMIQUEMENT DYNAMIQUES. | 18 |
| III.1. Le BIPHEP. | 19 |
| III.2. La NUPHOS. | 26 |
| III.3. Les diphosphines métallocéniques. | 30 |
| III.3.a. Le DPPF. | 30 |
| III.3.b. Les bis(phospholy) métallocéniques. | 32 |
| III.4. Les nouvelles diphosphines stéréodynamiques. | 33 |
| III.5. Conclusion. | 36 |
| IV. UN LIGAND PARTICULIER : LE BIPHOS. | 37 |
| IV.1. Première méthode de synthèse. | 37 |
| IV.2. Deuxième méthode de synthèse. | 38 |
| IV.3. Etude stéréochimique. | 39 |
| IV.4. Structure du BIPHOS à l'état solide. | 39 |
| IV.5. Structure du BIPHOS en solution. | 41 |
| IV.6. Complexation et catalyse. | 42 |
| III.7. Conclusion. | 45 |

| |
|--|
| CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des ligands à motif 2,2'-biphosphole. |
|--|

| | |
|---|-----------|
| I. INTRODUCTION. | 47 |
| II. SYNTHÈSE DES DIPHOSPHINES A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE. | 51 |
| II.1. Synthèse générale. | 51 |
| II.2. Etude structurale et stéréochimique de ces disulfures. | 56 |
| III. SYNTHÈSE DES DIPHOSPHINITES A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE. | 63 |
| III.1. Synthèse. | 63 |
| III.2. Etude structurale. | 64 |
| IV. CONCLUSION. | 67 |

| |
|--|
| CHAPITRE III : Diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphospholes : stéréochimie, isomérisation et complexation. |
|--|

| | |
|--|------------|
| I. INTRODUCTION. | 96 |
| II. ETUDE STEREOCHIMIQUES DES LIGANDS DERIVES DU 2,2'-BIPHOSPHOLE. | 97 |
| II.1. Etude stéréochimique. | 97 |
| II.2. Calculs théoriques. | 99 |
| II.2.a. Cas des diphosphines. | 99 |
| II.2.b. Cas des diphosphinites. | 100 |
| III. PROCESSUS D'ISOMERISATION. | 101 |
| III.1. Diphosphines-stéréorigides ou stéréodynamiques ? | 101 |
| III.2. Etude cinétique. | 103 |
| III.3. Diphosphinites stéréorigides ou stéréodynamiques ? | 105 |
| IV. COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION DES LIGANDS A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE. | 107 |
| IV.1. Rappels bibliographiques. | 107 |
| IV.2. Complexes du palladium. | 110 |
| IV.2.a. Cas des diphosphines. | 110 |
| IV.2.b. Cas des diphosphinites. | 113 |
| IV.3. Complexes du platine. | 114 |
| IV.3.a. Cas des diphosphines. | 114 |
| IV.3.b. Cas des diphosphinites. | 117 |
| IV.4. Complexes du rhodium. | 119 |
| IV.5. Conclusion. | 121 |
| V. CONCLUSION. | 122 |
| VI. PARTIE EXPERIMENTALE. | 123 |

| |
|--|
| CHAPITRE IV : Evaluation des ligands 2,2'-biphospholes en catalyse asymétrique. |
|--|

| | |
|--|------------|
| I. INTRODUCTION. | 139 |
| II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES. | 140 |
| II.1. Le BIPHOS en catalyse. | 140 |
| II.1.a. Hydrogénation. | 140 |
| II.1.b. Hydroformylation. | 141 |
| II.1.c. Substitution allylique. | 142 |
| II.2. Les diphospholes chiraux en catalyse asymétrique. | 143 |
| II.2.a. Hydrogénation. | 144 |
| II.2.b. Hydroformylation. | 145 |

| | |
|--|------------|
| II.2.b.i. Complexes du rhodium. | 145 |
| II.2.b.ii. Complexes du platine. | 147 |
| II.2.b.iii. Ligands greffés sur support polymérique. | 149 |
| II.2.c. Alcoxycarbonylation. | 150 |
| II.3. Conclusion. | 151 |
| III. SUBSTITUTION ALLYLIQUE. | 152 |
| III.1. Généralités. | 152 |
| III.2. Substitution allylique de l'acétate du 1,3-diphénylprop-2-ényle. | 154 |
| III.3. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole. | 156 |
| III.3.a. Cas des diphosphines. | 156 |
| III.3.b. Cas des diphosphinites. | 158 |
| III.3.c. Conclusion. | 159 |
| IV. HYDROFORMYLATION. | 161 |
| III.1. Introduction. | 161 |
| III.2. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole. | 163 |
| III.2.a. Cas des diphosphines. | 163 |
| III.2.b. Cas des diphosphinites. | 164 |
| III.2.c. Conclusion. | 166 |
| V. HYDROGENATION. | 167 |
| IV.1. Généralités. | 167 |
| IV.2. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole. | 170 |
| IV.2.a. Cas des diphosphines. | 170 |
| IV.2.b. Cas des diphosphinites. | 172 |
| IV.2.c. Conclusion. | 174 |
| VI. CONCLUSION. | 175 |
| VII. PARTIE EXPERIMENTALE. | 176 |
| | |
| Conclusion générale. | 181 |
| | |
| Annexes. | |
| ANNEXE 1 : Appareillages, techniques, solvants et réactifs. | A1 |
| ANNEXE 2 : Structure des composés II.5.2a , II.5.4a et II.5.6a . | A2 |
| ANNEXE 3 : Données cristallographiques. | A3 |

INTRODUCTION GENERALE

La chiralité moléculaire est une caractéristique de nature topologique qui détermine souvent les propriétés d'une molécule dans ses interactions avec d'autres espèces.

Les propriétés biologiques peuvent ainsi dépendre de la configuration absolue de centres stéréogènes présents dans une molécule. Il est donc essentiel de développer des méthodes efficaces permettant d'accéder sélectivement à un seul stéréoisomère d'une molécule donnée.

La catalyse homogène asymétrique, impliquant des précurseurs catalytiques de métaux de transition associés à des auxiliaires chiraux, constitue un outil idéal pour accéder à des composés énantiomériquement enrichis en n'utilisant qu'une faible quantité de complexes chiraux souvent chers et difficilement accessibles

Les diphosphines chirales associées aux métaux de transition se sont révélées être des systèmes particulièrement efficaces pour la catalyse asymétrique. La conception de ces ligands a traditionnellement été guidée par le concept que les ligands énantiomériquement purs stéréochimiquement rigides étaient nécessaires pour atteindre de hautes énantiosélectivités.

Une approche originale, qui a émergé au cours de ces dix dernières années, consiste à remplacer les ligands chiraux stéréochimiquement rigides par des ligands stéréodynamiques dans les processus d'activation asymétrique. Par exemple les diphosphines conformationnellement flexibles de type **BIPHEP** ont montré une induction asymétrique comparable à celle des diphosphines chirales atropoisomériquement rigides de type **BINAP**. Ce nouveau concept qui ne nécessite ni synthèse asymétrique, ni dédoublement, présente des avantages indéniables en termes économique et écologique.

Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire et portant sur le 3,3'-4,4'-tétraméthyl-1,1'-diphényl-2,2'-biphosphole (**BIPHOS**) s'inscrivent dans ce domaine de recherche. Cette diphosphine est un ligand chiral stéréodynamique compte tenu de l'instabilité des chiralités axiale et centrales de ce composé. Elle s'est révélée aussi efficace que les diphosphines stéréochimiquement rigides en substitution allylique catalysée par le palladium. Cependant son utilisation en catalyse asymétrique est délicate puisqu'elle implique un dédoublement spontané du ligand par cristallisation et sa stabilisation configurationnelle par coordination au palladium.

Notre projet de recherche s'inscrit dans le prolongement de ces travaux. Nous avons envisagé l'élaboration de nouveaux ligands phosphorés chiraux autour du motif 2,2'-biphosphole afin de pouvoir généraliser leur utilisation en catalyse asymétrique. Notre

approche repose sur la conception de ligands chiraux stéréodynamiques capables d'adopter une configuration chirale pour se fixer sur un centre métallique et ainsi conduire à la formation de complexes énantiomériquement purs.

Un résumé bibliographique sur les diphosphines chirales, méso ou achirales utilisées en catalyse asymétrique est présenté dans le premier chapitre. Ce résumé donne un aperçu des différentes méthodes de synthèse utilisées pour accéder aux diphosphines et des principales applications en catalyse asymétrique.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons l'approche que nous avons envisagée pour concevoir de nouveaux ligands chiraux stéréodynamiques autour du motif 2,2'-biphosphole et que nous avons ensuite développée pour synthétiser deux nouvelles familles de ligands : les diphosphines et les diphosphinites.

Nous nous sommes intéressés dans le troisième chapitre à la stéréochimie des diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole ainsi qu'au processus d'isomérisation de ces ligands en solution. La chimie de coordination a ensuite été étudiée et a débouché sur l'obtention de complexes énantiomériquement purs.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré aux applications en catalyse asymétrique. Nous présenterons tout d'abord les principaux résultats de la bibliographie concernant l'utilisation des 2,2'-biphospholes et des diphospholes chiraux. Puis, nous exposerons l'évaluation des propriétés catalytiques de nos complexes dans des réactions asymétriques d'alkylation allylique, d'hydroformylation et d'hydrogénation.

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE : DIPHOSPHINES CHIRALES, MESO OU ACHIRALES, APPLICATIONS EN CATALYSE ASYMETRIQUE

I. Introduction.

La chiralité est un élément important pour de nombreux produits tels que les médicaments, les pesticides, les arômes et les parfums. Il existe en effet une corrélation étroite entre la configuration absolue d'une molécule et son activité biologique. Les molécules actives, présentées dans le tableau I.1, existent sous deux formes énantiomères qui possèdent des propriétés différentes.

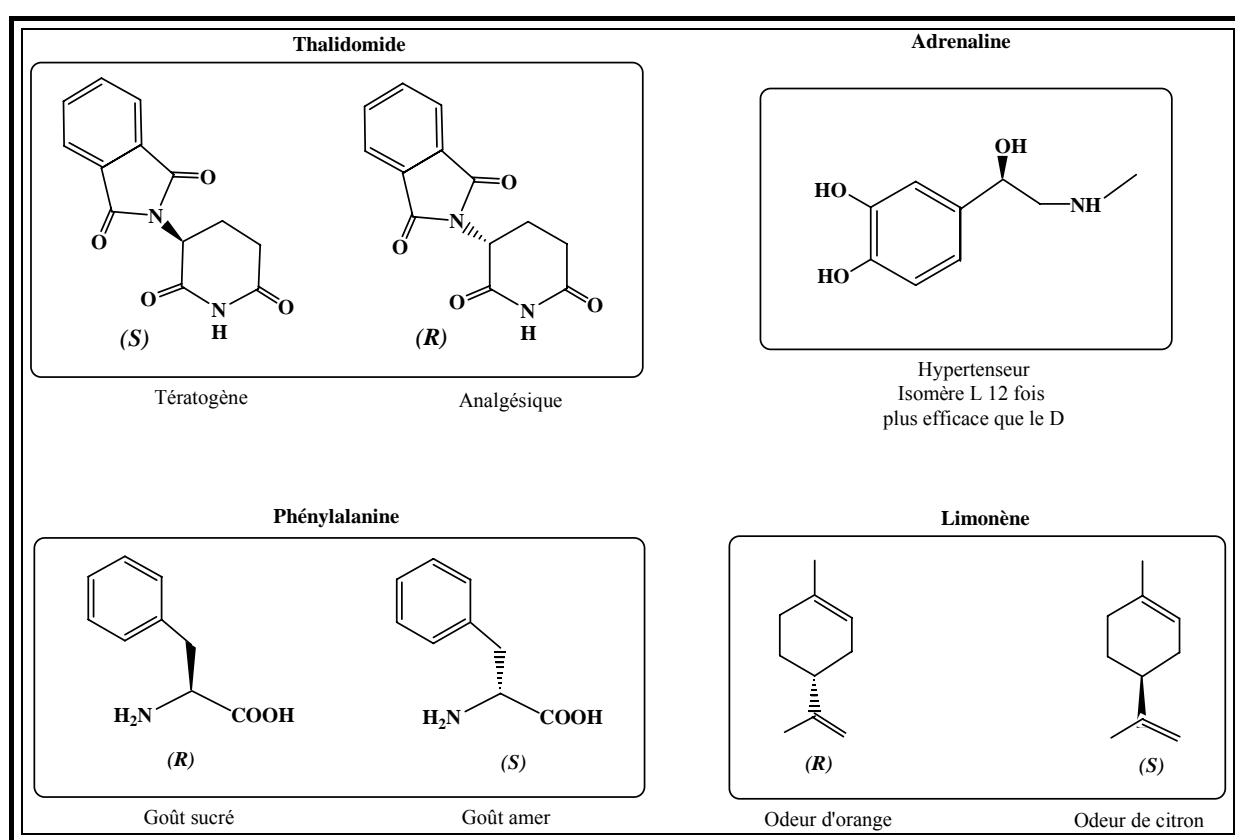


Schéma I.1 : réponse biologique dépendant de la chiralité.

Il faut se remémorer le triste exemple de la thalidomide administrée sous forme de racémique aux femmes enceintes dans les années 1970. Si un des énantiomères est un analgésique, l'autre est tératogène.

Depuis cette histoire tragique, la recherche et le développement de méthodes et de procédés pour la synthèse de composés énantiomériquement purs sont devenus l'un des enjeux majeurs de la chimie du XX^{ème} et du XXI^{ème} siècle.

Pour accéder à un composé énantiomériquement enrichi, plusieurs méthodes sont utilisables:

- L'extraction de sources naturelles (végétales ou animales),
- Le dédoublement chimique ou enzymatique d'un mélange racémique,
- La synthèse asymétrique qui met en jeu l'utilisation de réactifs ou d'auxiliaires chiraux en quantités stoechiométriques,
- La catalyse asymétrique à l'aide de biocatalyseurs ou de catalyseurs chimiques, qui constitue à l'évidence une méthode de choix car elle permet l'obtention des composés recherchés en utilisant une faible quantité d'auxiliaire chiral souvent cher et peu accessible.

A l'heure actuelle, la catalyse homogène qui fait intervenir l'utilisation de complexes chiraux solubles de métaux de transition¹ est une méthode aussi performante que la catalyse enzymatique pour de nombreuses réactions chimiques. Le ligand chiral complexé au métal de transition est un élément essentiel puisque c'est lui qui détermine l'efficacité du catalyseur en terme d'énantiosélectivité. Cependant, un bon catalyseur doit aussi répondre à d'autres critères comme par exemple l'efficacité catalytique (nombre de rotation et fréquence de rotation du catalyseur).

Une des grandes familles de ligands pour la catalyse asymétrique est celle constituée par les phosphines chirales.

Une des premières phosphines chirales développée par Knowles et coll., la **CAMP**, portait la chiralité sur le phosphore² (schéma I.2).

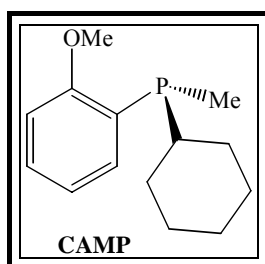


Schéma I.2 : Représentation de la **CAMP**.

¹ Pour une mise au point récente sur le sujet voir Comprehensive Asymmetric Catalysis, Springer-Verlag, 1999.

² Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Vineyard, B.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 10.

En remplaçant la triphénylphosphine par la **CAMP** dans le complexe de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]^3$, le système catalytique obtenu a permis d'hydrogéner les amino-acides avec des excès énantiomériques de l'ordre de 15%.

Malheureusement, ce type de phosphine chirale au phosphore présente un inconvénient : la racémisation du phosphore. En effet, la barrière d'inversion des phosphines est généralement comprise entre 30 et 35 kcal.mol⁻¹ à 100°C.

En 1971, Kagan a introduit une nouvelle famille de phosphines chirales, les diphosphines chirales à symétrie C₂. En effet, l'idée de Kagan était de réduire de moitié le nombre d'intermédiaires catalytiques possibles lors de la coordination d'un substrat prochiral sur un complexe énantiomériquement pur en préférant un ligand à symétrie C₂ (schéma I.3).

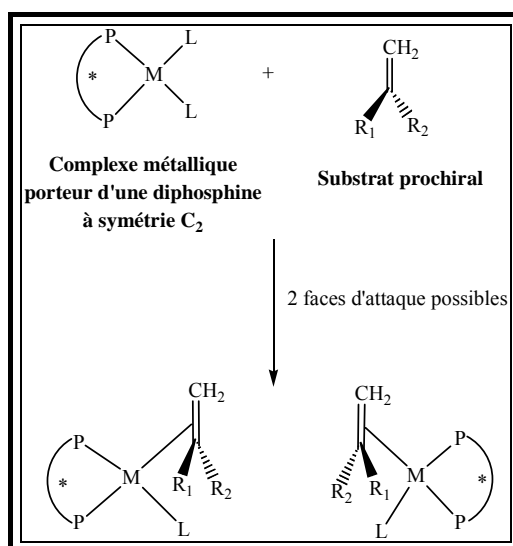


Schéma I.3 : représentation des deux intermédiaires catalytiques possibles.

Cette approche⁴ a eu un impact important sur la conception de nouveaux ligands chiraux pour la catalyse asymétrique.

L'idée que des ligands énantiomériquement purs et stéréochimiquement rigides étaient nécessaires pour l'obtention d'énantiosélectivités élevées a très longtemps guidé l'élaboration des ligands chiraux pour la catalyse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons donc nous intéresser aux diphosphines chirales stéréochimiquement rigides.

³ Osborn, J.A.; Jardine, F.S.; Young, J.F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1711.

⁴ La symétrie C₂ du ligand chiral permet de limiter le nombre d'états de transition au cours du processus catalytique et ainsi de mieux contrôler l'énantiosélectivité.

II. Les diphosphines stéréochimiquement rigides.

La **DIOP**⁵, développée par Kagan et coll. à partir des années 1970, a été la première diphosphine à symétrie C₂, présentant des chiralités centrales portées par le squelette carboné, active en catalyse asymétrique. Une des méthodes de synthèse utilisée pour accéder à ce ligand est présentée sur le schéma I.4.

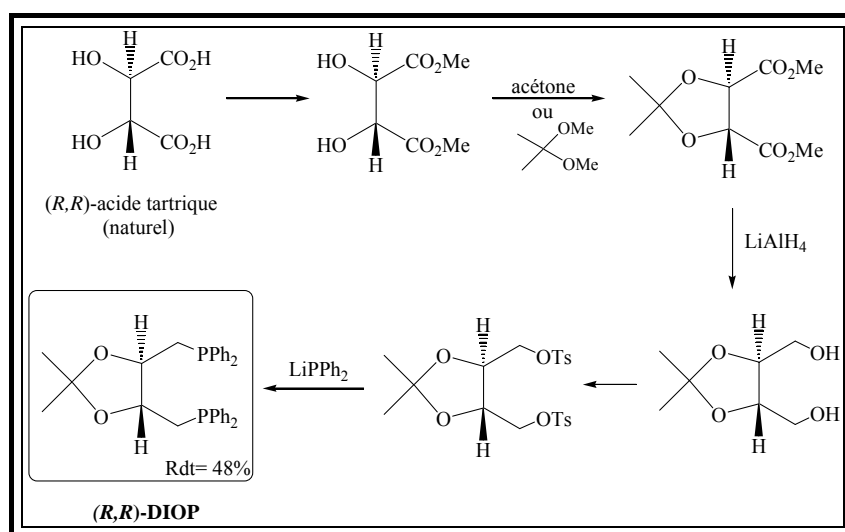


Schéma I.4 : Synthèse de la **DIOP**.

Le produit de départ de cette synthèse, l'acide tartrique, provient du « pool chiral ». Les chiralités des carbones sont donc fixées dès le début de la réaction, par le choix de ce réactif. La méthode de synthèse s'avère être relativement simple, malgré les cinq étapes nécessaires pour obtenir le produit final, puisqu'elle ne comporte aucune étape de synthèse asymétrique, ou de dédoublement.

La **DIOP**, associée au rhodium, s'est avérée efficace, entre autres, dans l'hydrogénation des aminoacides et leurs esters⁵ (ee~80%). Notons également que le système palladium-**DIOP** a été le premier système utilisé en alkylation asymétrique du 1-(2-acétoxy-éthyl)-cyclopentène par le sel de sodium du diméthyl malonate, avec un excès énantiomérique de 46%⁶.

⁵ Kagan, H.B.; Dang, T.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 6429.

⁶ Trost, B.M; Stredge, P.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 1649.

Dans les mêmes années, Knowles et coll. ont développé une autre diphosphine à symétrie C_2 , dont la synthèse est présentée sur le schéma I.5 : la **DIPAMP**⁷. Ce ligand porte deux phosphores chiraux, conférant ainsi au complexe un environnement chiral très proche du centre métallique.

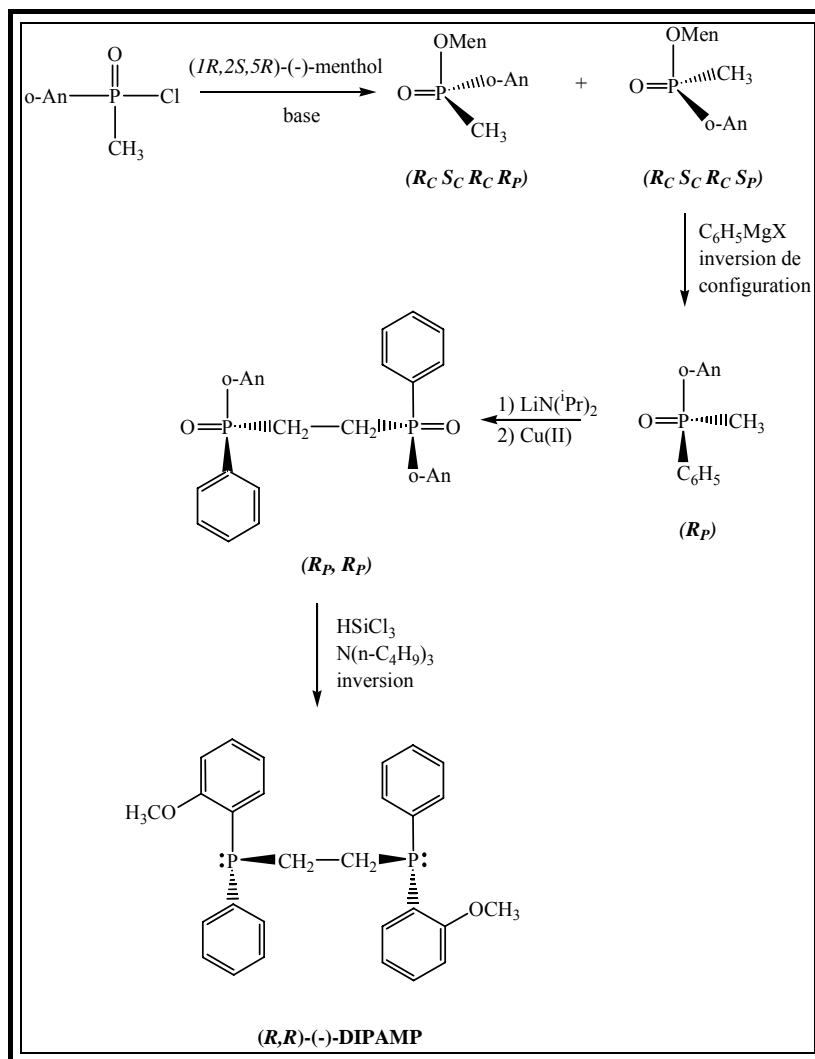


Schéma I.5 : Synthèse de la **DIPAMP**.

Cette synthèse est réalisée en quatre grandes étapes et implique un dédoublement chimique avec le (-)-menthol dans la première étape.

Cependant, la **DIPAMP** s'est révélée très efficace dans la réaction d'hydrogénation de déhydroaminoacides catalysée par des complexes du rhodium⁸. Cette réaction a été utilisée à

⁷ Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Vineyard, B.D.; Wienkuaff, D.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, **97**, 2567.

⁸ Knowles, W.S. *Acc. Chem. Res.* 1983, **16**, 106.

l'échelle industrielle par la société Monsanto pour la préparation de la L-DOPA⁹ (schéma I.6), un acide aminé utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson.

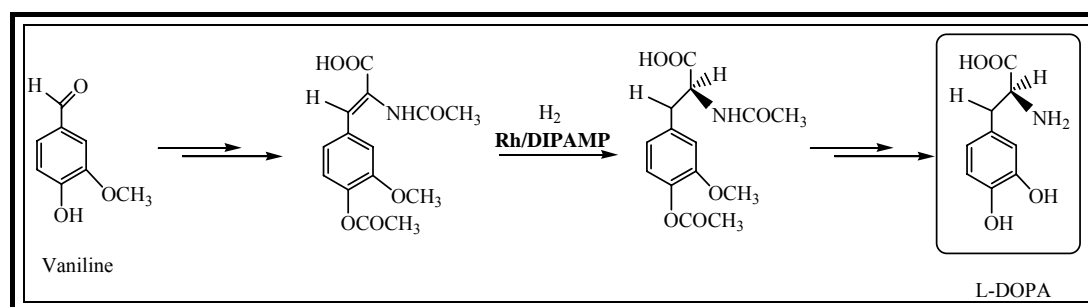


Schéma I.6 : synthèse de la L-DOPA par le procédé Monsanto.

Cette première application industrielle a constitué une remarquable avancée pour la catalyse asymétrique qui a alors connu un développement constant et croissant.

Différentes sources de chiralité ont été exploitées pour concevoir de nouvelles générations de diphosphines chirales : chiralité centrale portée par les carbones, ou les phosphores, chiralité axiale ou planaire, ou la combinaison de plusieurs éléments de chiralité.

Nous nous proposons d'illustrer chaque classe de diphosphines par un exemple représentatif, en précisant la méthode de synthèse utilisée, et les applications les plus importantes en catalyse.

II.1. Diphosphines comportant un seul type de chiralité.

II.1.a. Les diphosphines à chiralités centrales portées par les carbones.

De nombreuses diphosphines présentant des chiralités centrales ont été synthétisées depuis la **DIOP** et la **DIPAMP**. Pour illustrer la famille des diphosphines à chiralité centrale portée par des carbones, nous avons choisi la **DUPHOS**¹⁰ de Burk et coll., dans laquelle les phosphores sont inclus dans un cycle chiral saturé (schéma I.7).

⁹ Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Vineyard, B.D.; Wienkuaff, D.J. *United States Patent*, 4005127.

¹⁰ Burk, M.J.; Feaster, J.E.; Nugent, W.A.; Harlow, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 10125.

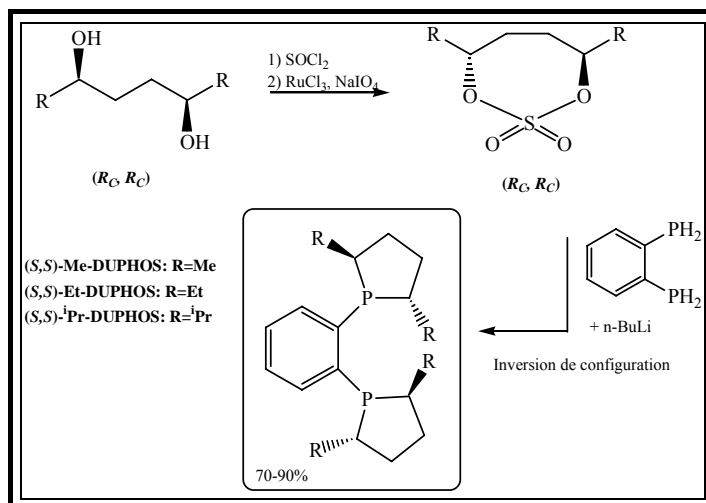


Schéma I.7 : Exemples de diphosphines chirales au carbone.

Cette synthèse est réalisée en deux étapes à partir d'un diol chiral, énantiomériquement pur. Ce dernier réagit avec le chlorure de thionyle pour donner un sulfite cyclique oxydé en sulfate par RuCl_3 . Ce composé peut alors réagir, avec inversion de configuration, avec la diphosphine pour conduire au **DUPHOS**. L'inconvénient de cette synthèse est l'obtention du diol chiral de départ, qui doit soit être préparé au laboratoire, soit être disponible chez les revendeurs.

La **(R,R)-Me-DuPHOS** s'est avérée très performante en particulier pour l'hydrogénation asymétrique des alcènes catalysée par des complexes de ruthénium. Cette réaction est utilisée industriellement par Firmenich pour la synthèse d'une fragrance, la Paradisone®, utilisée en parfumerie¹¹ (schéma I.8).

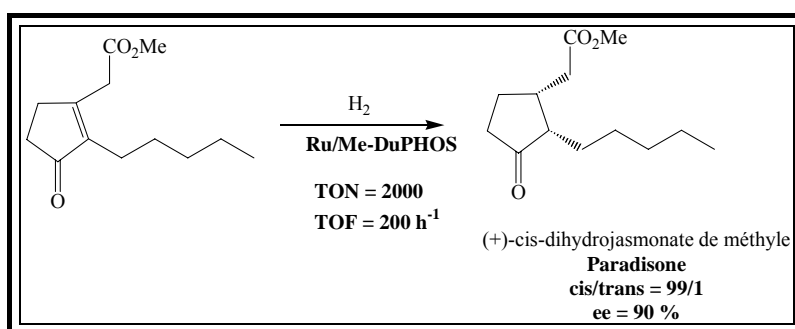


Schéma I.8 : Synthèse de la Paradisone.

Hors du cadre industriel, il est intéressant de souligner qu'un complexe cationique du rhodium, contenant le ligand i Pr-DUPHOS, est particulièrement actif et sélectif dans

¹¹ a) Dobbs, D.A.; Vanhessche, K.P.M.; Brazi, E.; Rautenstrauch, V.; Lenoir, J.-Y.; Genêt, J.-P.; Wiles, J.; Bergens, S.H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000; **39**, 1992. b) Dobbs, D.A.; Vanhessche, K.P.M.; Rautenstrauch, V. *W.O.* 98/52687, 1997, assigned to Firmenich.

l'hydrosilylation intramoléculaire asymétrique de certaines α -siloxy-cétones, avec des rendements de 100% et des excès énantiomériques allant jusqu'à 93%¹². Notons enfin l'utilisation du ligand **Et-DUPHOS**, qui, toujours associé au rhodium, permet l'hydrogénation de liaisons C=N, avec une énantiosélectivité supérieure à 90% pour la plupart des substrats¹³.

II.1.b. Les diphosphines à chiralités centrales portées par les phosphores.

En dépit du succès de la **DIPAMP** synthétisée par Knowles dans les années 1970, la famille des diphosphines chirales au phosphore est restée relativement pauvre jusqu'à la fin du XX^{ème} siècle, probablement à cause des difficultés liées à la synthèse asymétrique ou au dédoublement. Cependant, depuis 1998, un regain d'intérêt pour ce type de diphosphines chirales peut être observé.

Entre les années 1998 et 1999, Imamoto et coll. ont décrit deux nouvelles diphosphines chirales aux phosphores : le **BisP***¹⁴ et la **MiniPhos**¹⁵, dont la synthèse est présentée sur le schéma I.9.

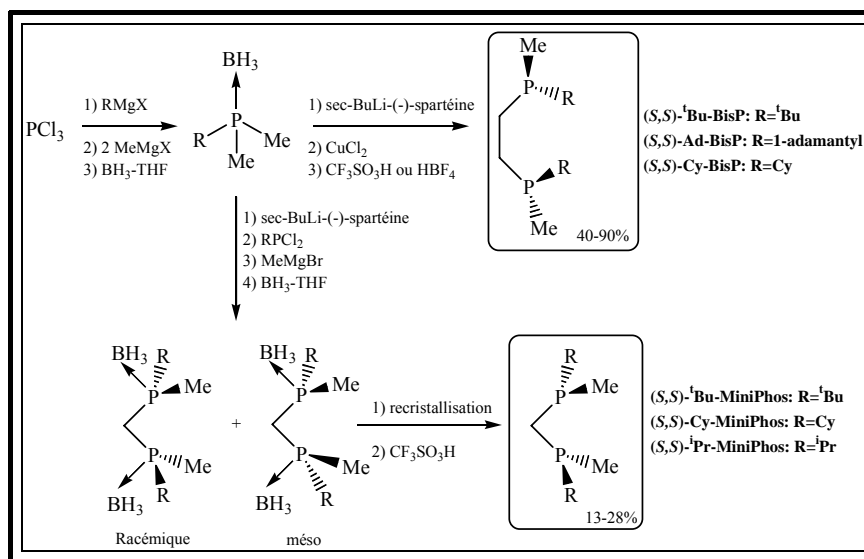


Schéma I.9 : Synthèse de la **BisP*** et de la **MiniPhos**.

¹² Burk, M.J.; Feaster, J.E. *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 2099.

¹³ Burk, M.J.; Feaster, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 6266.

¹⁴ Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yamada, H.; Tsuruta, H.; Matsukawa, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 1635.

¹⁵ Yamanoi, Y.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 2988.

Pour cette synthèse, Imamoto utilise une méthode de déprotonation énantiosélective grâce à la (-)-spartéine, produit commercial et peu onéreux. Il faut tout de même noter dans le cas de la **MiniPhos**, la formation du produit méso, qu'il faut éliminer par recristallisation. Le rendement global de la réaction s'en trouve alors fortement diminué (entre 13 et 28% suivant la nature des groupements R).

Ces ligands induisent une très bonne stéréosélectivité en hydrogénation asymétrique, puisque les excès énantiomériques obtenus sont supérieurs à 90 % dans la plupart des catalyses classiques développées en laboratoire^{13, 14} (hydrogénation des déhydroaminoacides, de l'acide itaconique et ses dérivés, des énamides ...).

II.1.c. Les diphosphines à chiralité axiale.

La famille des diphosphines à symétrie C_2 la plus étudiée, et la plus utilisée, est certainement celle des diphosphines à chiralité axiale, probablement grâce à la découverte en 1980 de la **BINAP**¹⁶ par Noyori et Takaya, dont la synthèse est présentée sur le schéma I.10.

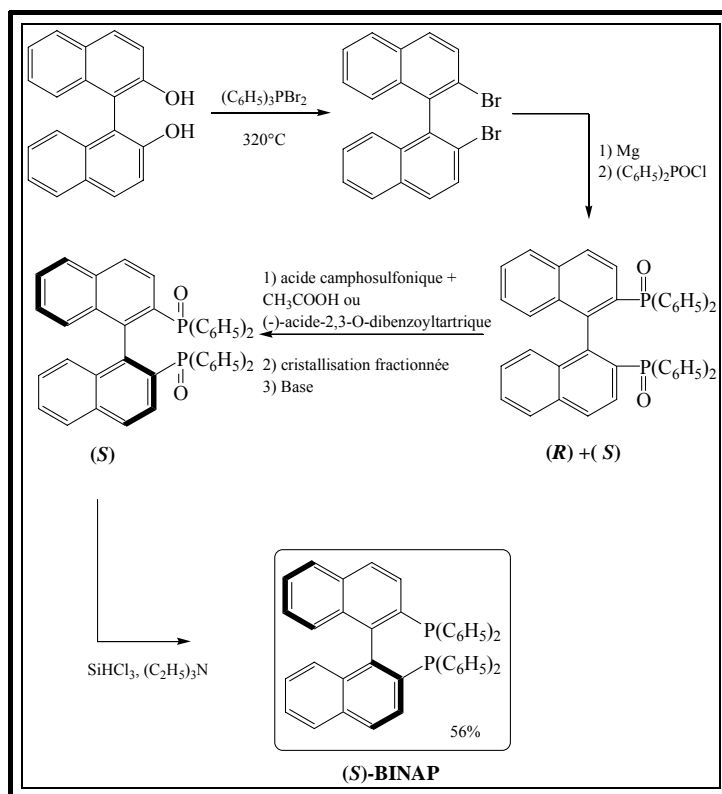


Schéma I.10 : synthèse de la **BINAP**.

¹⁶ Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 7932.

La synthèse de la **BINAP** est relativement simple, puisqu'elle ne comporte que quatre étapes principales. Cependant, elle implique une étape de dédoublement avec l'acide camphosulfonique ou benzoyletartrique énantiomériquement pur comme auxiliaire chiral.

La société Takasago a utilisé un des ligands dérivé de la **BINAP**, le **tol-BINAP** comme inducteur asymétrique, pour la production industrielle d'une molécule naturelle, le (-)-menthol¹⁷ (schéma I.11). L'étape clé de cette synthèse est l'isomérisation stéréosélective de doubles liaisons allyliques C=C catalysée par un complexe du rhodium¹⁸. Depuis les années 1985, la production du (-)-menthol s'élève à 1500 tonnes par an.

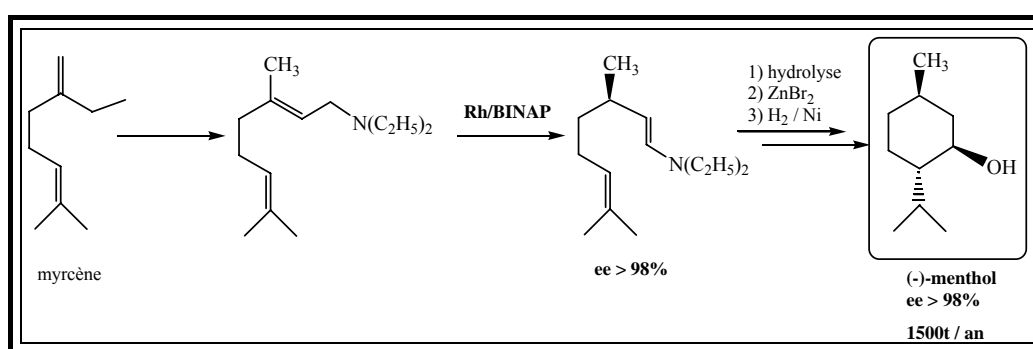


Schéma I.11 : synthèse industrielle de la (-)-menthol.

Cette même société a mis au point un procédé industriel de synthèse d'une acétoxyazétididinone chirale, intermédiaire dans la synthèse d'antibiotiques de la famille des carbapénèmes, dont l'étape clé consiste en l'hydrogénation asymétrique d'une cétone, à l'aide d'un complexe Ru/**BINAP** (schéma I.12).

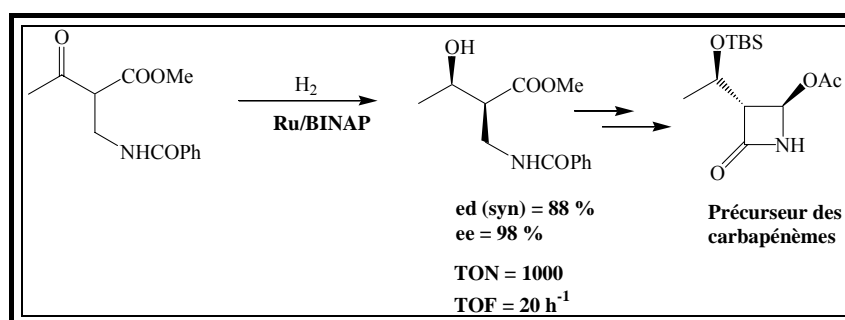


Schéma I.12 : Synthèse d'un précurseur d'antibiotiques.

¹⁷ Akutagawa, S. *Topics in Catalysis*, 2004, **4**, 271.

¹⁸ Kumobayashi, H. ; Okeda, Y. ; Okazaki, T. ; Akutagawa, S. *Eur. Pat. Appl.* EP0170470.

II.1.d. Les diphosphines à chiralité planaire.

Les diphosphines ferrocéniques représentent une classe importante de diphosphines à chiralité planaire.

La première synthèse d'une diphosphine ne comportant que la chiralité planaire a été décrite en 2000 par Kagan et coll.¹⁹. La synthèse est présentée sur le schéma I.13.

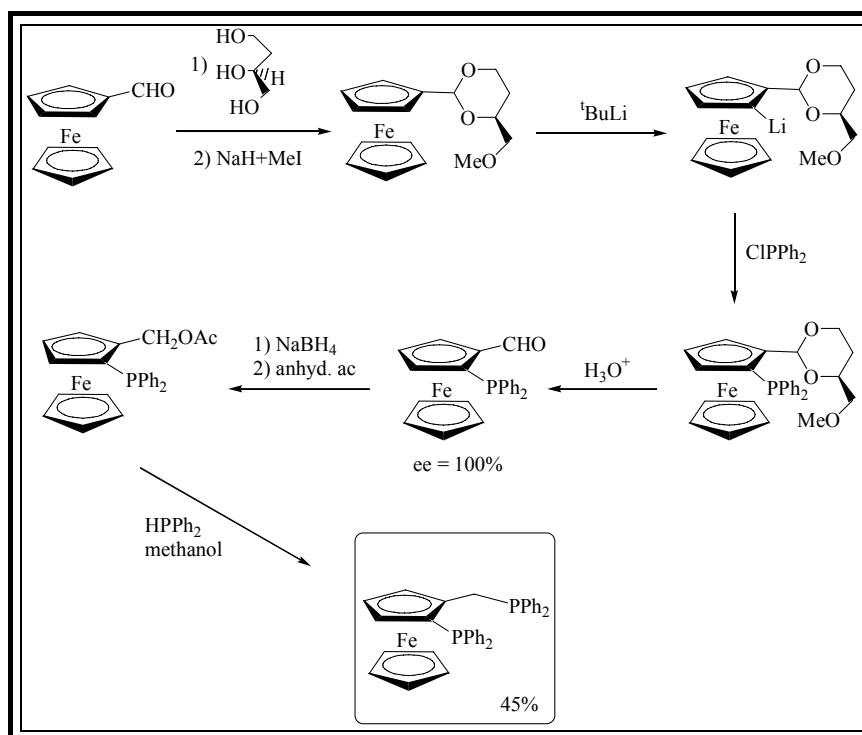


Schéma I.13 : synthèse d'un ligand ferrocénique à chiralité planaire.

La stratégie de cette synthèse repose sur la déprotonation diastéréosélective d'un acétal ferrocénique chiral obtenu à partir d'un aldéhyde ferrocénique. Le dérivé lithié obtenu conduit en quatre étapes à la diphosphine désirée^{20,21}.

La diphosphine ferrocénique, associée au rhodium, s'est avérée très active en hydrogénation asymétrique à pression atmosphérique, avec de nombreux substrats¹⁶ (dehydroaminoacides, énammides, acide itaconique et ses esters...). Les excès énantiomériques peuvent atteindre 96% dans le cas de l'hydrogénation du diméthyle itaconate.

¹⁹ Argouarch, G.; Samuel, O.; Kagan, H.B. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, **16**, 2885.

²⁰ Riant, O.; Samuel, O.; Kagan, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 5835.

²¹ Riant, O.; Samuel, O.; Flessner, T.; Taudien, S.; Kagan, H.B. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 6733.

II.2. Diphosphines combinant plusieurs éléments de chiralité.

Afin d'obtenir des inducteurs asymétriques plus performants par effet d'amplification (augmentation du caractère chiral du complexe actif en catalyse), de nombreuses équipes ont élaboré des diphosphines combinant différents types de chiralité au sein de la même molécule.

Les diphosphines de type **JOSIPHOS**²², développées par Togni et coll., combinent chiralité centrale et axiale. Ces ligands, associés au rhodium ou à l'iridium, sont très actifs et sélectifs en hydrogénation asymétrique de doubles liaisons C=C et C=N. Cette réaction a été exploitée industriellement pour la synthèse d'un herbicide, le (*R*)-Métolachlore²³. L'inducteur asymétrique utilisé est la **XYLIPHOS** dont la synthèse industrielle est présentée sur le schéma I.14.

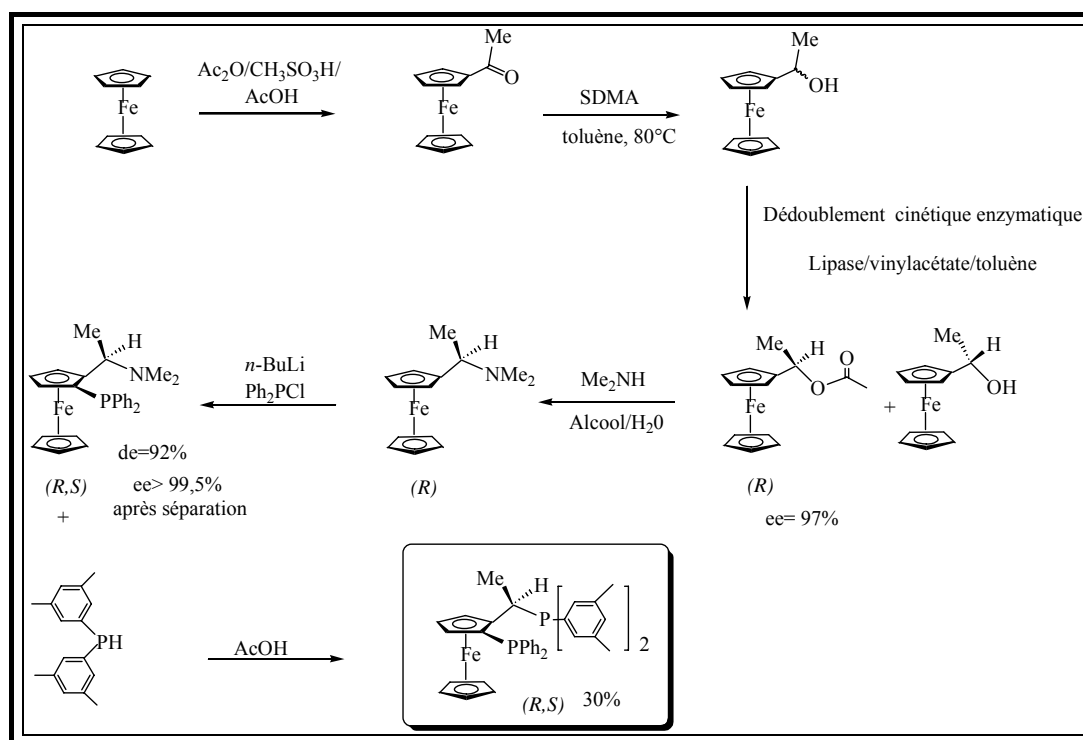


Schéma I.14 : synthèse de la **XYLIPHOS**.

Malgré le nombre important d'étapes nécessaires à la synthèse de ce composé, la difficulté de certaines étapes (dédoublage enzymatique, substitution nucléophile avec rétention totale de configuration, ortholithiation diastéréosélective) et la manipulation des

²² Togni, A., Breutel, C. Schnyder, A. ; Spindler, F.; Landler, H.; Tijani, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 4062.

²³ a) Blaser, H.U. ; Brieden, W. ; Pugin, B.; Spindler, F.; Struder, M.; Togni, A. *Topics in catalysis*, 2002, **19**, 3. b) Blaser, H.U.; Buser, H.P.; Coers, K.; Hanreich, R.; Jalett, H.P.; Jelsch, E.; Pugin, B.; Schneider, H.D.; Spindler, F.; Wegmann, A. *Chimia*, 1999, 53, 275.

phosphines sous atmosphère inerte, la **XYLIPHOS** est produit industriellement, à l'échelle de la centaine de kilogrammes, dans des réacteurs de 2500L. Cette diphosphine, associée à l'iridium, catalyse une étape clé d'hydrogénation asymétrique de doubles liaisons C=N dans la synthèse du (*R*)-Métolachlore. La capacité de production est actuellement de plus de 10000 tonnes par an (schéma I.15).

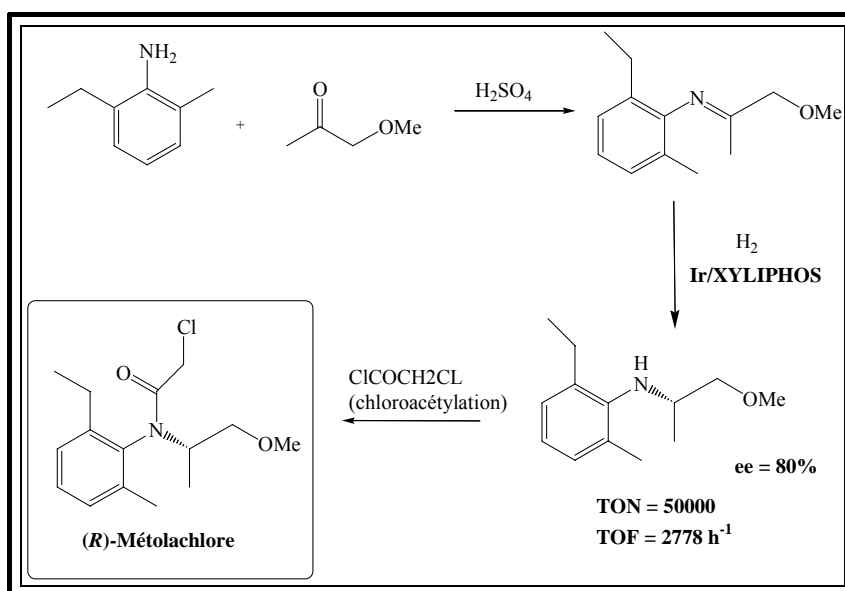


Schéma I.15 : Synthèse industrielle du Métolachlore.

Notons également l'utilisation de la **JOSIPHOS** dans un procédé catalytique industriel. Ce ligand²², associé au rhodium, est utilisé pour la synthèse d'un médicament : la (+)-Biotine²⁴ (schéma I.16), dont l'étape clé est l'hydrogénation asymétrique d'une double liaison C=C.

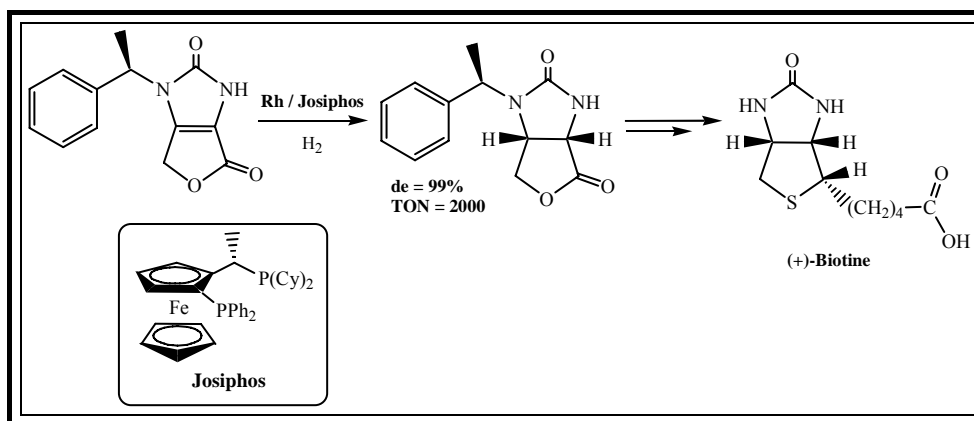


Schéma I.16 : synthèse industrielle de la (+)-Biotine.

²⁴ McGarrity, J. ; Splindler, F. ; Fuchs, R. ; Eyer, M. ; *Eur. Pat. Appl.* ; EP 624 587 A2.

II.3. Conclusion.

Les diphosphines chirales représentent l'une des plus grandes familles de ligands utilisée en catalyse asymétrique organométallique, comme nous avons pu le voir en faisant une recherche bibliographique assistée par le logiciel de recherche SciFinder.

La première partie de ce travail avait pour but de présenter un exemple représentatif de chaque classe de diphosphines. Cette étude a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de ces ligands.

Les diphosphines chirales présentent l'avantage d'être de très bons inducteurs asymétriques dans de nombreux procédés catalytiques et en particulier en hydrogénation des doubles liaisons C=C, C=O et C=N. Cependant, les difficultés d'obtention de ces ligands sous forme énantiomériquement pure constituent le principal inconvénient.

En effet, l'approche traditionnelle utilisée en catalyse asymétrique organométallique repose sur un processus itératif dont l'obtention de ligands de grande pureté énantiomérique est la charnière. Les ligands synthétisés sont ensuite complexés sur un centre métallique et les nouveaux catalyseurs obtenus sont examinés afin de déterminer leurs activités et leurs énantiosélectivités. Les résultats de ces études sont alors analysés puis utilisés pour élaborer une nouvelle génération de ligands. La clé de ce processus est un accès rapide à un nombre important de catalyseurs comportant des environnements chiraux variés. Malheureusement, la synthèse de ligands chiraux sous forme énantio pure est souvent une tâche ardue, limitant l'optimisation des processus asymétriques. Ces difficultés d'ordre synthétique peuvent en partie expliquer le faible nombre d'exemples d'applications industrielles.

III. Les diphosphines stéréochimiquement dynamiques.

Depuis les années 1990, une approche différente de la catalyse asymétrique a vu le jour. Des applications récentes ont été décrites, n'utilisant plus uniquement des ligands chiraux énantiomériquement purs et stéréochimiquement rigides, mais également des ligands méso ou achiraux sans dédoublement préalable dans des applications en catalyse asymétrique²⁵.

L'idée est d'associer, sur un centre métallique, un ligand méso ou achiral **L** et un ligand énantiopur **L*** pour former un complexe $[M(L^*)(L)]$. Le degré d'interaction entre le ligand chiral et le ligand méso ou achiral dépendra de leur nature et de leur proximité au sein du complexe. Les conformations énantiomères du ligand **L** dans le complexe $[M(L)]$ deviendront alors diastéréoisomères dans le complexe $[M(L^*)(L)]$, et différeront donc en énergie. Si cette interaction est forte, alors le ligand énantiopur **L*** pourra influencer sur la conformation prise par **L** pour qu'il adopte préférentiellement une conformation chirale²⁶ (schéma I.17).

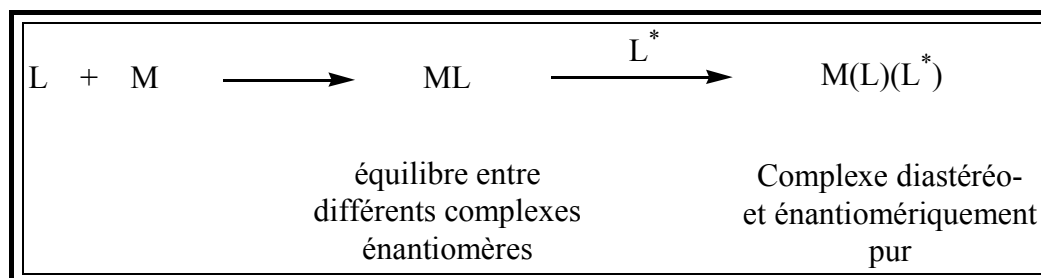


Schéma I.17 : Dédoublement dynamique d'un complexe par ajout d'un contrôleur chiral.

La conformation du ligand **L** pourra alors participer, ou même jouer un rôle prépondérant, dans la transmission de la chiralité du catalyseur vers le substrat.

L'avantage de cette approche de la catalyse asymétrique, par rapport à l'approche traditionnelle, est l'optimisation du catalyseur par la synthèse de ligands méso ou achiraux, et non plus par la synthèse de ligands énantiopurs. En général, ce type de ligands est plus facile à préparer et moins onéreux.

²⁵ Mikami, K.; Aikawa, K.; Yusa, Y.; Jodry, J.J.; Yamanaka, M. *Synlett*. 2002, **10**, 1561.

²⁶ Walsh, P.J.; Lurain, A.E.; Balsells, J. *Chem. Rev.* 2003, **103**, 3297.

III.1. Le BIPHEP.

Le ligand **BIPHEP**²⁷ est un ligand analogue à la **BINAP** qui présente différents conformères dus à la libre rotation autour de l'axe carbone-carbone (ligand *tropos*²⁸). En effet, la barrière de rotation autour de l'axe C-C est de 22 kcal.mol⁻¹ à 125°C dans le ligand libre. Une telle barrière n'est pas suffisante pour permettre un dédoublement à température ambiante. Il est donc considéré en équilibre conformationel dynamique. En règle générale, les biphényles disubstitués ne peuvent être dédoublés qu'en présence de groupements encombrants en ortho, ou d'un pont reliant les positions 2 et 2'²⁹ ; la barrière de racémisation est alors fortement dépendante de la nature de ce pont.

La synthèse du **BIPHEP** est présentée sur le schéma I.18.

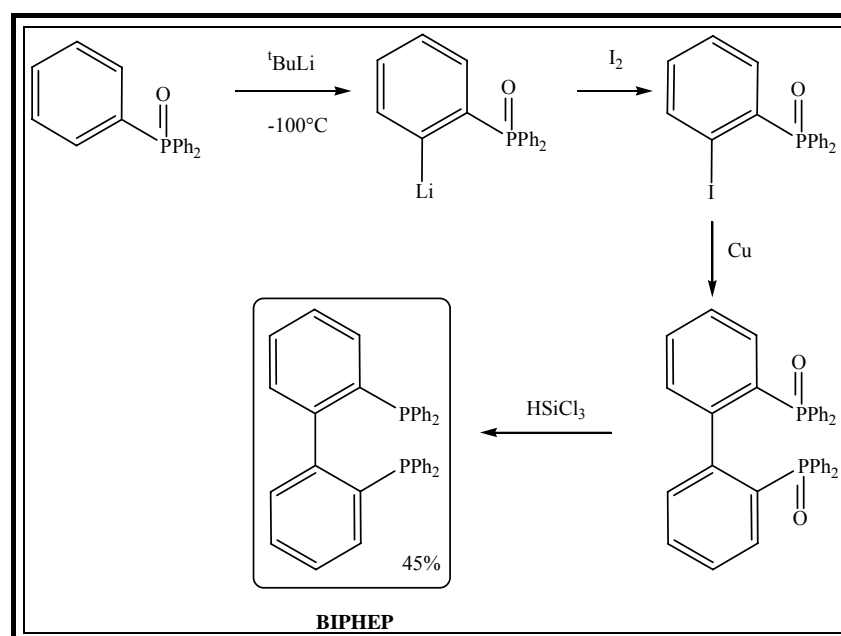


Schéma I.18 : synthèse du **BIPHEP**.

La méthode de synthèse du **BIPHEP** est relativement simple. Elle conduit au ligand en quatre étapes avec un rendement global de 45%.

Le **DM-BIPHEP**, synthétisé selon la même voie, présente des groupements mésityle sur les atomes de phosphore.

La coordination du **BIPHEP** à des métaux de transition a suscité un grand intérêt (schéma I.19).

²⁷ Desponds, O.; Schlosser, M. *J. Organomet. Chem.* 1996, **507**, 257.

²⁸ *tropos* vient du grec et signifie « qui tourne », en opposition à *atropos*, « qui ne tourne pas ».

²⁹ Eliel, E.L.; Wilen, S.H. *Stereochemistry of organic compounds*, Wileys & Sons, New York, 1994.

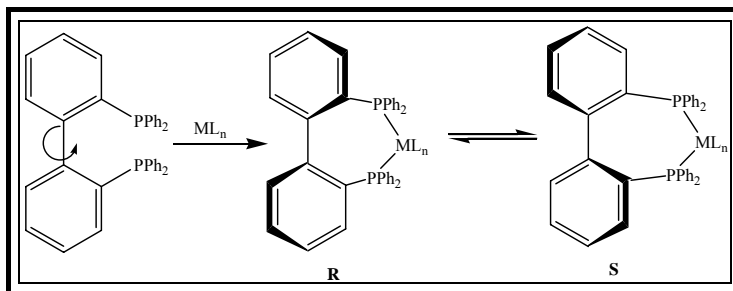


Schéma I.19 : complexation du **BIPHEP** pour donner un racémique.

Comme le montre le schéma précédent, le **BIPHEP** conduit à deux conformations chirales par coordination à un centre métallique.

L'association du ligand dynamique **BIPHEP** avec le (*S,S*)-DPEN dans un complexe du ruthénium³⁰ conduit à un mélange de diastéréoisomères en équilibre, dans un rapport 1:1. Après trois heures, cet équilibre s'est déplacé pour donner un nouveau mélange de diastéréoisomères dans un rapport 1:3. En utilisant la (*S,S*)-DM-DPEN à la place de la (*S,S*)-DPEN, un mélange de deux complexes diastéréoisomères dans un rapport 1:20 est obtenu (schéma I.20).

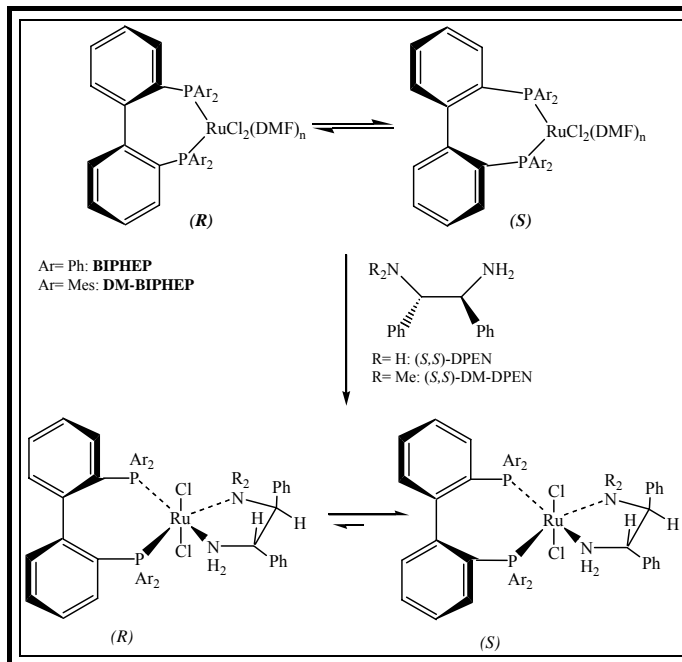


Schéma I.20 : dédoublement de complexes de **BIPHEP** par ajout d'un inducteur asymétrique.

³⁰ Mikami, K, Korenaga, T. ; Terada, M. ; Okhuma, T. ; Pham, T. ; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 495.

Cependant, ce mélange de complexes du ruthénium, évalué dans la réduction de l'acétophénone, s'est révélé aussi efficace (ee= 92%) que le système Ru/**Tol-BINAP** (ee= 90%) (schéma I.21).

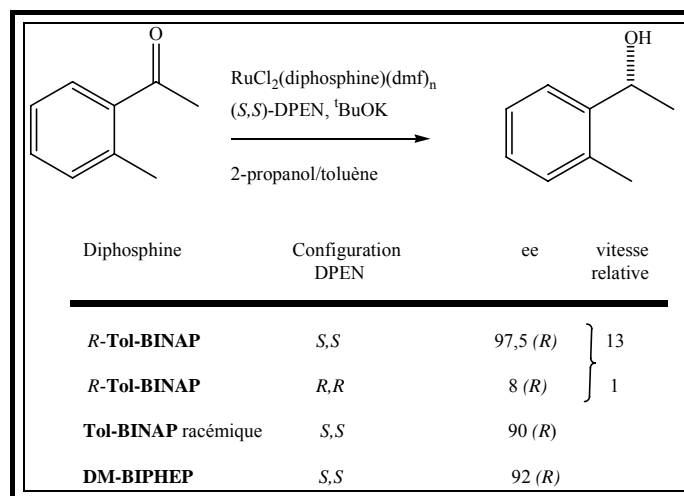


Schéma I.21 : utilisation de la **Tol-BINAP** et du **BIPHEP** en réduction des cétones.

Sur la base des travaux de Noyori, Gagné et coll. ont synthétisé un complexe du platine dans lequel le **BIPHEP** est totalement bloqué dans une conformation chirale^{31,32} (schéma I.22). Ce complexe diastéréo- et énantio-pur est obtenu quantitativement par addition du (*S*)-BINOLate sur le complexe [PtCl₂(**BIPHEP**)].

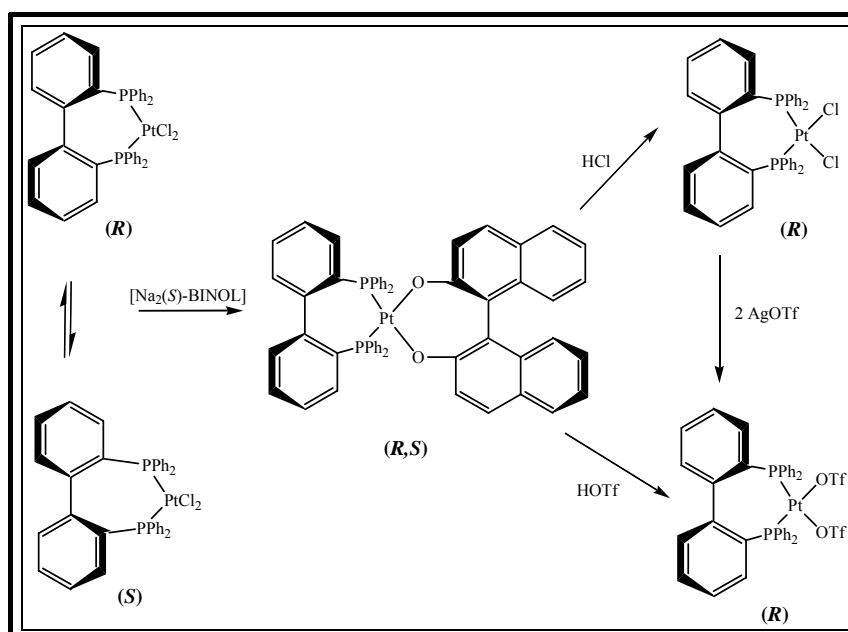


Schéma I.22 : Préparation de complexes énantio-purs du platine.

³¹ Becker, J.J.; White, P.S.; Gagné, M.R. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 798.

³² Becker, J.J.; White, P.S.; Gagné, M.R. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 9478.

En faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur le complexe $[\text{Pt}(S)\text{-}(\text{BINOL})(R)\text{-}(\text{BIPHEP})]$ de haute pureté diastéréomérique, le BINOL est décoordonné pour permettre la formation du complexe $[\text{PtCl}_2(R)\text{-}(\text{BIPHEP})]$, dont la configuration est stable pendant plusieurs heures. De la même manière, en faisant réagir sur le complexe du platine de l'acide triflique, le complexe, $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(S)\text{-}(\text{BIPHEP})]$ est obtenu et sa configuration est également stable pendant plusieurs heures (schéma I.22). La pureté énantiomérique de ces complexes a été évaluée à 98%.

Ces complexes du platine ont ensuite été évalués dans des réactions de Diels-Alder asymétrique (schéma I.23).

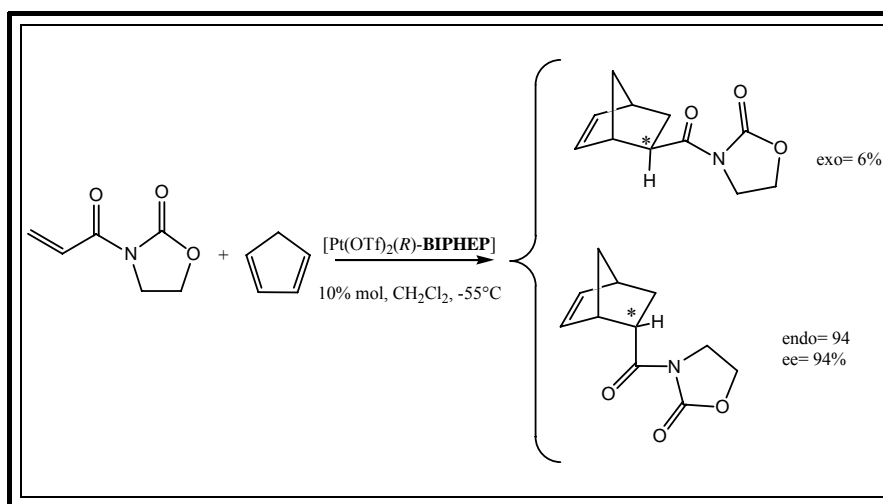


Schéma I.23 : réaction de Diels-Alder catalysée par le complexe $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(R)\text{-}(\text{BIPHEP})]$.

Avec un rapport endo/exo de 94 /6, et une énantiosélectivité de 94%, ce système catalytique est tout à fait comparable à ceux décrits par Ghosh³³ avec le système $[\text{Pt}(\text{OTf})_2(R)\text{-}(\text{BINAP})]$ sur les mêmes substrats.

Parallèlement à ce travail, Mikami et coll. ont réalisé une étude similaire avec un complexe du palladium^{34,35} (schéma I.34). Le complexe énantio- et diastéréopur $[\text{Pd}(R)\text{-}(\text{BIPHEP})(R)\text{-}(\text{DABN})]^{2+}$ est obtenu quantitativement par addition de $(R)\text{-}(\text{DABN})$ au complexe $[\text{Pd}(\text{BIPHEP})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. L'action de l'acide triflique, dans l'acétonitrile, sur ce complexe

³³ Ghosh, A.K.; Matsuda, H. *Org. Lett.* 1999, **1**, 2157.

³⁴ Mikami, K.; Aikawa, K.; Yusa, Y. *Org. Lett.* 2002, **4**, 95.

³⁵ Mikami, K.; Aikawa, K.; Yusa, Y.; Hatano, M. *Org. Lett.* 2002, **4**, 91.

dicationique libère la diamine et forme le complexe dicationique $[\text{Pd}(\text{R})\text{-}(\text{BIPHEP})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, dont la configuration est stable pendant plusieurs heures (schéma I.24).

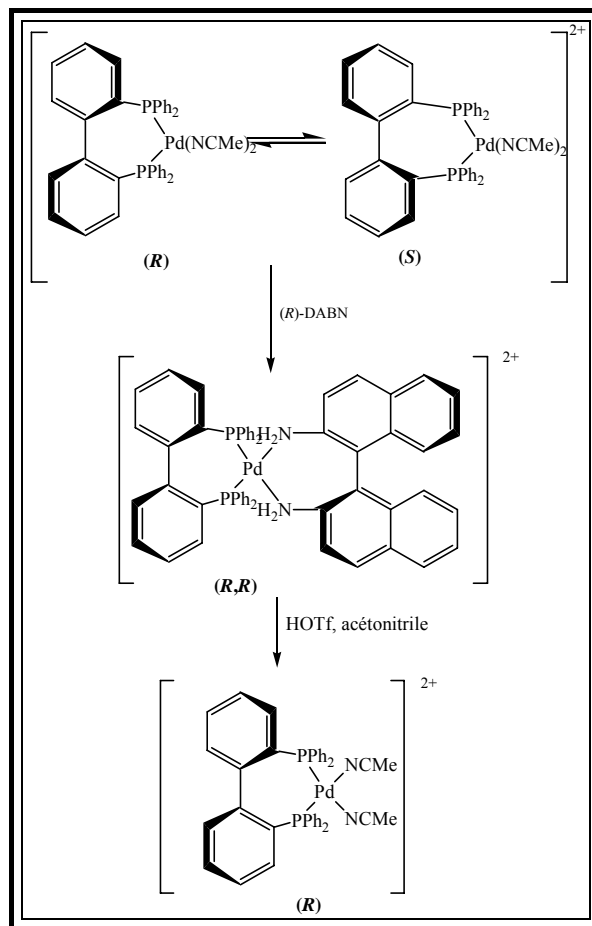


Schéma I.24 : préparation de complexes énantiopurs du palladium.

Le complexe $[\text{Pd}(\text{R})\text{-}(\text{BIPHEP})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ a été évalué dans une réaction de hétéro-Diels-Alder (schéma I.25).

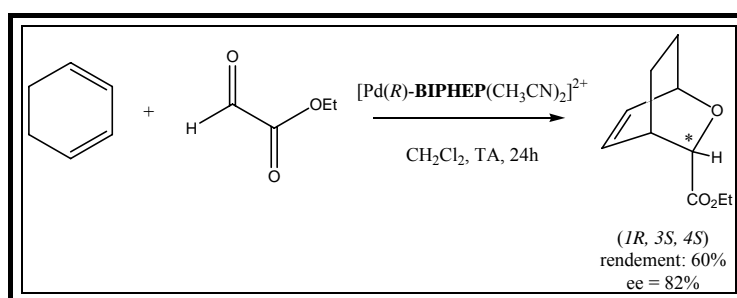


Schéma I.25 : réaction de Diels-Alder catalysée par un complexe $\text{Pd}[\text{BIPHEP}]$.

Le produit de la réaction est obtenu avec un rendement de 60%. L'excès énantiomérique lié à cette réaction est de 82%. Les auteurs ont alors testé la même réaction,

mais avec le complexe diastéréomérique $[\text{Pd}(R)\text{-(BIPHEP)}(R)\text{-DABN}]^{2+}$. L'excès énantiomérique monte alors à 94%.

Récemment, ces mêmes auteurs se sont intéressés aux complexes du rhodium. Pour cela, ils ont étudié le dédoublement de complexes du type $\text{Rh}/(\text{BIPHEP})$ en utilisant différentes diamines, suivant la même méthode que précédemment³⁶ (schéma I.26).

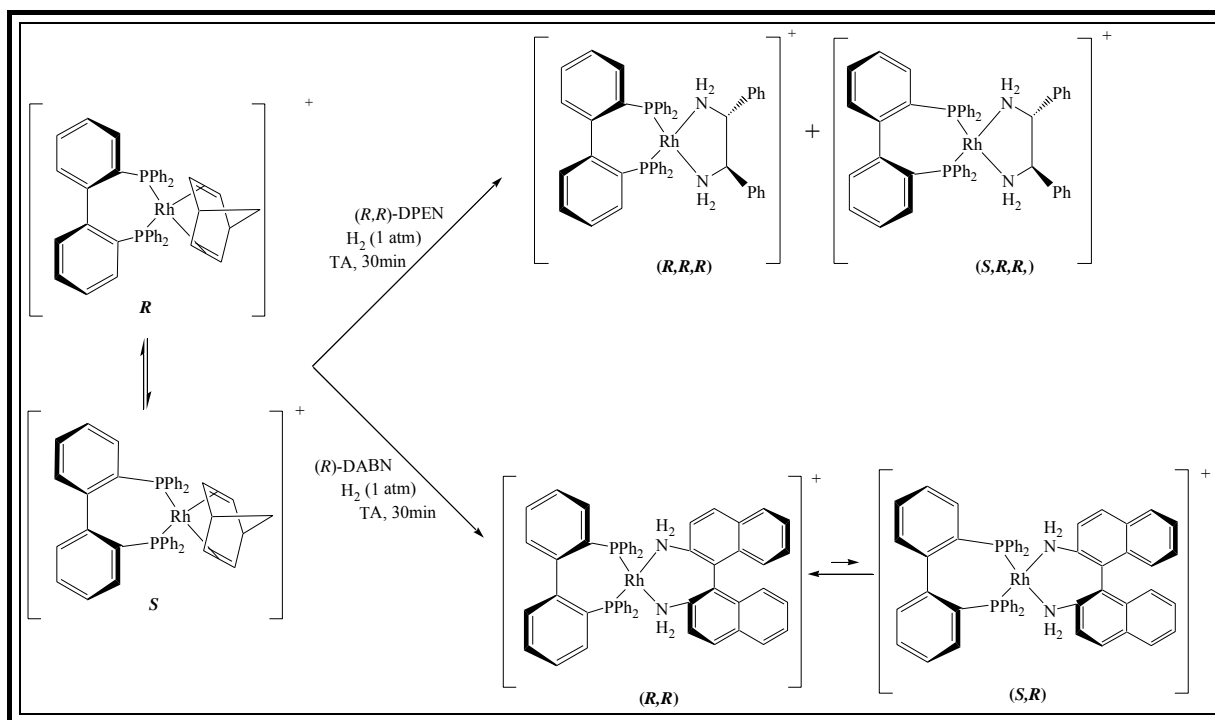


Schéma I.26 : synthèse de complexes du rhodium du **BIPHEP** avec différentes diamines rigides et chirales.

Les résultats sont différents. L'ajout de (R,R) -DPEN conduit à un mélange de diastéréoisomères dans un rapport 50:50, qui n'évolue pas au cours du temps.

Le complexe résultant de l'ajout de (R) -DABN conduit à un mélange avec un léger excès diastéréoisomérique en faveur du complexe $[\text{Rh}(S)\text{-(BIPHEP)}(R)\text{-DABN}]^+$. Une isomérisation se produit alors dans le méthanol, à température ambiante et en trois jours, pour donner le diastéréoisomère $[\text{Rh}(R)\text{-(BIPHEP)}(R)\text{-DABN}]^+$ quantitativement.

Cette étude nous montre le caractère versatile du **BIPHEP** vis-à-vis du rhodium. Le complexe peut être tropos ou atropos, suivant les diamines utilisées.

³⁶ Mikami, K.; Kataoka, S.; Yusa, Y.; Aikawa, K. *Org. Lett.* 2004, **6**, 3699.

Le complexe diastéréopur $[\text{Rh}(R)\text{-}(\text{BIPHEP})(R)\text{-DABN}]^+$ a alors été testé dans une réaction de cyclisation-ène (schéma I.27).

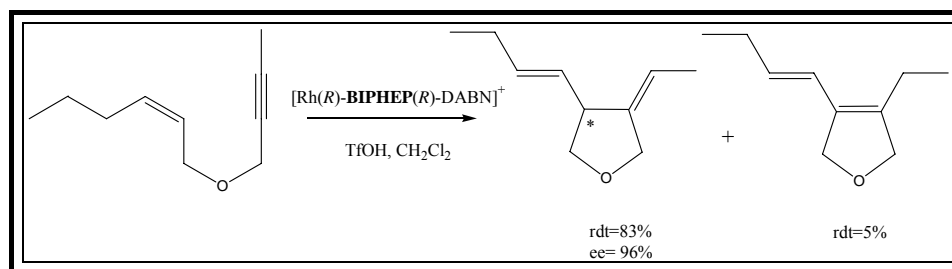


Schéma I.27 : réaction de cyclisation-ène catalysée par un complexe Rh/BIPHEP .

Les résultats sont tout à fait remarquables, les rendements sont très bons et les excès énantiomériques atteignent 96%.

Tous ces résultats nous montrent le potentiel important du ligand **BIPHEP** en catalyse asymétrique.

Pour augmenter l'efficacité des complexes du **BIPHEP** en catalyse énantiosélective, le mécanisme d'interconversion entre les différents conformères chiraux a été étudié. Deux mécanismes différents peuvent être envisagés :

- (a) un mécanisme en une étape qui consiste en l'atropoinversion directe du ligand coordonné au métal par simple rotation autour de la liaison carbone-carbone.
- (b) un mécanisme en deux étapes qui repose sur la décoordination partielle de la phosphine du métal dans un premier temps, permettant ainsi la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone, et la recoordination du phosphore au métal dans un deuxième temps³⁷ (schéma I.28).

³⁷ Korenaga, T. ; Aikawa, K. ; Terada, M. ; Kawauchi, S. ; Mikami, K. *Adv. Synth. Catal.* 2001, **1**, 284.

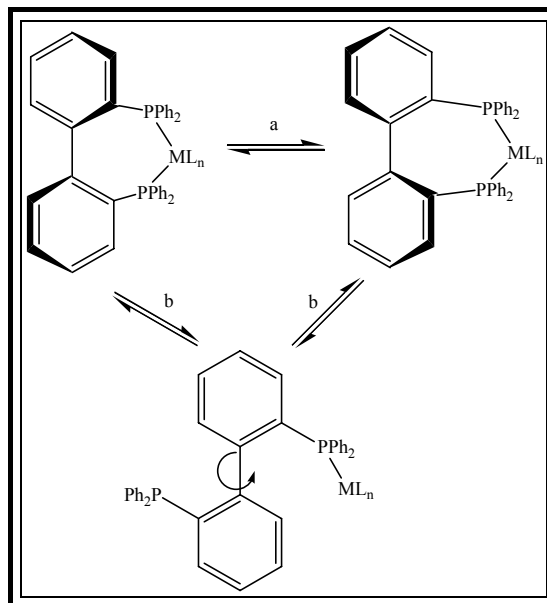


Schéma I.28 : Mécanismes d'isomérisation : a = atropoisomérisation directe

b = atropoisomérisation suivant un
mécanisme dissociatif

A l'heure actuelle, aucune preuve expérimentale ne permet de trancher entre ces deux mécanismes.

Pour expliquer les différences observées entre les complexes du ruthénium, du platine, du palladium et du rhodium, notamment en ce qui concerne la vitesse d'atropoisomérisation, l'hypothèse avancée serait liée au nombre de coordination. Par exemple, dans le cas du ruthénium, il est possible que les substituants pseudoaxiaux P-Ph interagissent avec les chlorures axiaux, affaiblissant ainsi la liaison Ru-P.

III.2. La NUPHOS.

En 2001, Doherty et coll. ont décrit la synthèse et l'utilisation en catalyse asymétrique d'un nouveau type de ligand chélatant : la **NUPHOS**³⁸, (schéma I.29). Ce type de diphosphine est achiral et peut adopter des conformations chirales dans la sphère de coordination d'un métal.

³⁸ Doherty, S.; Knight, J.G.; Robins, E.G.; Scanlan, T.H.; Champkin, P.A.; Clegg, W. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 5110.

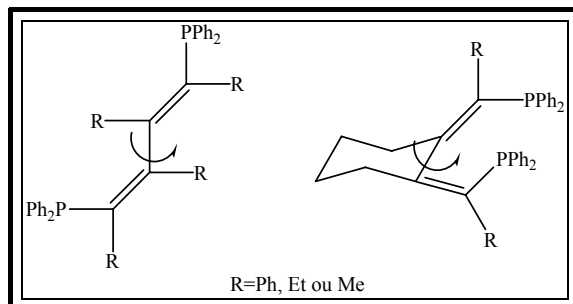


Schéma I.29 : Représentation des **NUPHOS** et **cyclo-NUPHOS**.

La synthèse des **NUPHOS** est réalisée « one pot ». Elle repose sur le couplage de deux alcynes ou d'un dialcynes sur l'entité « Cp_2Zr » générée à partir de Cp_2ZrCl_2 . Cette méthode est très intéressante car elle permet d'accéder à de nombreux composés présentant des substituants différents (schéma I.30).

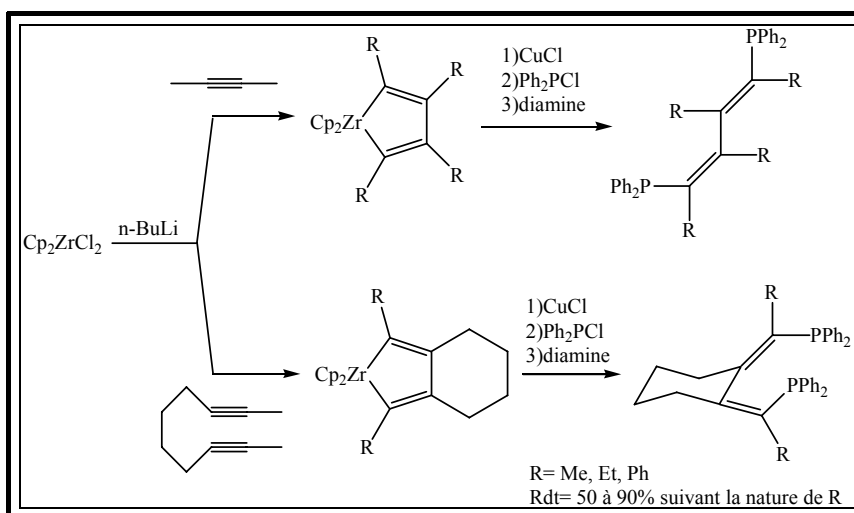


Schéma I.30 : Synthèse générale des **NUPHOS** et **cyclo-NUPHOS**.

Les ligands de type **NUPHOS** sont des ligands *trapos* comme le **BIPHEP**, du fait de la libre rotation autour des liaisons carbone sp^2 -carbone sp^2 . Pour parvenir à les dédoubler, Doherty et coll. se sont inspirés de la méthode de dédoublement de la **BIPHEP** mise en place par Gagné et coll., et présentée précédemment³⁹ (schéma I.31).

³⁹ Doherty, S.; Newman, C.R.; Rath, R.K.; Luo, H-K.; Nieuwenhuyzen, M.; Knight, J.G. *Org. Lett.* 2003, **5**, 3863.

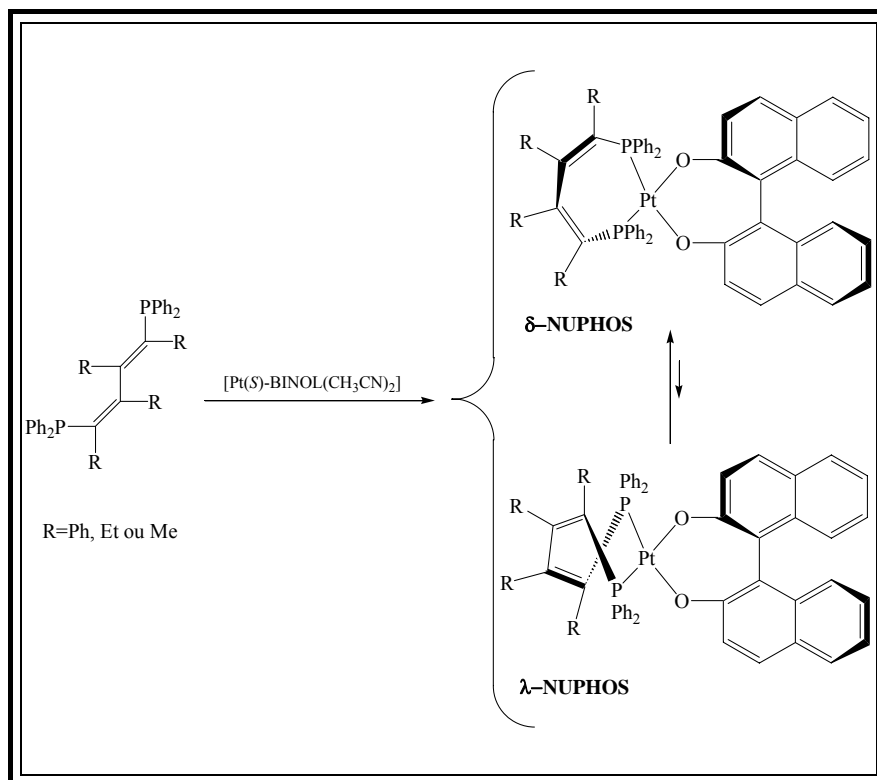


Schéma I.31 : Synthèse de complexes diastéréomériques de la **NUPHOS**.

En complexant la **NUPHOS** à un complexe énantiopur de platine, un mélange 1:1 de complexes diastéréomériques $[\text{Pt}(\text{S})\text{-BINOL}(\text{NUPHOS})]$ est obtenu. Ce mélange évolue en solution et à température ambiante, vers le complexe $[\text{Pt}(\text{S})\text{-BINOL}(\delta\text{-NUPHOS})]$ ⁴⁰. Une cristallisation du complexe au sein de cette solution diastéréo-enrichie conduit au complexe diastéréo-pur majoritaire $[\text{Pt}(\text{S})\text{-BINOL}(\delta\text{-NUPHOS})]$ ³⁷.

Il est également possible d'obtenir le complexe thermodynamiquement défavorisé, $[\text{Pt}(\text{S})\text{-BINOL}(\lambda\text{-NUPHOS})]$ ^{36,37}, en procédant à des cristallisations fractionnées du mélange diastéréoisomérique 1:1.

Des complexes énantiopurs comportant la **cyclo-NUPHOS** peuvent être obtenus en utilisant la même méthode.

Par réaction avec l'acide triflique, le BINOLate est décomplexé, permettant ainsi d'obtenir le complexe énantiopur⁴¹ $[\text{Pt}(\text{NUPHOS})(\text{OTf})_2]$ ³⁷ (schéma I.32).

⁴⁰ Les descripteurs δ et λ sont ceux utilisés pour déterminer la conformation des cycles chélates dans les complexes. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 1990, I-10.7

⁴¹ Doherty, S.; Knight, J.G.; Hardacre, C.; Luo, H-K.; Newman, C.R.; Rath, R.K.; Campbell, S.; Nieuwenhuyzen, M. *Organometallics*, 2004, **23**, 6127.

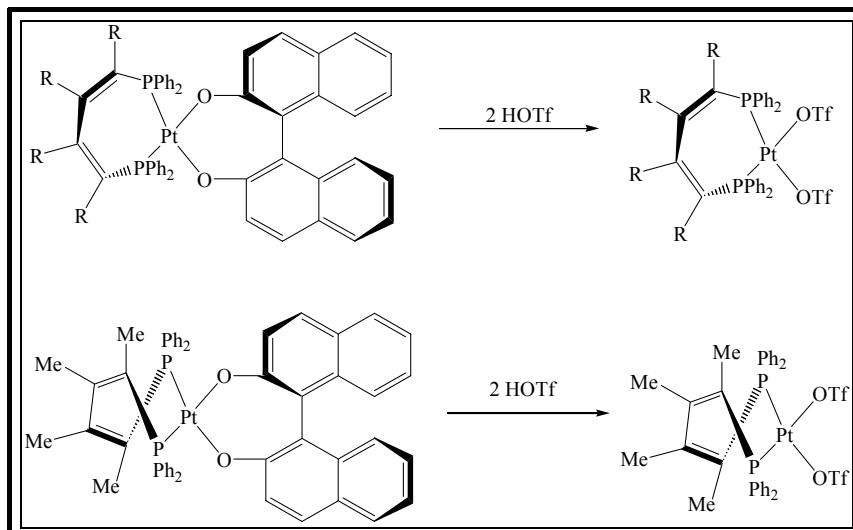


Schéma I.32 : Dédoublage de la **NUPHOS**.

Ces complexes du platine se sont montrés particulièrement efficaces dans les réactions de Diels-Alder asymétriques³⁸ (schéma I.33).

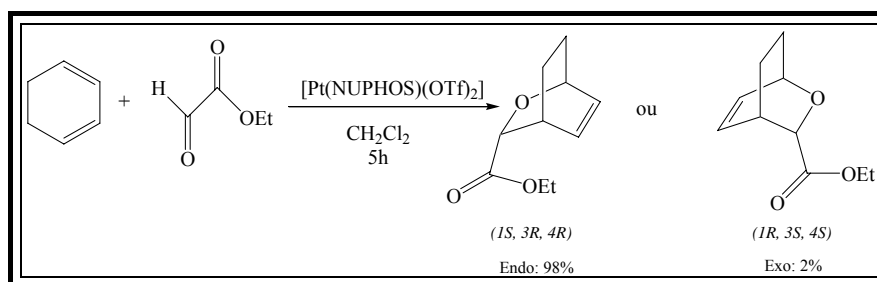


Schéma I.33 : réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par le système **Pt/NUPHOS**.

La conversion est quasi quantitative, le rapport endo/exo est de 98/2, avec un excès énantiomérique du composé endo variant de 93 à 99% suivant la **NUPHOS** utilisée.

*L'utilisation en catalyse asymétrique des ligands **NUPHOS** est actuellement moins développée que celle du **BIPHEP**. Cela peut s'expliquer par la difficulté d'obtention des complexes diastéro- et énantiomériquement purs.*

III.3. Les diphosphines métallocéniques.

Malgré le potentiel présenté par les ligands *trapos* du type **BIPHEP** ou **NUPHOS**, leur barrière d'inversion relativement élevée conduit souvent à un mélange diastéréoisomérique de complexes.

Il serait donc intéressant d'avoir à disposition des ligands dont la barrière d'interconversion soit abaissée dans le complexe, de manière à avoir un équilibre plus rapide entre les différents isomères et ainsi favoriser un complexe thermodynamiquement plus stable, par ajout d'un inducteur asymétrique.

III.3.a. Le DPPF.

Le bis(diphénylphosphino)ferrocène (**DPPF**) est une diphosphine ferrocénique (schéma I.34) connue depuis les années 1970⁴². Cette diphosphine est achirale, mais elle peut adopter une configuration chirale dans la sphère de coordination d'un métal.

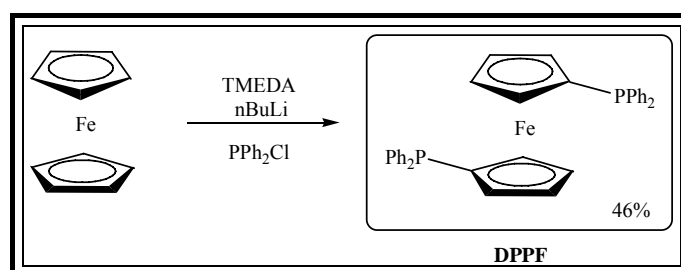


Schéma I.34 : Représentation du **DPPF**.

La barrière de rotation des cyclopentadiényles dans les complexes métallocéniques est faible quand ceux-ci ne sont pas substitués par des groupements encombrants et peut être mise à profit pour réaliser un dédoublement dynamique.

Ce dédoublement dynamique est présenté sur le schéma I.35. Mikami et coll. ont utilisé cette propriété du **DPPF** pour étendre l'environnement chirale de complexes du nickel, du palladium et du platine⁴³.

Le **DPPF** forme des complexes racémiques avec le nickel, le platine ou le palladium. La réaction de ce racémique avec des diamines énantiopures donne un seul diastéréoisomère.

⁴² Bishop, J. J. et coll. *J. Organometal. Chem.* 1971, **27**, 241.

⁴³ Mikami, K. ; Aikawa, K. *Org. Lett.* 2002, **4**, 99.

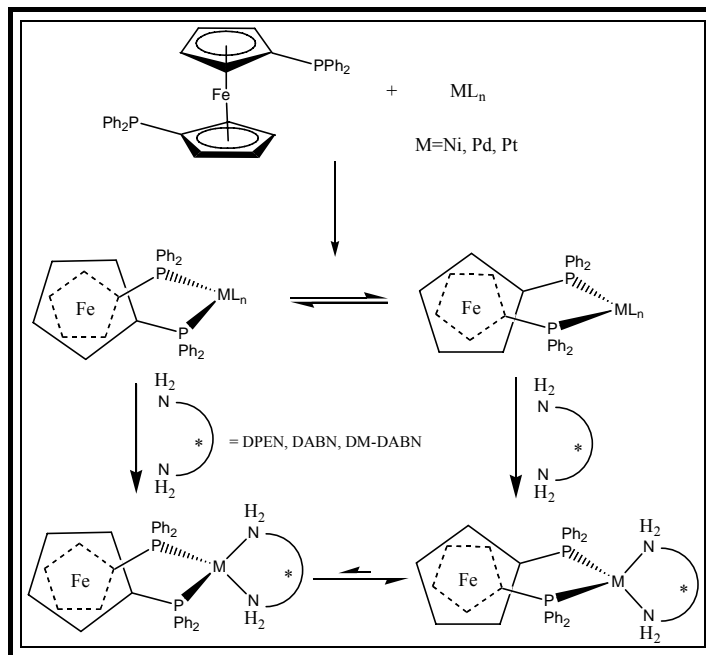


Schéma I.35 : dédoublement dynamique des complexes de **DPPF**.

Le ligand chiral permet donc de bloquer une conformation chirale du ferrocène. L'un des diastéréoisomères est thermodynamiquement favorisé.

Les complexes du nickel diastéréo et énantiopurs ainsi obtenus, se sont avérés particulièrement efficaces dans la réaction asymétrique des réactions ene^{44} (schéma I.36). En effet, le complexe est beaucoup plus énantiosélectif que les complexes du nickel comportant des diphosphines achirales.

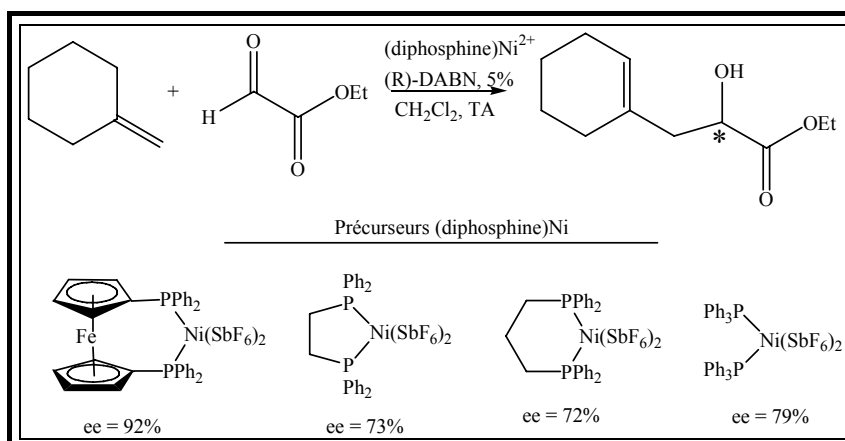


Schéma I.36 : Effet du ligand sur le catalyseur au nickel.

⁴⁴ Mikami, K. ; Aikawa, K. *Org. Lett.* 2002, **4**, 99.

Ces résultats montrent l'effet du **DPPF** sur l'énantiosélectivité du complexe, puisqu'elle atteint 92%, alors qu'elle varie entre 70 et 80% avec des complexes comportant d'autres diphosphines achirales.

L'ajout de (R)-DABN permet d'induire totalement la chiralité du complexe du nickel obtenu sous forme énantio- et diastéréo-pure.

Bien que l'obtention de complexes énantiomériquement purs du DPPF soit relativement aisée, un seul complexe du nickel a été synthétisé et utilisé avec succès dans les réactions de type ène asymétriques.

III.3.b. Les bis(phospholyl) métallocéniques.

Une nouvelle classe de diphosphines métallocéniques a été étudiée : les diphosphines hétérométallocéniques. Ces composés sont préparés à partir de phospholes⁴⁵, comme l'ont montré Fu et coll. en 2001 (schéma I.37).

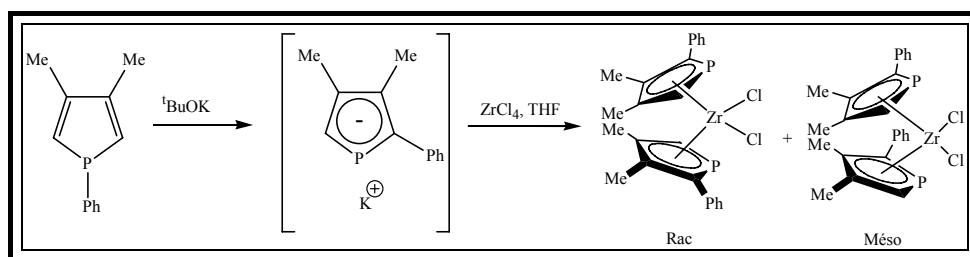


Schéma I.37 : Synthèse des bis(phospholyl) zirconocènes.

La réaction entre un intermédiaire phosphure et un précurseur halogéné d'un métal du groupe IV produit un mélange de complexes racémique et méso. Ces diastéréoisomères peuvent s'interconvertir assez facilement par glissement de cycles^{40,46} (schéma I.38).

Dans le cas des analogues titanocènes, la barrière d'interconversion racémique-méso est de 11,5 kcal.mol⁻¹, indiquant une isomérisation rapide à température ambiante. La constante d'équilibre de 3,7 déterminée à -20°C favorise l'isomère chiral⁴⁷.

Ces complexes métallocéniques sont des ligands bidentes, pouvant se coordonner à d'autres métaux de transition comme le rhodium (schéma I.38). Hoolis et coll. ont ainsi

⁴⁵Bellemin-Laponaz, S.; Lo, M.M.-C.; Peterson, T.H.; Allen, J.M.; Fu, G.C. *Organometallics* 2001, **20**, 3453.

⁴⁶Hoolis, K.T.; Wang, L.S.; Tham, F. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 11737.

⁴⁷Hoolis, K.T.; Ahn, Y.J.; Tham, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2002, 2996.

réalisé un dédoublement dynamique du zirconocène, en s'appuyant sur cette interconversion⁴¹. En effet, la réaction entre un mélange diastéréomérique du zirconocène et un complexe énantiopur du rhodium a conduit à l'obtention d'un seul diastéréoisomère.

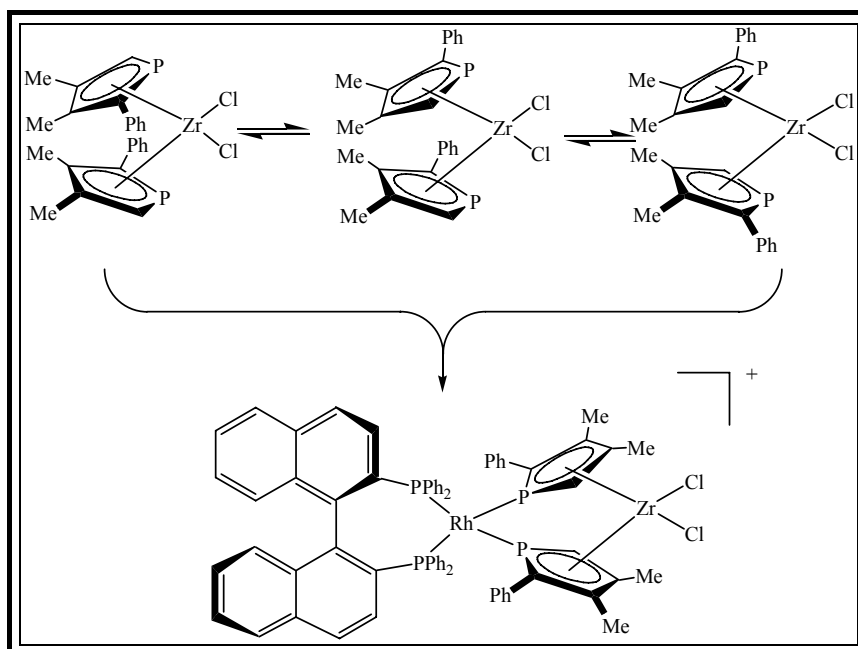


Schéma I.38 : Résolution dynamique du bis(phospholyl)-zirconocène.

L'autre avantage de ce complexe dinucléaire est la possibilité pour les deux métaux de transition (rhodium et zirconium) d'avoir une activité catalytique.

Pour l'instant, aucune application en catalyse asymétrique de ces complexes n'a été décrite.

III.4. Les nouvelles diphosphines stéréodynamiques.

Récemment, deux équipes ont publié en parallèle l'utilisation de nouvelles diphosphines de type *tropos*^{48,49} : les 2,2'-bis(diarylpophino)benzophénones. En effet, ces ligands achiraux peuvent adopter une configuration chirale dans la sphère de coordination d'un métal. La synthèse de ces diphosphines est présentée sur le schéma I.39.

⁴⁸ Jing, Q.; Sandoval, C.A.; Wang, Z.; Ding, K. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 3606.

⁴⁹ Mikami, K.; Wakabayashi, K.; Yusa, Y.; Aikawa, K. *Chem. Commun.* 2006, 2365.

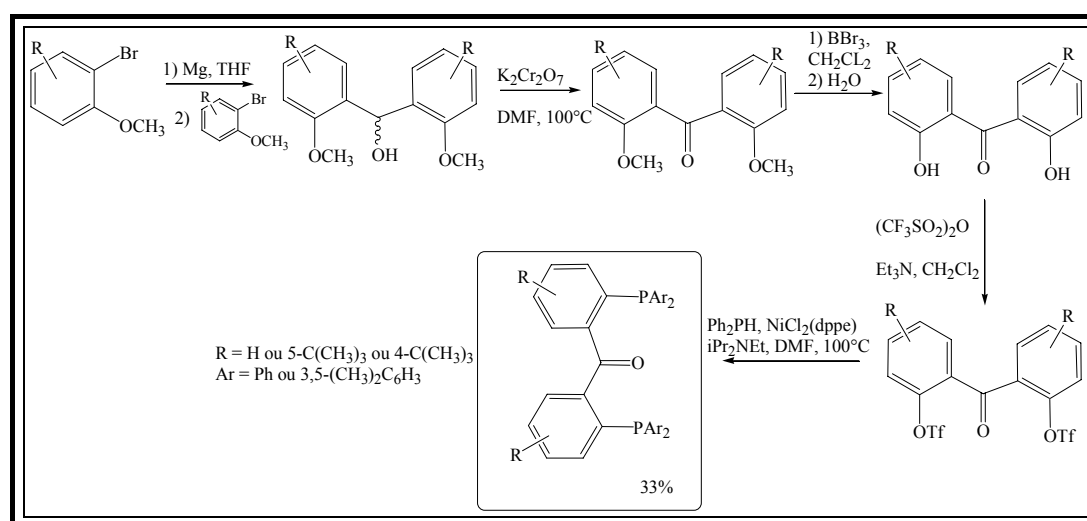


Schéma I.39 : Synthèse de diphosphines achirales à motif benzophénone.

Ce ligand adopte les deux conformations à l'état solide alors qu'ils ne présentent aucune structure chirale définie en solution. Ceci est dû à la barrière de rotation dont l'énergie est très faible.

Ding et coll. ont étudié le dédoublement de ce ligand par coordination à du ruthénium, en présence de (*R,R*)-DPEN (schéma I.40).

Un complexe de ruthénium diastéréopur est obtenu avec des rendements de l'ordre de 85%.

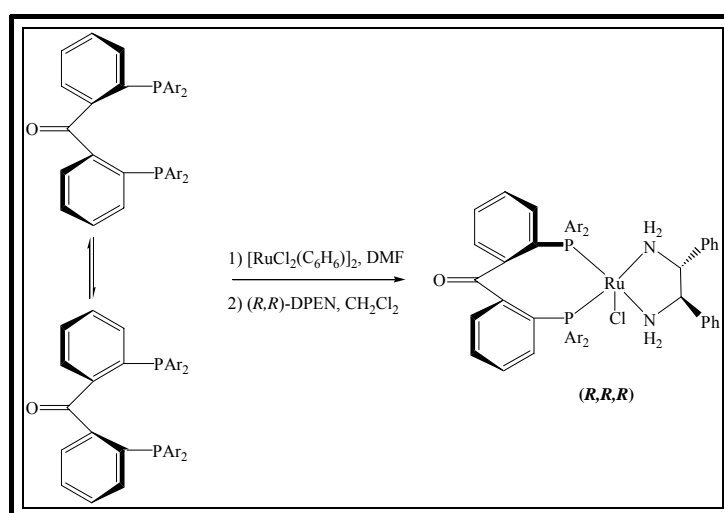


Schéma I.40 : dédoublement d'un complexe du ruthénium.

Ce complexe est très actif et très stéréosélectif ($ee > 99\%$) en hydrogénation de l'acétophénone (schéma I.41).

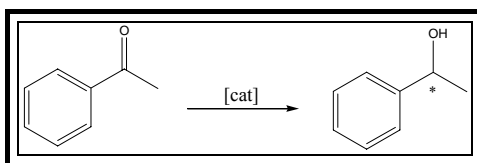


Schéma I.41 : réaction d'hydrogénation ou réaction par transfert d'hydrogène sur l'acétophénone.

Cette réaction, généralisée à d'autres aryl-cétones, conduit à des excès énantiomériques supérieurs à 85%.

Mikami et Coll. ont obtenu de la même manière un complexe du rhodium énantio- et diastéréopur, avec la (*S,S*)-DPEN.

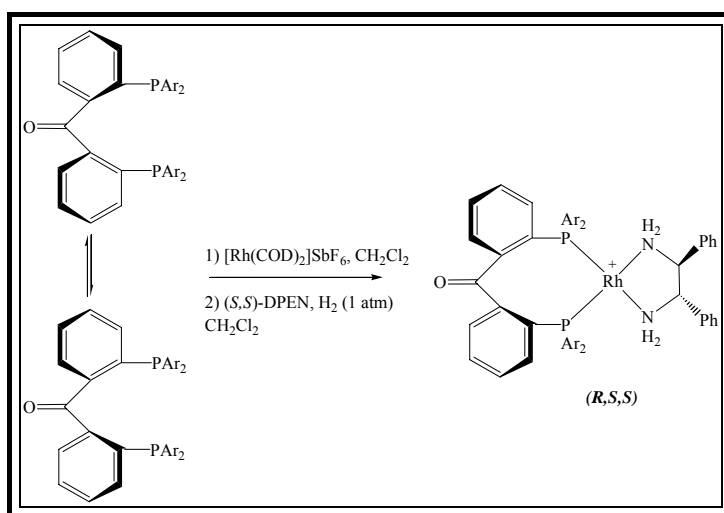


Schéma I.42 : dédoublement d'un complexe du rhodium.

Ce complexe a été testé en catalyse asymétrique par transfert d'hydrogène, avec des substrats comme l'acétonaphtone ou les acétophénone substituées (schéma I.41). Dans tous les cas, les résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec la **BINAP**, avec des conversions et des excès énantiomériques supérieurs à 99% pour l'acétonaphtone et l'acétophénone ortho-substituée.

III.5. Conclusion.

Dans cette partie, nous avons montré que l'optimisation du catalyseur grâce à la modification de ligands méso ou achiraux est tout à fait réalisable. Cette approche n'en est encore qu'à ces débuts, mais les résultats obtenus dans de nombreuses réactions de catalyse asymétrique sont tout à fait impressionnants.

L'avantage de cette approche de la catalyse asymétrique par rapport à l'approche traditionnelle est indéniable. De nombreux catalyseurs peuvent être préparés à partir d'un seul ligand chiral et d'une série de ligands achiraux, généralement plus accessibles d'un point de vue synthétique.

Au laboratoire, un autre type de diphosphine stéréodynamique a été très largement étudié : le **BIPHOS**. Le prochain paragraphe sera consacré à son étude.

IV. UN LIGAND PARTICULIER : LE BIPHOS.

Les 2, 2'-biphospholes sont des ligands chiraux qui combinent une chiralité axiale due au motif 2,2'-biphosphole et deux chiralités centrales portées par les atomes de phosphore (schéma I.42). Ces ligands sont stéréodynamiques compte tenu, en particulier, de l'instabilité des configurations centrales (inversion de configuration des atomes de phosphore).

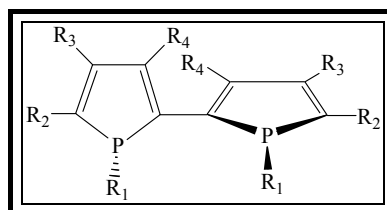


Schéma I.42 : Représentation générale des 2,2'-biphospholes.

Parmi les composés de cette famille, le 1,1'-diphényl-3,3',4,4'-tétraméthyl-2,2'-biphosphole est la molécule qui a été étudiée de façon la plus exhaustive, notamment au laboratoire. Nous utiliserons, pour ce composé, l'abréviation **BIPHOS** pour plus de simplicité.

IV.1. Première méthode de synthèse.

Le **BIPHOS** (schéma I.43), synthétisé pour la première fois en 1986 par Mathey et coll.⁵⁰, est un ligand chiral à symétrie C₂. Cette première synthèse, réalisée en quatre étapes successives, a conduit à un rendement global faible de 25%, assez peu reproductible.

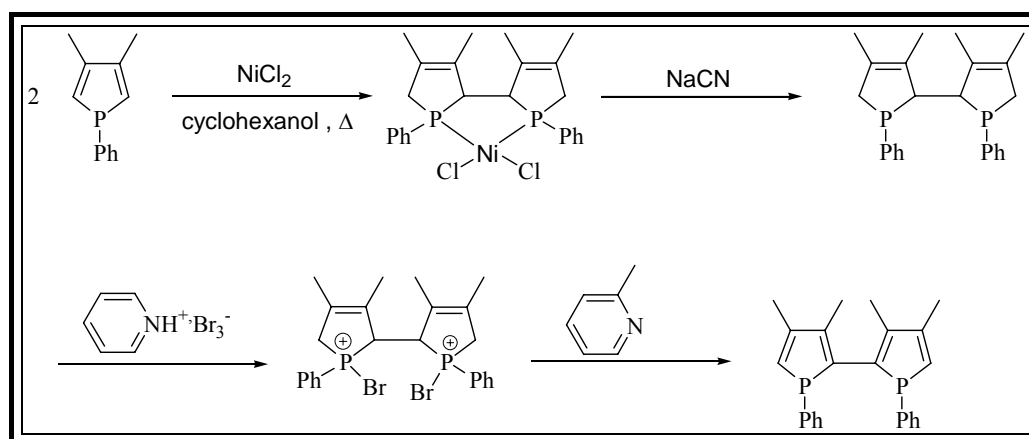


Schéma I.43 : méthode de synthèse du **BIPHOS** proposée par Mathey en 1986.

⁵⁰ Mercier F.; Holand S.; Mathey F. *J. Organomet. Chem.* 1986, **316**, 271.

La première étape consiste en une dimérisation-réduction du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole en présence de NiCl_2 et d'une source d'hydrogène, le cyclohexanol.

Dans la seconde étape, le biphospholène est décomplexé par l'action d'une solution saturée en NaCN . Enfin, la bromation des deux atomes de phosphore, suivie d'une déshydrohalogénéation conduit finalement au **BIPHOS**.

IV.2. Deuxième méthode de synthèse.

Une seconde méthode, plus fiable, a été élaborée en 1992 par la même équipe⁵¹. Son principe repose sur le couplage oxydant du 2-lithiophosphole, ce qui implique la synthèse préalable d'un phosphole fonctionnalisé en position 2 par un atome de brome. Etant donné le faible caractère aromatique du cycle phosphole, il est impossible de synthétiser ce type de composé par une substitution électrophile directe. La synthèse du 2-bromophosphole nécessite donc la séquence de réactions suivante: oxydation du phosphore, bromation 1,4 du système diénique et déshydrobromation (schéma I.44).

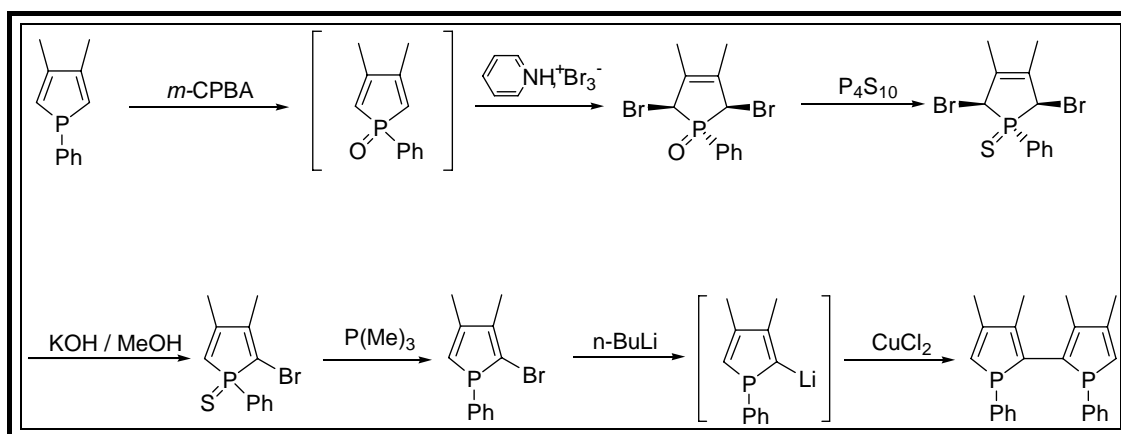


Schéma I.44 : méthode de synthèse du **BIPHOS** développée par Mathey en 1992.

Cette voie de synthèse, qui permet d'accéder au **BIPHOS** en six étapes avec un rendement global de 33%, a été celle utilisée au laboratoire. Elle a permis de démontrer que ce composé existe sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères, présents en solution à température ambiante dans les proportions 88/12.

⁵¹ Deschamps E., Mathey F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, **129**, 486.

IV.3. Etude stéréochimique.

L'analyse stéréochimique de cette molécule qui combine trois éléments de chiralité, une chiralité axiale générée par le motif biphosphole et deux chiralités centrales dues aux atomes de phosphore⁵², fait apparaître $2^3=8$ stéréoisomères, correspondant aux quatre couples d'énantiomères représentés sur le schéma I.45. Sur ce schéma, chaque stéréoisomère est aussi représenté en projection de Newman selon l'axe de la liaison C-C reliant les cycles phospholes entre eux.

Il est à noter que quatre des stéréoisomères sont équivalents deux à deux (schéma I.45).

Cette analyse stéréochimique met donc en évidence l'existence de six stéréoisomères réellement inéquivalents, correspondant à trois paires d'énantiomères.

Ces trois diastéréoisomères ont pu être caractérisés à l'état solide grâce à des analyses structurales réalisées par diffraction des rayons X.

IV.4. Structure du BIPHOS à l'état solide.

La structure du diastéréoisomère ($R[R_P R_P]$, $S[S_P S_P]$) a été obtenue pour les dérivés dioxydes et disulfures du diastéréoisomère majoritaire⁵³.

Celle du diastéréoisomère ($S[R_P S_P]$, $R[R_P S_P]$) a été obtenue pour le composé disulfure du diastéréoisomère minoritaire.

La structure de l'énantiomère $S[R_P R_P]$ (ou de l'énantiomère $R[S_P S_P]$) a été obtenue pour le **BIPHOS** libre. Ce composé cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$. Il présente donc la particularité de se dédoubler spontanément ce qui signifie que chaque énantiomère cristallise indépendamment. Cependant, la distribution des monocristaux est aléatoire et il n'est pas possible de distinguer les deux antipodes suivant leur forme.

⁵² Tissot O., Gouygon M., Daran J.C., Balavoine G.G.A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1996, 2287.

⁵³ Tissot, O. *Thèse de l'université de Toulouse*, 1999.

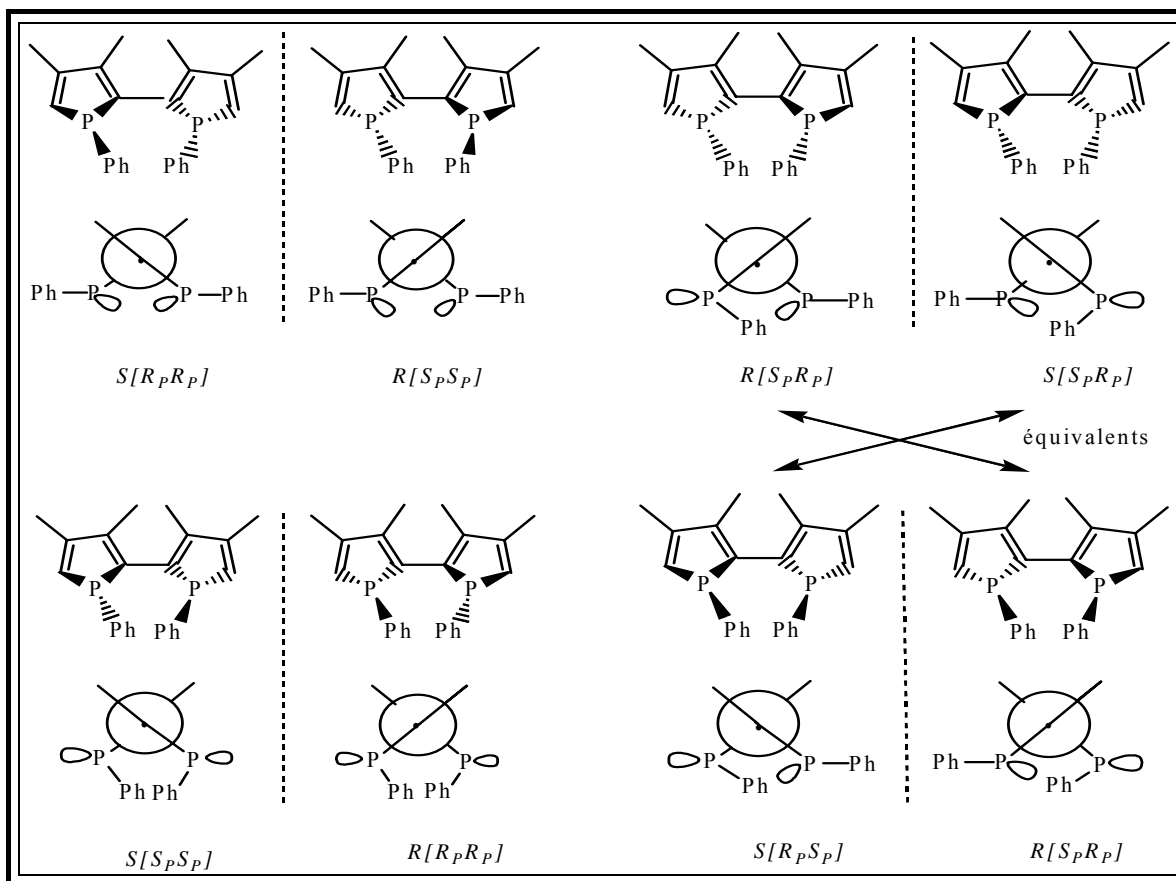
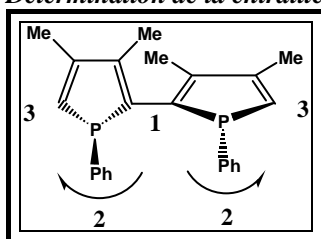


Schéma I.45 : Les 8 stéréoisomères possibles du BIPHOS.

La nomenclature suivante a été utilisée pour définir la configuration des 2,2'-biphospholes. La chiralité axiale est placée en premier, et les chiralités centrales aux phosphores sont placées ensuite entre crochets. Pour différencier ces dernières, la nature de l'atome correspondant est placée en indice.

Détermination de la chiralité centrale

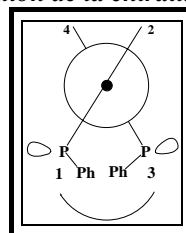


La chiralité axiale peut être déterminée à partir de la projection de Newman. La numérotation s'effectue tout d'abord sur le cycle de devant, puis sur celui de derrière, par rapport à l'axe de vision. Il suffit ensuite de regarder dans quel sens il faut tourner pour ramener le groupe prioritaire arrière sur celui de devant. L'exemple présenté montre ainsi une configuration R.

Les chiralités centrales portées par les atomes de phosphore et de carbone, sont déterminées en utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prelog. L'ordre des priorités des substituants est présenté sur le schéma.

Pour le phosphore de gauche, le doublet libre se situe vers l'arrière. Si on regarde dans la direction P-doublet, il faut tourner dans le sens des aiguilles d'une montre pour faire apparaître la séquence 1, 2, 3. Le phosphore est donc R. Pour le phosphore de droite, il faut tourner dans le sens inverse, mais comme on regarde dans la direction doublet-P, la configuration est également R.

Détermination de la chiralité axiale des ligands.



Chaque énantiomère a donc été analysé par diffraction des rayons X. Pour tous les cristaux examinés, le paramètre de Falck indique que les cristaux analysés sont énantiomériquement purs.

De plus, il est à noter que la taille des monocristaux obtenus peut être importante (masse comprise entre 50 et 150 mg).

Si ces trois diastéréoisomères ont été identifiés à l'état solide, seuls deux d'entre eux ont pu être caractérisés en solution.

IV.5. Structure du BIPHOS en solution.

Les analyses RMN montrent l'existence de deux diastéréoisomères dans un rapport 88/12 à température ambiante. Ce mélange conduit par oxydation à un mélange de dioxyde de **BIPHOS** (ou de disulfure) dans un rapport identique 88/12. Par déduction, le dioxyde majoritaire (ou disulfure) provient de l'isomère majoritaire et le dioxyde (disulfure) minoritaire de l'isomère minoritaire.

Le diastéréoisomère minoritaire du **BIPHOS** en solution correspond donc à la paire d'énantiomères ($S[R_P S_P]$, $R[R_P S_P]$) pour laquelle les deux atomes de phosphore sont de configurations opposées.

Pour l'isomère majoritaire du **BIPHOS** en solution, les deux atomes de phosphore doivent présenter des configurations absolues identiques pour les deux atomes de phosphore, impliquant deux configurations axiales possibles. Cet isomère peut donc exister en solution sous la forme:

- soit de l'un des deux ($S[S_P S_P]$; $R[R_P R_P]$) ou ($R[S_P S_P]$; $S[R_P R_P]$)
- soit d'un mélange des deux paires d'énantiomères s'interconvertissant rapidement entre elles par libre rotation autour de la liaison C-C liant les deux cycles phosphores (schéma I.46).

Les différentes études RMN à température variable, réalisées au sein de l'équipe, n'ont pas permis d'établir si la rotation autour de cette liaison était libre ou empêchée.

En revanche, ces études RMN ont mis en évidence l'existence d'un équilibre en solution entre les deux isomères majoritaire et minoritaire du **BIPHOS**⁵⁴. Cet équilibre est dû à une inversion de configuration des atomes de phosphore en solution. La barrière énergétique d'inversion, évaluée à 16 kcal.mol⁻¹, est plus faible que pour une phosphine classique⁵⁵, mais correspond aux valeurs observées en général pour les phospholes⁵⁶.

Ce résultat démontre que la chiralité des atomes de phosphore n'est pas stable en solution. En ce qui concerne la chiralité axiale, les données ne sont pas suffisantes pour établir sa stabilité.

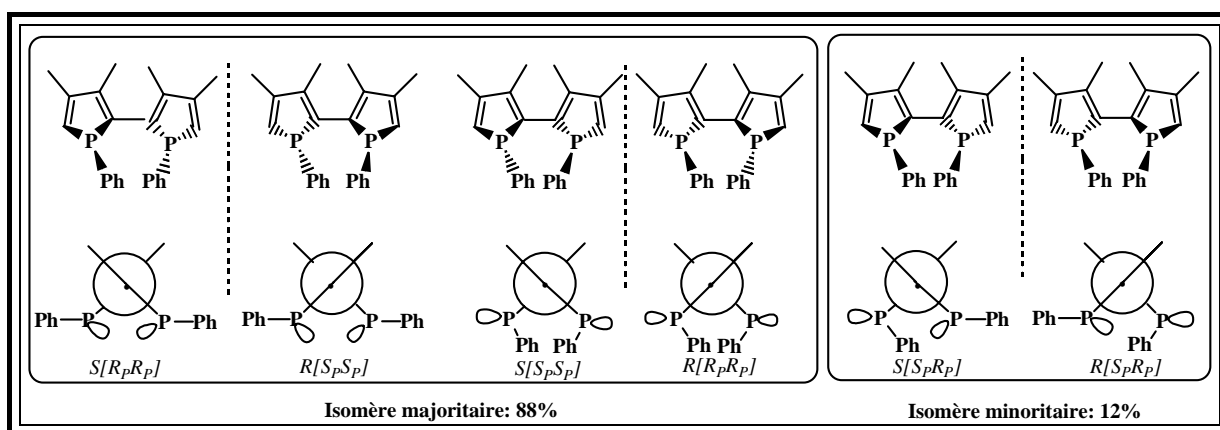


Schéma I.46 : Différents diastéréoisomères du **BIPHOS**.

IV.6. Complexation et catalyse.

En présence d'un métal de transition, l'équilibre entre les différents isomères du **BIPHOS** est déplacé vers le diastéréoisomère ($R[SpSp]$; $S[RpRp]$) qui correspond à la forme la plus appropriée pour se coordonner à un centre métallique (schéma I.46).

Comme le **BIPHOS** libre cristallise soit sous la forme ($R[SpSp]$) soit sous la forme ($S[RpRp]$), la synthèse de complexes énantiopurs a été envisagée à partir des monocristaux énantiomériquement purs obtenus. Cette synthèse doit être réalisée dans des conditions spéciales. La réaction doit être effectuée avec un monocristal dont la pureté a été contrôlée au

⁵⁴ Tissot, O. ; Gouygou, M. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G.G.A. *Chem. Commun.* 1996, 2287.

⁵⁵ Cet abaissement est attribué à la stabilisation de l'état de transition plan des phospholes, conduisant à une délocalisation de la paire libre du phosphore.

⁵⁶ Egan W., Tang G., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, **93**, 6205.

préalable en lumière polarisée. De plus, une réaction à basse température est nécessaire pour prévenir la racémisation du **BIPHOS** qui se produit à -60°C en solution.

Dans ces conditions, il a été possible de d'obtenir un complexe du palladium énantiomériquement pur avec un bon rendement⁵⁷ (schéma I.47).

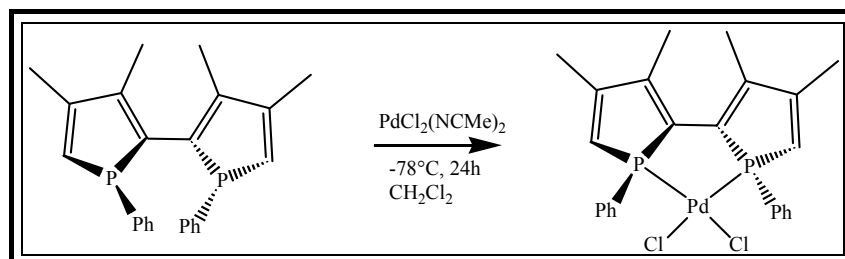


Schéma I.47 : Synthèse d'un complexe du palladium.

La configuration de ce complexe est stable puisque son pouvoir rotatoire ne varie pas en 24 heures à 40°C . La coordination au palladium a donc bloqué la configuration du **BIPHOS**.

La pureté énantiomérique de ce complexe n'a pas pu être déterminée directement. Mais trois preuves indirectes attestent de l'obtention d'un complexe énantiomériquement pur en solution et à l'état solide :

- Tous les complexes obtenus, provenant de différents monocristaux de **BIPHOS**, présentent la même valeur absolue de $[\alpha]_{\text{D}}$.
- Des monocristaux de ce complexe ont été obtenus et tous les monocristaux issus d'une même manipulation présentent la même configuration absolue.
- Enfin, le paramètre de Flack pour tous les cristaux analysés est de zéro, aux erreurs expérimentales près.

Ce complexe du palladium énantiomériquement pur a été évalué en substitution allylique asymétrique (schéma I.48).

⁵⁷ Tissot, O. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G.G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 1076.

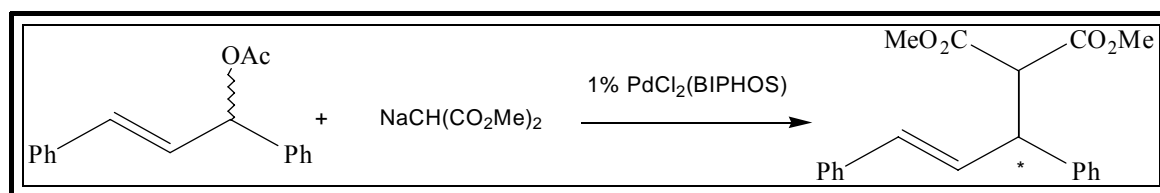


Schéma I.48 : substitution allylique catalysée par un complexe de palladium.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables, voire supérieurs aux résultats obtenus avec des systèmes Pd/diphosphine rigides comme la **DIOP**⁵⁸ ou la **BINAP**⁵⁹.

Les résultats, résumés dans le tableau I.1, confirment également la pureté énantiomérique du complexe du palladium. Quand le complexe de configuration $R[S_pS_p]$ est utilisé, le produit de configuration R est obtenu avec un rendement de 93% et un excès énantiomérique de 80%. Le complexe $S[R_pR_p]$ conduit au produit de configuration S , comme attendu, et est obtenu avec le même rendement et le même excès énantiomérique.

| Entrée | Config du catalyseur | Solvant | T (°C) | Conversion (%) | ee (%) |
|--------|----------------------|---------------------------------|--------|----------------|--------|
| 1 | $R[S_pS_p]$ | CH ₂ Cl ₂ | 37 | 84 | 80 |
| 2 | $R[S_pS_p]$ | THF | 25 | 93 | 80 |
| 3 | $S[R_pR_p]$ | THF | 25 | 93 | 80 |

Tableau I.1 : Résultats catalytiques du Pd(**BIPHOS**).

Enfin, il est intéressant de noter que le complexe du palladium énantiomériquement pur peut être obtenu quantitativement à partir du mélange racémique du **BIPHOS**. En effet, grâce à l'équilibre rapide entre les différents énantiomères en solution, la totalité du mélange peut cristalliser en un seul monocristal énantiomériquement pur, conduisant ensuite quantitativement au complexe du palladium énantiomériquement pur.

⁵⁸ Hayashi, T. ; Yamamoto, A. ; Hagihara, T. ; Ito, Y. *Tetrahedron Lett.* 1986 **27**, 191.

⁵⁹ Yamagushi, M. ; Shina, T. ; Yamagishi, T. ; Hida, M. *Tetrahedron Lett.* 1990, **31**, 5049.

IV.7. Conclusion.

Ces résultats constituent le premier exemple d'application du **BIPHOS** en catalyse asymétrique impliquant un dédoublement spontané du ligand par cristallisation et sa stabilisation configurationnelle par coordination au palladium.

Cependant, la méthode de dédoublement par cristallisation, spécifique du ligand **BIPHOS**, représente un inconvénient important.

Afin de généraliser l'utilisation de ligands du type 2,2'-biphosphole en catalyse asymétrique, une nouvelle approche a été envisagée.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES LIGANDS A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE

I. INTRODUCTION.

L'objet de ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux 2,2'-biphospholes à chiralité contrôlée.

Avant de présenter nos résultats, nous nous proposons d'exposer brièvement l'approche que nous avons envisagée pour élaborer ces nouveaux ligands.

Dans le chapitre précédent, il a été précisé l'importance de modifier le ligand 1,1'-diphényl-3,3',4,4'-tétraméthyl-2,2'-biphosphole (**BIPHOS**), de manière à s'affranchir du dédoublement spontané par cristallisation.

Dans une première approche, notre équipe avait envisagé la synthèse de nouveaux 2,2'-biphospholes présentant une stéréochimie stable à température ambiante pour faciliter l'obtention de complexes énantiomériquement purs et leur utilisation en catalyse asymétrique. Notre stratégie était fondée sur l'introduction de groupements encombrants en position R₁ et R₄ (schéma II.1), afin de contrôler la chiralité axiale en bloquant la rotation autour de l'axe C-C^{1,2}. Le contrôle des chiralités centrales était envisageable dans un deuxième temps, lors de la complexation à un centre métallique puisqu'elle aurait entraîné le blocage des configurations des atomes de phosphore³.

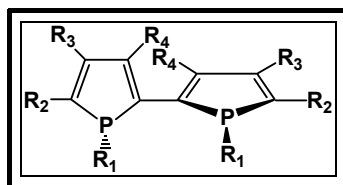


Schéma II.1 : schéma général des 2,2'-biphospholes

Malheureusement, la synthèse des molécules cibles comportant des groupements diisopropylamine sur le phosphore et des groupements méthyle, phényle ou tertio-butyle en position 4 sur les cycles phospholes n'a pu être menée jusqu'à son terme.

Une autre alternative a donc été envisagée pour résoudre ce problème. Elle repose sur la méthode employée pour le dédoublement de la **BIPHEP**⁴ qui implique un contrôle de la chiralité en deux étapes par addition d'un métal de transition puis d'un inducteur asymétrique sur le centre métallique.

¹ Hydrio, J. *Thèse de l'université de Toulouse*, 2000.

² Hydrio, J. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Balavoine, G. G. A. ; Daran, J-C. *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 675.

³ Tissot, O. *Thèse de l'université de Toulouse*, 1999.

⁴ Mikami, K. ; Korenaga, T. ; Terrada, M. ; Okhuma, T. ; Pham, T. ; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 495.

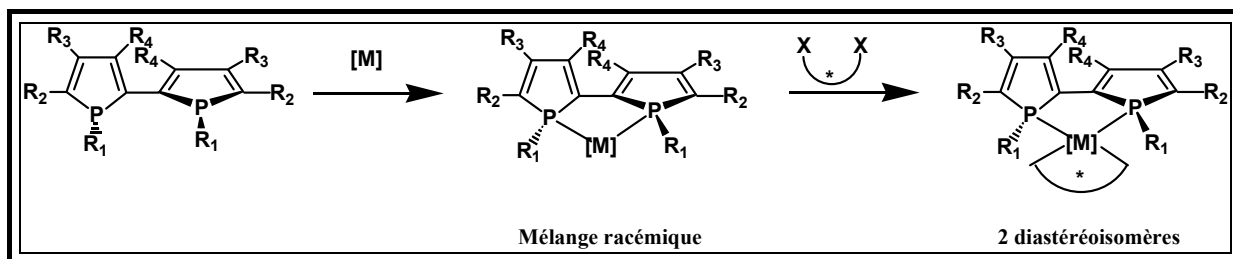


Schéma II.2 : Dédoublage du BIPHOS par addition d'un métal, puis d'un inducteur asymétrique.

Dans le cas des 2,2'-biphospholes, la coordination à un centre métallique entraînera le blocage des configurations des atomes de phosphore et l'obtention d'un mélange racémique de complexes avec des stéréochimies stables⁵ (schéma II.2). La fixation de l'inducteur asymétrique sur le centre métallique conduira donc ensuite à un mélange de deux complexes diastéréoisomères⁶ qu'il faudra alors séparer.

Une approche plus judicieuse pour obtenir directement des complexes énantiomériquement purs consisterait à modifier légèrement la stratégie précédente en inversant les 2 étapes de contrôle.

L'introduction d'un contrôleur chiral sur le 2,2'-biphosphole peut induire un contrôle partiel des chiralités axiales et centrales du 2,2'-biphosphole et permettre ainsi au ligand de conserver une certaine flexibilité afin d'adopter une forme préférentielle pour se coordonner au centre métallique.

Cette flexibilité peut être mise à profit pour réaliser un dédoublage dynamique par complexation.

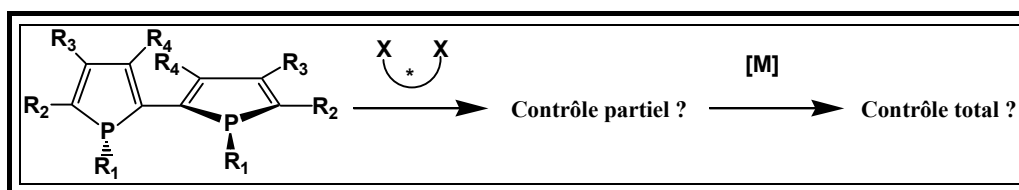


Schéma II.3 : Approche envisagée pour l'obtention de complexes énantiomériquement purs.

En effet, le contrôle total des chiralités axiale et centrales du motif 2,2'-biphosphole par coordination énantiosélective à un centre métallique est envisageable dans une deuxième étape (schéma II.3).

⁵ Les configurations axiales et centrales du 2,2'-biphosphole sont stabilisées par coordination sur un centre métallique.

⁶ Gouyrou, M.; Tissot, O.; Daran, J-C.; Balavoine, G. G. A. *Organometallics*, 1996, 2287.

Notre objectif a donc été de concevoir de nouveaux 2,2'-biphospholes stéréodynamiques possédant un lien chiral directement lié aux deux atomes de phosphore (schéma II.4).

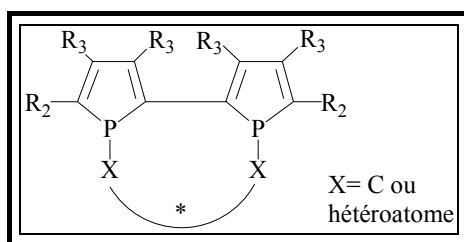


Schéma II.4 : Structure générale des ligands cibles à motif 2,2'-biphosphole.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de deux nouvelles familles de ligands dérivés du 3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole: les diphosphines et les diphosphinites comportant respectivement un lien alkyle ou un lien alkoyle entre les deux atomes de phosphores.

Une approche rétrosynthétique de ces composés est présentée dans les schémas II.5 et II.6. Nous proposons l'élaboration du squelette 2,2'-biphosphole selon une méthode de synthèse simple, à partir de précurseurs connus, le 1-phényl-3,4-diméthylphosphole et le tétraphosphole. Pour introduire une chaîne carbonée, notre stratégie repose sur une réaction d'alkylation du dianion obtenu à partir d'un tétraphosphole (schéma II.5).

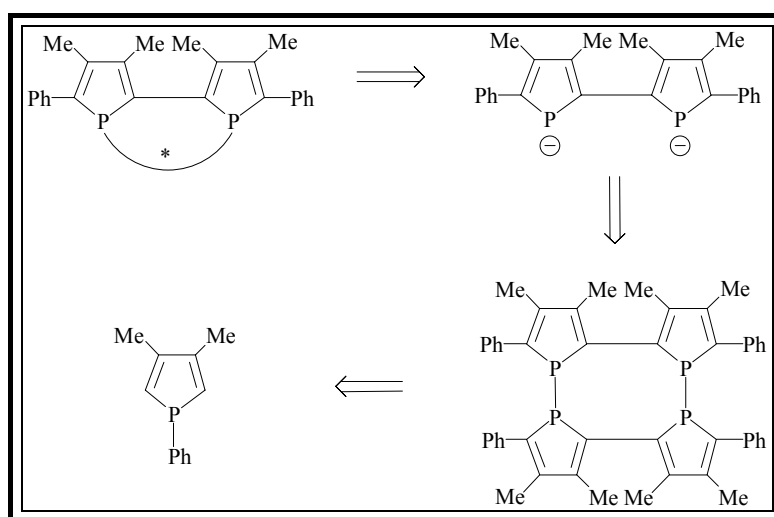


Schéma II.5 : Rétrosynthèse des diphosphines.

La voie de synthèse choisie pour introduire une chaîne alkoyle est aussi envisageable à partir du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole. Cette voie permet en effet d'accéder au 1,1'-

dicyano-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole, un composé présentant de bons groupements partants sur les atomes de phosphore, qui pourra subir une réaction de substitution nucléophile pour conduire aux diphosphinites attendues (schéma II.6).

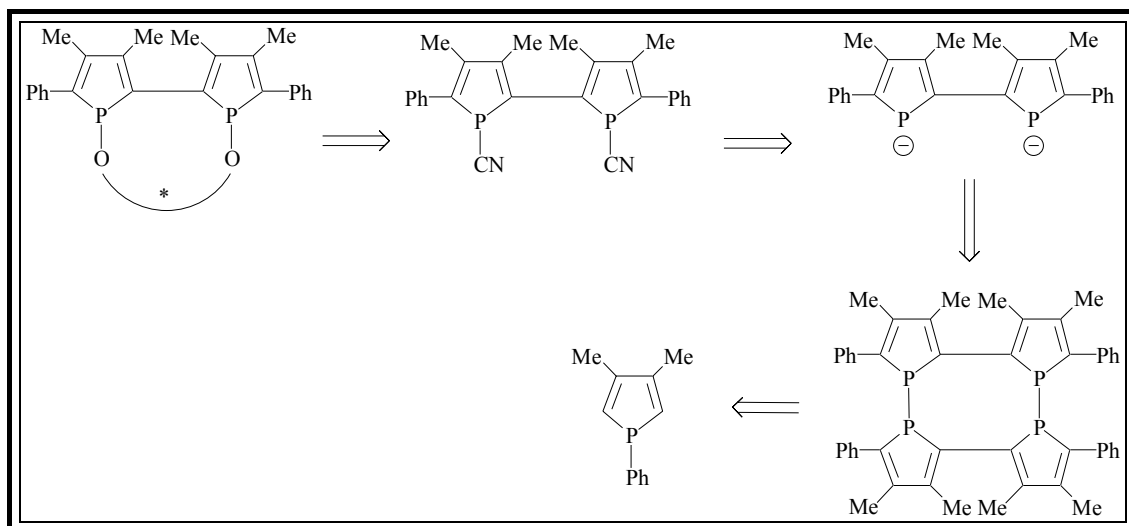


Schéma II.6 : Rétrosynthèse des diphosphinites.

II. SYNTHÈSE DES DIPHOSPHINES A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE.

II.1. Synthèse générale.

La synthèse des diphosphines à motif 2,2'-biphosphole s'effectue en trois étapes.

La première étape consiste à synthétiser le 1-phényl-3,4-diméthylphosphole (**DMPP**) **II.1**⁷ en utilisant la méthode mise au point par F. Mathey (Schéma II.7) qui repose sur la cycloaddition du 2,3-diméthylbutadiène avec la dichlorophénylphosphine, réaction de Mac Cormack⁸ (schéma II.7).

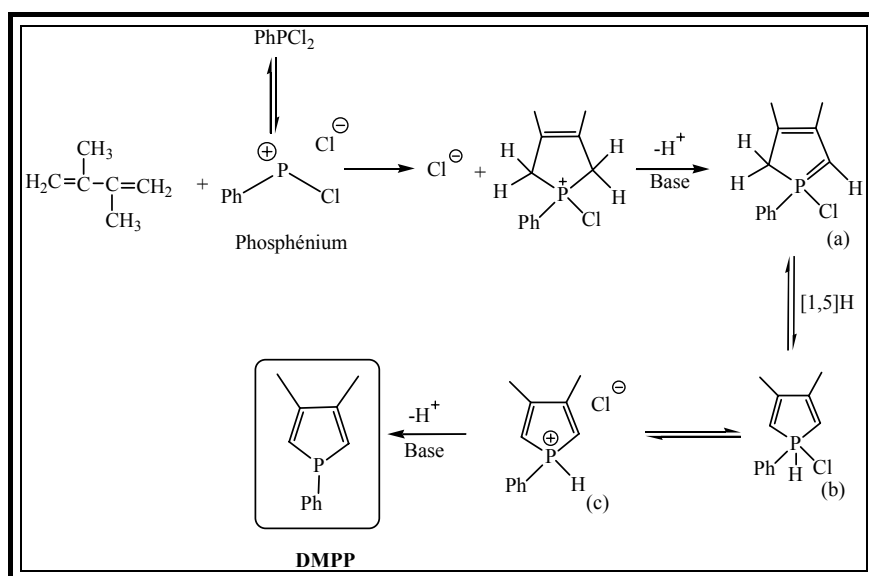


Schéma II.7 : Synthèse du DMPP.

Le sel de phospholénium (c) ainsi obtenu est déhydrohalogéné *in situ* en utilisant l' α -picoline comme base pour conduire au **DMPP** sous forme d'une huile jaune pâle sensible à l'oxygène de l'air avec un rendement de 79%.

Dans la seconde étape, la thermolyse du 1-phényl-3,4-diméthylphosphole à 200°C pendant 19 heures en présence de 4-bromo-N,N-diméthyl aniline conduit au tétrakis(2-phényl-3,4-diméthylphosphole-1,5-diyl) **II.2**, obtenu sous forme d'un solide orange⁹ avec un rendement de 53%. (schéma II.8).

⁷ Breque, A. ; Mathey, F. ; Savignac, P. *Synthesis*, 1981, 983.

⁸ McCormack, *U.S. Patents* 2,663,736-7, December 22, 1953.

⁹ Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 3306.

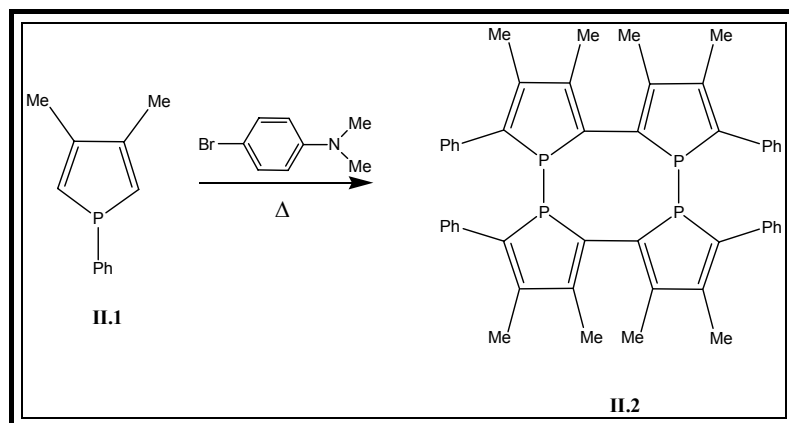


Schéma II.8 : Synthèse du composé II.2.

Le mécanisme réactionnel présenté dans le schéma II.9 est à ce jour le plus probable. Il comporte 6 étapes dont seules la première¹⁰ et la troisième étape¹¹ ont pu être prouvées expérimentalement. En effet, l'intermédiaire **II.1.a** a été piégé comme un cycloadduit [4,2] à l'aide de diphénylacétylène. L'intermédiaire **II.1.b**, quant à lui, n'a pas été mis en évidence directement, mais Mathey *et coll.* ont réussi à isoler un composé similaire¹⁰ en remplaçant le groupement phényle par un groupement 2-thiényle.

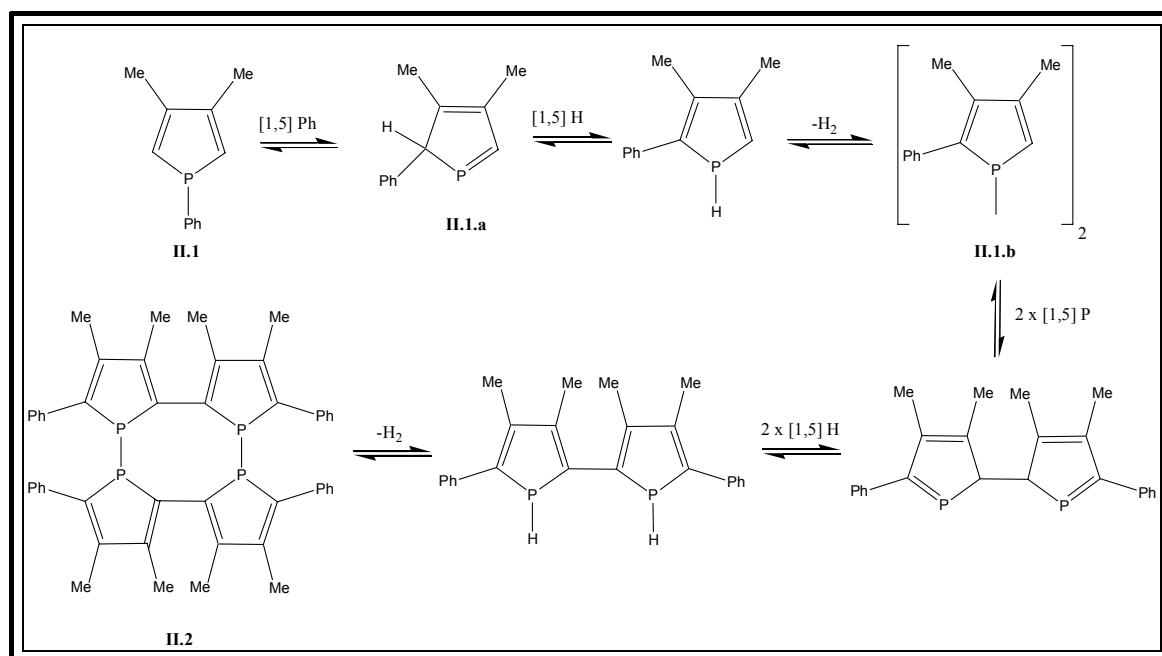


Schéma II.9 : Mécanisme réactionnel admis pour la synthèse du composé II.2.

¹⁰ Mathey, F ; Mercier, F ; Charrier, C ; Fisher, J ; Mithler, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4595.

¹¹ Bevierre, M.O ; Mercier, F ; Ricard, L ; Mathey, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1992, **129**, 1.

Le rôle de la N,N-diméthyl-4-bromoaniline n'a pas été mis en évidence, mais il semble probable qu'elle aide aux réactions de déshydrogénation.

La dernière étape repose sur une réaction d'alkylation du dianion biphosphure.

Une première réaction analogue d'alkylation du dianion biphosphure avait été décrite par Mathey *et coll.*⁹, avant le début de nos travaux. Cette réaction, effectuée avec du dibromométhane, a conduit à la formation d'un macrocycle à quatre unités phosphole avec un rendement de 45% (schéma II.10).

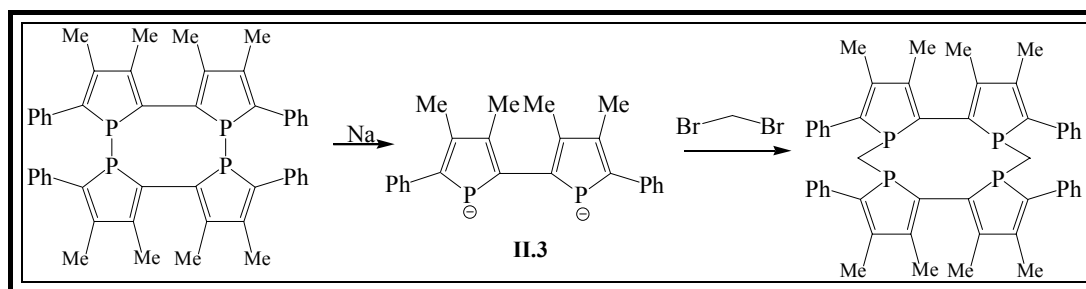


Schéma II.10 : Réaction entre un composé dihalogéné et le dianion **II.3**.

L'addition d'un dihalogénoalcane peut aussi conduire à la formation de copolymères comportant alternativement un motif biphosphole et un motif alcane (schéma II.11) si la réaction n'est pas effectuée dans des conditions de haute dilution.

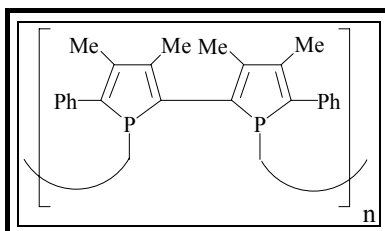


Schéma II.11 : Formation de copolymère par addition d'un dérivé dihalogéné sur le dianion **II.3**.

Compte tenu de ces considérations, la réaction d'alkylation de l'anion **II.3** a été étudiée dans des conditions de haute dilution en utilisant différents ditosylates ou dimésylates de diols énantiomériquement purs présentant des chaînes carbonées variées (schéma II.12).

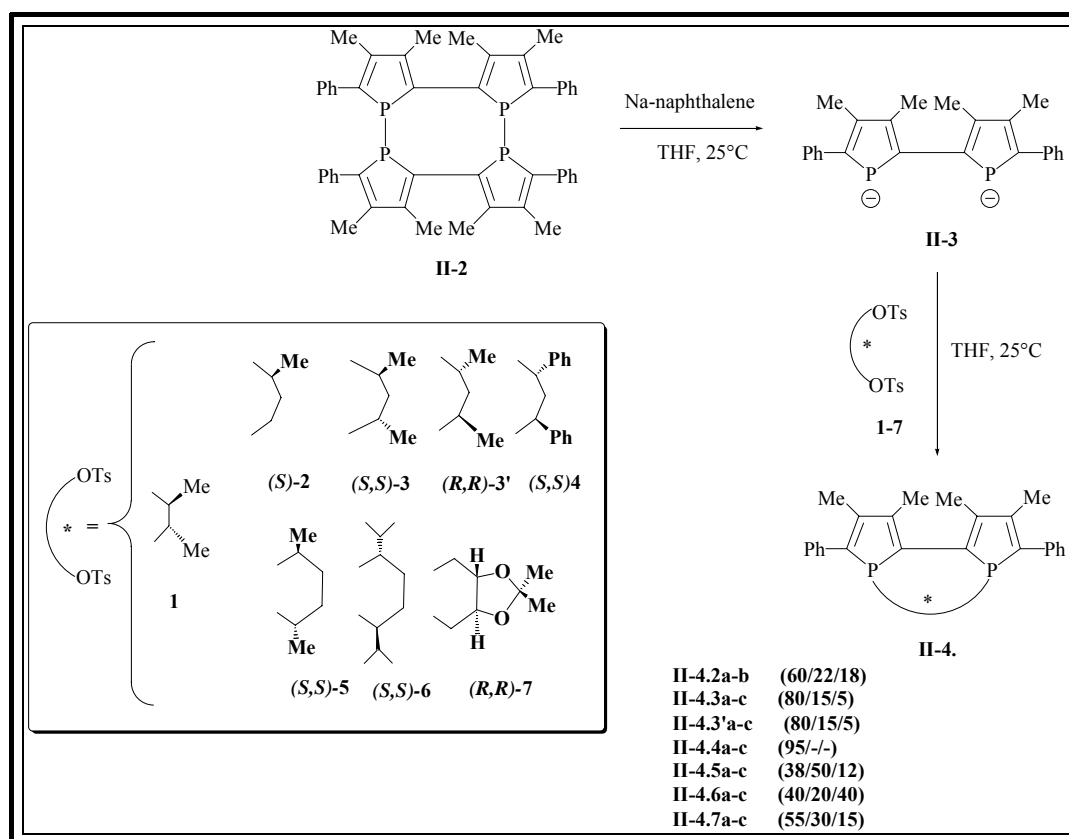


Schéma II.12 : synthèse générale des 2,2'-biphospholes, contenant un contrôleur chiral carboné.

Le dianion **II.3** est obtenu à partir du composé **II.2** par action du naphthalénure de sodium. Il réagit ensuite avec un ditosylate (ou dimésylate)¹² d'un diol énantiomériquement pur, obtenu classiquement par réaction directe du chlorure de tosyloxy (chlorure de mésyloxy) sur le diol correspondant en présence d'une base¹³.

Le (2*R*,3*R*)-2,3-butaneditosylate **1** ne réagit pas avec le dianion **II.3**. Ceci peut s'expliquer par la longueur de la chaîne carbonée qui est trop courte pour permettre de ponter les deux atomes de phosphore.

Cependant, la réaction a lieu avec tous les autres ditosylates utilisés. Un suivi par RMN ³¹P de la réaction, nous a permis d'observer la disparition du signal à $\delta = -9,1\text{ppm}$, correspondant au composé **II.2**, au profit d'un signal plus large à $\delta = 59,7\text{ppm}$, correspondant au dianion **II.3**. Ce dernier disparaît à son tour après addition du réactif ditosylé, pour donner

¹² Les diols **2**, **4** et **6** ont été utilisés sous forme de dimésylates. Le dimésylate du diol **4** est relativement instable, il n'a pas été isolé, il a réagi in situ avec le dianion.

¹³ Bakos, J. ; Tóth, I. ; Heil, B. ; Markó, L. *J. Organomet. Chem.* 1985, **279**, 23.

plusieurs signaux, dans la zone allant de -10 à 35 ppm, caractéristiques de phosphores trivalents.

Pour les composés **II.4.3'**, **II.4.4**¹⁴, **II.4.5**, **II.4.6** et **II.4.7**, le spectre RMN ³¹P du mélange réactionnel présente dans chaque cas deux singulets et un doublet dédoublé indiquant la formation de trois produits.

Pour le composé **II.4.2**, qui comporte une chaîne carbonée dissymétrique, le spectre fait apparaître trois doublets correspondant donc comme précédemment à la formation de trois produits distincts.

Les proportions de chacun des composés au sein du mélange ont été déterminées par intégration des spectres RMN ³¹P. Nous avons pu observer que ces proportions semblaient dépendre de la longueur de la chaîne carbonée.

Pour faciliter la séparation et la caractérisation de ces composés, nous les avons transformés en composés stables à l'air par simple réaction de sulfuration, une réaction connue pour s'effectuer avec rétention de la configuration des atomes de phosphore^{15,16}. Cette réaction a été réalisée par action du soufre à température ambiante sur les mélanges de produits précédemment obtenus en solution dans le dichlorométhane distillé (schéma II.13).

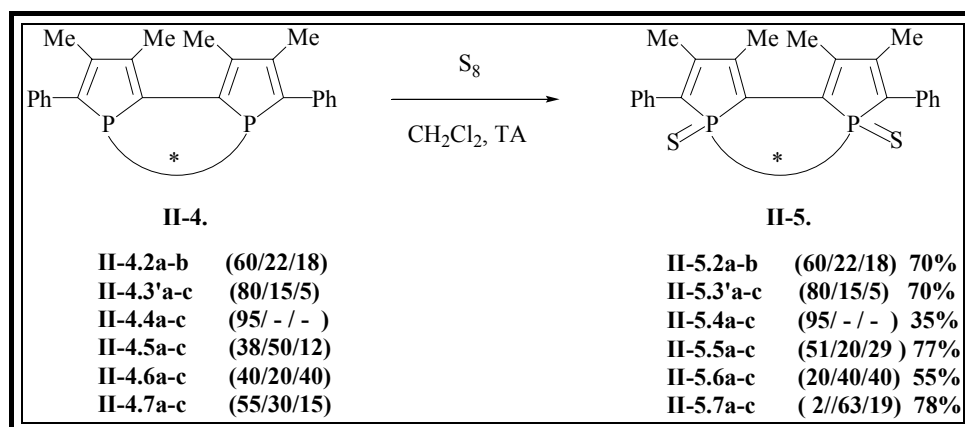


Schéma II.13 : Sulfuration des diphosphines

Les nouveaux composés sont obtenus dans les mêmes proportions que celles déterminées précédemment par RMN ³¹P sauf pour les composés **II-5.5**, **II-5.6** et **II-5.7**. La RMN ³¹P permet d'observer un déblindage de tous les signaux, caractéristique de la transformation des composés phosphorés P^{III} en dérivés phosphorés P^{IV}.

¹⁴ Les proportions des isomères minoritaires n'ont pas pu être déterminées.

¹⁵ McEven, W. E. *Top. Phosphorus Chem.*, 1965, **2**, 1.

¹⁶ Gallaher, M. J.; Jenkins, J. D. *Top. Stereochem.* 1969, **3**, 1.

Les composés ont été alors séparés par chromatographie sur colonne de silice puis totalement caractérisés (RMN, masse, analyse élémentaire, diffraction des RX...). L'ensemble de ces analyses révèle l'obtention des produits attendus sous la forme d'un mélange de trois diastéréoisomères.

II.2. Etude structurale de ces disulfures.

Chacun des trois isomères des disulfures des 2,2-biphospholes **II.5.3'**, **II.5.6** et **II.5.7** a été caractérisé par diffraction des rayons X.

Les trois structures du composé **II.5.3'** sont représentées sur les figures II.1 à II.3. Le tableau II.1 regroupe quelques données sur les angles et les longueurs de liaisons.

Chaque isomère du composé **II.5.3'** cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique avec pour les composés **a** et **c** un paramètre de Flack très proche ou égal à 0. Ces deux isomères sont donc énantiomériquement purs. Leurs configurations¹⁷ déterminées par diffraction des rayons X sont $R[S_P S_P S_C S_C]$ ¹⁸ pour l'isomère **a** et $S[R_P R_P S_C S_C]$ ¹⁸ pour l'isomère **c**.

Pour l'isomère **b**, le paramètre déterminé de 0,6(3) peut être attribué à la mauvaise qualité du cristal (R = 10%). Toutefois, connaissant la configuration de la chaîne chirale, il est possible de déterminer la configuration du motif 2,2'-biphosphole. La configuration de l'isomère **b** est donc $R[S_P R_P S_C S_C]$ ¹⁸.

Les molécules **II.5.3'a-c** sont constituées de deux unités phospholes reliées par la liaison C(11)-C(21). La valeur de cette distance, comprise entre 1,45 et 1,55 Å, correspond à une simple liaison. Il n'y a apparemment pas de conjugaison entre les systèmes diéniques, les différentes longueurs des liaisons C-C intracycliques étant bien distinctes. En effet, les liaisons C(11)-C(12) et C(13)-C(14) sont plus courtes que la liaison C(12)-C(13), caractéristique d'une simple liaison.

¹⁷ Les configurations axiales et centrales du motif 2,2'-biphosphole ont été déterminées sans tenir compte de la présence du soufre sur les atomes de phosphore.

¹⁸ La nomenclature suivante a été utilisée pour définir la configuration des 2,2'-biphospholes : la chiralité axiale est placée en premier, et les chiralités centrales aux phosphores et aux carbones sont placées ensuite entre crochets. Pour différencier ces dernières, la nature de l'atome correspondant est placée en indice.

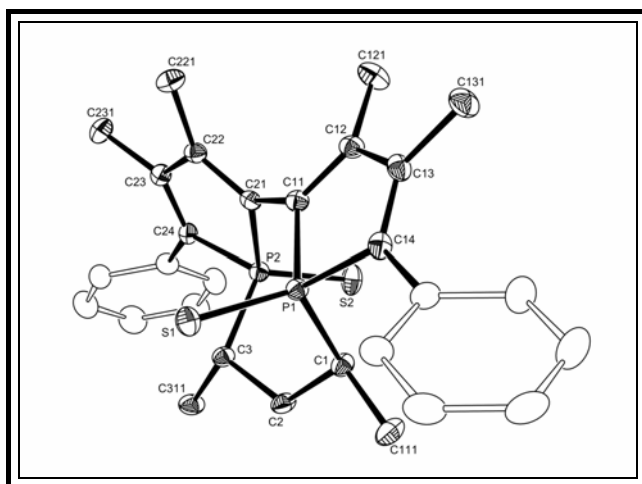


Figure II.1 : Structure du composé **II.5.3'a**

Groupe d'espace : $P2_12_12_1$

Configuration : $R[S_pS_pS_CS_C]$

Paramètre de Flack : 0,00(6)

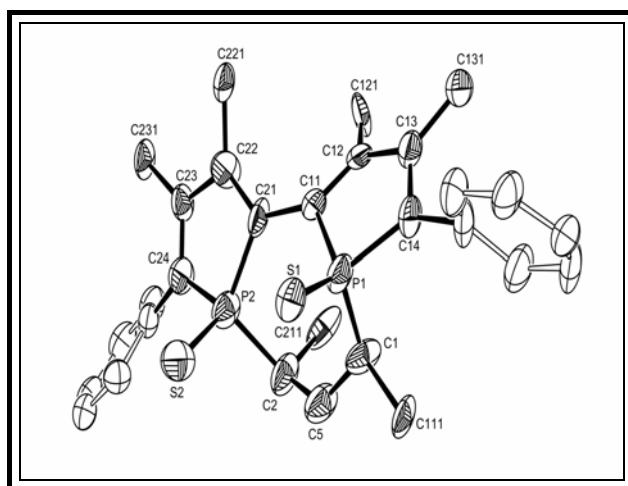


Figure II.2 : structure du composé **II.5.3'b**

Groupe d'espace : $P1$

Configuration : $R[S_pR_pS_CS_C]$

Paramètre de Flack : 0,6(3)

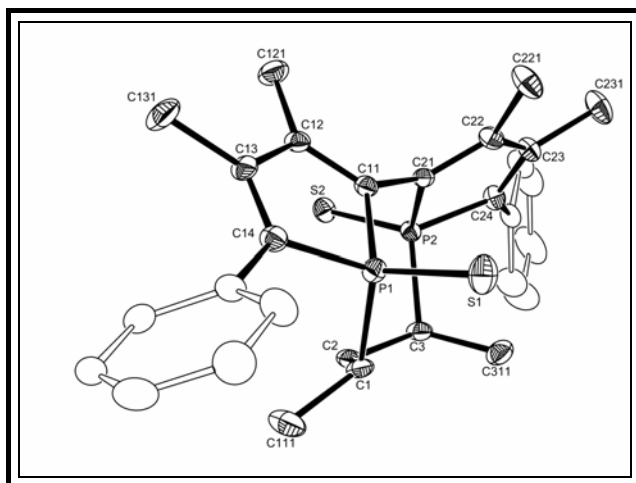


Figure II.3 : structure du composé **II.5.3'c**

Groupe d'espace : $P2_1$

Configuration : $S[R_pR_pS_CS_C]$

Paramètre de Flack : 0,07(6)

| Distances | II.5.3'a | II.5.3'b | II.5.3'c |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P(1)-S(1) | 1,9553(7) | 1,957(7) | 1,9525(14) |
| P(1)-C(1) | 1,8336(18) | 1,82(2) | 1,868(4) |
| P(1)-C(11) | 1,8025(19) | 1,71(2) | 1,781(4) |
| P(1)-C(14) | 1,8094(18) | 1,75(2) | 1,818(4) |
| C(11)-C(12) | 1,336(3) | 1,39(2) | 1,347(6) |
| C(13)-C(14) | 1,346(3) | 1,35(3) | 1,326(6) |
| C(12)-C(13) | 1,492(3) | 1,45(3) | 1,504(5) |
| C(11)-C(21) | 1,457(2) | 1,55(3) | 1,482(5) |
| Angles | II.5.3'a | II.5.3'b | II.5.3'c |
| C(11)-P(1)-C(14) | 92,39(9) | 91,0(9) | 92,39(18) |
| P(1)-C(11)-C(21)-P(2) | -55,4(2) | -26,3(5) | 83,5(3) |

Tableau II.1 : Distances interatomiques et angles de liaison des composés **II.5.3'a** à **II.5.3'c**.
Les valeurs des distances sont données en Å et celles des angles en °.

Dans chaque cas, les cycles phospholes sont pratiquement plan. Les longueurs des liaisons P-S sont tout à fait comparables aux valeurs trouvées dans la littérature pour les sulfures des 2,2'-biphospholes^{19,20,21}.

Comme le montre le tableau II.1, l'angle de torsion P(1)-C(11)-C(21)-P(2) entre les deux cycles phospholes est fortement dépendant de la chiralité relative des atomes de phosphore. La valeur de cet angle varie de 55° à 84° en valeur absolue quand les atomes de phosphore ont la même chiralité et il est de 26° quand les atomes de phosphore ont des chiralités opposées. Le signe de cet angle de torsion est utilisé pour définir la configuration de la chiralité axiale de nos molécules ((-)=R ; (+)=S).

Cependant, les composés **II.5.3'a** et **II.5.3'c**, présentant des configurations identiques aux phosphores, possèdent des angles de torsion P(1)-C(12)-C(21)-P(2) relativement différents en valeur absolue (**II.5.3'a** : 55° ; **II.5.3'c** : 84°). Cette différence peut s'expliquer par une conformation particulière de la chaîne chirale pontant les atomes de phosphore. En effet, les angles de torsion C(111)-C(1)-C(2)-C(3) et C(1)-C(2)-C(3)-C(311), comme montré dans le tableau II.2, indiquent clairement que la position des groupes méthyles par rapport à la direction donnée par l'axe C(1)...C(3) est cis dans le cas du composé **II.5.3'a** et trans dans le cas du composé **II.5.3'c**.

¹⁹ Tissot, O.; Gouygou, M.; Daran, J-C.; Balavoine, G. G. A. *Chem. Comm.* 1996, 2287.

²⁰ Tissot, O. ; Hydrio, J. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G. G. A. *Tetrahedron*, 2000, **56**, 85.

²¹ Hydrio, J. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Balavoine, G. G. A. ; Daran, J-C. *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 675.

| Angles de torsion (°) | II.5.3'a | II.5.3'c |
|-----------------------|----------|----------|
| C(111)-C(1)-C(2)-C(3) | 169,2(2) | -172(2) |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(311) | 168,5(2) | 53(3) |

Tableau II.2 : angles de torsion du lien chiral des isomères II.5.3'.

Cette conformation cis implique que les atomes de phosphore sont dans des directions opposées par rapport au plan contenant la chaîne chirale (Figure II.4). Ceci a pour effet de restreindre l'angle dièdre entre les cycles phospholes.

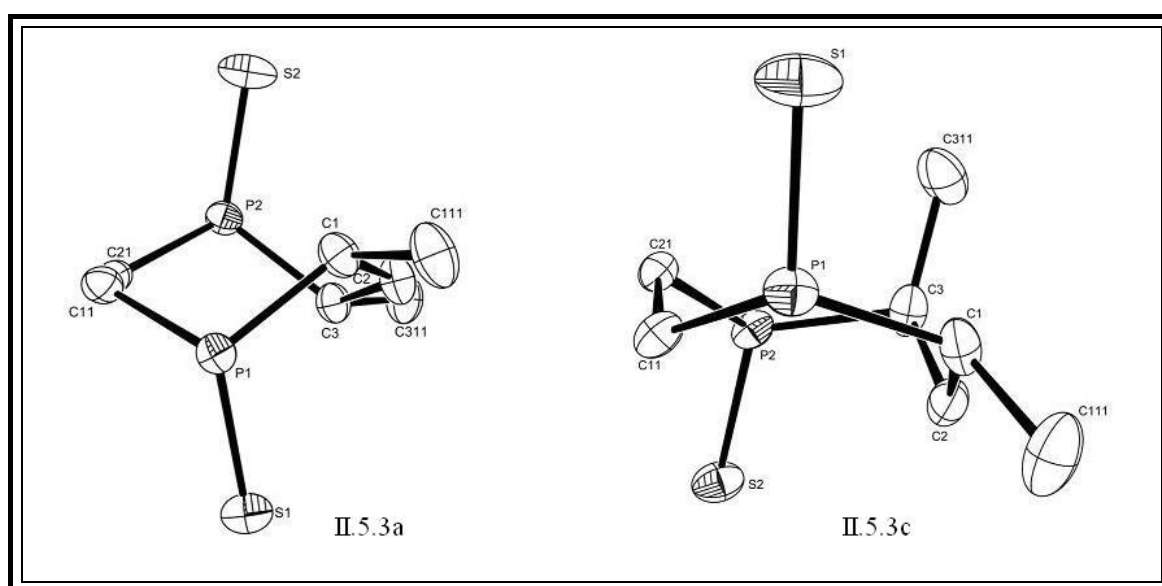


Figure II.4 : représentation simplifiée du cycle interne des isomères a et c

Les trois diastéréoisomères des composés II.5.5 et II.5.7 ont également été cristallisés. Les structures sont présentées sur les figures II.5 à II.10. Les longueurs et les angles de liaison les plus caractéristiques ainsi que les configurations et les groupes d'espace sont donnés dans les légendes correspondantes.

Ces structures présentent les mêmes caractéristiques que les structures des composés II.5.3'. Chaque diastéréoisomère cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique. Les paramètres de Flack de chacun d'entre eux sont égaux à zéro, à l'erreur expérimentale près. Ils sont donc énantiomériquement purs, et leurs configurations, indiquées sur les figures II.5 à II.7 ont pu être déterminées sans ambiguïté.

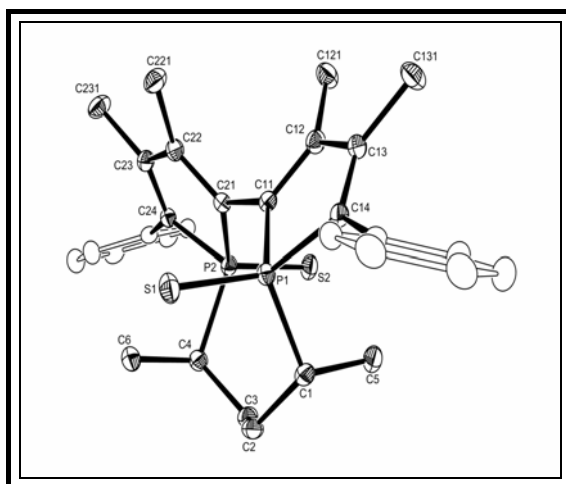


Figure II.5 : structure du composé **II.5.5a**

Configuration : $R[S_pS_pR_CR_C]$
 Groupe d'espace : $P4_12_2$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,96Å ; $P(1)-C(1)$: 1,84Å ; $P(1)-C(11)$: 1,801Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,818Å ; $C(11)-C(12)$: 1,355Å ; $C(13)-C(14)$: 1,346Å ; $C(12)-C(13)$: 1,488Å ;
 $C(11)-C(21)$: 1,459Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,58° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: - 79.7°.

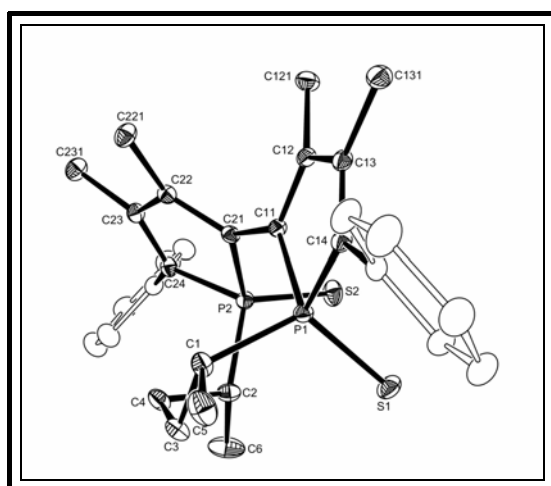


Figure II.6 : structure du composé **II.5.5b**

Configuration : $R[R_pS_pR_CR_C]$
 Groupe d'espace : $P1$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,941Å ; $P(1)-C(1)$: 1,827Å ; $P(1)-C(11)$: 1,814Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,809Å ; $C(11)-C(12)$: 1,355Å ; $C(13)-C(14)$: 1,349Å ; $C(12)-C(13)$: 1,496Å ;
 $C(11)-C(21)$: 1,462Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,89° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: - 52.05°.

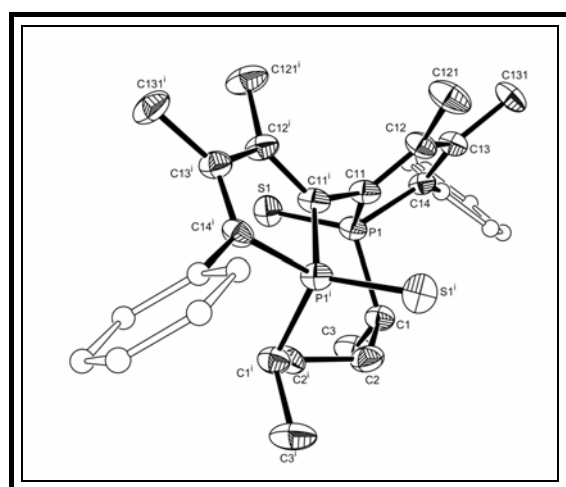


Figure II.7 : structure du composé **II.5.5c**

Configuration : $S[R_pR_pR_CR_C]$
 Groupe d'espace : $P4_32_2$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,946Å ; $P(1)-C(1)$: 1,847Å ; $P(1)-C(11)$: 1,784Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,799Å ; $C(11)-C(12)$: 1,371Å ; $C(13)-C(14)$: 1,348Å ; $C(12)-C(13)$: 1,502Å ;
 $C(11)-C(11')$: 1,5Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,69° ; $P(1)-C(11)-C(11')-P(2)$: 89.17°.

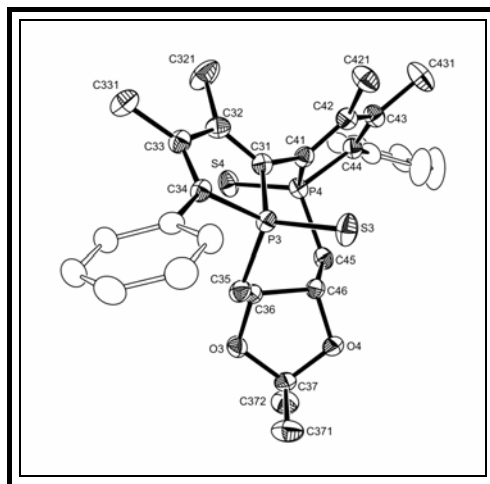


Figure II.8 : structure du composé II.5.7a

Configuration : $S[R_P R_P R_C R_C]$
 Groupe d'espace : $P2_1$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(3)-S(3)$: 1,966Å ; $P(3)-C(35)$: 1,827Å ; $P(3)-C(31)$: 1,807Å ; $P(3)-C(34)$: 1,809Å ; $C(31)-C(32)$: 1,346Å ; $C(33)-C(34)$: 1,338Å ; $C(32)-C(33)$: 1,492Å ; $C(31)-C(41)$: 1,485Å ; $C(31)-P(3)-C(34)$: 92,66° ; $P(3)-C(31)-C(41)-P(4)$: 81.9°.

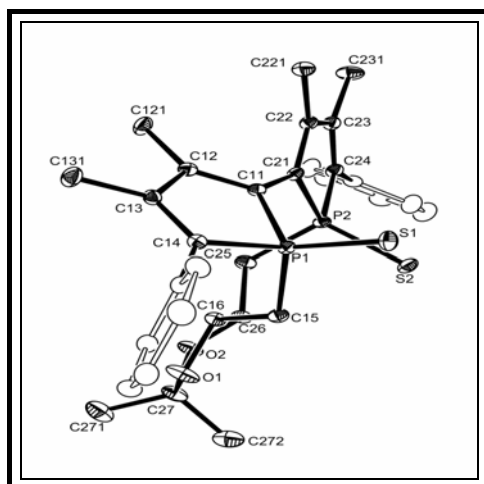


Figure II.9 : structure du composé II.5.7b

Configuration : $S[R_P S_P R_C R_C]$
 Groupe d'espace : $P2_1$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,944Å ; $P(1)-C(15)$: 1,808Å ; $P(1)-C(11)$: 1,816Å ; $P(1)-C(14)$: 1,802Å ; $C(11)-C(12)$: 1,355Å ; $C(13)-C(14)$: 1,342Å ; $C(12)-C(13)$: 1,498Å ; $C(11)-C(21)$: 1,460Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,62° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: 50.39°.

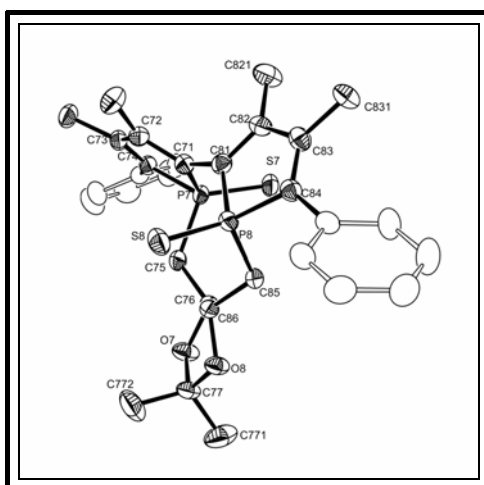


Figure II.10 : structure du composé II.5.7c

Configuration : $R[S_P S_P R_C R_C]$
 Groupe d'espace : $P1$
 Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(7)-S(7)$: 1,949Å ; $P(7)-C(75)$: 1,832Å ; $P(7)-C(71)$: 1,802Å ; $P(7)-C(74)$: 1,811Å ; $C(71)-C(72)$: 1,348Å ; $C(73)-C(74)$: 1,338Å ; $C(72)-C(73)$: 1,488Å ; $C(71)-C(81)$: 1,466Å ; $C(71)-P(7)-C(74)$: 92,66° ; $P(7)-C(71)-C(81)-P(8)$: -81.87°.

Les différentes longueurs de liaison et angles sont tout à fait comparables aux composés précédents et donc aux structures déjà décrites dans la bibliographie.

La tableau II.3 présente les angles de torsion P-C-C-P, entre les deux cycles phosphore des composés **II.5.3'**, **II.5.5** et **II.5.7**.

| Composés | Angles de torsion P-C-C-P (°) |
|------------------------------------|-------------------------------|
| II.5.3'a $R[S_pS_pS_C S_C]$ | -55,4(2) |
| II.5.3'b $R[S_pR_pS_C S_C]$ | -26(3) |
| II.5.3'c $S[R_pR_pS_C S_C]$ | 83,7(4) |
| II.5.5a $R[S_pS_pR_C R_C]$ | -79,7(3) |
| II.5.5b $R[R_pS_pR_C R_C]$ | -52,1(3) |
| II.5.5c $S[R_pR_pR_C R_C]$ | 89,2(9) |
| II.5.7a $S[R_pR_pR_C R_C]$ | 81,9(3) |
| II.5.7b $S[R_pS_pR_C R_C]$ | 50,4(2) |
| II.5.7c $R[S_pS_pR_C R_C]$ | -81,7(3) |

Tableau II.3 : angles de torsion de certaines diphosphines.

Lorsque les deux atomes de phosphore présentent la même configuration, l'angle de torsion varie de 55,4 à 89,2° en valeur absolue. Cet angle de torsion est plus faible lorsque les deux atomes de phosphore ont des configurations opposées. Il varie entre 26,0 et 52,1. Dans ce cas, les configurations des phosphores obligent la chaîne chirale à être entièrement d'un côté du plan défini par P(1)-C(11)-C(21) (ou par C(11)-C(21)-P(2)). L'angle entre les cycles phospholes est donc diminué pour minimiser les tensions de cycle.

Il est tout de même à noter une exception pour le composé **II.5.3'a**, dont l'angle de torsion est 55,4° en valeur absolue, alors que les deux configurations sont identiques. Dans ce cas, l'influence de la chaîne chirale est plus importante que celle des phosphores (cf. page 59).

Certains diastéréoisomères des composés **II.5.2**, **II.5.4** et **II.5.6** ont également fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X. Leurs structures sont présentées en annexe 1. Tout comme les structures présentées précédemment, ces composés cristallisent dans des groupes d'espace non centrosymétriques, avec des paramètres de Flack égaux à zéro pour les composés **II.5.4a** et **II.5.6a**. Ils sont donc énantiomériquement purs. Ces analyses par diffraction des rayons X ont permis d'établir les configurations centrales et axiales du motif 2,2'-biphosphole dans chaque cas.

III. SYNTHÈSE DES DIPHOSPHINITES A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE.

Moduler les propriétés stériques et électroniques des ligands peut contribuer à un meilleur contrôle de l'énantiosélectivité lors d'un processus catalytique.

Nous avons donc choisi d'élaborer une seconde famille de ligands dérivée du 3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole en incorporant différentes chaînes alkoxyles entre les deux atomes de phosphore. La voie de synthèse utilisée découle de la précédente. L'incorporation du lien chiral au motif 2,2'-biphosphole peut être réalisée grâce à une réaction de substitution nucléophile sur les deux atomes de phosphore possédant de bons groupements partants.

III.1. Synthèse.

La méthode couramment employée pour synthétiser des diphosphinites consiste à faire réagir une dihalogénophosphine avec un alcool en présence d'une base²².

Dans le cas des phospholes, la synthèse des 1-chlorophospholes est délicate et ces composés sont généralement peu stables puisque leur décomposition est observée à température ambiante²³.

Par contre, les 1-cyanophospholes connus pour être des composés stables, facilement manipulables²⁴, présentent l'avantage de posséder un groupement CN avec un caractère nucléofuge plus marqué que le groupement Cl.

Nous avons donc envisagé une réaction de substitution nucléophile sur le 1,1'-dicyano-2,2'-biphosphole **II.6** (schéma II.14). Ce composé, obtenu selon une méthode décrite dans la littérature²⁰ par addition du dianion obtenu à partir du tetraphosphole **II.2** sur du bromure de cyanogène, se présente sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères.

²² Naili, S.; Suisse, I.; Mortreux, A.; Agbossou, F.; Ait Ali, M.; Karim, A. *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 2867.

²³ Douglas, T.; Theopold, K H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, **28**, 10, 1367.

²⁴ Laporte, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 3306.

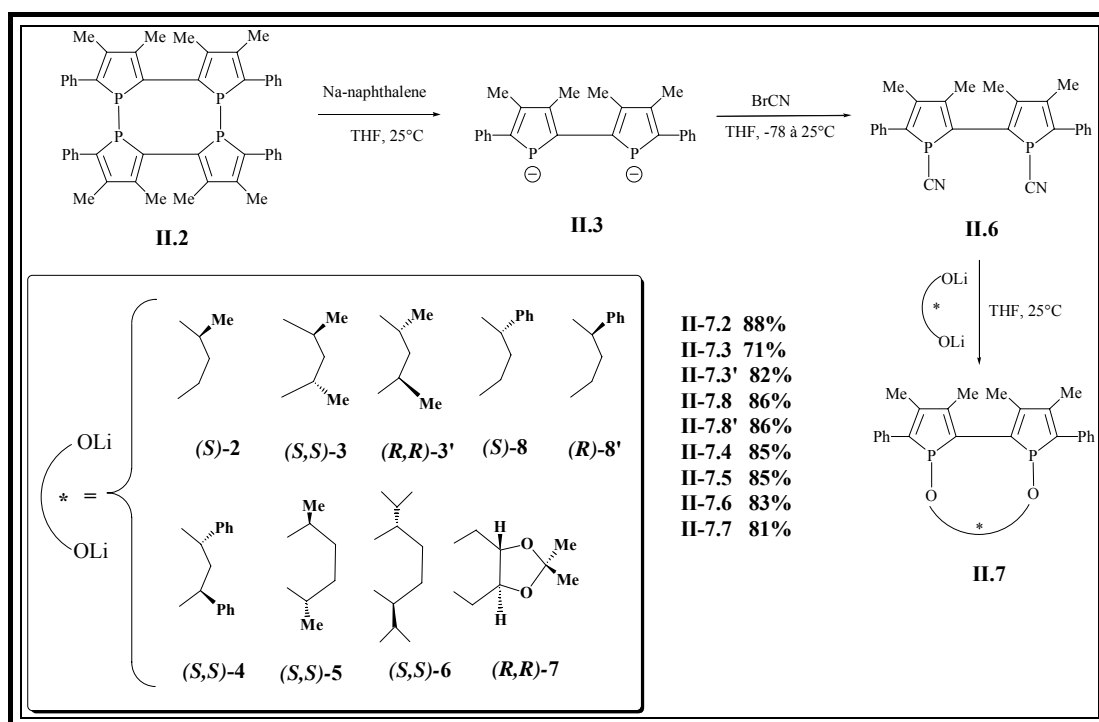


Schéma II.14 : synthèse générale des diphosphinites

Le composé **II.6** réagit avec les différents diols énantiomériquement purs **2-8** préalablement déprotonés à l'aide de n-butyllithium.

Cette réaction de substitution est effectuée dans des conditions de haute dilution, comme précédemment, mais à -40°C pour éviter la décomposition du diol dilithié. En fin de réaction, la RMN ^{31}P du mélange réactionnel révèle la formation d'un seul produit dans chacun des cas, dans la zone $\delta=100$ à 130 ppm.

Les diphosphinites **II.7.2** à **II.7.8'** sont obtenus avec de bons rendements, compris entre 70 et 90%, sous forme de solides jaunes stables à l'air. Ces composés ont été entièrement caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , analyse de masse, et diffraction des rayons X pour les composés **II.7.2** et **II.7.3'**.

III.2. Etude structurale.

Les ligands **II.7.2** et **II.7.3'** ont été cristallisés et étudiés par diffraction des rayons X. Leurs structures sont présentées sur les figures II.11 et II.12.

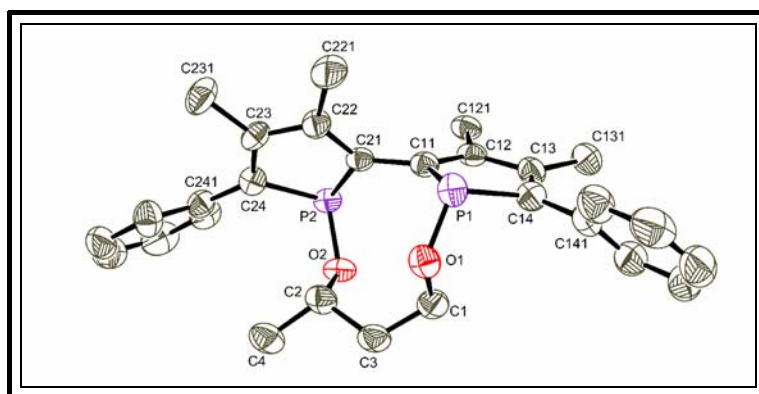


Figure II.11 :
structure du composé **II.7.2**

Groupe d'espace : $P2_12_12_1$
Configuration $R[S_pS_pS_C]$
Paramètre de Flack : 0,05(13)

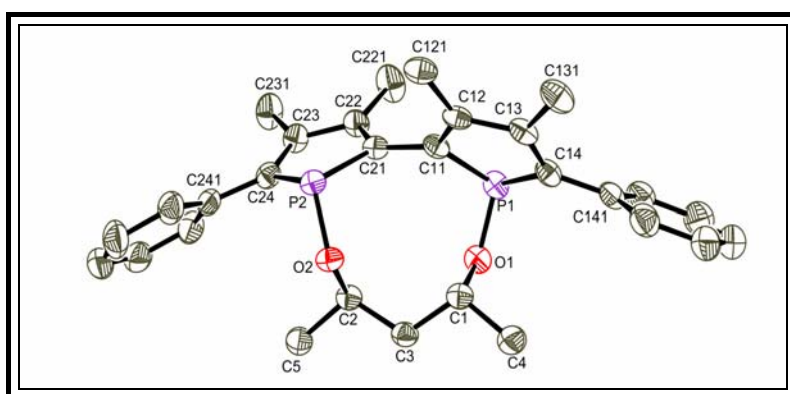


Figure II.12 :
Structure du composé **II.7.3'**

Groupe d'espace : $P2_12_12_1$
Configuration $S[R_pR_pR_CR_C]$
Paramètre de Flack : 0,00(6)

Les distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans le tableau II.4.

| Distances | II.7.2 | II.7.3' |
|-----------------------|---------------|----------------|
| P(1)-O(1) | 1,629(3) | 1,6323(12) |
| P(1)-C(11) | 1,815(4) | 1,8153(16) |
| P(1)-C(14) | 1,814(4) | 1,8220(16) |
| C(11)-C(12) | 1,362(4) | 1,348(2) |
| C(13)-C(14) | 1,353(5) | 1,359(2) |
| C(12)-C(13) | 1,468(5) | 1,481(2) |
| C(11)-C(21) | 1,460(5) | 1,461(2) |
| Angles | II.7.2 | II.7.3' |
| C(11)-P(1)-C(14) | 90,96(16) | 90,46(7) |
| P(1)-C(11)-C(12)-P(2) | -121,02(24) | 120,49(10) |

Tableau II.4 : Distances interatomiques et angles de liaison des composés **II.7.2** et **II.7.3'**.
Les valeurs des distances sont données en Å et celles des angles en °.

Ces deux composés cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique, $P2_12_12_1$, et leurs paramètres de Flack sont égaux à zéro, à l'erreur expérimentale près. Ces composés sont donc énantiomériquement purs. La configuration du composé **II.7.2** est $R[S_pS_pS_CS_C]$, celle du composé **II.7.3'** $S[R_pR_pR_CR_C]$.

Les composés **II.7.2** et **II.7.3'** présentent les mêmes caractéristiques structurales que les diphosphines. En effet, il n'y a pas de conjugaison entre les deux systèmes diéniques, les distances carbone-carbone dans le cycle phosphole étant différentes (l'une d'entre elles a une longueur caractéristique de simple liaison, et les deux autres de doubles liaisons).

L'angle de torsion P(1)-C(11)-C(21)-P(2) entre les cycles phospholes est beaucoup plus important dans le cas des diphosphinites que dans le cas des diphosphines, en raison d'une plus grande flexibilité du cycle interne formé (cycle à neuf ou dix chaînons). La chiralité axiale des diphosphinites est donc plus accentuée que celle des diphosphines.

Il est à noter que la configuration du diol de départ induit directement la configuration des atomes de phosphore, et donc la configuration axiale (tableau II.5).

| Configuration des diols | Configurations des diphosphinites |
|-------------------------|--|
| (<i>S</i>)-2 | <i>R</i> [<i>S_PS_PS_C</i>]- II.7.2 |
| (<i>R,R</i>)-3' | <i>S</i> [<i>R_PR_PR_CR_C</i>]- II.7.3' |

Tableau II.5 : Corrélation entre la configuration des diols et celle des diphosphinites.

En effet en utilisant le diol **2** de configuration (*S*), les configurations des atomes de phosphore sont (*S*) et la chiralité axiale (*R*).

A partir du diol **3** de configuration *R*, la configuration du motif 2,2'-biphosphole est *S*[*R_PR_P*].

| |
|-----------------------|
| IV. CONCLUSION |
|-----------------------|

Ce chapitre rassemble le travail de synthèse et de caractérisation effectué autour de nouveaux ligands 2,2'-biphospholes.

L'élaboration de deux nouvelles familles de ligands, diphosphines et diphosphinites, a été réalisée en utilisant une méthode de synthèse simple en 2 ou 3 étapes.

7 diphosphines et 10 diphosphinites, présentant un lien chiral reliant les deux atomes de phosphore, ont ainsi été obtenus avec de bons rendements, 35-78% et 71-88% respectivement.

Les études structurales, par le biais d'analyses cristallographiques, ont permis de déterminer les configurations des produits obtenus. Trois diastéréoisomères ont ainsi été caractérisés dans le cas des diphosphines, un seul dans le cas des diphosphinites.

Une bonne induction carbone-phosphore est observée lors de la réaction d'alkylation asymétrique²⁵ dans le cas des diphosphines **II.4.2**, **II.4.3'** et **II.4.4**. En effet, la chiralité du diol utilisé induit une stéréochimie privilégiée des atomes de phosphore (tableau II.6).

| Configuration des diols utilisés | Configuration des diphosphines II.4 | | | Configuration des diphosphinites II.7 |
|----------------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--|
| | a | b | c | |
| (S)-2 | $R[S_P S_P R_C]$ 60% | / 22% | / 18% | $R[S_P S_P S_C]$ |
| (S,S)-3 | / 80% | / 15% | / 5% | / |
| (R,R)-3' | $R[S_P S_P S_C S_C]$ 80% | $R[S_P R_P S_C S_C]$ 15% | $S[R_P R_P S_C S_C]$ 5% | $S[R_P R_P R_C R_C]$ |
| (S)-8 | / | / | / | / |
| (R)-8' | / | / | / | / |
| (S,S)-4 | $R[S_P S_P R_C R_C]$ 95% | / | / | / |
| (S,S)-5 | $R[S_P S_P R_C R_C]$ 38% | $R[R_P S_P R_C R_C]$ 50% | $S[R_P R_P R_C R_C]$ 12% | / |
| (S,S)-6 | $S[R_P R_P R_C R_C]$ 40% | / 20% | / 40% | / |
| (R,R)-7 | $S[R_P R_P R_C R_C]$ 55% | $S[R_P S_P R_C R_C]$ 30% | $R[S_P S_P R_C R_C]$ 15% | / |

Tableau II.6 : récapitulatif des différentes configurations des composés **II.4** et **II.7** opposées à celles des diols.

²⁵ La réaction d'alkylation asymétrique se produit dans tous les cas avec inversion de la configuration des atomes de carbone, sauf dans le cas du composé **II.4.7**.

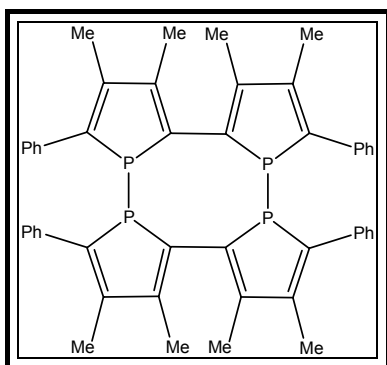
La diminution de l'induction observée pour les composés **II.4.5**, **II.4.6** et **II.4.7** est probablement due à l'augmentation de la longueur de la chaîne chirale.

Une excellente induction asymétrique semble être obtenue pour les diphosphinites puisqu'un seul diastéréoisomère semble être obtenu.

L'obtention de ces nouveaux ligands ouvre de réelles perspectives pour la suite de notre travail, en particulier pour les applications envisagées en catalyse asymétrique.

Cependant, avant d'aborder cette partie, il est important de valider les hypothèses formulées pour l'élaboration de ces ligands.

V. PARTIE EXPERIMENTALE

**Tétrakis(2-phényl-3,4-diméthylphosphole-1,5-diyl)****II.2****PM** : 744 g.mol⁻¹

Solide orange

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par Mathey *et coll.*⁹.

Dans un réacteur en verre sous argon, 10,4g (55 mmol) de 1-phényl-3,4-diméthylphosphole et 1,66g (8,3mmol) de N,N'-diméthyl-4-bromoaniline sont introduits.

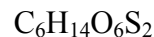
Le réacteur est ensuite fermé, puis chauffé à 200°C pendant 22 heures.

Le mélange réactionnel est refroidi et le produit brut solide est repris dans du dichlorométhane distillé. La suspension est filtrée sur Buchner, puis séchée sous vide pour donner une poudre orange.

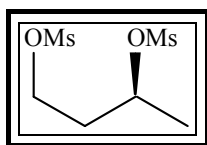
Rendement = 53%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,03 (s, 12H, CH₃), 2,19 (s, 12H, CH₃), 7,40 (m, 20H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = -9,1(s).

(S)-1,3-butanediol**(S)-2****PM** = 246 g.mol⁻¹

Solide blanc



Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par Bosnich *et coll.*²⁶.

243mg de (S)-1,3-butanediol (2,7mmol) sont dissous dans 10mL de CH₂Cl₂ avec 0,75mL de triéthylamine (5,4mmol), préalablement séchée sur Na₂CO₃, à -20°C. 418μL de

²⁶ MacNeil, P.A.; Roberts, N.K.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 2273.

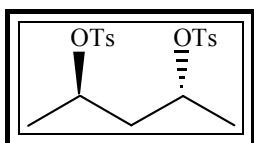
chlorure de mésyle (5,4mmol) sont ajoutés lentement. La réaction est laissée sous agitation pendant 15min.

Après retour à température ambiante, la réaction est lavée avec une solution d'HCl dilué puis avec de l'eau distillée. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, puis le solvant est évaporé.

L'huile obtenue est reprise dans un minimum de THF, puis de l'éther diéthylique est ajouté jusqu'à obtention d'une suspension. La solution est refroidie à -20°C jusqu'à recristallisation du produit. Les cristaux obtenus sont lavés avec de l'éther froid, avant d'être séchés au vide de la rampe.

Rendement =84%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ =1,45 (d, *J*_{H,H}=5,4Hz, 3H, CH₃-CH), 2,04 (dt, 2H, CH₂-CH), 3,02 (s, 6H, CH₃-S), 4,31 (t, *J*_{H,H}=5,6Hz, 2H, CH₂-O), 4,93 (m, 2H, CH-O).



(2*R*,4*R*)-pentanediosyle

(*R,R*)-3'

C₁₉H₂₄O₄S₂

PM = 380 g.mol⁻¹

Solide blanc

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par Bakos et coll.¹⁴.

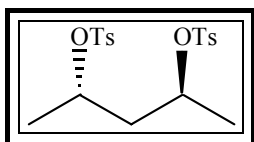
233mg de (2*R*,4*R*)-pentanediol (2,3mmol) sont dissous dans 2mL de pyridine, préalablement distillée, à 0°C. 1,07mg de chlorure de tosyle (4,8mmol), préalablement purifié, sont ajoutés par fractions. La réaction est laissée sous agitation pendant une nuit à température ambiante.

25mL d'un mélange eau/glace sont ajoutés dans le milieu réactionnel pour donner un précipité rose. 10mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite 3 fois avec 5mL d'eau. Les phases organiques sont regroupées et lavées avec une solution d'HCl (1mol.L⁻¹) puis une solution saturée de Na₂CO₃ et enfin de l'eau distillée. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, puis le solvant est évaporé.

L'huile obtenue est reprise dans un minimum d'éther et placée à -80°C. Un précipité blanc est obtenu. La solution étherée est enlevée et le solide lavé à l'éther, avant d'être séché au vide de la rampe.

Rendement =85%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,19$ (d, $J_{\text{H,H}}=6,0\text{Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 1,88 (dd, $J_{\text{H,H}}=8,0\text{Hz}$, $J_{\text{H,H}}=8,0\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 2,43 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ph}$), 4,71 (m, 2H, CH-O), 7,31 (m, 4H, Ph), 7,77 (m, 4H, Ph).

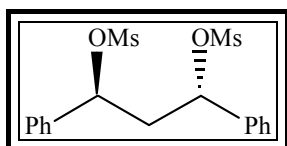
**(2S,4S)-pentaneditosyle****(S,S)-3** $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ **PM** = 380 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide blanc

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite pour **(R,R)-3'**.

Rendement =80%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,18$ (d, $J_{\text{H,H}}=6,0\text{Hz}$, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 1,88 (dd, $J_{\text{H,H}}=8,0\text{Hz}$, $J_{\text{H,H}}=8,0\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 2,44 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ph}$), 4,74 (m, 2H, CH-O), 7,31 (m, 4H, Ph), 7,67 (m, 4H, Ph).

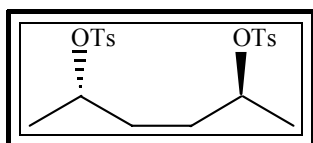
**(1S,3S)-1,3-diphénylpropane-1,3-dimésyle****(S,S)-4** $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ **PM** = 384 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par Roos et coll.²⁷.

414mg de **(1S,3S)-1,3-diphénylpropane-1,3-diol** (1,8mmol) et 0,55mL de triéthylamine (3,6mmol), préalablement séchée sur Na_2CO_3 , sont placés dans 15mL de THF distillé à 0°C. 280 μL de chlorure de mésyle (3,6mmol) sont alors ajoutés. La réaction est laissée sous agitation pendant une nuit.

Le **(1S,3S)-1,3-diphénylpropane-1,3-ditosyle** n'est pas isolé, et le milieu réactionnel est directement utilisé pour la synthèse de la diphosphine **II.4.4**.

²⁷ Roos, G.H.; Donovan, A.R. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, **10**, 991.

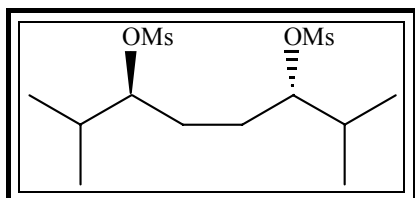
**(2*S*,5*S*)-hexanediosyle.****(*S,S*)-5**C₂₀H₂₆O₄S₂**PM** = 394 g.mol⁻¹

Solide blanc

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite pour **(*R,R*)-3'**.

Rendement =80%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ =1,12 (d, *J*_{H,H}=6,0Hz, 6H, CH₃-CH), 1,88 (m, 4H, CH₂-CH), 2,43 (s,6H, CH₃-Ph), 4,48 (m, 2H, CH-O), 7,30 (m, 4H, Ph), 7,73 (m, 4H, Ph).

**(3*S*,6*S*)-2,7-diméthyl-3,6-octanediosyle.****(*S,S*)-6**C₁₂H₂₆O₄S₂**PM** = 324 g.mol⁻¹

Solide blanc

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par RajanBabu et coll.²⁸.

346mg de (3*S*,6*S*)-2,7-diméthyl-3,6-octanediol (2mmol) et 10mg de diméthylaminopyridine (DMAP) (0,08mmol) sont dissous dans un mélange de pyridine (3,5mL), préalablement distillée, et CH₂Cl₂ (2mL) à 0°C. 640μL de chlorure de mésyle (8,2mmol) sont ajoutés au milieu réactionnel, qui est laissé sous agitation pendant 4 heures. La solution est alors versée dans un mélange glace/HCl(2M) (50mL), puis le produit est extrait avec CH₂Cl₂.

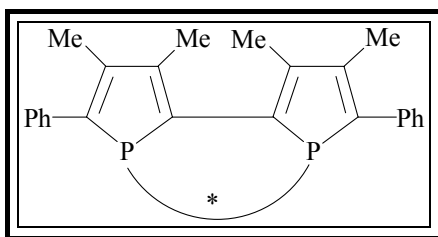
Les phases organiques sont regroupées et lavées avec une solution saturée de NaHCO₃, avec de l'eau distillée, puis séchées sur Na₂SO₄.

Après évaporation du solvant, le brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/hexane 3/7).

Rendement =90%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ =0,97 (m, 12H, (CH₃)₂-CH), 1,76 (m, 4H, CH₂-CH), 2,00 (m, 2H, CH-(CH₃)₂), 3,01 (s, 6H, CH₃-S), 4,57 (m, 2H, CH-O).

²⁸ Yan, Y.-Y.; RajanBabu, T.V. *Org. Lett.* 2000, **2**, 4137.



Diphosphines à motif 2-2'-biphosphole

II.4

Dans un premier tube de Schlenk sec, sous argon et agité magnétiquement, 0,02g (0,16 mmol) de naphthalène et un excès de sodium (~ 0,5 g) sont introduits dans 6 mL de THF fraîchement distillé. Lorsque la solution devient vert foncé (formation du naphthalénure de sodium), 0,4 g (0,54 mmol) de composé **II.2** sont alors ajoutés par petites quantités. Le milieu réactionnel devient rouge, et après ~ 2h d'agitation, redevient vert foncé.

Dans un second tube de Schlenk sec, sous argon et agité magnétiquement, 1,08 mmol de diol ditosylé (ou dimésylé suivant le diol de départ utilisé) sont introduits dans 6 mL de THF fraîchement distillé.

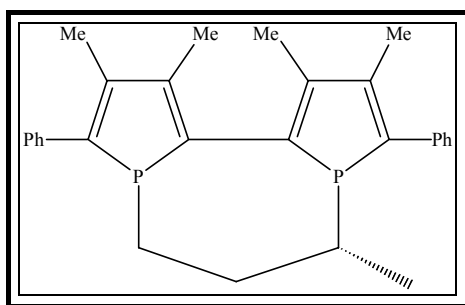
Ces deux solutions sont canulées simultanément et à température ambiante dans un troisième tube de Schlenk sec, sous argon et agitation, contenant 200 mL de THF distillé.

Le milieu réactionnel est agité pendant 16h à température ambiante.

Après évaporation du solvant, le produit est repris dans le pentane distillé et filtré sur célite, sous atmosphère d'argon.

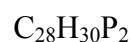
Après évaporation du pentane, le produit est purifié par passage sur colonne d'alumine en utilisant un mélange pentane/dichlorométhane 95/5 comme éluant.

Le produit est séché au vide de la rampe.



1,1'-(butane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'- diphényl-2,2'-biphosphole

II.4.2

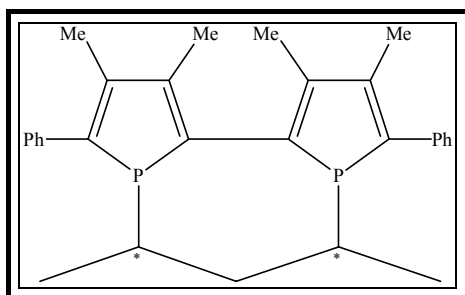


$$\text{PM} = 428 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solide jaune

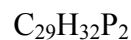
II.4.2 est obtenu à partir du (*S*)-(+)-1,3-butanediol.

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 6,99$ (s, P₁), 20,41 (s, P₂) (**II.4.2a**), 7,78 (s, P₁), 17,30 (s, P₂), (**II.4.2b**), 15,60 (s, P₁), 20,1 (s, P₂) (**II.4.2c**).



**1,1'-(pentane-2,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-
diphényl-2,2'-biphosphole**

II.4.3 et II.4.3'



$$\text{PM} = 442 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solide jaune

II.4.3 est obtenu à partir du (2*S*,4*S*)-(+)-pentanediol.

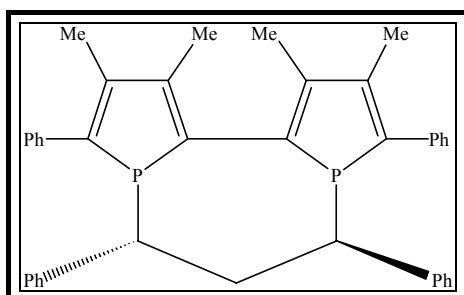
Rendement = 65%.

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 17$ (s) (II.4.3c), 18 (s) (II.4.3a), 28(d, P1), 31(d, P₂, $J_{\text{P}_1,\text{P}_2}=42\text{Hz}$ (II.4.3b)).

II.4.3' est obtenu à partir du (2*R*,4*R*)-(-)-pentanediol.

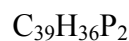
Rendement = 75%.

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 16$ (s) (II.4.3'c), 18 (s) (II.4.3'a), 27(d, P1), 31(d, P₂, $J_{\text{P}_1,\text{P}_2}=42\text{Hz}$ (II.4.3b')).



**1,1'-(1,3-diphénylpropane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.4.4

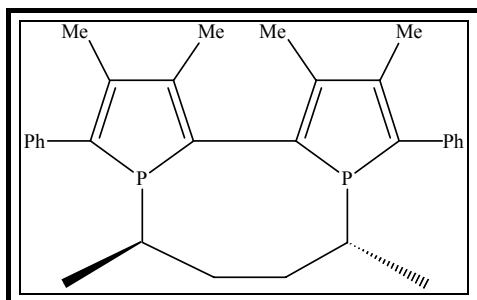


$$\text{PM} = 566 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solide jaune

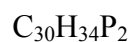
II.4.4 est obtenu à partir du (1*S*,3*S*)-(-)-1,3-diphénylpropane-1,3-diol.

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 16,76$ (s) (II.4.4a), 12,58 (II.4.4c), 23,9 (br s) (II.4.4b).



**1,1'-(hexane-2,5-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-
diphényl-2,2'-biphosphole**

II.4.5



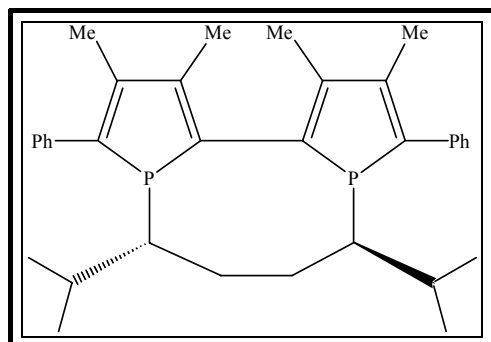
$$\text{PM} = 456 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solide jaune

II.4.5 est obtenu à partir du (2*S*,4*S*)-(+)-hexanediol.

Rendement = 77%.

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 21,49 (s, P1), 22,7 (s, P2) (**II.4.5b**), 22,25 (s) (**II.4.5a**), 33,66 (s) (**II.4.5c**).



**1,1'-(2,7-diméthyl-3,6-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole
II.4.6**

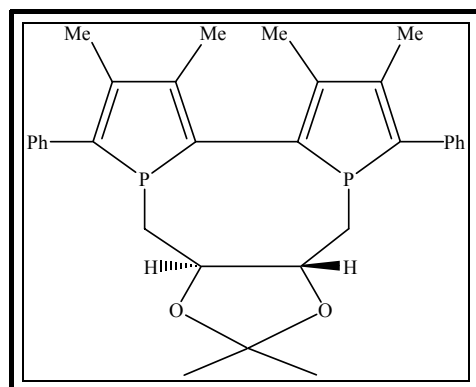
$C_{34}H_{42}P_2$

PM = 512 g.mol⁻¹

Solide jaune

II.4.6 est obtenu à partir du (3*S*, 6*S*)-2,7-diméthyl-3,6-octanediol.

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 10,81 (s) (**II.4.6a**), 27,13(s) (**II.4.6c**), 29,5(m) (**II.4.6b**).



**1,1'-(2,3-*O*-isopropylidène-2,3-
dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole
II.4.7**

$C_{31}H_{34}O_2P_2$

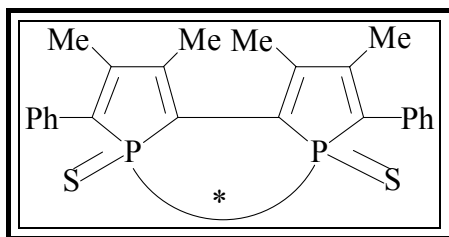
PM = 500 g.mol⁻¹

Solide jaune

II.4.7 est obtenu à partir du (+)-(2*R*, 3*R*)-2,3-*O*-isopropylidène-*L*-thréitol.

Rendement = 82%.

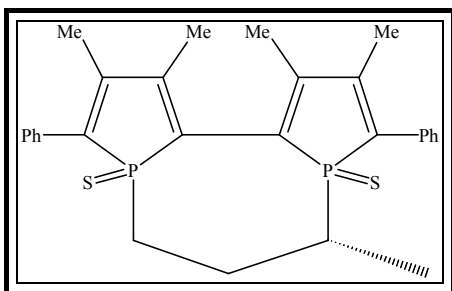
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 0,48 (d, P1), 9,06 (d, P2, $J_{P1,P2}=8,0$ Hz (**II.4.7b**)), 6,13 (s) (**II.4.7c**), 8,31 (s) (**II.4.7a**).



**Sulfures de Diphosphines à motif
2-2'-biphosphole II.5**

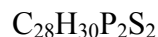
Dans un tube de Schlenk sous argon, 400 mg de ligand sont introduits dans 20 mL de dichlorométhane distillé. Un excès de soufre S₈ (5 équivalents) est alors rajouté et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit.

Le produit brut, adsorbé sur silice, est lavé au pentane afin de retirer l'excès de soufre, puis purifié par chromatographie sur silice.



**P,P-disulfure-1,1'-(butane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.5.2



$$\text{PM} = 492 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide jaune

Rendement = 70% (rendement global déterminé sur 2 diastéréoisomères uniquement, après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne de silice).

**(-)-P,P-disulfure-1,1'-(butane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-
biphosphole ; II.5.2a .**

Éluant: pentane/dichlorométhane: 66/34.

Point de fusion = 245-250°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,80 (dd, $J_{\text{H,P}2}=15,0\text{Hz}$, $J_{\text{H,H}}=5,0\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}$), 1,28 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}$), 2,10 (m, 12H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C}$), 2,80 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-P1}$), 3,17 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}\text{-P2}$), 3,67 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-P1}$), 7,39 (m, 6H, Ph), 7,53 (m, 2H, Ph), 7,71 (m, 2H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,24 (d, $J_{\text{C,P}1}=13,6\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,33 (d, $J_{\text{C,P}2}=11,3\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,58 (dd, $J_{\text{C,P}1}=12,5\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}}=2,2\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 15,78 (dd, $J_{\text{C,P}2}=12,5\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}1}=2,2\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 17,13 (d, $J_{\text{C,P}}=0,5\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}$), 25,90 (dd, $J_{\text{C,P}2}=45,6\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}1}=3,8\text{Hz}$, CH), 27,30 (t, $J_{\text{C,P}}=2,94\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}$), 32,98 (dd, $J_{\text{C,P}1}=2,94\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}2}=40,8\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P2}$), 128,48 (s, Ph)

128,65 (s, Ph), 129,02 (s, C_{ortho}), 130,66 (d, Ph-C-P), 130,90 (d, C-Ph), 132,77 (d, $J_{C,P}=6,3\text{Hz}$, C_{ipso}), 147,58 (d, $J_{C,P}=23,9\text{Hz}$, CH₃-C-C), 148,53 (dd, $J_{C,P}=28,6\text{Hz}$, $J_{C,P}=3,4\text{Hz}$, CH₃-C-C-Ph).

RMN ¹P (CDCl₃): $\delta= 51,53$ (d, P1, $J_{P1,P2}=2,0$ Hz), $59,64$ (d, P2, $J_{P1,P2}=2,0$ Hz).

[α]_D²⁰ = -8,3 (CH₂Cl₂, c = 1,1).

MS (DCI, NH₃) m/z : (%) = 493 (100%) [M + H]⁺.

P,P-disulfure-1,1'-(butane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;
II.5.2b.

Composé non isolé.

RMN ³¹P (CDCl₃): $\delta= 57,85$ (s), $61,43$ (s).

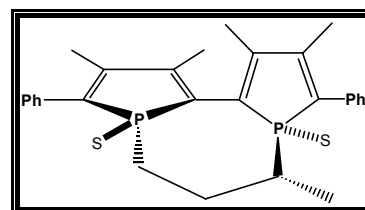
MS (DCI, NH₃) m/z : (%) = 493 (100%) [M + H]⁺.

***S*[*Rp,Rp,Rc*]-(-)-P,P-disulfure-1,1'-(butane-1,3-diyl)-**
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;

II.5.2c.

Eluant: pentane/dichlorométhane: 34/66.

Point de fusion = 230-235°C.



RMN ¹H (CDCl₃): $\delta = 1,23$ (dd, $J_{H,P}=15,0\text{Hz}$, $J_{H,H}=5,0\text{Hz}$, 3H, CH₃-CH), $1,27$ (m, 2H, CH₂-CH), $2,11$ (d, $J_{H,P1}=2,5\text{Hz}$, 3H, CH₃-C-C), $2,17$ (d, $J_{H,P} = 2,5\text{Hz}$, 3H, CH₃-C-C), $2,19$ (dd, $J_{H,P1} = 5,0\text{Hz}$, $J_{H,H} = 2,5\text{Hz}$, 3H, CH₃-C-CPh), $2,24$ (dd, $J_{H,H} = 2,6\text{Hz}$, $J_{H,P2} = 5,0\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-CPh), $2,30$ (m, 1H, CH-P2), $2,44$ (m, 1H, CH₂-P1), $2,64$ (m, 1H, CH₂-P1), $7,36$ (m, 2H, Ph), $7,43$ (m, 4H, Ph), $7,57$ (m, 2H, Ph), $7,68$ (m, 2H, Ph).

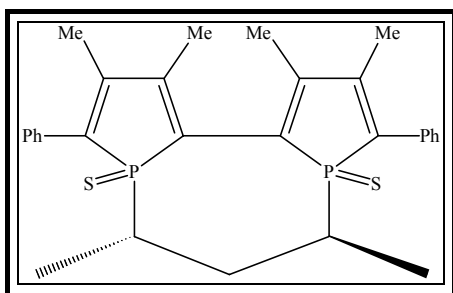
RMN ¹³C (CDCl₃): $\delta = 15,22$ (d, $J_{C,P1}=13,6\text{Hz}$, C_{H3}-C-CPh), $15,30$ (d, $J_{C,P2}=11,3\text{Hz}$, C_{H3}-C-CPh), $16,07$ (d, $J_{C,P1}=12,5\text{Hz}$, C_{H3}-C-C), $16,29$ (d, $J_{C,P2}=12,5\text{Hz}$, C_{H3}-C-C), $23,32$ (d, $J_{C,P}=0,5\text{Hz}$, C_{H3}-CH), $28,96$ (d, $J_{C,P2}=45,6\text{Hz}$, CH), $29,30$ (d, $J_{C,P}=2,94\text{Hz}$, CH₂-CH), $37,52$ (d, $J_{C,P2}=40,8\text{Hz}$, CH₂-P2), $128,14$ (s, Ph), $128,19$ (s, Ph), $128,66$ (s, C_{ortho}), $128,89$ (s, Ph-C-P), $128,92$ (s, C-Ph), $148,72$ (d, $J_{C,P}=6,3\text{Hz}$, C_{ipso}), $151,44$ (d, $J_{C,P}=23,9\text{Hz}$, CH₃-C-C), $151,77$ (dd, $J_{C,P}=28,6\text{Hz}$, $J_{C,P}=3,4\text{Hz}$, CH₃-C-C-Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): $\delta= 54,82$ (d, P1), $64,47$ (d, P2, $J_{P1,P2}=2,0$ Hz).

[α]_D²⁰ = -173,6 (CH₂Cl₂, c = 1,0).

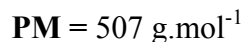
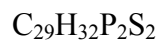
MS (DCI, NH₃) m/z : (%) = 493 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



**P,P-disulfure-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.5.3'



Solide jaune

Rendement = 70% (rendement global déterminé après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne sur silice).

***R*[*Sp,Sp,Sc,Sc*]-(+)-P,P-disulfure-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

II.5.3'a.

Eluant: pentane/dichlorométhane: 40/60.

Rendement = 53%.

Point de fusion = 298-301°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,77 (dd, $J_{H,P}=17,8\text{Hz}$, $J_{H,H}=6,9\text{Hz}$, 6H, CH₃-CH), 1,78 (m, 1H, CH₂), 1,85 (m, 1H, CH₂), 2,07 (dd, $J_{H,P}=2,5\text{Hz}$, $J_{H,P}=2,3\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-C), 2,10 (d, $J_{H,P}=2,6\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-CPh), 3,13 (m, 2H, CH-P), 7,36 (m, 6H, Ph), 7,68 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,73 (d, $J_{C,P}=12,9\text{Hz}$, CH₃-C-CPh), 16,07 (dd, $J_{C,P}=12,5\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,2\text{Hz}$, CH₃-C-C), 17,55 (t, $J_{C,P}=1,73\text{Hz}$, CH₃-CH), 32,30 (dd, $J_{C,P}=45,6\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,6\text{Hz}$, CH), 39,09 (t, $J_{C,P}=2,94\text{Hz}$, CH₂), 128,37 (s, Ph) 128,88 (s, Ph), 129,42 (t, $J_{C,P}=2,54\text{Hz}$, C_{ortho}), 130,95 (dd, $J_{C,P}=76,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=12,4\text{Hz}$, Ph-C-P), 133,50 (dd, $J_{C,P}=73,4\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,0\text{Hz}$, C-Ph), 135,34 (d, $J_{C,P}=10,4\text{Hz}$, C_{ipso}), 148,69 (dd, $J_{C,P}=23,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,2\text{Hz}$, CH₃-C-C), 148,79 (dd, $J_{C,P}=22,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,2\text{Hz}$, CH₃-C-C-Ph).

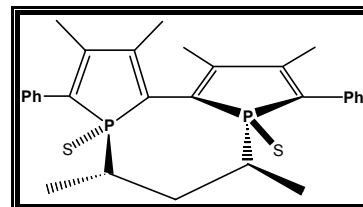
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 61,03 (s).

[α]_D = + 155,6 (CH₂Cl₂, c = 0,5).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 507 (100%) [M + H]⁺.

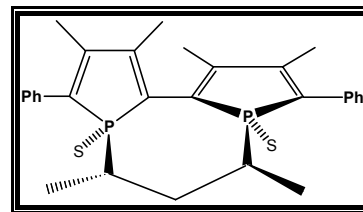
Analyse élémentaire: C₂₉H₃₂P₂S₂ (507,15) : C 68,78, H 6,36, S 12,64; trouv. C 68,05, H 6,24, S 13,28.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



***R*[*Sp,Rp,Sc,Sc*]-(+)-P,P-disulfure-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

II.5.3'b.



Eluant: diéthylether.

Rendement= 10%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,96 (d, $J_{H,H}=10\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-P(1)}$), 1,00 (d, $J_{H,H}=5\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-P(2)}$), 1,71 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-P}$), 2,04 (d, $J_{H,P}=10\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,08 (d, $J_{H,P}=2,5\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C-Ph}$), 2,12 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 7,35 (m, 2H, Ph), 7,40 (m, 4H, Ph) 7,64 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,11(d, $J_{C,P}=12,5\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 17,41 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}$), 18,65 (d, $J_{C,P}=11,2\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 22,64 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 29,66 (s, CH), 127,95 (d, $J_{C,P}=7,5\text{Hz}$, C-P), 128,47 (s, C_{para}), 128,89 (s, C_{meta}), 129,10 (s, C_{ortho}), 134,24 (d, $J_{C,P}=11,2\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}\text{-P}$), 136,66 (s, C_{ipso}), 146,50 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 148,20 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C-Ph}$).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 63,3 (s, P1), 67,3 (s, P2).

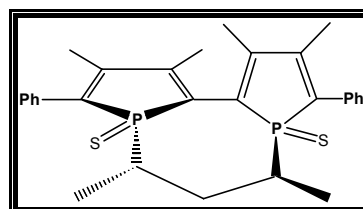
[α]_D = + 417,1 (CH₂Cl₂, c= 0,1).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 507 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.

***S*[*Rp,Rp,Sc,Sc*]-(+)-P,P-disulfure-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

II.5.3'c.



Eluant: pentane/dichlorométhane: 45/55.

Rendement = 4%.

Point de fusion = 178-180°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,00 (dd, $J_{H,P}=18,5\text{Hz}$, $J_{H,H}=7,4\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}$), 2,15 (dd, $J_{H,P}=2,2\text{Hz}$, $J_{H,P}=0,9\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,18 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2,26 (dd, $J_{H,P}=3,2\text{Hz}$, $J_{H,P}=1,9\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C-Ph}$), 2,37 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-P}$), 7,34 (m, 2H, Ph), 7,42 (m, 4H, Ph) 7,70 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,70(dd, $J_{C,P}=14,0\text{Hz}$, $J_{C,P}=1,0\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 16,48 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}$), 16,82 (dd, $J_{C,P}=13,2\text{Hz}$, $J_{C,P}=3,6\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 32,01 (t, $J_{C,P}=1,8\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_2$), 38,16 (d, $J_{C,P}=44,2\text{Hz}$, CH), 125,75 (dd, $J_{C,P}=74,3\text{Hz}$, $J_{C,P}=9,6\text{Hz}$, C-P), 128,37 (s, C_{para}), 128,99 (s, C_{meta}), 129,30 (t, $J_{C,P}=2,8\text{Hz}$, C_{ortho}), 133,63(dd, $J_{C,P}=76,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=12,4\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}\text{-P}$), 134,98 (dd, $J_{C,P}=12,4\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,7\text{Hz}$, C_{ipso}), 149,50 (dd, $J_{C,P}=23,2\text{Hz}$, $J_{C,P}=4,1\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 153,00 (dd, $J_{C,P}=24,2\text{Hz}$, $J_{C,P}=6,4\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C-Ph}$).

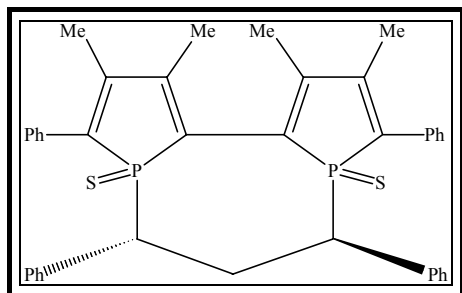
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 67,34 (s).

[α]_D = + 356,6 (CH₂Cl₂, c= 0,5).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 507 (100%) [M + H]⁺.

Analyse élémentaire : C 68,78, H 6,36, S 12,64; trouv. C 68,69, H 6,89, S 11,70.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



P,P-disulfure-1,1'-(1,3-diphénylpropane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole

II.5.4

C₃₉H₃₆P₂S₂

PM = 630 g.mol⁻¹

Rendement = 35% (rendement global déterminé après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne sur silice).

Un seul diastéréoisomère a été isolé et caractérisé.

***R*[*Sp,Sp,Rc,Rc*]-(+)-P,P-disulfure-1,1'-(1,3-diphénylpropane-1,3-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.4a.**

Eluant: pentane/dichlorométhane: 60/40.

Rendement = ~20%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,01 (d, *J*_{H,P}=5,0Hz, 6H, CH₃-C-C), 2,14 (s, 6H, CH₃-C-CPh), 2,69 (m, 2H, CH₂), 4,65 (m, 2H, CH-P), 6,84 (m, 6H, Ph), 7,02 (m, 10H, Ph) 7,22 (m, 4H, Ph).

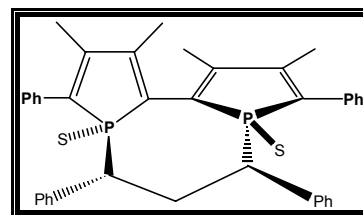
RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,09(d, *J*_{C,P}=1,3Hz, CH₃-C-CPh), 15,69 (d, *J*_{C,P}=1,3Hz, CH₃-C-C), 41,47 (s, CH₂), 44,32 (d, *J*_{C,P}=50,0Hz, CH), 126,83 (s, C-P), 127,48 (s, C_{para}), 128,09 (s, C_{meta}), 128,89 (s, C_{ortho}), 133,58 (dd, *J*_{C,P}=75,0Hz, *J*_{C,P}=12,4Hz, Ph-C-P), 133,46 (d, *J*_{C,P}=10,0Hz, C_{ipso}), 137,49 (d, *J*_{C,P}=75,0Hz, CH₃-C-C), 148,21 (m, CH₃-C-C-Ph).

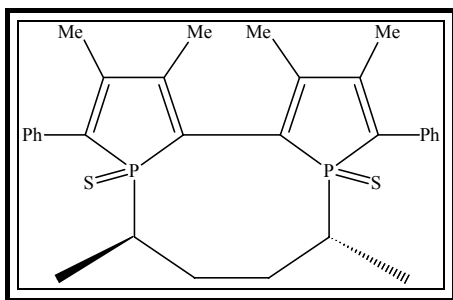
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 53,12 (s).

[α]_D = + 130,6 (CH₂Cl₂, c= 0,6).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 631 (100%) [M + H]⁺.

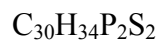
Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.





**P,P-disulfure-1,1'-(hexane-2,5-diyl)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.5.5.



$$\text{PM} = 520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Solide jaune

Rendement =70% (rendement global déterminé après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne sur silice).

***R[Sp,Sp,Rc,Rc]*- P,P-disulfure-1,1'-(hexane-2,5-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

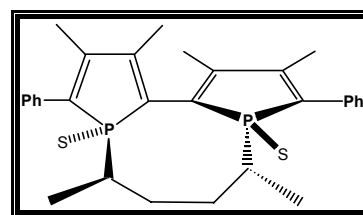
II.5.5a.

Eluant: pentane/dichlorométhane: 30/70.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,86 (m, 6H, CH₃-CH), 2,06 (d, $J_{\text{H,P}}=2,3\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-C), 2,13 (d, $J_{\text{H,P}}=2,2\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-CPh), 7,36 (m, 6H, Ph), 7,65 (m, 4H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 70,9 (s).

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



***R[Rp,Sp,Rc,Rc]*- P,P-disulfure-1,1'-(hexane-2,5-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

II.5.5b.

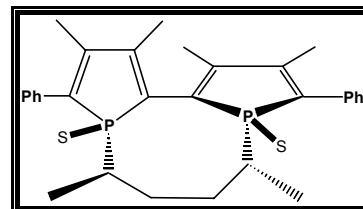
Eluant: diéthyléther.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,85 (m, 6H, CH₃-CH), 1,83 (m, 2H, CH₂), 1,97 (d, $J_{\text{H,P}}=2,3\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-C), 2,07 (d, $J_{\text{H,P}}=2,4\text{Hz}$, 6H, CH₃-C-CPh), 7,30 (m, 6H, Ph), 7,66 (m, 4H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 64,67 (s, P1), 64,73 (s, P2).

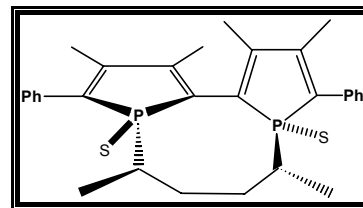
MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 521 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



***S*[*Rp,Rp,Rc,Rc*]- P,P-disulfure-1,1'-(hexane-2,5-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ;**

II.5.5c.



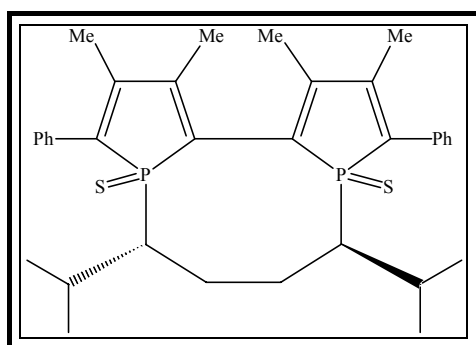
Eluant: pentane/dichlorométhane: 50/50.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,81 (m, 6H, CH₃-CH), 2,07 (d, *J*_{H,P}=2,2Hz, 6H, CH₃-C-C), 2,17 (d, *J*_{H,P}=2,4Hz, 6H, CH₃-C-CPh), 7,34 (m, 6H, Ph), 7,60 (m, 4H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 70,1 (s).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 521 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



**P,P-disulfure-1,1'-(2,7-diméthyl-octane-3,6-
diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-
biphosphole
II.5.6**

C₃₄H₄₂P₂S₂

PM = 576 g.mol⁻¹

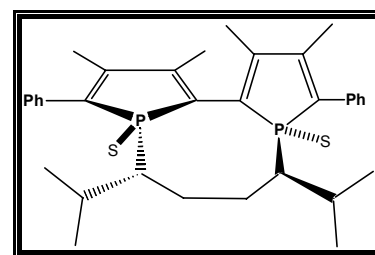
Solide jaune

Rendement = 55% (rendement global déterminé après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne sur silice).

***S*[*Rp,Rp,Rc,Rc*]-(-)-P,P-disulfure-1,1'-(2,7-
diméthyl-octane-3,6-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-
diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.6a.**

Eluant: pentane/dichlorométhane: 60/40.

Rendement = 27%.



RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,79 (dd, *J*_{H,H}=20,0Hz, *J*_{H,H}=5,0Hz, 12H, (CH₃)₂-CH), 1,96 (m, 4H, CH₂), 2,08 (s, 6H, CH₃-C-C), 2,16 (d, *J*_{H,P}=3,2Hz, 6H, CH₃-C-CPh), 2,25 (m, 2H, CH-(CH₃)₂), 2,52 (m, 2H, CH-P), 7,36 (m, 2H, Ph), 7,43 (m, 4H, Ph) 7,87 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,36 (dd, *J*_{C,P}=10,0Hz, *J*_{C,C}=150,9Hz, CH₃-C-C), 16,98 (s, CH₃-C-CPh), 22,83 (d, *J*_{C,P}=15,0Hz, CH₂), 25,48 (s, CH₃), 27,24 (s, CH₂), 29,72 (s, CH₃), 32,73 (s, CH(CH₃)₂), 58,35 (d, *J*_{C,P}=41,2Hz, CH), 128,05(s, Ph) 128,45 (s, Ph) 129,06 (s, Ph), 134,54

(d, $J_{C,P}=70,0\text{Hz}$, C-P), 135,11 (d, $J_{C,P}=12,5\text{Hz}$, Ph-C-P), 147,31 (d, $J_{C,P}=18,8\text{Hz}$, CH₃-C-C), 154,19 (d, $J_{C,P}=30,0\text{Hz}$, CH₃-C-C-Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): $\delta = 68,95$ (s).

$[\alpha]_D = -290,1$ (CH₂Cl₂, c = 1,0).

MS (DCI, NH₃) m/z : (%) = 577 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.

P,P-disulfure-1,1'-(2,7-diméthyl-octane-3,6-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.6b

Composé non isolé.

RMN ³¹P (CDCl₃): $\delta = 69,64$ (m).

(-)-P,P-disulfure-1,1'-(2,7-diméthyl-octane-3,6-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.6c.

Eluant: pentane/dichlorométhane: 40/60.

Rendement = 18%.

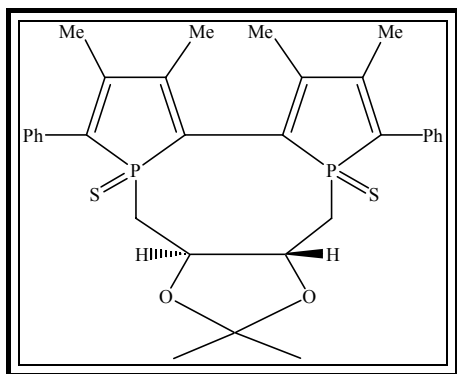
RMN ¹H (CDCl₃): $\delta = 0,29$ (d, $J_{H,P}=5,0\text{Hz}$, 3H, (CH₃)₂-CH), 0,43 (d, $J_{H,H}=5,0\text{Hz}$, 3H, (CH₃)₂-CH), 0,81 (d, $J_{H,P}=10,0\text{Hz}$, 3H, (CH₃)₂-CH), 1,03 (d, $J_{H,H}=10,0\text{Hz}$, 3H, (CH₃)₂-CH), 1,81 (m, 4H, CH₂), 1,99 (m, 6H, CH₃-C-C), 2,05 (s, 3H, CH₃-C-CPh), 2,09 (d, $J_{H,P}=3,2\text{Hz}$, 3H, CH₃-C-CPh), 2,38 (m, 2H, CH-(CH₃)₂), 4,76 (m, 2H, CH-P), 7,36 (m, 6H, Ph), 7,71 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): $\delta = 15,25$ (dd, $J_{C,P}=12,5\text{Hz}$, $J_{C,C}=25,0\text{Hz}$, CH₃-C-C), 16,31 (d, $J_{C,P}=10,0\text{Hz}$, CH₃-C-CPh), 22,85 (d, $J_{C,P}=10,0\text{Hz}$, CH₂), 24,31 (s, CH₃), 27,86 (s, CH₂), 29,73 (s, CH₃), 31,32 (s, CH(CH₃)₂), 48,87 (d, $J_{C,P}=37,5\text{Hz}$, CH), 127,55 (s, Ph) 128,17 (s, Ph) 129,31 (s, Ph), 134,96 (d, $J_{C,P}=45,0\text{Hz}$, C-P), 135,48 (d, $J_{C,P}=12,5\text{Hz}$, Ph-C-P), 149,16 (m, CH₃-C-C), 149,96 (m, CH₃-C-C-Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): $\delta = 66,51$ (s).

$[\alpha]_D = -115,1$ (CH₂Cl₂, c = 1,4).

MS (DCI, NH₃) m/z : = 577 (100%) [M + H]⁺.



**P,P-disulfure-1,1'-(2,3-O-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole
II.5.7**

$C_{31}H_{34}O_2P_2S_2$

PM = 564 g.mol⁻¹

Solide jaune

Rendement =78% (rendement global déterminé après sulfuration et purification par chromatographie sur colonne sur silice).

***S*[*R_p,R_p,R_c,R_c]*-(+)- P,P-disulfure-1,1'-(2,3-O-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.7a.**

Eluant: pentane/dichlorométhane: 35/75.

Rendement= 20%.

Point de fusion= 244-245°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,31 (s, 6H, CH₃-CO), 2,09 (dd, $J_{H,P}=3,1\text{Hz}$, $J_{H,P}=2,3\text{Hz}$, 6H, CH₃), 2,13 (m, 2H, CH₂-P), 2,17 (dd, $J_{H,P}=2,5\text{Hz}$, $J_{H,P}=0,7\text{Hz}$, 6H, CH₃), 2,35 (dd, $J_{H,P}=15,3\text{Hz}$, $J_{H,H}=14,9\text{Hz}$, 2H, CH₂-P), 4,40 (m, 2H, CH-CH₂-P), 7,41 (m, 6H, Ph), 7,61 (m, 4H, Ph).

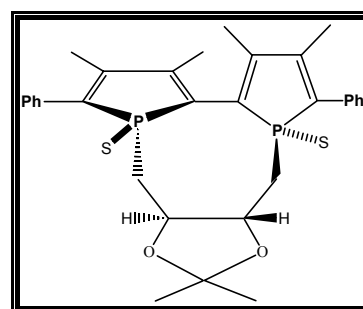
RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,60 (d, $J_{C,P}=6,7\text{Hz}$, CH₃-C-CPh), 15,95 (dd, $J_{C,P}=12,7\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,8\text{Hz}$, CH₃-C-C), 27,23 (s, (CH₃)₂C), 31,51 (d, $J_{C,P}=46,5\text{Hz}$, CH₂-P), 76,8 (dd, $J_{C,P}=5,3\text{Hz}$, $J_{C,P}=1,2\text{Hz}$ CH-CH₂-P), 107,59 (s, (CH₃)₂C), 127,54 (dd, $J_{C,P}=79,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=11,9\text{Hz}$, C-P), 129,06 (d, $J_{C,P}=1,6\text{Hz}$, C_{meta}), 129,25 (d, $J_{C,P}=0,7\text{Hz}$ C_{para}), 129,50 (dd, $J_{C,P}=4,6\text{Hz}$, $J_{C,P}=0,8\text{Hz}$ C_{ortho}), 132,62 (dd, $J_{C,P}=11,1\text{Hz}$, $J_{C,P}=1,5\text{Hz}$, C_{ipso}), 135,49 (dd, $J_{C,P}=79,2\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,9\text{Hz}$, C-Ph), 147,23 (dd, $J_{C,P}=23,9\text{Hz}$, $J_{C,P}=2,5\text{Hz}$, CH₃-C-C-Ph), 152,36 (dd, $J_{C,P}=25,8\text{Hz}$, $J_{C,P}=7,7\text{Hz}$, CH₃-C-C-P).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 54,93 (s).

[α]_D = +43,9 (CH₂Cl₂, c= 0,5).

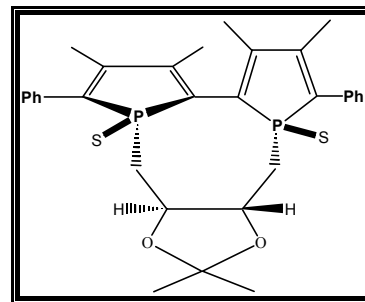
MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 565 (100%) [M +H]⁺.

Analyse élémentaire: C₃₁H₃₄O₂P₂S₂ (564,15) : C 65,96, H 6,03, S 11,34; trouv. C 65,56, H 6,56, S 9,12.



Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.

***S*[*Rp,Sp,Rc,Rc*]-(-)-P,P-disulfure-1,1'-(2,3-*O*-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.7b**



Eluant: pentane/dichlorométhane: 40/60.

Rendement = 32%.

Point de fusion = 215-220°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,30 (s, 6H, CH₃-CO), 1,63 (m, 1H, CH₂-P(1)), 2,00 (s, 3H, CH₃-C-C), 2,03 (s, 3H, CH₃-C-CPh), 2,07 (s, 3H, CH₃-C-C), 2,08 (s, 3H, CH₃-CCPh), 2,58 (m, 1H, CH₂-P(2)), 2,68 (m, 1H, CH₂-P(1)), 3,05 (m, 1H, CH-CH₂-P(2)), 3,67 (m, 1H, CH₂-P(2)), 4,41 (m, 1H, CH-CH₂-P(1)), 7,33-7,53 (m, 10H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,51 (d, *J*_{C,P1}=13,3Hz, CH₃-C-CPh), 15,57 (d, *J*_{C,P2}=12,2Hz, CH₃-C-CPh), 17,31 (dd, *J*_{C,P2} =12,1Hz, *J*_{C,P1}=1,5Hz, CH₃-C-C), 17,97 (d, *J*_{C,P2}=12,67Hz, CH₃-C-C), 27,15 (s, (CH₃)₂C), 27,24 (s, (CH₃)₂C), 28,45 (d, *J*_{C,P1}=47,3Hz, CH₂-P(1)), 34,31 (d, *J*_{C,P2}=45,5Hz, CH₂-P(2)), 76,67 (d, *J*_{C,P2}=2,3Hz, CH-CH₂-P(2)), 78,06 (dd, *J*_{C,P1}=5,3Hz, *J*_{C,P2}=2,9Hz, CH-CH₂-P(1)), 107,82 (s, (CH₃)₂C), 127,59 (dd, *J*_{C,P2}=76,7Hz, *J*_{C,P1}=12,6Hz, C-P(2)), 128,82 (s, C_{para}), 128,87 (s, C_{para}), 129,12 (s, C_{meta}), 129,15 (s, C_{ortho}), 129,29 (s, C_{meta}), 130,00 (s, C_{ortho}), 130,92 (dd, *J*_{C,P1}=79,0Hz, *J*_{C,P2}=13,5Hz, C-P(1)), 132,41 (d, *J*_{C,P2}=12,0Hz, C_{ipso}-P(2)), 132,68 (d, *J*_{C,P1}=12,0Hz, C_{ipso}-P(1)), 135,93 (d, *J*_{C,P1}=78,5Hz, Ph-C-P(1)), 136,93 (d, *J*_{C,P2}=77,5Hz, Ph-C-P(2)), 146,88 (d, *J*_{C,P2}=22,1Hz, CH₃-C-C-Ph), 148,14 (d, *J*_{C,P1}=24,1Hz, CH₃-C-C-Ph), 150,23 (dd, *J*_{C,P1}=24,7Hz, *J*_{C,P2}=9,5Hz, CH₃-C-C-P(1)), 151,27 (dd, *J*_{C,P2}=23,1Hz, *J*_{C,P1}=10,0Hz, CH₃-C-C-P(2)).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 55,36 (s, P2), 51,05 (s, P1).

[α]_D = -127,6 (CH₂Cl₂, c=0,5).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 565(100%) [M + H]⁺.

Analyse élémentaire: C₃₁H₃₄O₂P₂S₂ (564,15) : C 65,96, H 6,03, S 11,34; trouv. C 66,20, H 6,41, S 9,06.

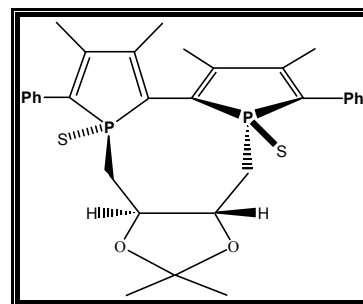
Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.

R[Sp,Sp,Rc,Rc]-(-)- P,P-disulfure-1,1'-(2,3-O-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole ; II.5.7c

Eluant: pentane/ dichlorométhane: 30/70.

Rendement= 14%.

Point de fusion = 252-255°C.



RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,37 (s, 6H, CH₃-CO), 2,13 (m, 12H, CH₃), 2,34 (dd, *J*_{H,P}=15,0Hz, *J*_{H,H}=7,0Hz, 2H,CH₂-P), 2,70 (dd, *J*_{H,P}=15,0Hz, *J*_{H,H}=4,5Hz, 2H, CH₂-P), 4,75 (m, 2H, CH-CH₂-P), 7,40 (m, 6H, Ph), 7,60 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 15,44 (d, *J*_{C,P}=13,0Hz, CH₃-C-CPh), 16,59 (dd, *J*_{C,P} =12,4Hz, *J*_{C,P}=2,0Hz, CH₃-C-C), 27,87 (s, (CH₃)₂C), 34,25 (d, *J*_{C,P}=45,3Hz, CH₂-P), 76,65 (d, *J*_{C,P}=4,3Hz, CH-CH₂-P), 109,19 (s, (CH₃)₂C), 127,35 (dd, *J*_{C,P}=77,9Hz, *J*_{C,P}=11,9Hz, C-P), 128,94 (d, *J*_{C,P}=1,5Hz, C_{méta}), 129,22 (s, C_{para}), 129,70 (d, *J*_{C,P}=5,0Hz, C_{ortho}), 132,70 (dd, *J*_{C,P}=11,3Hz, *J*_{C,P}=0,9Hz, C_{ipso}), 136,94(dd, *J*_{C,P}=77,0Hz, *J*_{C,P}=2,9Hz, C-Ph), 146,17 (dd, *J*_{C,P}=23,3Hz, *J*_{C,P}=2,3Hz, CH₃-C-C-Ph), 153,55(dd, *J*_{C,P}=25,65Hz, *J*_{C,P}=7,5Hz, CH₃-C-C-P).

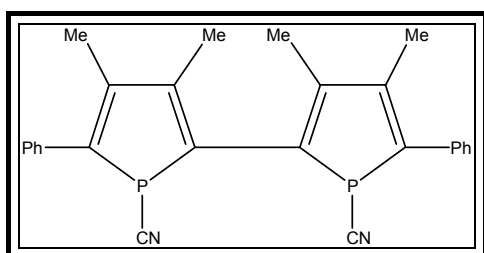
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 53,37 (s).

[α]_D = -8,4 (CH₂Cl₂, c= 0,5).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (%) = 565 (100%) [M + H]⁺.

Analyse élémentaire: C₃₁H₃₄O₂P₂S₂ (564,15) : C 65,96, H 6,03, S 11,34; trouv. C 65,74, H 6,00, S 10,20.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



1,1'-dicyano-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole

II.6

C₂₆H₂₂N₂P₂

PM = 396 g.mol⁻¹

Solide jaune

Cette synthèse est réalisée selon la méthode décrite par Mathey *et coll*⁹.

Dans un premier tube de Schlenk sec, sous argon et agité magnétiquement, 0,02g (0,16 mmol) de naphthalène et un excès de sodium (~ 0,5 g) sont introduits dans 6 mL de THF fraîchement distillé. Lorsque la solution devient vert foncé (formation du naphthalénure de

sodium), 0,4 g (0,54 mmol) de composé **II.2** sont rajoutés par petites quantités. Le milieu réactionnel devient rouge, et après ~ 2h d'agitation, redevient vert foncé.

Dans un second tube de Schlenk sec, sous argon et agité magnétiquement, 0,230g (2,16 mmol) de bromure de cyanogène sont introduits dans 20 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à -78°C.

Le dianion obtenu précédemment est canulé au goutte à goutte sur la solution de BrCN. Une fois l'ajout terminé, le bain froid est retiré et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 16h.

Après évaporation du solvant, le produit est repris dans 20mL de dichlorométhane distillé et 5mL d'eau distillée et dégazée sont rajoutées pour éliminer les sels de lithium formés. Une fois la phase aqueuse retirée, la phase organique est lavée deux fois avec de l'eau distillée, dégazée et séchée avec du sulfate de sodium anhydre.

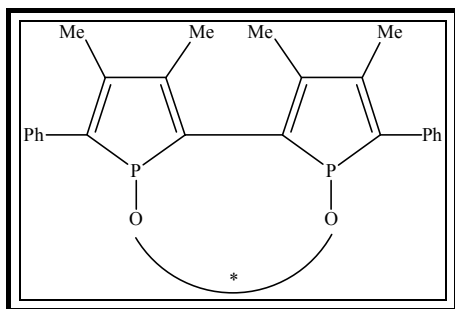
Le produit est concentré par évaporation du dichlorométhane avant d'être purifié par passage sur colonne de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant.

Le produit est séché au vide de la rampe.

Rendement = 70%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,12 (s, 6H, CH₃), 2,21 (s, 6H, CH₃), 7,40 (m, 10H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = -29,1(s, majoritaire), -33,3 (s, minoritaire).



Diphosphinites à motif 2,2'-biphosphole

II.7

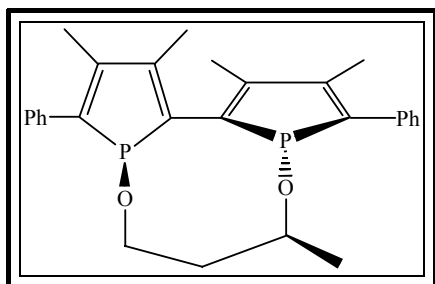
Dans un premier Schlenk sous argon, le diol (1,05 mmol) est dissous dans 4 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à -40°C et le nBuLi (1,6M dans l'hexane, 2,10 mmol) est rajouté. Le mélange revient à température ambiante pendant 30 min.

Dans un second Schlenk, le composé **II.6** (1,05 mmol) est dissous dans 4 mL de THF fraîchement distillé.

Un tricol sous argon est rempli de 300mL de THF fraîchement distillé et refroidi à -40°C.

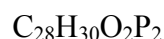
Le composé **II.6** et le dilithié sont canulés simultanément dans le tricol. Le mélange est laissé sous agitation, pour revenir à température ambiante pendant 1 nuit.

Le solvant est évaporé à la rampe à vide, le produit repris au pentane est filtré sur célite. Le pentane est ensuite évaporé à la rampe à vide.



***R[SP,SP,SC]- 1,1'-(butane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole***

II.7.2



Solide jaune

II.7.2 est obtenu à partir du (*S*)-(+)-1,3-butanediol.

Rendement = 88%.

Point de fusion = 212°C.

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 0,67 (d, $J_{\text{H,H}}=10,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$), 1,19 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_2$), 1,46 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2,17 (d, $J_{\text{H,P1}}=5,00\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,19 (d, $J_{\text{H,P1}}=5,00\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,20 (d, $J_{\text{H,P}}=5,00\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 2,20 (d, $J_{\text{H,P}}=5,00\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 3,44 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-O}$), 3,54 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-O}$), 7,29 (m, 2H, Ph), 7,46 (m, 6H, Ph), 7,53 (m, 2H, Ph).

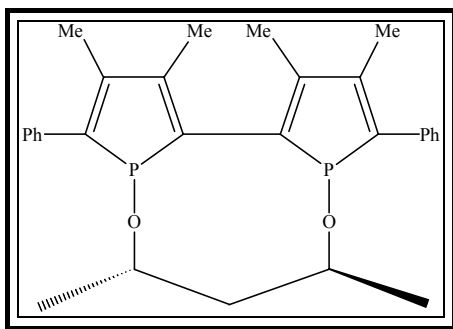
RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 14,81 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 14,83 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 15,84 (d, $J_{\text{C,P}}=7,55\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,91 (d, $J_{\text{C,P}}=8,81\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 22,72 (s, CH₃), 38,90 (s, CH₂), 64,60 (d, $J_{\text{C,P1}}=13,84\text{Hz}$, CH₂-O), 73,08 (d, $J_{\text{C,P2}}=13,84\text{Hz}$, CH-O), 125,98 (s, Ph), 126,22 (s, Ph), 128,50 (s, Ph), 128,66 (d, $J_{\text{C,P1}}=7,55\text{Hz}$, C_{ortho}), 128,92 (d, $J_{\text{C,P2}}=7,55\text{Hz}$, C_{ortho}), 137,22 (d, $J_{\text{C,P1}}=17,61\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}$ -P), 137,46 (s, $\underline{\text{C}}$ -P), 137,71 (d, $J_{\text{C,P1}}=17,61\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}$ -P), 138,11 (s, $\underline{\text{C}}$ -P), 143,15 (d, $J_{\text{C,P2}}=15,09\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C), 143,86 (d, $J_{\text{C,P2}}=16,36\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C-Ph), 144,06 (d, $J_{\text{C,P1}}=18,87\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C), 144,30 (d, $J_{\text{C,P1}}=16,36\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C-Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃) : δ = 113,52 (d, P1, $J_{\text{P1,P2}}=2,03\text{Hz}$), 121,17 (d, P2, $J_{\text{P1,P2}}=2,03\text{Hz}$).

$[\alpha]_{\text{D}} = -628,5$ (CH₂Cl₂, c= 0,2).

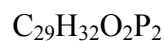
MS (DCI, NH₃) m/z : (%) = 461 (100%) [M + H]⁺.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



1,1'-(pentane-2,4-dioxy)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole

II.7.3



$$\text{PM} = 474 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide jaune

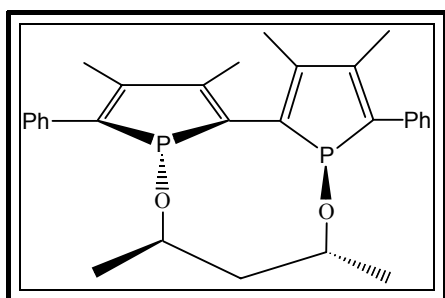
II.7.3 est obtenu à partir du (2*S*,4*S*)-(+)-pentanediol.

Rendement = 71%.

Point de fusion 219°C.

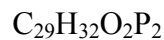
RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,66 (d, $J_{\text{H,H}}=6,0\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$), 2,18 (m, 12H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 4,17 (m, 2H, CH-O), 7,40 (m, 10H, Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 113,75 (s).



***S*[*R_p*,*R_p*,*R_c*,*R_c*]-1,1'-(pentane-2,4-dioxy)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.3'



$$\text{PM} = 474 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide jaune

II.7.3' est obtenu à partir du (2*R*,4*R*)-(-)-pentanediol.

Rendement = 82%.

Point de fusion = 223°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,68 (d, $J_{\text{H,P}}=4,04\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$), 1,21 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2,15 (d, $J_{\text{H,P}}=2,02\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,23 (d, $J_{\text{H,P}}=2,02\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 3,57 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-O}$), 7,28 (m, 2H, Ph), 7,44 (m, 4H, Ph), 7,51 (m, 4H, Ph).

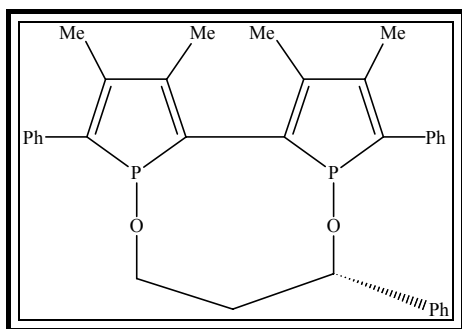
RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 14,86 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,77 (d, $J_{\text{C,P}}=7,55\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 22,75 (s, CH₃), 46,82 (s, CH₂), 73,77 (d, $J_{\text{C,P}}=13,84\text{Hz}$, CH-O), 125,95 (s, Ph), 128,5 (s, Ph), 128,93 (d, $J_{\text{C,P}}=10,06\text{Hz}$, C_{ortho}), 137,43 (m, C-P), 143,17 (d, $J_{\text{C,P}}=12,58\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}$ -P), 144,09 (d, $J_{\text{C,P}}=18,87\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C), 144,52 (d, $J_{\text{C,P}}=16,36\text{Hz}$, CH₃- $\underline{\text{C}}$ -C-Ph).

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 113,67$ (s).

$[\alpha]_{\text{D}} = 338,5$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, c = 0,1$).

MS (DCI, NH_3) m/z : (%) = 475 (100%) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Les monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



**1,1'-(3-phénylpropane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.8

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2$

PM = 522 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide jaune

II.7.8 est obtenu à partir du (*S*)-(+)-1-phényl-1,3-propanediol.

Rendement = 86%.

Point de fusion = 232°C.

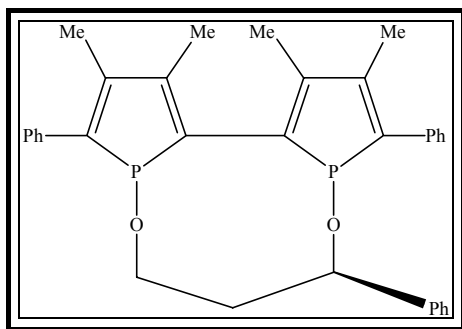
RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,40$ (m, 2H, CH_2), 2,04 (d, $J_{\text{H},\text{P}2} = 5,00\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,20 (d, $J_{\text{H},\text{P}1} = 5,00\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,24 (d, $J_{\text{H},\text{P}2} = 5,00\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 2,26 (d, $J_{\text{H},\text{P}1} = 5,00\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 3,50 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O-P2}$), 4,45 (m, 1H, CH-O-P1), 6,95 (m, 7H, Ph), 7,02 (m, 3H, Ph), 7,30 (m, 1H, Ph), 7,50 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 14,56$ (s, $\text{CH}_3\text{-C-C}$, P2), 14,85 (s, $\text{CH}_3\text{-C-C}$, P1), 15,94 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$, P1), 16,00 (s, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$, P2), 41,08 (s, CH_2), 64,88 (d, $J_{\text{C},\text{P}2} = 13,75\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 77,30 (m, CH-O), 124,70 (s, Ph), 125,12 (s, Ph), 126,29 (s, Ph), 126,36 (s, Ph), 127,54 (s, Ph), 127,68 (s, Ph), 128,30 (s, Ph), 128,37 (s, Ph), 128,55 (s, Ph), 128,61 (s, Ph), 128,67 (s, Ph), 136,80 (d, $J_{\text{C},\text{P}} = 17,61\text{Hz}$, C_{ortho}), 137,16 (d, $J_{\text{C},\text{P}2} = 17,61\text{Hz}$, C-P2), 138,19 (d, $J_{\text{C},\text{P}1} = 15,09\text{Hz}$, C-P1), 142,97 (s, C_{ipso}), 142,97 (s, Ph), 143,61 (d, $J_{\text{C},\text{P}1} = 12,58\text{Hz}$, Ph-C-P1), 144,13 (d, $J_{\text{C},\text{P}2} = 12,58\text{Hz}$, Ph-C-P2), 144,47 (d, $J_{\text{C},\text{P}1} = 17,61\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 144,85 (d, $J_{\text{C},\text{P}2} = 17,61\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 145,22 (d, $J_{\text{C},\text{P}1} = 12,58\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C-Ph}$), 145,58 (d, $J_{\text{C},\text{P}2} = 16,36\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C-Ph}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 117,48$ (d, P1, $J_{\text{P}1,\text{P}2} = 2,03\text{Hz}$), 121,10 (d, P2, $J_{\text{P}1,\text{P}2} = 2,03\text{Hz}$).

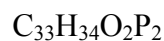
$[\alpha]_{\text{D}} = -524,2$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, c = 0,2$).

MS (DCI, NH_3) m/z : (%) = 523 (100%) $[\text{M} + \text{H}]^+$.



**1,1'-(3-phénylpropane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.8'



$$\text{PM} = 522 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide jaune

II.7.8' est obtenu à partir du (*R*)-(-)-1-phényl-1,3-propanediol.

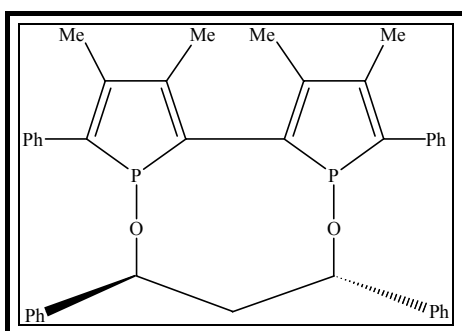
Rendement = 86%.

Point de fusion 236°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,02 (d, $J_{\text{H,P2}}=5,00\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,19 (m, 9H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 3,48 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-O-P2}$), 4,40 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}\text{-O-P1}$), 7,28 (m, 15H, Ph).

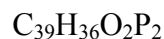
RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 117,56 (s, P1), 121,18(s, P2).

[α]_D = 526,8 (CH₂Cl₂, c = 0,3).



**1,1'-(1,3-diphénylpropane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.4



$$\text{PM} = 598 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide jaune

II.7.4 est obtenu à partir du (*1S,3S*)-(-)-1,3-diphénylpropane-1,3-diol.

Rendement = 85%.

Point de fusion 256°C (décomposition du produit).

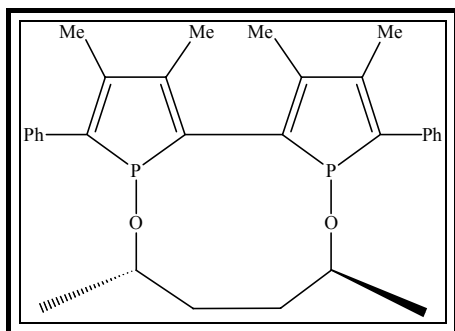
RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,56 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2,06 (d, $J_{\text{H,P}}=2,19\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,26 (d, $J_{\text{H,P}}=2,19\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 4,54 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-O}$), 6,88 (m, 13H, Ph), 6,99 (m, 7H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 14,5 (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,99 (d, $J_{\text{C,P}}=7,55\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 50,69 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 78,2 (d, $J_{\text{C,P}}=2,6\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}$), 124,72 (s, Ph), 125,12 (s, Ph), 126,37 (s, Ph), 127,61 (s, Ph), 127,69 (s, Ph), 128,33 (d, $J_{\text{C,P}}=11,32\text{Hz}$, C_{ortho}), 136,78 (m, C-P), 142,55 (s, C_{ipso}), 143,61 (d, $J_{\text{C,P}}=12,58\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}\text{-P}$), 144,54 (d, $J_{\text{C,P}}=17,61\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C}$), 145,69 (d, $J_{\text{C,P}}=16,36\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-Ph}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 117,65$ (s).

$[\alpha]_{\text{D}} = -278,5$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, c = 0,1$).

MS (DCI, NH_3) m/z : (%) = 599 (100%) $[\text{M} + \text{H}]^+$.



1,1'-(hexane-2,5-dioxy)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole

II.7.5

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2$

PM = 488 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide jaune

II.7.5 est obtenu à partir du (2*S*,4*S*)-(+)-hexanediol.

Rendement = 85%.

Point de fusion 229°C.

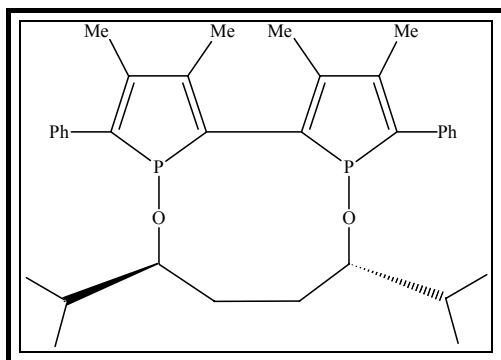
RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0,80$ (d, $J_{\text{H,H}} = 10,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3$), 1,02 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 1,67 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2,20 (d, $J_{\text{H,P}} = 5,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 2,27 (d, $J_{\text{H,P}} = 5,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 3,72 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}\text{-O}$), 7,29 (m, 2H, Ph), 7,42 (m, 4H, Ph), 7,51 (m, 4H, Ph).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 14,99$ (s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CPh}$), 15,99 (d, $J_{\text{C,P}} = 13,84\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-C}$), 21,73 (d, $J_{\text{C,P}} = 2,51\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3$), 27,46 (s, $\underline{\text{CH}}_2$), 78,29 (d, $J_{\text{C,P}} = 13,84\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}\text{-O}$), 125,91 (s, Ph), 128,53 (s, Ph), 128,73 (d, $J_{\text{C,P}} = 8,80\text{Hz}$, C_{ortho}), 137,57 (d, $J_{\text{C,P}} = 17,61\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{-P}$), 140,38 (d, $J_{\text{C,P}} = 16,35\text{Hz}$, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}\text{-P}$), 142,23 (d, $J_{\text{C,P}} = 15,10\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C}$), 142,81 (d, $J_{\text{C,P}} = 16,35\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-Ph}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : $\delta = 104,25$ (s).

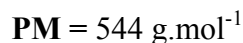
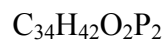
$[\alpha]_{\text{D}} = -357,8$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, c = 0,2$).

MS (DCI, NH_3) m/z : (%) = 489 (100%) $[\text{M} + \text{H}]^+$.



**1,1'-(2,7-diméthyl-3,6-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.6



Solide orange

II.7.6 est obtenu à partir du (3*S*, 6*S*)-2,7-diméthyl-3,6-octanediol.

Rendement = 83%.

Point de fusion = 203°C.

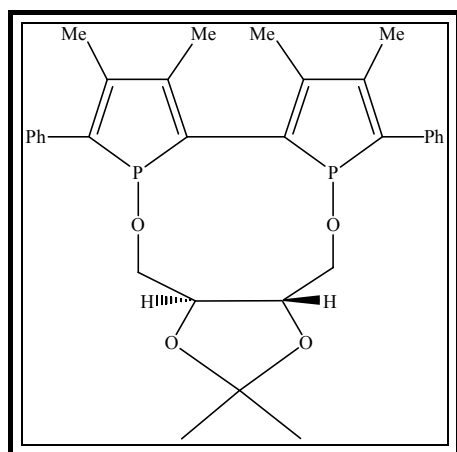
RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0,40$ (d, $J_{\text{H,H}}=5,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$), 0,46 (d, $J_{\text{H,H}}=5,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$), 0,95 (d, $J_{\text{H,H}}=5,00\text{Hz}$, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$), 1,12 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}$), 2,21 (d, $J_{\text{H,P}}=10,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-C}}$), 2,34 (d, $J_{\text{H,P}}=10,00\text{Hz}$, 6H, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-CPh}}$), 3,05 (m, 2H, $\underline{\text{CH-O}}$), 7,48 (m, 10H, Ph).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 14,91$ (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-C}}$), 16,09 (d, $J_{\text{C,P}}=15,09\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-CPh}}$), 17,48 (s, $\underline{\text{CH}_2}$), 18,62 (s, $\underline{\text{CH}_3}$), 18,76 (s, $\underline{\text{CH}_2}$), 19,57 (s, $\underline{\text{CH}_3}$), 21,04 (s, $\underline{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$), 89,98 (d, $J_{\text{C,P}}=15,09\text{Hz}$, $\underline{\text{CH-O}}$), 125,85 (s, Ph), 125,87 (s, Ph), 128,44 (s, Ph), 128,76 (d, $J_{\text{C,P}}=8,80\text{Hz}$, C-P), 137,56 (d, $J_{\text{C,P}}=17,61\text{Hz}$, Ph- $\underline{\text{C-P}}$), 138,88 (d, $J_{\text{C,P}}=16,36\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-C}}$), 142,66 (d, $J_{\text{C,P}}=16,36\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}_3\text{-C-C-Ph}}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3) : $\delta = 100,96$ (s).

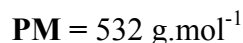
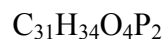
$[\alpha]_{\text{D}} = 202,0$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, c = 0,1$).

MS (DCI, NH_3) m/z : (%) = 545 (10%) $[\text{M} + \text{H}]^+$.



**1,1'-(2,3-O-isopropylidène-2,3-
dihydroxybutane-1,4-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

II.7.7



Solide jaune

II.7.8 est obtenu à partir du (+)-(2*R*, 3*R*)-2,3-O-isopropylidène-L-threitol.

Rendement = 81%.

Point de fusion = 236°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,30 (s, 6H, CH₃), 2,18 (d, *J*_{H,P}=5,00Hz, 6H, CH₃-C-C), 2,22 (d, *J*_{H,P}=5,00Hz, 6H, CH₃-C-CPh), 3,53 (m, 2H, CH₂), 3,62 (m, 2H, CH₂), 3,92 (m, 2H, CH-O), 7,30 (m, 2H, Ph), 7,43 (m, 4H, Ph), 7,52 (m, 4H, Ph).

RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 14,93 (s, CH₃-C-CPh), 16,14 (d, *J*_{C,P}=12,50Hz, CH₃-C-C), 26,59 (s, CH₃), 69,86 (d, *J*_{C,P}=15,09Hz, CH₂), 75,89 (s, CH-O), 108,46 (s, C(CH₃)₂), 126,43 (s, Ph), 128,64 (s, Ph), 128,95 (d, *J*_{C,P}=8,80Hz, C_{ortho}), 136,90 (d, *J*_{C,P}=17,61Hz, Ph-C-P), 137,88 (dd, *J*_{C,P}=16,36Hz, *J*_{C,P}=16,36Hz, C-P), 142,33 (d, *J*_{C,P}=15,09Hz, CH₃-C-C), 144,25 (d, *J*_{C,P}=15,09Hz, CH₃-C-C-Ph).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 117,12 (s).

[α]_D = 246,7 (CH₂Cl₂, c = 0,3).

MS (DCI, NH₃) *m/z*: (100%) = 538 [M + NH₄]⁺.

CHAPITRE III

DIPHOSPHINES ET DIPHOSPHINITES DERIVES DU 2,2'-BIPHOSPHOLE : STEREOCHIMIE, ISOMERISATION ET COMPLEXATION

I. INTRODUCTION

L'approche que nous avons envisagée pour accéder à des complexes énantiomériquement purs de type 2,2' biphosphole repose sur l'élaboration de ligands à chiralité contrôlée et stéréodynamiques.

Les diphosphines sont obtenues sous forme d'un mélange de trois diastéréoisomères alors qu'un seul diastéréoisomère a été observé dans le cas des diphosphinites.

Afin de comprendre la formation préférentielle de ces isomères, nous nous sommes intéressés à la stéréochimie de ces composés.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé le processus responsable de l'interconversion de ces isomères.

Enfin, nous avons étudié la complexation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole.

II. ETUDE STEREOCHIMIQUES DES LIGANDS DERIVES DU 2,2'-BIPHOSPHOLE.

II.1. Etude stéréochimique

Les structures RX obtenues pour les différents composés nous ont permis d'établir sans ambiguïté la configuration relative des chiralités axiale et centrales dans les motifs 2,2'-biphospholes pour les ligands diphosphines **II.4** et diphosphinites **II.7**.

En s'appuyant sur l'analyse stéréochimique du **BIPHOS** présentée au chapitre I, la combinaison des chiralité du motif 2,2-biphosphole (chiralité axiales et chiralité centrale) et des chiralités centrales de la chaîne chirale implique l'existence de 6 diastéréoisomères distincts qui sont présentés sur le schéma III.1.

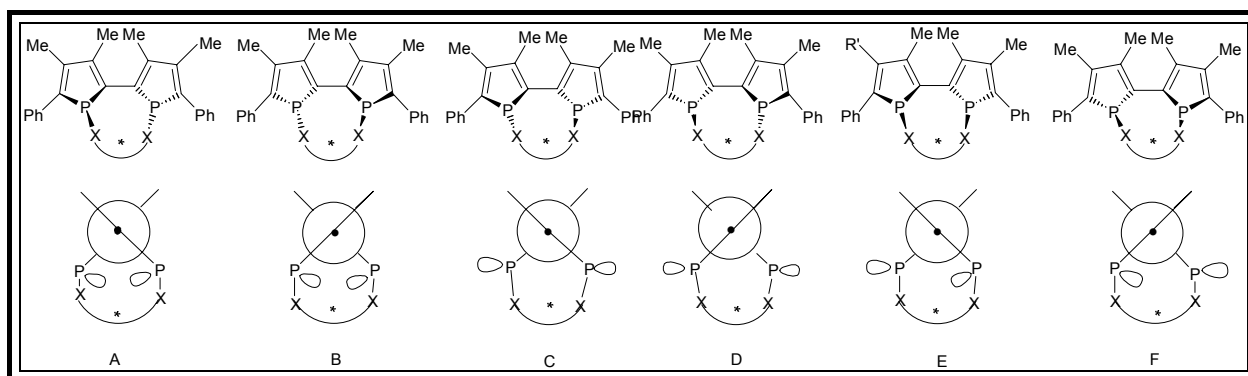


Schéma III.1 : Les différents diastéréoisomères possibles pour les dérivés du 2,2'-biphosphole.

Toutefois, seuls trois diastéréoisomères ont été obtenus dans le cas des diphosphines **II.4** :

- Le stéréoisomère C pour les composés **II.5.3'c**, **II.5.5c**, et **II.5.7a** ;
- le stéréoisomère D pour **II.5.3'a**, **II.5.5a** et **II.5.7c**.
- le stéréoisomère E pour **II.5.7b** et le stéréoisomère F pour les ligands **II.5.3'b** et **II.5.5b**.

L'existence de ces trois diastéréoisomères sur les six attendus montre que l'auxiliaire chirale fixé sur le motif 2,2'-biphosphole a induit un contrôle partiel des chiralités axiale et centrales.

En ce qui concerne les diphosphinites **II.7**, un seul diastéréoisomère a été obtenu : le stéréoisomère D pour le composé **II.7.2** ou le stéréoisomère C pour le composé **II.7.3'**. Le auxiliaire chiral alkoxy, fixé sur le motif 2,2'-biphosphole semble induire un contrôle total des chiralités axiale et centrales.

Il est à noter que les diastéréoisomères A et B n'ont jamais été observés. L'isomère A est un atropoisomère de D, l'isomère B est un atropoisomère de C (schéma III.1).

De la même manière les isomères E et F sont des atropoisomères comme le montre le schéma III.2.

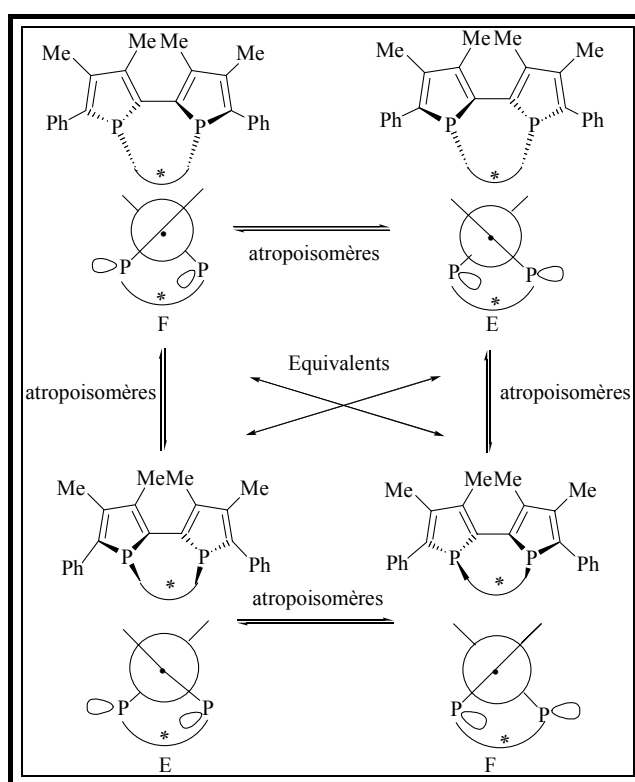


Schéma III.2 : différents atropoisomères possibles pour les composés **II.4**.

Afin d'établir la stabilité relative de ces différents stéréoisomères, nous avons effectué des calculs de mécanique moléculaire.

II.2. Calculs théoriques

II.2.a. Cas des diphosphines

A l'aide du logiciel *CAChe*, nous avons établi, pour les structures optimisées des ligands soufrés **II.5.7** obtenues à partir des structures RX, la courbe d'énergie potentielle de ces molécules en fonction de l'angle de torsion P-C-C-P¹. Il a été ainsi possible de déterminer les minima et maxima d'énergie potentielle correspondant aux différentes structures spatiales possibles des composés étudiés.

Pour les isomères **II.5.7a** (forme C) et **II.5.7c** (forme D), la lecture de la courbe d'énergie potentielle ne fait apparaître qu'un seul minimum montrant l'existence d'un seul conformère stable. Ce minimum énergétique correspond, dans chacun des cas, à une structure pour laquelle l'angle de torsion calculé et l'angle de torsion déterminé sur la structure RX sont de même signe et proches en valeur absolue (tableau III.1).

| | Angles de torsion P-C-C-P calculés ² (°) | Angles de torsion P-C-C-P mesurés |
|----------------|--|--------------------------------------|
| II.5.7a | [+32 - +56] | 81.9° |
| II.5.7b | [+20 - +45] | 50.4° |
| II.5.7c | [-99 - -42] | -81.7° |

Tableau III.1 : angles de torsion calculés et mesurés.

Ces résultats montrent aussi que le passage de la forme C à la forme B (ou de la forme D à la forme A) par simple rotation autour de la liaison C-C liant les deux cycles phospholes n'est pas favorisée thermodynamiquement et confirment donc la formation préférentielle des isomères D et C par rapport aux isomères A et B. Dans ce cas, le lien chiral en C₃ ou C₄ n'est vraisemblablement pas assez long pour pouvoir ponter les deux atomes de phosphore.

Par contre, dans le cas de l'isomère **II.4.7b** (forme E), deux minima de niveaux d'énergie différents et distants de 23 kcal.mol⁻¹ sont présents sur la courbe d'énergie potentielle indiquant la présence de deux isomères de stabilité différente.

¹ Les calculs ont aussi été réalisés avec les isomères du ligand libre **II.4.7** en utilisant les structures RX des isomères du ligand soufré **II.5.7** optimisées après élimination des atomes de soufre. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus pour le ligand soufré **II.5.7**.

² L'intervalle donné correspond à la largeur du puit de potentiel observé sur la courbe.

L'isomère le plus stable est de la forme E. Il présente une structure en accord avec la structure obtenue par diffraction des rayons X. L'angle de torsion calculé et l'angle de torsion déterminé sur la structure RX sont de même signe et proches en valeur absolue.

L'isomère le moins stable est de la forme F. La structure optimisée présente un angle de torsion P-C-C-P de signe opposée (-109.82°).

Ces deux isomères présentant des configurations axiales opposées sont des atropoisomères.

Enfin, ces calculs ont permis de montrer que les trois isomères **II.4.7a**, **II.4.7b** et **II.4.7c** se situent approximativement au même niveau énergétique (la différence entre les isomères varie de 5 à 8 kcal.mol⁻¹). Par contre, l'isomère de la forme F se situe à un niveau d'énergie supérieur de 20 kcal.mol⁻¹.

Ces calculs confirment donc les résultats expérimentaux puisque ce sont les trois diastéréoisomères les plus stables qui ont été isolés.

II.2.b. Cas des diphosphinites

Des calculs analogues sont en cours afin d'établir la stabilité relative des différents stéréoisomères possibles dans le cas des diphosphinites.

III. PROCESSUS D'ISOMERISATION.

III.1. Diphosphines stéréorigides ou stéréodynamiques ?

Les diphosphines **II.4** existent en solution sous forme d'un mélange de trois diastéréoisomères. Nous avons voulu savoir si ces trois diastéréoisomères étaient en équilibre au sein de ce mélange. Nous avons donc recherché des conditions expérimentales permettant d'observer un équilibre éventuel.

La méthode choisie consiste à effectuer une réaction de désulfuration stéréosélective, d'un disulfure énantiomériquement pur **II.5**, à basse température puis à observer l'évolution du composé **II.4** obtenu en solution par variation de la température.

Cette méthode repose sur la réaction de désulfuration mise au point par Mikolajczyk et coll.³ connue pour conduire à basse température à des phosphines chirales avec rétention de configuration (schéma III.3).

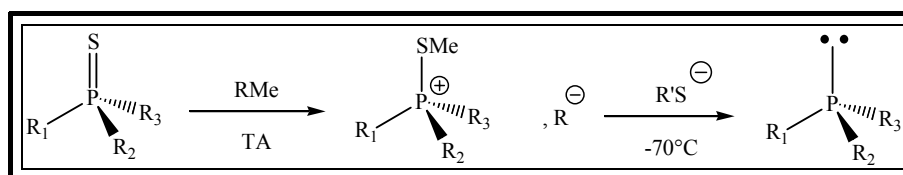


Schéma III.3 : désulfuration stéréosélective des phosphines par la méthode de Mikolajczyk.

Cette réaction a été étudiée avec les disulfures **II.5. 3'a, b et c**, les disulfures **II.5.7a, b et c**⁴.

Le disulfure $R[S_P S_P S_C S_C]$ -**II.5.3'a** ($\delta^{31}\text{P} = 61.03$ ppm) réagit avec le trifluorométhane sulfonate de méthyle, pour donner le composé **III.1a** ($\delta^{31}\text{P} = 60,5$ ppm), de façon quantitative. La réaction de ce composé avec le *tert*-butylthiolate de lithium, à -78°C , permet d'obtenir le composé **II.4.3'a** de façon majoritaire (schéma III.4) comme le montre le spectre RMN ^{31}P enregistré à -78°C ($\delta^{31}\text{P}=18\text{ppm}$). La configuration de **II.4.3'a** est $R[S_P S_P S_C S_C]$ puisque la réaction de désulfuration s'effectue avec rétention de configuration à basse température.

³ a) Omelanczuk, J.; Mikolajczyk, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 7292 ; b) Omelanczuk, J.; Perlikowska, W.; Mikolajczyk, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 24.

⁴ Robé, E. ; Ortega, C. ; Mikina, M. ; Mikolajczyk, M. ; Daran, J-C. ; Gouygou, M. *Organometallics*, 2005, **24**, 5549.

Cependant, le stéréoisomère **II.4.3'a** conduit à température ambiante au mélange des trois diastéréoisomères **II.4.3'a**, **II.4.3'b** et **II.4.3'c** dans les mêmes proportions que celles obtenues lors de la synthèse (80/15/5).

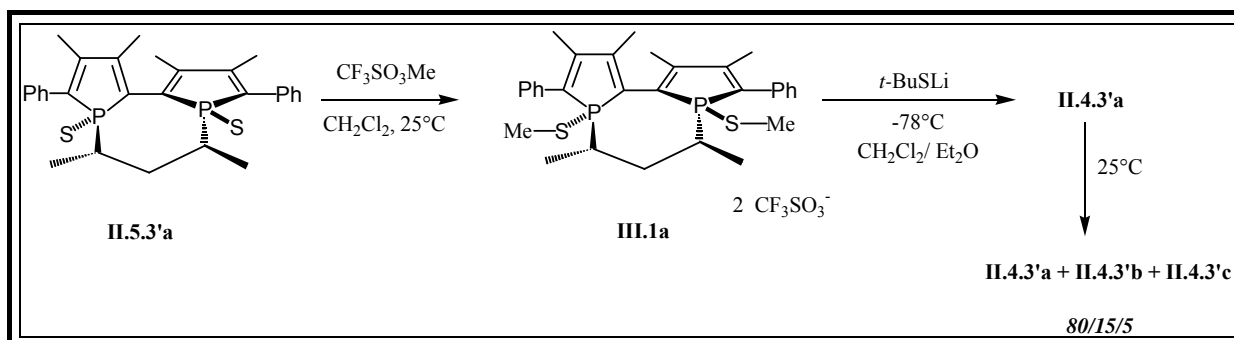


Schéma III.4 : Méthode de désulfuration stéréosélective de Mikolajczyk appliquée aux diphosphines.

De la même manière, les composés **II.5.3'b** et **II.5.3'c** ont été successivement traités avec du trifluorométhane sulfonate de méthyle puis du *tert*-butylthiolate de lithium. La réaction a conduit respectivement à la formation majoritaire des composés **II.4.3'b** et **II.4.3'c** à basse température. Par contre à température ambiante, le spectre RMN ^{31}P montre, dans les deux cas, la présence des trois diastéréoisomères **II.4.3'a**, **II.4.3'b** et **II.4.3'c** dans le rapport 80/15/5.

Afin de mieux comprendre ce phénomène d'isomérisation, nous avons effectué le suivi de la deuxième étape de la réaction de désulfuration du composé **II.5.3'c** par RMN ^{31}P de -78°C à 20°C .

A -60°C , le composé $S[R_P R_P S_C S_C]$ -**II.4.3'c** est majoritaire ($\delta^{31}\text{P} = 16$ ppm) (figure III.1). Cependant, nous avons pu observer la présence des composés $R[S_P R_P S_C S_C]$ -**II.4.3'b** ($\delta^{31}\text{P} = 27$ et 31 ppm) et $S[R_P R_P S_C S_C]$ -**II.4.3'a** ($\delta^{31}\text{P} = 18$ ppm). Ceci indique que le processus d'isomérisation a déjà commencé à -60°C . Les spectres RMN ^{31}P enregistrés entre -60°C et 25°C sont présentés sur la figure III.1.

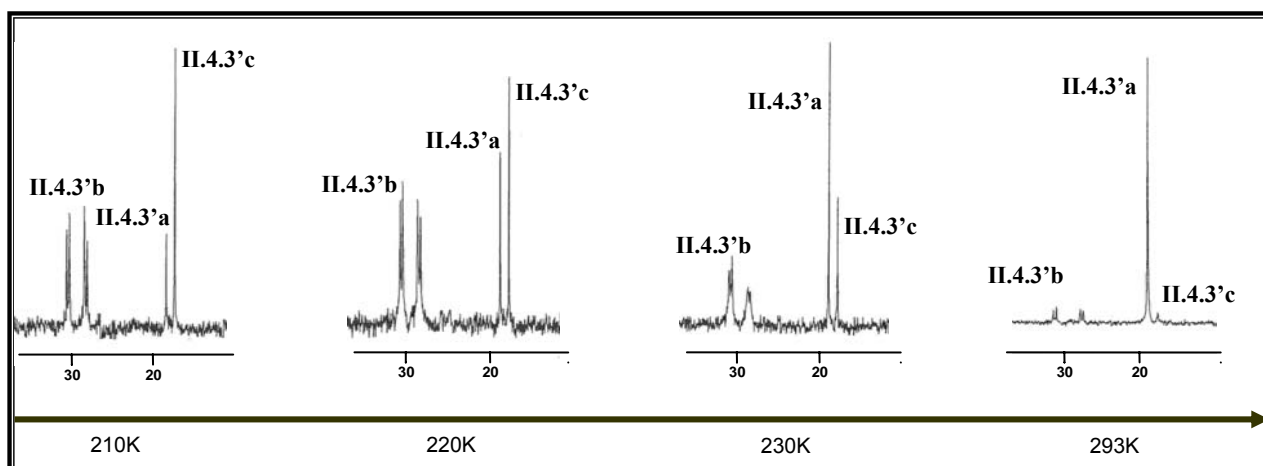


Figure III.1 : Processus d'isomérisation de **II.4.3'a** suivi par RMN ^{31}P en fonction de la température.

Comme on peut le voir sur les spectres RMN ^{31}P , l'interconversion du composé $S[R_pR_pS_C S_C]-\text{II.4.3}'c$ en $R[S_pS_pS_C S_C]-\text{II.4.3}'a$ se fait *via* le composé $R[S_pR_pS_C S_C]-\text{II.4.3}'b$.

Le stéréoisomère **II.4.3'c**, redonne donc, en solution et à température ambiante, les trois diastéréoisomères attendus, et dans les mêmes proportions que ceux obtenus lors de la synthèse.

La désulfuration stéréosélective a aussi été étudiée avec les disulfures **II.5.7a, b et c**. Un processus d'isomérisation analogue a été observé dans chacun des cas. Cette étude a aussi permis d'attribuer à chaque isomère **a, b, c** des ligands libres une configuration absolue.

III.2. Etude cinétique.

Une étude cinétique a été menée pour déterminer les paramètres de cette réaction d'isomérisation.

La réaction d'isomérisation du diastéréoisomère majoritaire **II.4.3'a** étant rapide, seuls 20% de ce composé doivent s'isomériser pour conduire à l'équilibre final, il est donc difficile de mener une étude cinétique de cette réaction à partir des données RMN collectées.

Par contre, il a été possible d'étudier la réaction d'isomérisation du diastéréoisomère minoritaire **II.4.3'c**. En effet, dans la gamme de température [213K, 293K], le processus est lent par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Ainsi, par intégration des signaux phosphore, nous avons pu établir dans l'intervalle de température [213K, 293K] que l'ordre de la réaction

est 1 et qu'elle n'est pas réversible. L'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger a également été déterminée et nous avons obtenu à 218K :

$$\Delta G^\ddagger_{218} = 68,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ = 16,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Cette enthalpie libre d'activation est identique à la valeur déterminée dans le cas du **BIPHOS**⁵ (16.5 kcal.mol⁻¹). Elle correspond aussi à la barrière d'inversion pyramidale du phosphore dans les monophospholes (16 kcal.mol⁻¹)⁶.

Ces résultats montrent que les atomes de phosphore s'inversent à -55°C, mais surtout que ce phénomène a également lieu à température ambiante. Enfin, ces résultats indiquent que l'inversion pyramidale du phosphore constitue la force motrice du processus d'isomérisation.

Nous avons pu montrer expérimentalement que l'interconversion du composé *S*[*R_pR_pS_CS_C*]-**II.4.3'c** en *R*[*S_pS_pS_CS_C*]-**II.4.3'a** se fait *via* le composé *R*[*S_pR_pS_CS_C*]-**II.4.3'b** (figure III.1).

Comme le lien chiral empêche la formation des formes A et B, l'isomérisation de **II.4.3'c** → **II.4.3'a** implique deux processus d'inversion : l'inversion d'un atome de phosphore qui permet la formation de l'isomère **II.4.3'b**, puis une deuxième inversion du phosphore qui induit une atropoinversion et conduit au composé **II.4.3'a** (schéma III.5).

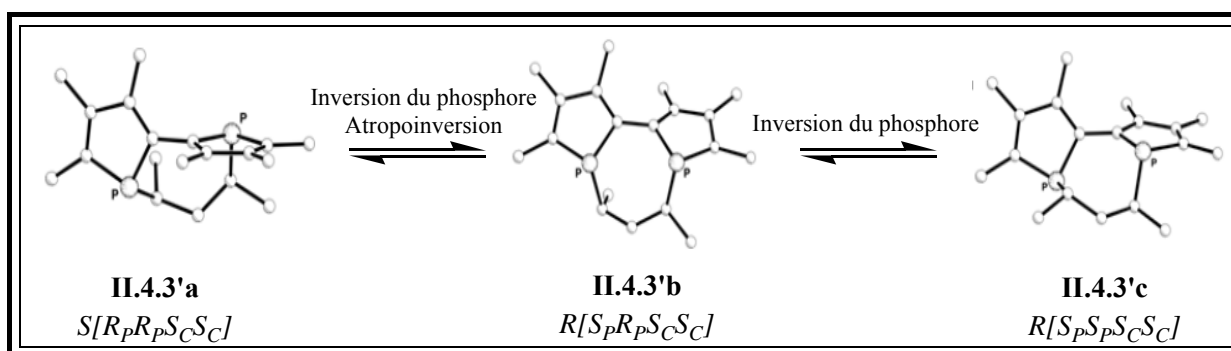


Schéma III.5 : Equilibre des 3 diastéréoisomères présents en solution (l'exemple présenté montre le composé **II.4.3**).

⁵ Tissot, O. ; Gouygou, M. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G.G.A. *Chem. Commun.* 1996, 2297.

⁶ Egan, W. ; Tang, R. ; Zon, G. ; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, **93**, 6205.

L'ensemble des résultats obtenus par RMN ^{31}P à température variable nous a permis de montrer l'existence d'un équilibre en solution entre les trois diastéréoisomères. L'interconversion entre ces différents diastéréoisomères se produit par un processus d'inversion du phosphore et d'atropoinversion.

L'existence de cet équilibre en solution dans le cas des diphosphines permet d'expliquer maintenant les résultats observés lors de la sulfuration des composés **II.4**. Bien que la réaction s'effectue avec rétention de configuration, la sulfuration du mélange des trois diastéréoisomères conduit à un nouveau mélange dans des proportions différentes, dans le cas des composés **II.4.5**, **II.4.6** et **II.4.7**. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène est la suivante: si la vitesse de sulfuration de ces trois isomères est différente, l'équilibre sera déplacé vers la forme qui réagit le plus rapidement, modifiant ainsi les proportions.

*En conclusion, les diphosphines **II.4** se comportent donc comme des ligands stéréodynamiques en solution.*

III.3. Diphosphinites stéréorigides ou stéréodynamiques ?

Dans le cas des diphosphinites **II.7** qui existent en solution sous forme d'un seul diastéréoisomère à température ambiante, aucun processus d'isomérisation n'a pu être observé par RMN dans l'intervalle de température allant de -60 à 85°C.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- soit l'isomérisation ne se produit pas, le diastéréoisomère est stable en solution et il se présente sous la forme d'un signal unique en RMN ^{31}P
- soit l'isomérisation se produit mais elle est rapide devant le temps d'observation de la RMN. L'échange rapide entre les différents isomères est alors observé sous la forme d'un seul signal RMN ^{31}P .

Des études antérieures réalisées par notre équipe avaient permis de montrer que la barrière d'inversion pyramidale du phosphore dans les phospholes n'était pas affectée par le caractère π donneur des substituants du phosphore⁷.

⁷ Etudes théorique et expérimentale réalisées sur des 1-aminophospholes, Hydrio, J. *Thèse de l'université de Toulouse*, 2000.

Ces résultats ont été confirmés par la suite par les travaux réalisés par le groupe de F. Mathey⁸.

Compte tenu de ces résultats, la barrière d'inversion pyramidale du phosphore doit être faible dans le cas des diphosphinites et peut donc constituer la force motrice d'une réaction d'isomérisation rapide se produisant en solution.

Comme dans le cas des diphosphines **II.4**, les diphosphinites **II.7** doivent exister sous forme d'un mélange de trois diastéréoisomères en équilibre rapide en solution.

Un processus d'isomérisation analogue à celui proposé pour les diphosphines peut être envisagé dans le cas des diphosphinites.

*Il apparaît à l'issue de cette étude que les diphosphines **II.4** et les diphosphinites **II.7** sont des ligands stéréodynamiques en solution.*

L'étape suivante a consisté à étudier le comportement de ces ligands en présence d'un métal de transition. Avant de présenter cette étude, nous exposerons dans un bref rappel bibliographique, la chimie de coordination des ligands de type 2,2'-biphosphole.

⁸ Mattmann, E. ; Mathey F. ; Sevin, A. ; Frison, G. *J. Org. Chem.* 2002, **67**, 1208.

IV. COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION DES LIGANDS A MOTIF 2,2'-BIPHOSPHOLE

IV.1. Rappels bibliographiques.

Lorsque notre équipe s'est intéressée au ligand **BIPHOS**, la chimie de coordination de ce ligand n'était que très peu développée. Seuls deux complexes comportant ce ligand sous forme chélatante étaient connus⁹ (schéma III.6), mais aucune information structurale concernant ces deux complexes n'avait été détaillée.

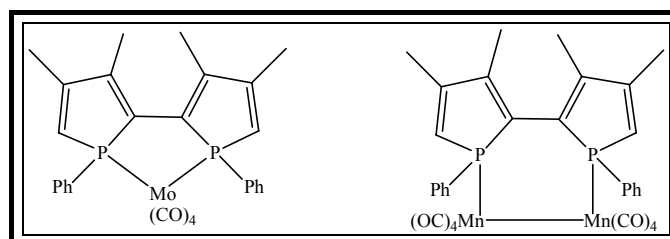


Schéma III.6 : Différents complexes contenant le ligand **BIPHOS**.

Le comportement chélatant du **BIPHOS** a ensuite été mis en évidence avec de nombreux métaux de transition conduisant à des complexes monosubstitués ou disubstitués¹⁰.

Les complexes monosubstitués $[MX_2(\text{BIPHOS})]$ ont été obtenus à partir des précurseurs appropriés du nickel, du palladium ou du platine (schéma III.7).

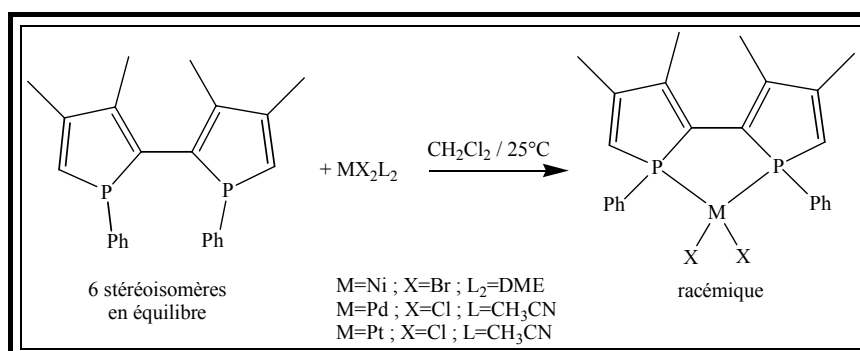


Schéma III.7 : Synthèse générale des complexes monosubstitués $[MX_2(\text{BIPHOS})]$.

⁹ Mercier, F ; Holland, S ; Mathey, F. *J.Organomet.Chem.* 1986, **316**, 271.

¹⁰ Gouygou, M ; Tissot, O ; Daran, J-C ; Balavoine, G.G.A. *Organometallics*, 1997, **16**(5), 1008.

En présence d'un métal de transition, l'équilibre entre les différents isomères du **BIPHOS** se déplace totalement vers les formes chélatantes $R[S_P S_P]$ et $S[R_P R_P]$ pour conduire quantitativement au complexe $[MCl_2(\mathbf{BIPHOS})]$ sous forme racémique. Il est intéressant de noter que ces configurations axiales et centrales sont alors stabilisées par coordination au centre métallique.

En utilisant $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ et un monocristal énantiomériquement pur, obtenu par dédoublement spontané du **BIPHOS**, l'équipe a réussi à synthétiser le premier complexe du palladium $[PdCl_2(\mathbf{BIPHOS})]$ énantiomériquement pur (schéma III.8).

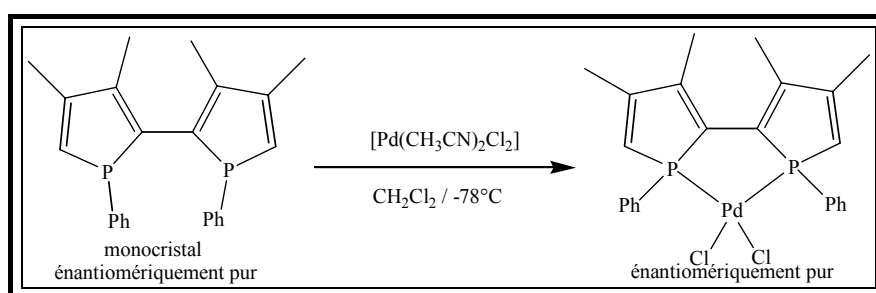


Schéma III.8 : Obtention de $[PdCl_2(\mathbf{BIPHOS})]$ sous forme énantiomériquement pure.

Le **BIPHOS** est un très bon ligand conduisant à des complexes disubstitués $[M(\mathbf{BIPHOS})_2]^{n+11}$ avec des précurseurs métalliques comportant des ligands labiles. Des complexes du palladium (II), du rhodium (I)¹² et de l'iridium (I) ont ainsi été obtenus (schéma III.9).

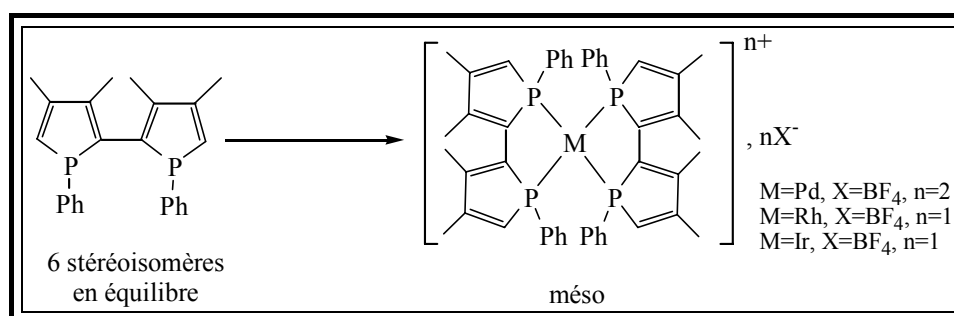


Schéma III.9 : Synthèse générale des complexes disubstitués $[M(\mathbf{BIPHOS})_2]^{n+}$.

¹¹ Tissot, O.; Hydrio, J.; Gouyguo, M.; Dallemer, F.; Daran, J.-C.; Balavoine, G.G.A. *Tetrahedron*, 2000, **56**, 85.

¹² Tissot, O.; Gouyguo, M.; Dallemer, F.; Daran, J.-C.; Balavoine, G.G.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2385.

Cependant, la réactivité du **BIPHOS** peut être atténuée en travaillant à basse température. Des complexes monosubstitués du rhodium et de l'iridium¹¹ $[M(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]^{+1}$ ont pu être préparés en utilisant le procédé décrit dans le schéma III.10.

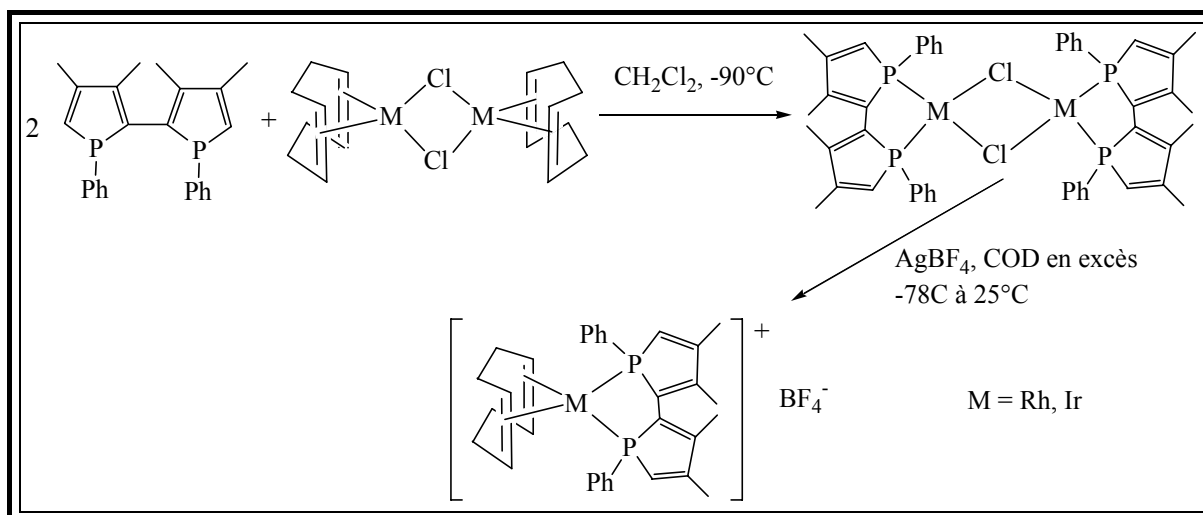


Schéma III.10 : Synthèse des complexes monosubstitués $[M(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]^{+}$.

En utilisant un monocristal de **BIPHOS**, le complexe de l'iridium a pu être obtenu sous forme énantiomériquement pure. Par contre en ce qui concerne le complexe du rhodium, un mélange 50:50 des complexes $[\text{Rh}(\mathbf{BIPHOS})_2]\text{BF}_4$ et $[\text{Rh}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ est obtenu dans le meilleur des cas en opérant dans les mêmes conditions opératoires.

Le BIPHOS présente un très fort potentiel en chimie de coordination. Cependant, l'obtention de complexes énantiomériquement purs utilisables en catalyse asymétrique est délicate.

L'un des enjeux de ce travail est l'obtention de complexes énantiomériquement purs à partir des diphosphines **II.4** et des diphosphinites **II.7** stéréodynamiques.

L'obtention de ces complexes implique que la coordination au centre métallique contrôle totalement les chiralités axiale et centrales du motif 2,2'-biphosphole.

Nous avons étudié la complexation des diphosphines **II.4** et des diphosphinites **II.7** avec du palladium (II), du platine (II) et du rhodium (I).

IV.2. Complexes du palladium.

IV.2.a. Diphosphines.

La complexation de la diphosphine **II.4.3'** avec $[\text{PdCl}_2(\text{BIPHOS})]$ avait été étudiée avant le début de ces travaux¹³ (schéma III.11).

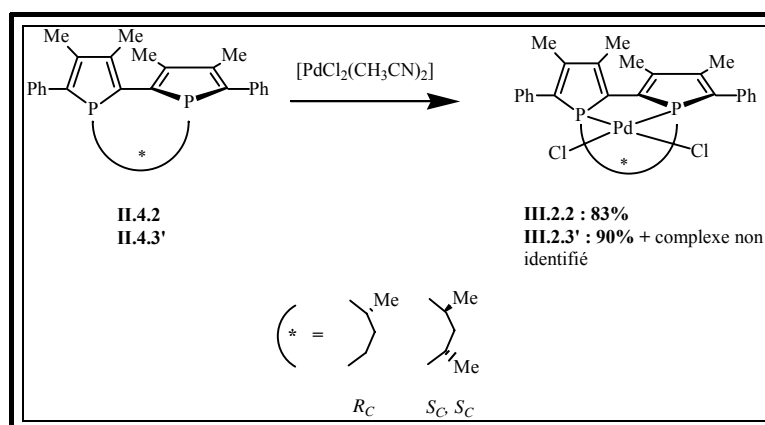


Schéma III.11 : Synthèse générale des complexes du palladium.

La réaction, effectuée à température ambiante dans le dichlorométhane, conduit à la formation de deux complexes : un complexe majoritaire (90%) et un complexe minoritaire (10%). Ces deux complexes ont pu être séparés. Le complexe majoritaire correspond au complexe attendu **III.2.3'**, comme le montrent les analyses de masse, RMN ^{31}P , ^1H et rayons X. Le spectre RMN ^{31}P , qui présente deux signaux singulets, indique que les deux phosphores sont diastéréotopes. Le complexe minoritaire n'a pas pu être identifié. Cependant les analyses RMN ^{31}P ($\delta^{31}\text{P}$: 50,9 ppm (s) ; 51,2 ppm (d) ; 52,9 ppm (s) ; 53,2 (d)) montrent que ce produit est un complexe du palladium contenant quatre atomes de phosphore de configurations opposées ($[\text{R}_\text{P}\text{S}_\text{P}]$ ou $[\text{S}_\text{P}\text{R}_\text{P}]$).

Cette réaction de complexation a ensuite été étudiée avec les ligands **II.4.5** et **II.4.7**. Les complexes obtenus présentent des signaux RMN ^1H et ^{31}P très larges, rendant leur analyse compliquée. Ces signaux larges sont probablement dus à un phénomène d'agrégation de nos complexes, qui augmente leur taille et donc le temps nécessaire à la relaxation T_2 . Les signaux se trouvent alors élargis et peuvent même disparaître dans le bruit de fond du signal.

¹³ Ortega, C.; Gouygou, M.; Daran, J-C. *Chem. Commun.* 2003, 1154.

Des travaux récents menés dans l'équipe ont permis d'accéder quantitativement à un second complexe du palladium, **III.2.2**, par réaction du ligand **II.4.2** avec $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Les spectres RMN de ce complexe présentent les mêmes signaux larges que ceux obtenus précédemment avec les ligands **II.4.5** et **II.4.7**. Par contre, des monocristaux du complexe **III.2.2** ont été obtenus et la structure a pu être établie.

Les structures RX des complexes **III.2.2** et **III.2.3'** sont présentées sur les figures III.2 et III.3, les angles et distances de liaison principales sont quant à eux résumés dans le tableau III.2.

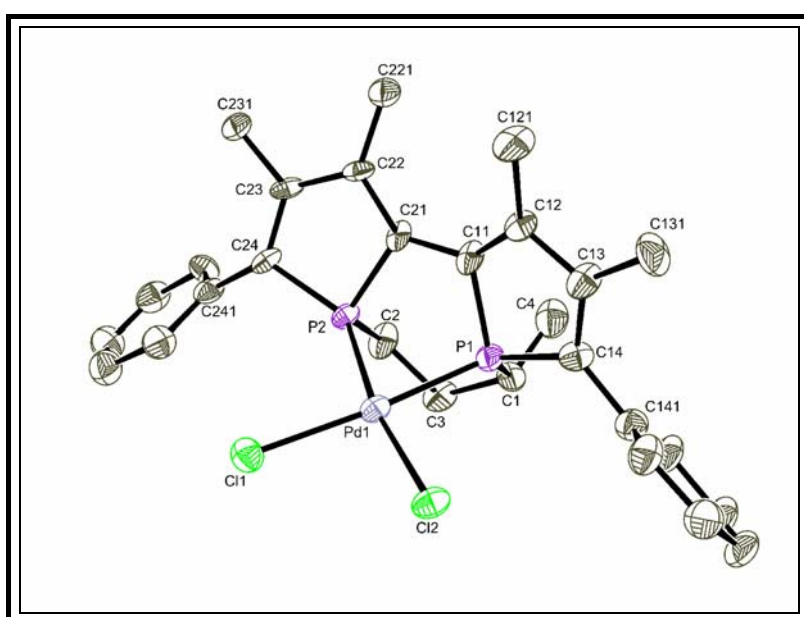


Figure III. 2 :
Structure aux rayons X du
composé **III.2.2**

Groupe d'espace $P2_1$
Configuration : $S[Sp,Rp,Rc]$
Paramètre de Flack : 0,03(5)

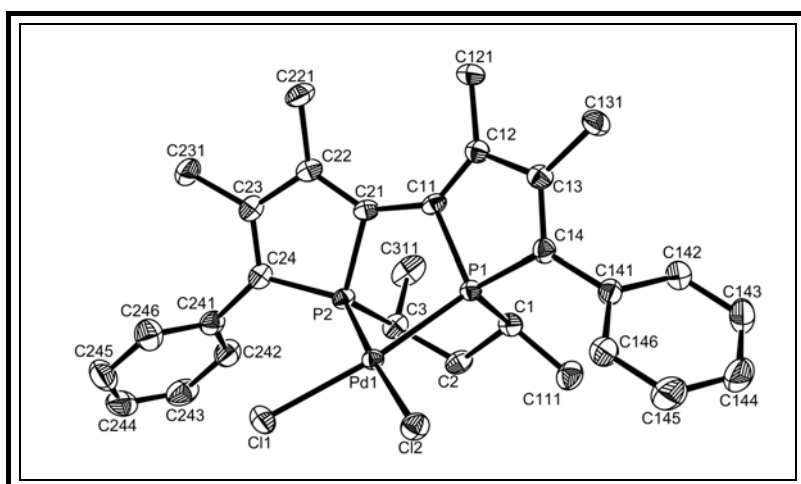


Figure III. 3 :
Structure aux rayons X du
composé **III.2.3'**

Groupe d'espace $P2_1$
Configuration : $R[Rp,Sp,Sc,Sc]$
Paramètre de Flack : 0,000(8)

Les complexes **III.2.2** et **III.2.3'** cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique $P2_1$. Les paramètres de Flack sont égaux à zéro, à l'erreur expérimentale près. Chaque complexe est donc énantiomériquement pur.

La configuration du complexe **III.2.2** est $S[Sp,Rp,Rc]$, celle du complexe **III.2.3'** est $R[Rp,Sp,Sc,Sc]$.

Les formes appropriées pour coordonner un centre métallique présentent donc des configurations opposées $[Rp,Sp]$ ou $[Sp,Rp]$ pour les deux atomes de phosphore.

| Distances (Å) | III.2.2 | III.2.3' | II.5.3'b |
|-----------------------|----------------|-----------------|------------------|
| P(1)-Pd | 2,2415(19) | 2,2735(6) | / |
| Pd-Cl(1) | 3,3452(18) | 2,3381(7) | / |
| P(1)-C(1) | 1,845(8) | 1,867(3) | 1,82(2) |
| P(1)-C(11) | 1,798(8) | 1,820(2) | 1,71(2) |
| P(1)-C(14) | 1,797(7) | 1,803(3) | 1,75(2) |
| C(11)-C(12) | 1,364(11) | 1,354(4) | 1,39(2) |
| C(13)-C(14) | 1,355(12) | 1,364(4) | 1,35(3) |
| C(12)-C(13) | 1,469(11) | 1,484(4) | 1,45(3) |
| C(11)-C(21) | 1,456(10) | 1,451(4) | 1,55(3) |
| Angles (°) | III.2.2 | III.2.3' | II.5.3'.b |
| C(11)-P(1)-C(14) | 93,8(4) | 93,46(12) | 91,0(9) |
| Cl(1)-Pd-Cl(2) | 93,58(7) | 92,53(2) | / |
| P(1)-Pd-P(2) | 77,99(7) | 78,02(2) | / |
| P(1)-C(11)-C(12)-P(2) | 9,81(72) | -8,30(26) | -26,3(5) |

Tableau III.2 : angles et distances caractéristiques des complexes **III.2.2** et **III.2.3'**.

Les données cristallographiques de ces deux complexes du palladium sont tout à fait comparables. Les distances interatomiques de même que l'angle de chélation P(1)-Pd-P(2) sont semblables.

Si on compare les données du ligand soufré **II.5.3'b** et celles du complexe **III.2.3'**, on remarque que les distances et angles sont sensiblement les mêmes. Par contre, la différence essentielle se situe au niveau de la valeur de l'angle de torsion P(1)-C(11)-C(21)-P(2). En effet, dans le cas du complexe, cet angle est très fortement diminué ($8,3^\circ$), ramenant quasiment les deux cycles phospholes dans le même plan.

Si on compare ces données à celles du complexe $[PdCl_2(\mathbf{BIPHOS})]$, les distances interatomiques au sein des complexes sont sensiblement les mêmes. Par contre, des

différences sont observées au niveau des angles formés entre le ligand et le métal. En effet, l'angle de chélation P(1)-Pd-P(2) passe de 85,74° dans le cas du complexe du **BIPHOS**, à 78,02 dans le cas du complexe **III.2.3'**. Mais la différence principale vient de l'angle de torsion P(1)-C(11)-C(21)-P(2) égal à 35,81° dans le cas du complexe du **BIPHOS**, à 9,81 et 8,30 respectivement pour les complexes **III.2.2** et **III.2.3'**. Ces différences s'expliquent très bien par la présence de la chaîne alkyle entre les atomes de phosphore, qui force les cycles phospholes à se rapprocher.

IV.2.b Cas des diphosphinites.

Les diphosphinites **II.7** réagissent avec le précurseur du palladium(II) en 3 heures dans le dichlorométhane à température ambiante (schéma III.12). La RMN ^{31}P montre clairement la disparition totale du ligand et la formation d'un nouveau produit qui se présente sous forme de signaux très larges et mal définis rendant l'interprétation des spectres relativement compliquée. La RMN ^1H , présente les mêmes caractéristiques (signaux larges et mal définis). Ce phénomène peut comme précédemment être dû à une agrégation des complexes en solution.

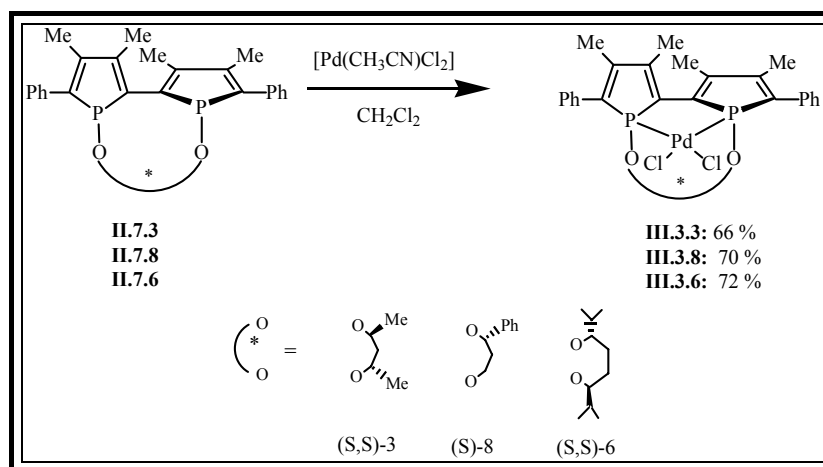


Schéma III.12 : Synthèse générale des complexes diphosphinites du palladium.

Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux pour déterminer la structure de ces complexes. Cependant, les similitudes entre les données RMN des complexes du palladium des diphosphines et celles obtenues pour les complexes des diphosphinites laissent à penser que nous avons bien obtenu les complexes du palladium attendus.

IV.3. Complexes du platine.

IV.3.a. Cas des diphosphines.

Les diphosphines **II.4.** réagissent plus lentement avec le complexe du platine $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ qu'avec le complexe homologue du palladium $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. En effet, à température ambiante dans le dichlorométhane, la complexation totale du ligand nécessite 24 heures.

La réaction peut être accélérée par chauffage au reflux du toluène. Dans ces conditions, la réaction est totale en trois heures et conduit à la formation quantitative d'un seul complexe comme le montrent les analyses de masse et la RMN ^{31}P et ^1H (schéma III.13).

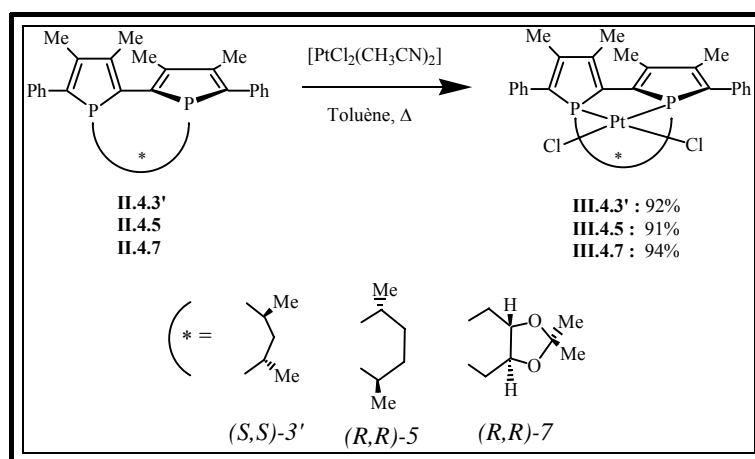


Schéma III.13 : Synthèse des complexes du platine.

Pour tous les complexes, l'analyse RMN ^{31}P fait apparaître systématiquement deux phosphores diastérotopes, qui indiquent que les atomes de phosphore sont de chiralité opposée, et la présence de satellites confirme la formation de liaisons Pt-P.

D'autre part, dans l'intervalle de température $[-60^\circ\text{C} - +80^\circ\text{C}]$, aucun changement de configuration du 2,2'-biphosphole coordonné au platine n'est observé en RMN ^1H et ^{31}P . Une stabilisation complète des chiralités du 2,2'-biphosphole se produit donc par complexation. Elle résulte du blocage des configurations des atomes de phosphore ainsi que de la configuration axiale sur le centre métallique.

Les complexes **III.4.3'** et **III.4.5** ont été étudiés par diffraction des RX et les structures sont présentées en figure III.4 et III.5, avec les données principales dans le tableau III.3.

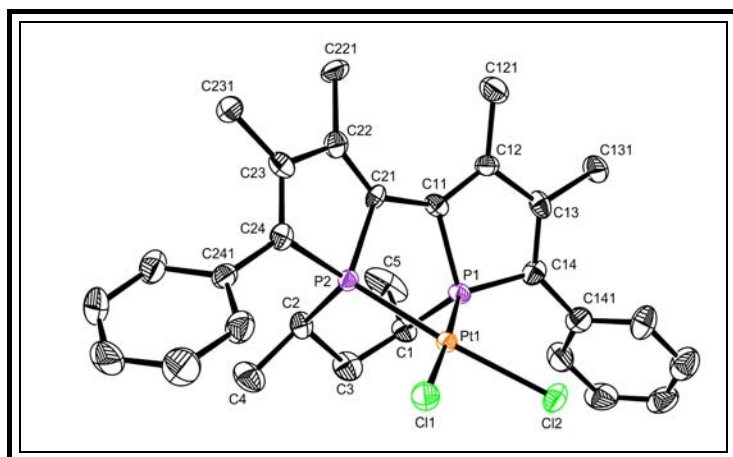


Figure III.4 : Structure cristallographique du composé **III.4.3'**

Groupe d'espace : $P2_1$
 Configuration : $S[Rp,Sp,S_C,S_C]$
 Paramètre de Flack : 0,022(7)

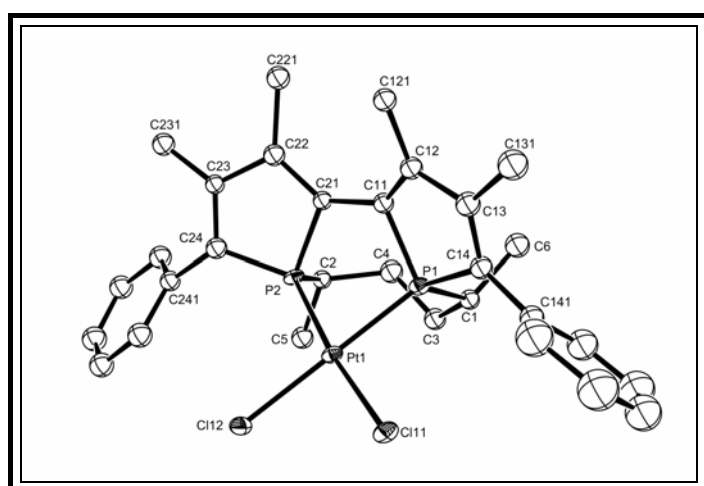


Figure III.5 : Structure cristallographique du composé **III.4.5**

Groupe d'espace : $P2_12_12_1$
 Configuration : $S[Rp,Sp,R_C,R_C]$
 Paramètre de Flack : 0,04(2)

Comme dans le cas des complexes du palladium, les complexes du platine cristallisent dans des groupes d'espace non centrosymétriques ($P2_1$ pour **III.4.3'** et $P2_12_12_1$ pour le complexe **III.4.5**). Les paramètres de Flack sont ici aussi égaux à zéro, à l'erreur expérimentale près. Ces complexes sont donc énantiopurs.

Les différentes configurations des axe et centres de chiralité des complexes sont $S[Rp,Sp]$ pour **III.4.3'** et **III.4.5**.

| Distances (Å) | III.4.3' | II.5.3'.b | III.4.5 | II.5.5b |
|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| P(1)-Pt | 2,2303(16) | / | 2,239(4) | / |
| Pt-Cl(1) | 2,3523(15) | / | 2,348(4) | / |
| P(1)-C(1) | 1,834(7) | 1,82(2) | 1,80(2) | 1,846(2) |
| P(1)-C(11) | 1,795(7) | 1,71(2) | 1,82(2) | 1,825(2) |
| P(1)-C(14) | 1,796(6) | 1,75(2) | 1,779(19) | 1,818(2) |
| C(11)-C(12) | 1,368(9) | 1,39(2) | 1,33(3) | 1,356(3) |
| C(13)-C(14) | 1,362(12) | 1,35(3) | 1,34(3) | 1,354(3) |
| C(12)-C(13) | 1,480(9) | 1,45(3) | 1,47(3) | 1,485(3) |
| C(11)-C(21) | 1,462(8) | 1,55(3) | 1,46(3) | 1,462(3) |
| Angles (°) | III.4.3' | II.5.3'.b | III.4.5 | II.4.5b |
| C(11)-P(1)-C(14) | 93,6(6) | 91,0(9) | 92,9(9) | 92,43(9) |
| Cl(1)-Pt-Cl(2) | 89,79(5) | / | 88,92(16) | / |
| P(1)-Pt-P(2) | 78,05(5) | / | 81,83(16) | / |
| P(1)-C(11)-C(12)-P(2) | 7,76(57) | -26,3(5) | 5(2) | - 52,09(25) |

Tableau III.2 : angles et distances caractéristiques des complexes **III.4.3'** et **III.4.5**.

Les distances et angles internes des cycles phospholes sont tout à fait comparables à ceux déterminés pour les ligands libres. Une diminution conséquente de l'angle de torsion entre les deux cycles qui passe de 26° (**II.5.3'.b**) à 8° (**III.4.3'**) et de 52,05 (**II.5.5b**) à 5° (**III.4.5**) (en valeur absolue) est également observée.

Comme dans le cas des complexes du palladium, les angles de chélation sont sensiblement réduits (78,05° pour **III.4.3'** et 81,83° pour **III.4.5**) par rapport au complexe [PtCl₂(**BIPHOS**)], et de l'ordre de grandeur de ceux observés dans les complexes du palladium **III.2** (78° pour les complexes cristallisés). La raison en est la même que celle invoquée précédemment : la chaîne alkyle entre les atomes de phosphore empêche les deux cycles phospholes de s'éloigner. Cependant, une petite différence entre les complexes **III.4.3'** et **III.4.5** est observée. Dans ce dernier, l'angle de chélation est supérieur de 4°. La chaîne en C₄ utilisée dans le complexe **III.4.5** comporte un atome de carbone de plus que dans le complexe **III.4.3'**, le cycle interne contenant le métal est donc moins contraint et permet un angle P(1)-Pt-P(2) plus ouvert.

Comme dans le cas des complexes diphosphines/palladium, ces deux structures montrent que la forme la plus appropriée pour coordonner un centre métallique reste [*Rp*, *Sp*].

IV.3.b. Cas des diphosphinites.

Les diphosphinites **II.7** ont la même réactivité vis-à-vis du palladium et du platine, mais sont plus réactifs que les diphosphines par rapport au platine. En effet, les ligands **II.7.2** à **II.7.8** réagissent totalement avec $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en trois heures dans le dichlorométhane à température ambiante, pour conduire à la formation quantitative des complexes attendus (schéma III.14).

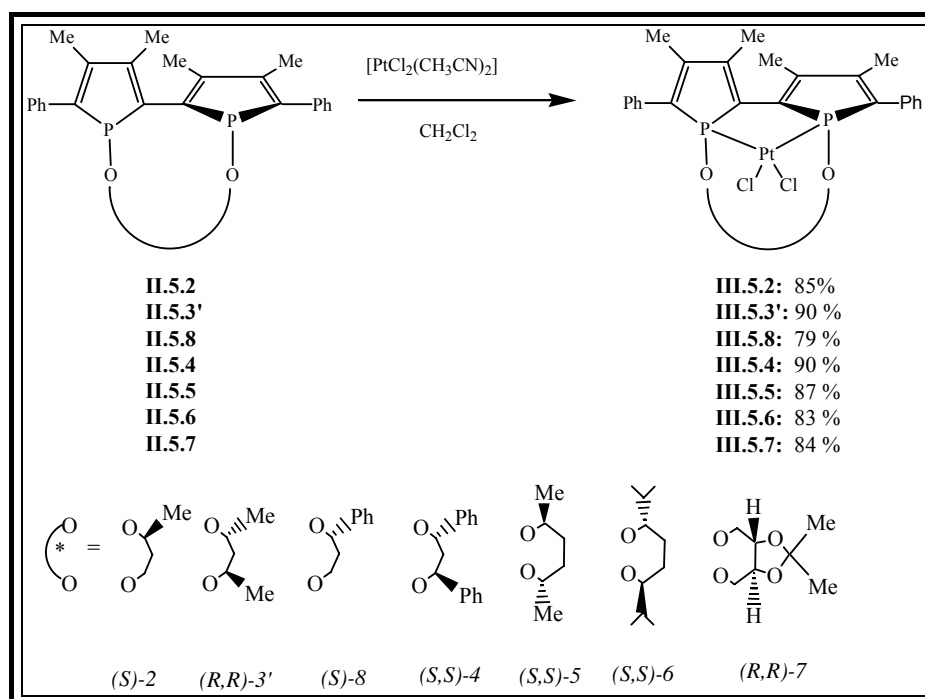


Schéma III.14 : Synthèse générale des complexes du platine des diphosphinites.

Les spectres RMN ^{31}P présentent deux phosphores diastéréotopiques accompagnés des satellites dus au couplage avec le platine. L'analyse des spectres ^1H est plus problématique, puisque les pics obtenus sont larges et difficiles à attribuer. La raison est probablement la même que celle évoquée précédemment pour les complexes du palladium, à savoir la formation d'agrégats.

Nous avons réussi à obtenir des monocristaux du complexe **III.5.7** et ainsi obtenir une structure par diffraction des rayons X. Cette structure est présentée en figure III.6 tandis que les données structurales (angles et longueurs de liaisons) sont données dans le tableau III.3.

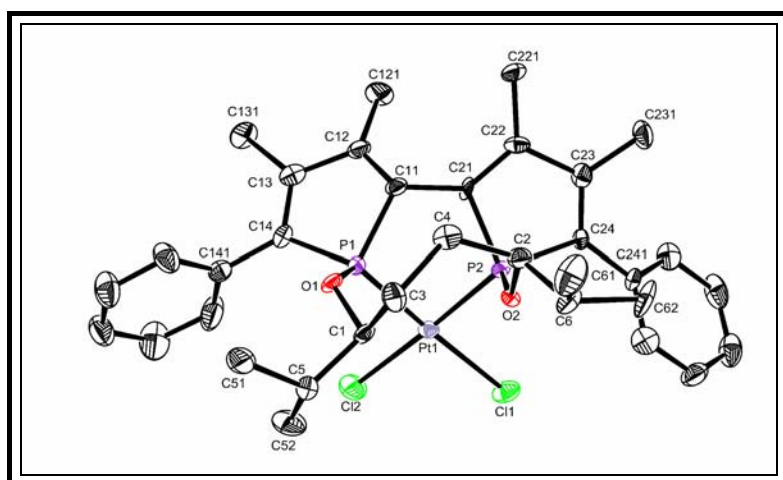


Figure III.6 : Structure cristallographique du complexe

III.5.6.

Groupe d'espace : $P2_1$
 Configuration : $S[Rp,Sp,Sc,Sc]$
 Paramètre de Flack : 0,013(8)

Le complexe **III.5.6** cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique ($P2_1$). Le paramètre de Flack est égal à zéro. Ce complexe est donc énantiopur.

La configuration absolue de **III.5.6** est $S[Rp,Sp,Sc,Sc]$.

| Distances (Å) | III.5.6 |
|-----------------------|----------------|
| P(1)-Pt | 2,2341(19) |
| Pt-Cl(1) | 2,340(2) |
| P(1)-O(1) | 1,602(6) |
| P(1)-C(11) | 1,833(7) |
| P(1)-C(14) | 1,806(8) |
| C(11)-C(12) | 1,344(11) |
| C(13)-C(14) | 1,362(10) |
| C(12)-C(13) | 1,505(12) |
| C(11)-C(21) | 1,439(10) |
| Angles (°) | III.5.6 |
| C(11)-P(1)-C(14) | 93,4(4) |
| Cl(1)-Pt-Cl(2) | 88,85(8) |
| P(1)-Pt-P(2) | 82,55(7) |
| P(1)-C(11)-C(21)-P(2) | 9,87(82) |

Tableau III.3 : angles et distances caractéristiques du complexe **III.5.6**.

L'angle de chélation est relativement réduit ($82,55^\circ$) mais légèrement plus grand que ceux observés dans les complexes du platine contenant des diphosphines (78° pour **III.4.3'** et $81,84^\circ$ pour **III.4.5**). L'introduction d'un atome d'oxygène entre le carbone et le phosphore conduit à un cycle interne (incluant le métal) à dix atomes qui présente une souplesse

légèrement plus grande par rapport à un cycle à huit atomes formé dans le cas des diphosphines, et ainsi permettre un angle P(1)-Pt-P(2) plus ouvert.

IV.4. Complexes du rhodium.

Des complexes du rhodium avec les ligands diphosphines et diphosphinites ont aussi été synthétisés en transposant les conditions mises au point avec le **BIPHOS**¹¹.

Le ligand **II.4.3'** réagit avec $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dans le dichlorométhane, en présence de AgBF_4 et de 1,5-cyclooctadiène à -90°C . Après un retour à température ambiante, le complexe est isolé avec un bon rendement (entre 75 et 80%) comme le montrent les analyses réalisées par RMN ^{31}P et ^1H (schéma III.15).

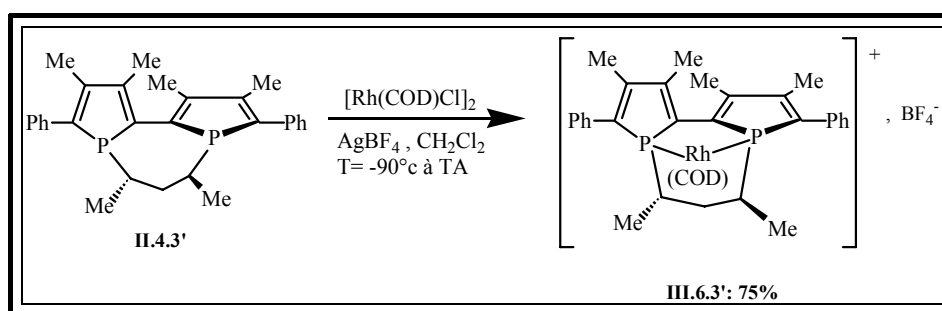


Schéma III.15 : Synthèse d'un complexe du rhodium.

L'analyse RMN ^{31}P de ce complexe révèle la présence de deux doublets de doublets (P_1 $\delta=74,81$ ppm (dd, $^1J(\text{Rh},\text{P}_1)=126,6$ Hz, $^2J(\text{P}_1,\text{P}_2)=29,0$ Hz), P_2 $\delta=75,84$ ppm (dd, $^1J(\text{Rh},\text{P}_2)=126,9$ Hz, $^2J(\text{P}_1,\text{P}_2)=29,0$ Hz)). Le système de spin de second ordre indique, comme on peut s'y attendre, que les deux phosphores sont diastéréotopes, et donc que les configurations des atomes de phosphore sont de chiralité opposée ($[\text{Rp},\text{Sp}]$ ou $[\text{Sp},\text{Rp}]$).

La RMN ^1H indique la présence de cyclooctadiène (COD) et du ligand diphosphine dans une stœchiométrie 1:1.

Enfin, une analyse par spectrométrie de masse du complexe formé nous donne la masse du cation $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$.

Ces différentes analyses nous prouvent donc que le complexe obtenu est bien celui attendu.

Comme nous l'avons montré précédemment dans le cas des complexes du platine, la complexation bloque les configurations centrales et axiale du 2,2'-biphosphole. Le complexe du rhodium est donc obtenu sous forme diastéréo- et énantiopure.

Ce même complexe du rhodium **III.6.3'** peut être obtenu à température ambiante en faisant réagir le ligand **II.4.3'** avec comme précurseur du rhodium le monomère $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ dans le dichlorométhane (schéma III.16).

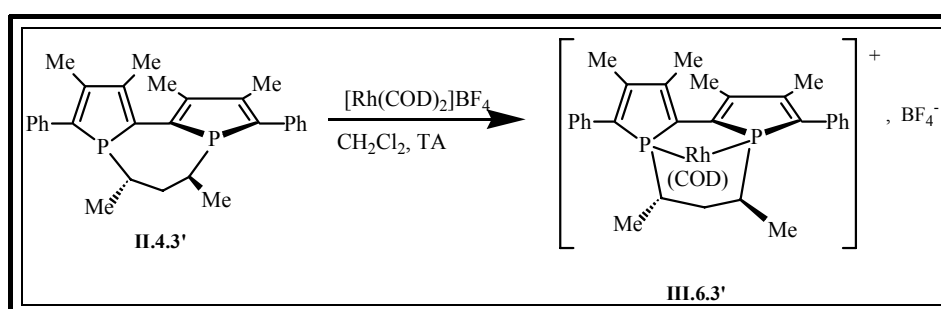


Schéma III.16 : Synthèse d'un complexe du rhodium à partir du monomère $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$.

Ce résultat est tout à fait remarquable, puisque comme nous l'avons rappelé au début de cette partie, dans les mêmes conditions, le ligand **BIPHOS** conduit à un mélange 50:50 des complexes mono- et disubstitué¹² $[\text{Rh}(\text{BIPHOS})_2]\text{BF}_4$. Ceci permettra d'utiliser notre complexe du rhodium diastéréo- et énantiopur en catalyse asymétrique.

Un complexe analogue a été obtenu quantitativement avec le ligand diphosphinite **II.7.2** (schéma III.17).

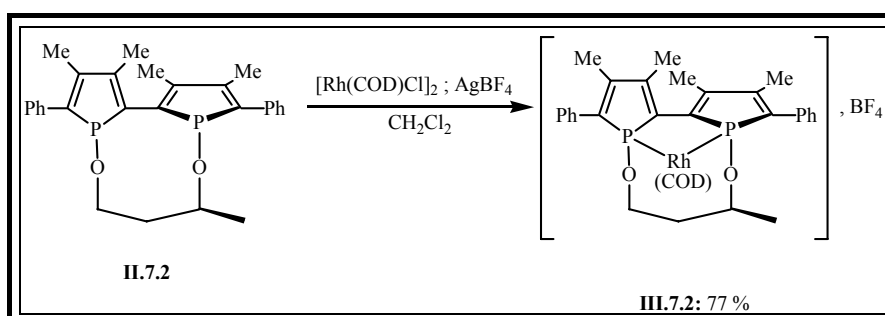


Schéma III.17 : Synthèse du complexe du rhodium **II.7.2**.

Comme dans le cas du complexe **III.6.3**, l'analyse RMN ^{31}P de ce complexe révèle la présence de deux doublets de doublets (P_1 $\delta=154.44$ (dd, $^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}_1)=158.3\text{Hz}$, $^2\text{J}(\text{P}_1,\text{P}_2)=28.3\text{Hz}$), $\text{P}_2=158.50$ (dd, $^1\text{J}(\text{Rh},\text{P}_1)=158.9\text{Hz}$, $^2\text{J}(\text{P}_1,\text{P}_2)=27.7\text{Hz}$), indiquant la présence de deux phosphores diastérotopes de configurations opposées (R_p, S_p ou S_p, R_p).

L'analyse de masse confirme la formation du complexe attendu.

Compte tenu de ces résultats, il est tout à fait raisonnable de penser que le complexe **III.7.2** est énantiomérique et diastéréopur.

IV.5. Conclusion.

Les résultats de cette étude montrent que les ligands diphosphines et diphosphinites stéréodynamiques sont capables de conduire à la formation de complexes diastéréo- et énantiomériquement purs.

La complexation sur un centre métallique entraîne donc le contrôle total des chiralités axiale et centrales du motif 2,2'-biphosphole.

V. CONCLUSION.

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que les ligands diphosphines et diphosphinites que nous avons synthétisés sont bien des ligands stéréodynamiques c'est à dire qu'ils sont en équilibre et qu'ils s'interconvertissent par inversion du phosphore et atropoinversion.

En présence d'un métal de transition l'équilibre se déplace vers la forme la plus favorable à la complexation, et conduit à la formation d'un complexe énantio- et diastéréopur. Le processus de dédoublement des ligands diphosphines et diphosphinites est résumé sur le schéma III.18.

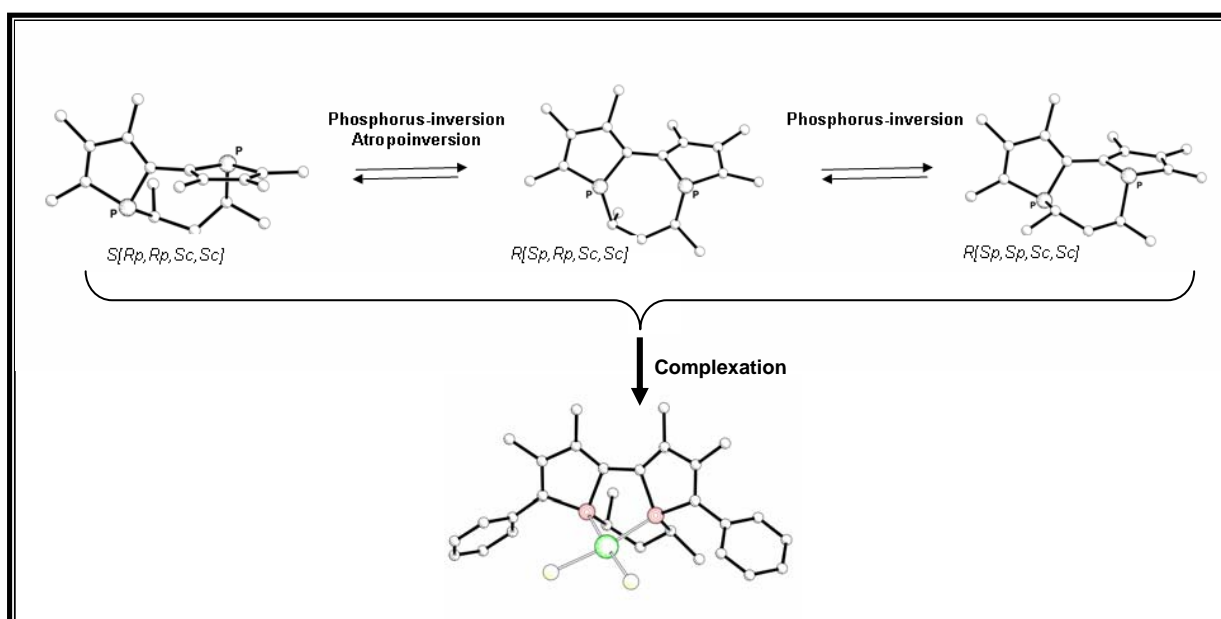


Schéma III.18 : dédoublement dynamique des diphosphines par complexation.

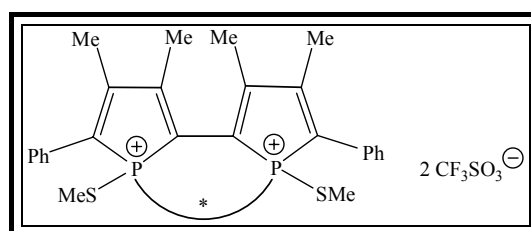
Ce procédé nous a permis d'accéder à de nombreux complexes du palladium(II), du platine(II) et du rhodium(I) comportant des ligands diphosphines et diphosphinites.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation de ces complexes dans des réactions de substitution allylique, d'hydroformylation et d'hydrogénation asymétrique.

VI. PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. Etude de la réaction de désulfuration des composés II.5 par RMN à température variable.

VI.1.a. Préparation des sels de biphosphonium III.1.



Dans un Schlenk sous argon, 0,017mmol de composé **II.5** sont dissous dans 5mL de CH₂Cl₂ distillé. 6μL (d=1,45 ; 0,034mmol ; 2eq) de trifluorométhane sulfonate de méthyle sont ajoutés à l'aide d'une microseringue et la solution est agitée pendant 2 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le composé est obtenu sous forme d'un solide marron.

III.1.a obtenu à partir du disulfide **II.5.3'** : RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 60,5 (s).

III.1.b obtenu à partir du disulfide **II.5.3'b**: RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 62,4 (s, P1); 64,9 (s, P2),

III.1.c obtenu à partir du disulfide **II.5.3'c**: RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 65,4 (s).

III.1.d obtenu à partir du disulfide **II.5.7a**: RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 52,6 (s).

III.1.e obtenu à partir du disulfide **II.5.7b**: RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 51,6 (s, P1); 54,3 (s, P2).

III.1.f obtenu à partir du disulfide **II.5.7c**: RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 52,2 (s, P).

VI.1.b. Préparation du *t*-BuSLi.

Dans un Schlenk sous argon, 136μL de ^tBuSH (0,34mmol) sont placés dans 5mL d'éther distillé. La solution est refroidie à -40°C, et 136μL de *n*-butyllithium à 2,5 mol.L⁻¹ dans l'hexane (0,34mmol) sont additionnés goutte à goutte.

La solution est maintenue sous agitation pendant 30min à -40°C puis est placée dans un bain à 0°C.

VI.1.c. Addition du *t*-BuSLi au sel de biphosphonium.

Le sel de biphosphonium obtenu précédemment est dissous dans 0,5mL de CD₂Cl₂, et la solution est introduite dans un tube RMN à vis sous argon. Après refroidissement à -80°C, 0,5mL de la solution de ^tBuSLi préparée précédemment sont additionnées au goutte à goutte. Le sel réagit immédiatement et la solution obtenue est jaune

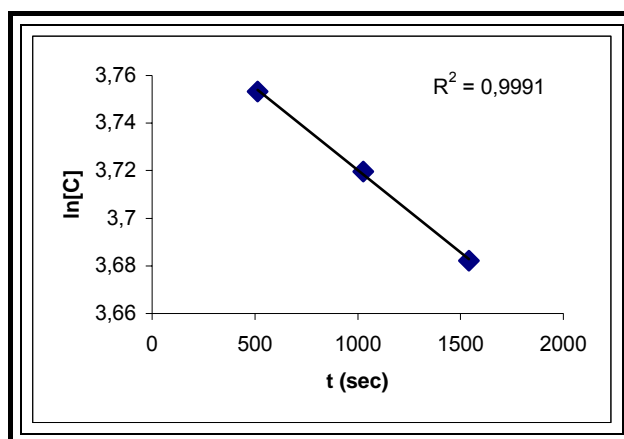
VI.1.d. Etude RMN ³¹P.

Le tube est conservé à -80°C jusqu'à sa mise en place dans l'appareil RMN.

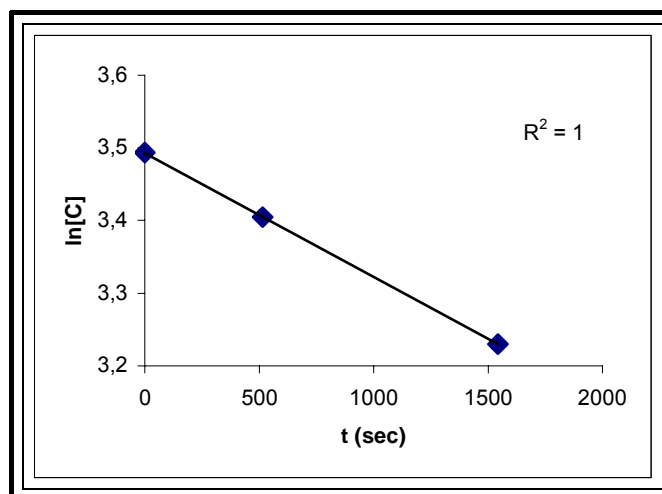
Les spectres RMN sont enregistrés par paliers de 10°C jusqu'à température ambiante. A l'issue de l'étude RMN, le brut réactionnel est transféré dans un tube de Schlenk pour être évaporé sous pression réduite. Il est ensuite filtré sur alumine en utilisant comme éluant un mélange pentane/dichlorométhane 95/5. Après évaporation, les produits **II.4** sont récupérés avec des rendements de l'ordre de 75%.

VI.1.e. Détermination de l'ordre de la réaction.

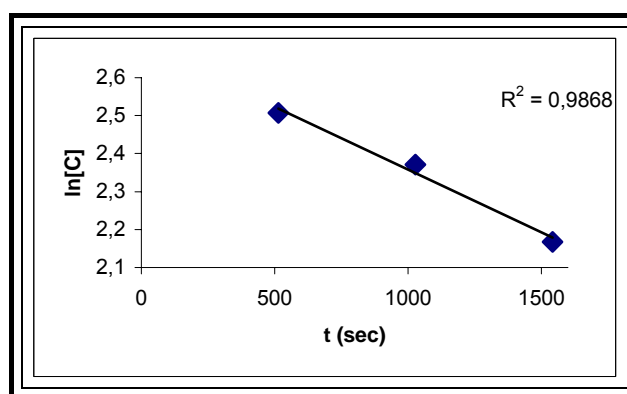
Cette détermination a été effectuée pour la réaction de désulfuration du diphosphonium **III.1c**. Sur les graphes III.1 à III.3, nous avons tracé les variations de ln[**II.4.3c**] en fonction du temps, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1, à 213, 218 et 223K.



Graph III.1 : Variation de $\ln[\text{II.4.3c}]$ en fonction du temps à 213K.



Graph III.2 : Variation de $\ln[\text{II.4.3c}]$ en fonction du temps à 218K.



Graph III.3 : Variation de $\ln[\text{II.4.3c}]$ en fonction du temps à 223K.

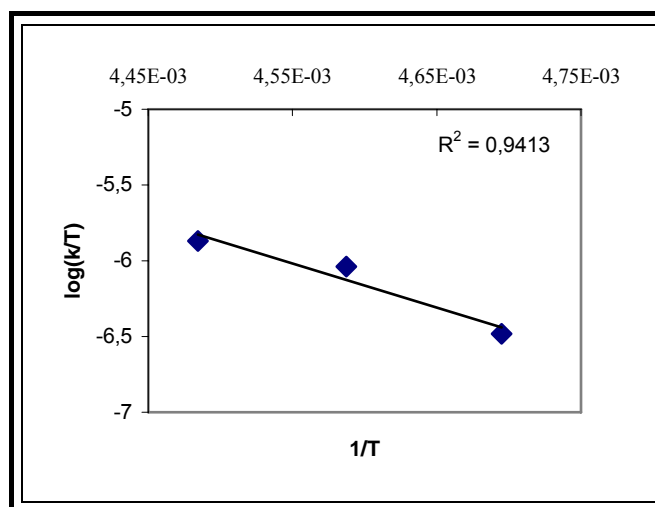
Les graphes obtenus représentent des droites avec de très bons coefficients de corrélations R^2 . L'hypothèse est donc vérifiée : la réaction d'isomérisation de la diphosphine **II.4.3'** est d'ordre 1 dans la gamme de température étudiée.

VI.1.f. Evaluation de l'enthalpie libre d'activation.

A partir de la relation :

$$\text{Log} \frac{k}{T} = -10,32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{19,14T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{19,14}$$

le tracé de la droite $\log(k/T) = f(1/T)$ permet d'obtenir ΔH^\ddagger , pente de la droite et ΔS^\ddagger , ordonnée à l'origine. Le graphe III.4 présente cette droite.



Graph III.4 : droite représentative de $\log(k/T) = f(1/T)$.

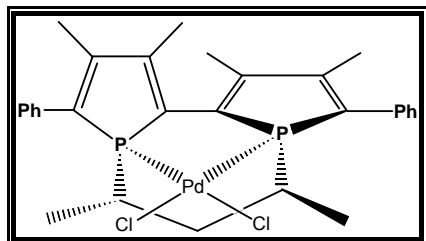
Il est dès lors possible d'atteindre la valeur de $\Delta G^\ddagger (= \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ qui correspond à la barrière d'inversion pyramidale du phosphore. A 218K, nous avons obtenus :

$$\Delta H^\ddagger = 55,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -58,7 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger_{218} &= 68,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ &= 16,5 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

VI.2. Complexes du palladium(II).



***R/Rp,Sp,Sc,Sc*-(+)-dichloro-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole palladium**

III.2.3'

$C_{29}H_{32}Cl_2P_2Pd$

$PM = 618 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide rouge

A une solution du ligand **II.4.3'** (0,09 mmol) dans CH_2Cl_2 distillé (10 mL) est ajouté $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (25,94mg, 0,10 mmol) en solution dans 10mL de CH_2Cl_2 distillé. Le mélange est agité pendant 16h à température ambiante, filtré sur un filtre PTFE puis évaporé sous pression réduite.

Le résidu ainsi obtenu est alors dissous dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipité au pentane. Après filtration et lavage au pentane et séchage sous vide, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre rouge.

Rendement = 90%.

RMN 1H ($CDCl_3$) : $\delta = 0,75$ (dd, $J_{H,P2}=14,2\text{Hz}$, $J_{H,H}=7,0\text{Hz}$, 3H, $\underline{CH}_3\text{-CH}$), $0,93$ (dd, $J_{H,P1}=16,4\text{Hz}$, $J_{H,H}=7,2\text{Hz}$, 3H, $\underline{CH}_3\text{-CH}$), $2,22$ (d, $J_{H,P1}=2,4\text{Hz}$, 3H, $\underline{CH}_3\text{-C-C}$), $2,26$ (d, $J_{H,P2}=2,4\text{Hz}$, 3H, $\underline{CH}_3\text{-C-C}$), $2,44$ (s, 3H, $\underline{CH}_3\text{-C-C-Ph}$), $2,47$ (s, 3H, $\underline{CH}_3\text{-C-C-Ph}$), $7,32\text{-}7,49$ (m, 6H, $H_{\text{meta,para}}$), $7,90$ (m, 4H, H_{ortho}).

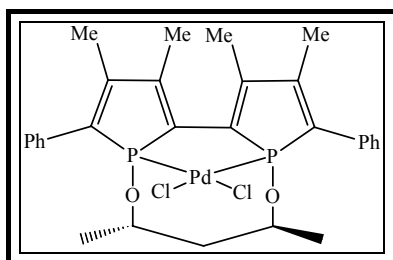
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): $\delta = 12,68$ (d, $J_{C,P1}=6,2\text{Hz}$, $\underline{CH}_3\text{-CH-P1}$), $17,73$ (dd, $J_{C,P}=10,3\text{Hz}$, $J_{C,P}=18,6\text{Hz}$, $\underline{CH}_3\text{-C-C}$), $19,05$ (s, $\underline{CH}_3\text{-CH-P2}$), $19,56$ (dd, $J_{C,P}=10,3\text{Hz}$, $J_{C,P}=41,1\text{Hz}$, $\underline{CH}_3\text{-C-C}$), $29,72$ (dd, $J_{C,P}=4,5\text{Hz}$, $J_{C,P}=20,7\text{Hz}$, $\underline{CH-P1}$), $34,18$ (dd, $J_{C,P}=7,0\text{Hz}$, $J_{C,P}=19,3\text{Hz}$, $\underline{CH-P2}$), $43,79$ (t, $J_{C,P}=7,5\text{Hz}$, \underline{CH}_2), $128,74$ (d, $J_{C,P}=14,7\text{Hz}$, $\underline{CH}_{\text{para}}$), $129,66$ (d, $J_{C,P}=24,4\text{Hz}$, $\underline{CH}_{\text{méta}}$), $131,4$ (d, $J_{C,P}=5,2\text{Hz}$, $\underline{CH}_{\text{ortho}}$), $133,19$ (d, $J_{C,P}=12,6\text{Hz}$, C_{ipso}), $132,36$ (d, $J_{C,P}=4,7\text{Hz}$, $\underline{CH}_{\text{ortho}}$), $135,26$ (m, $\underline{C-P}$), $141,96$ (d, $J_{C,P}=51,8\text{Hz}$, $\text{Ph-}\underline{C}$), $143,59$ (dd, $J_{C,P}=11,35\text{Hz}$, $J_{C,P}=46\text{Hz}$, $\underline{CH}_3\text{-C-}$), $155,06$ (dd, $J_{C,P}=16,62\text{Hz}$, $J_{C,P}=16,58\text{Hz}$, $\underline{CH}_3\text{-C-}$).

RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = 76,4$ (s, P1), $84,5$ (s, P2).

$[\alpha]_D = +144,0$ (CH_2Cl_2 , $c = 0,2$).

MS (FAB, matrice MNBA) $m/z = 583[M-Cl]^+$ (100%).

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation du dichlorométhane.



**Dichloro-1,1'-(pentane-2,4-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

palladium

III.3.3

$C_{29}H_{32}Cl_2O_2P_2Pd$

PM = 651 g.mol⁻¹

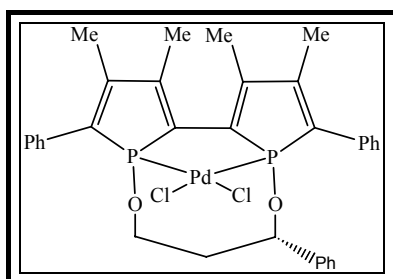
Solide rouge

Le complexe **III.3.3** a été obtenu en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour le complexe précédent à partir du ligand **II.7.3** et de $[PdCl_2(PhCN)_2]$ comme précurseur du palladium (II).

Rendement= 66%.

$[\alpha]_D = -126$ (CH_2Cl_2 , $c = 0,1$).

RMN ³¹P ($CDCl_3$): $\delta = 105,92$ (br s).



**Dichloro-1,1'-(3-phénylpropane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

palladium

III.3.8

$C_{33}H_{34}Cl_2O_2P_2Pd$

PM = 699 g.mol⁻¹

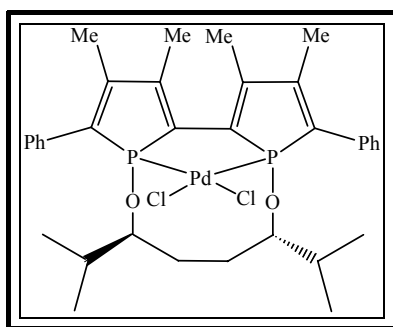
Solide rouge

Le complexe **III.3.8** a été obtenu à partir du **II.7.8** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.3.3**.

Rendement= 70%.

$[\alpha]_D = -237$ (CH_2Cl_2 , $c = 0,1$).

RMN ³¹P ($CDCl_3$): $\delta = 108,51$ (br s), 111,13 (br s).



**Dichloro-1,1'-(2,7-diméthyl-octane-3,6-dioxy)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

palladium

III.3.6

$C_{34}H_{42}Cl_2O_2P_2Pd$

PM = 721 g.mol⁻¹

Solide rouge

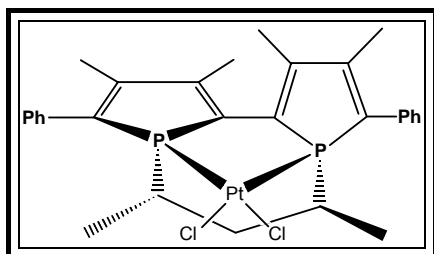
Le complexe **III.3.6** a été obtenu à partir du **II.7.6** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.3.3**.

Rendement= 72%.

$[\alpha]_D = -134$ (CH₂Cl₂, c= 0,1).

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 91,35 (br s).

VI.3. Complexes du platine(II).



***S*[*Rp,Sp,Sc,Sc*]-(-)-dichloro-1,1'-(pentane-2,4-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

platine

III.4. 3'

$C_{29}H_{32}Cl_2P_2Pt$

PM = 707 g.mol⁻¹

Solide jaune

A une solution de ligand **II.4.3'** (0,19mmol) dans le toluène distillé (20 mL) est ajouté lentement [PtCl₂(CH₃CN)₂] solide (69mg, 0,19mmol). La solution est portée à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement et concentration de la solution, le complexe est précipité par addition de pentane (20 ml). Après filtration, lavage au pentane et séchage sous vide, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre jaune.

Rendement= 92%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 0,79 (dd, $J_{H,P2}=25,0$ Hz, $J_{H,H}=5,0$ Hz, 3H, CH₃-CHP2), 0,96 (dd, $J_{H,P1}=25,0$ Hz, $J_{H,H}=5,0$ Hz, 3H, CH₃-CH-P1), 1,50 (m, 2H, CH-P), 2,20 (d, $J_{H,P1}=5,0$ Hz, 3H,

$\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,29 (d, $J_{\text{H,P}2}=5,0\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,42 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 2,47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 2,53 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CHP}$), 7,33-7,37 (m, 2H, H_{para}), 7,44-7,48 (m, 4H, H_{meta}), 7,85 (d, $J_{\text{H,H}}=5,0\text{Hz}$, 2H, H_{ortho}), 7,98 (d, $J_{\text{H,H}}=5,0\text{Hz}$, 2H, H'_{ortho}).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 13,55$ (d, $J_{\text{C,P}1}=3,7\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CHP1}$), 17,14 (d, $J_{\text{C,P}1}=11,2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 17,23 (d, $J_{\text{C,P}1}=11,2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 18,33 (s, $\text{CH}_3\text{-CH-P2}$), 18,75 (d, $J_{\text{C,P}}=10,0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 19,15 (d, $J_{\text{C,P}}=11,2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 27,98 (dd, $J_{\text{C,P}}=2,5\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}}=26,2\text{Hz}$, CH-P1), 32,89 (dd, $J_{\text{C,P}}=3,7\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}}=28,7\text{Hz}$, CH-P2), 43,53 (s, CH_2), 128,24 (d, $J_{\text{C,P}}=6,25\text{Hz}$, CH_{para}), 128,68 (s, CH_{meta}), 128,89 (s, CH_{meta}), 130,73 (d, $J_{\text{C,P}}=3,7\text{Hz}$, CH_{ortho}), 131,79 (d, $J_{\text{C,P}}=3,7\text{Hz}$, CH_{ortho}), 133,16 (d, $J_{\text{C,P}}=12,5\text{Hz}$, C_{ipso}), 133,94 (d, $J_{\text{C,P}}=11,2\text{Hz}$, C-P), 141,58 (m, Ph-C), 143,21 (m, $\text{CH}_3\text{-C-}$), 154,69 (m, $\text{CH}_3\text{-C-}$).

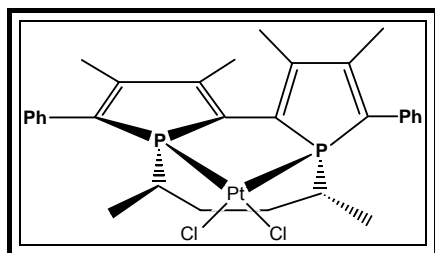
RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 53,86$ (d, $J_{\text{P}1,\text{P}2}=12,1\text{Hz}$, $J_{\text{P}1,\text{Pt}}=3193,6\text{Hz}$, P1), 58,41 (s, $J_{\text{P}2,\text{Pt}}=3193,6\text{Hz}$, P2).

RMN ^{195}Pt (CDCl_3): $\delta = -4232,24$ (t, $J_{\text{Pt,P}}=3167,7\text{Hz}$).

$[\alpha]_{\text{D}} = -96,1$ (CH_2Cl_2 , $c = 0,2$).

MS (FAB, matrice MNBA) $m/z = 673[\text{M-Cl}]^+$.

Des monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



***S*[*Rp,Sp,Rc,Rc*]-(-)-dichloro-1,1'-(hexane-2,5-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole**

platine

III.4.5

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$

PM = 722 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide jaune

Le complexe **III.4.5** a été obtenu à partir du **II.4.5** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.4.3**.

Rendement = 91%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 0,91$ (dd, $J_{\text{H,P}2}=15,0\text{Hz}$, $J_{\text{H,H}}=15,0\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 1,07 (dd, $J_{\text{H,P}1}=20,0\text{Hz}$, $J_{\text{H,H}}=15,0\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 1,74 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-CH-P}$), 1,96 (d, $J_{\text{H,P}1}=1,92\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,12 (d, $J_{\text{H,P}2}=1,92\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,34 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 2,37 (s, 3H,

$\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 7,29-7,37 (m, 2H, H_{para}), 7,39-7,43 (m, 4H, H_{meta}), 7,65 (m, 2H, H_{ortho}), 7,71 (m, 2H, H'_{ortho}).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 12,53$ (d, $J_{\text{C,P1}}=2,86\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CHP1}$), 15,88 (d, $J_{\text{C,P2}}=2,51\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH-P2}$), 16,31 (d, $J_{\text{C,P1}}=10,1\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 16,42 (d, $J_{\text{C,P1}}=10,1\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 19,45 (d, $J_{\text{C,P}}=11,3\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 20,05 (dd, $J_{\text{C,P}}=10,1\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 27,33 (d, $J_{\text{C,P}}=2,5\text{Hz}$, $J_{\text{C,P}}=26,7\text{Hz}$, CH-P1), 29,84 (s, CH-P2), 33,63 (d, $J_{\text{C,P}}=26,4\text{Hz}$, CH_2), 37,08 (d, $J_{\text{C,P}}=33,96\text{Hz}$, CH_2), 128,21 (m, CH_{para}), 128,39 (m, $\text{CH}_{\text{méta}}$), 131,06 (d, $J_{\text{C,P}}=2,5\text{Hz}$, CH_{ortho}), 131,65 (d, $J_{\text{C,P}}=2,5\text{Hz}$, CH_{ortho}), 133,54 (d, $J_{\text{C,P}}=11,3\text{Hz}$ C_{ipso}), 134,02 (d, $J_{\text{C,P}}=11,3\text{Hz}$, C-P), 143,65 (m, Ph-C), 145,98 (m, $\text{CH}_3\text{-C-}$), 153,65 (d, $J_{\text{C,P}}=17,5\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-C-}$).

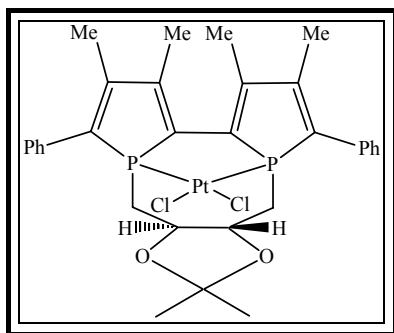
RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 50,24$ (d, $J_{\text{P1,P2}}=6,1\text{Hz}$, $J_{\text{P1,Pt}}=3265,0\text{Hz}$, P1), 62,00 (s, $J_{\text{P2,Pt}}=3265,0\text{Hz}$, P2).

RMN ^{195}Pt (CDCl_3): $\delta = -4209,73$ (t, $J_{\text{Pt,P}}=3270,0\text{Hz}$).

$[\alpha]_{\text{D}} = -124,6$ (CH_2Cl_2 , $c = 0,2$).

MS (FAB, matrice MNBA) $m/z = 687[\text{M-Cl}]^+$.

Des monocristaux sont obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



(+)-dichloro-1,1'-(2,3-*O*-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-diyl)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole platine

III.4.7

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$

PM = 766 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide jaune

Le complexe **III.4.7** a été obtenu à partir du **II.4.7** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.4.3**.

Rendement = 94%.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,34$ (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 1,76 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-P1}$), 2,09 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,10 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C}$), 2,34 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-C-Ph}$), 2,45 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C-CPh}$), 2,65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P2}$), 3,06 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-P1}$), 3,75 (m, 1H, $\text{CH-CH}_2\text{-P2}$), 5,03 (m, 1H, $\text{CH-CH}_2\text{-P1}$), 7,37-7,65 (m, 10H, Ph).

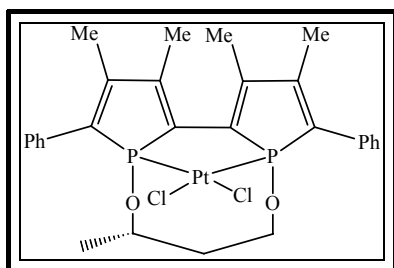
RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 16,54$ (d, $J_{\text{C,P1}}=15,0\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-C-Ph}$), $16,59$ (d, $J_{\text{C,P2}}=16,2\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-C-Ph}$), $19,35$ (d, $J_{\text{C,P1}}=11,2\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-C}$), $20,15$ (d, $J_{\text{C,P2}}=11,2\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-C}$), $26,77$ (s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), $26,94$ (s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$), $33,09$ (d, $J_{\text{C,P2}}=27,5\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P2}$), $36,23$ (d, $J_{\text{C,P1}}=30,0\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-P1}$), $78,04$ (d, $J_{\text{C,P1}}=10\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H-CH}_2\text{-P1}$), $78,68$ (d, $J_{\text{C,P2}}=3,7\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H-CH}_2\text{-P2}$), $109,27$ (s, $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}$), $128,56$ (s, C_{para}), $128,63$ (s, C_{para}), $130,56$ (d, $J_{\text{C,P}}=3,7\text{Hz}$, C_{meta}), $130,85$ (s, $\underline{\text{C}}\text{-P2}$), $131,61$ (d, C_{ortho}), $131,73$ (d, $J_{\text{C,P1}}=3,7\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{-P1}$), $132,10$ (d, $J_{\text{C,P2}}=11,2\text{Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso-P2}}$), $133,08$ (s, $\text{C}_{\text{ipso-P1}}$), $135,20$ (s, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}\text{-P1}$), $136,75$ (s, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}\text{-P(2)}$), $144,69$ (m, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-Ph}$), $145,38$ (s, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-Ph}$), $153,11$ (s, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-P1}$), $153,22$ (s, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{-C-P2}$).

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 34,55$ (d, $J_{\text{P1,P2}}=4,05\text{Hz}$, $J_{\text{P1,Pt}}=3231,9\text{Hz}$, P1), $37,36$ (s, $J_{\text{P2,Pt}}=3231,9\text{Hz}$, P2).

RMN ^{195}Pt (CDCl_3): $\delta = -4144,98$ (t, $J_{\text{Pt,P}}=3238,9\text{Hz}$).

$[\alpha]_{\text{D}} = +227,7$ (CH_2Cl_2 , $c=0,2$).

MS (FAB, matrice MNBA) $m/z = 731[\text{M-Cl}]^+$.



(+)-Dichloro-1,1'-(butane-1,3-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole platine

III.5.2

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$

$\text{PM} = 726.\text{g.mol}^{-1}$

Solide jaune

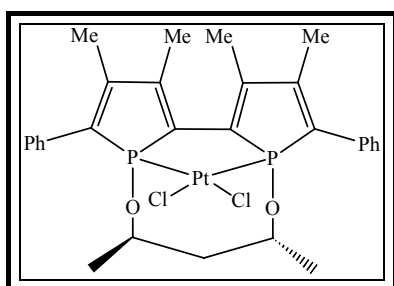
A une solution de ligand **II.7.2** (0.09 mmol) dans le dichlorométhane distillé (10 mL) est ajouté $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (34,81mg, 0,10 mmol) solide. Le mélange est agité pendant 3h à température ambiante, puis filtré sur un filtre PTFE et concentré sous pression réduite. 40 mL de pentane sont alors ajoutés pour faire précipiter le complexe. Après filtration, triple lavage au pentane (3×10 mL) et séchage sous vide, le complexe est obtenu sous forme d'une poudre jaune.

Rendement= 85%.

RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 106$ (s, $J_{\text{Pt,P1}}=2950\text{Hz}$), 109 (s, $J_{\text{Pt,P2}}=2950\text{Hz}$).

$[\alpha]_{\text{D}} = +159,5$ (CH_2Cl_2 , $c=0,2$).

MS (FAB, matrice MNBA) $m/z: 691[\text{M-Cl}]^+$.



**(-)-Dichloro-1,1'-(pentane-2,4-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole platine**

III.5.3'

$C_{29}H_{32}Cl_2O_2P_2Pt$

PM : 741 g.mol⁻¹

Solide jaune

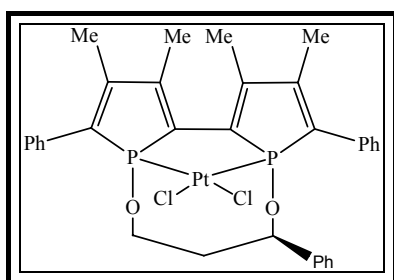
Le complexe **III.5.3** a été obtenu à partir du **II.7.3'** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

Rendement = 90%.

RMN ³¹P (81,015 MHz, CDCl₃): δ = 105,30 (s, J_{Pt,P}=2878,5Hz).

[α]_D = -315 (CH₂Cl₂, c = 0,2).

MS (FAB, matrice MNBA) m/z = 706[M-Cl]⁺.



**(-)-Dichloro-1,1'-(3-phénylpropane-1,3-dioxy)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole
platine**

III.5.8'

$C_{33}H_{34}Cl_2O_2P_2Pt$

PM = 789 g.mol⁻¹

Solide jaune

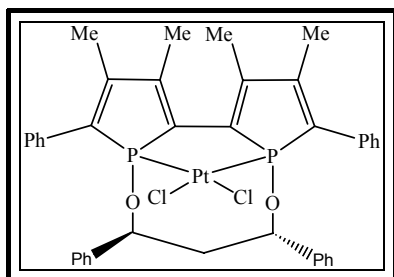
Le complexe **III.5.8'** a été obtenu à partir du **II.7.8'** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

Rendement = 79%.

RMN ³¹P (CDCl₃): δ = 106,98 (s, J_{Pt,P1}=2896,2Hz), 108,56 (s, J_{Pt,P2}=2902,3Hz).

[α]_D = -58,5 (CH₂Cl₂, c = 0,2).

MS (FAB, matrice MNBA) m/z = 754[M-Cl]⁺.



(+)-Dichloro-1,1'-(1,3-diphénylpropane-1,3-dioxy)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole

platine

III.5.4

$C_{39}H_{36}Cl_2O_2P_2Pt$

PM = 865 g.mol⁻¹

Solide jaune

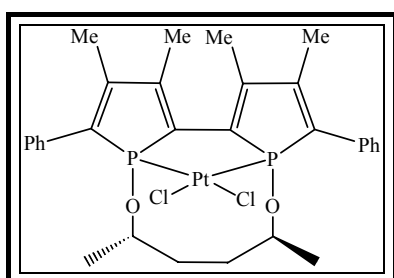
Le complexe **III.5.4** a été obtenu à partir du **II.7.4** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

Rendement = 90%.

RMN ³¹P (81,015 MHz, CDCl₃): δ = 107,78 (s, J_{Pt,P1}=2848Hz), 108,18 (s, J_{Pt,P2}=2848Hz).

[α]_D = +91,8 (CH₂Cl₂, c = 0,3).

MS (FAB, matrice MNBA) *m/z* = 860[M-Cl]⁺.



(+)-Dichloro-1,1'-(hexane-2,5-dioxy)-3,3',4,4'-
tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole platine

III.5.5

$C_{30}H_{34}Cl_2O_2P_2Pt$

PM = 755 g.mol⁻¹

Solide jaune

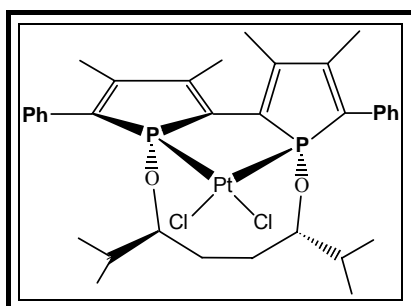
Le complexe **III.5.5** a été obtenu à partir du **II.7.5** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

Rendement = 87%.

RMN ³¹P (81,015 MHz, CDCl₃): δ = 105,02 (s, J_{Pt,P}=2891,4Hz).

[α]_D = +313,2 (CH₂Cl₂, c = 0,2).

MS (FAB, matrice MNBA) *m/z* = 720[M-Cl]⁺.



S[*Rp,Sp,Sc,Sc*]-(+)-dichloro-1,1'-(2,7-diméthyl-octane-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-

biphosphole platine

III.5.6

$C_{34}H_{42}Cl_2O_2P_2Pt$

PM : 809 $g \cdot mol^{-1}$

Solide rouge

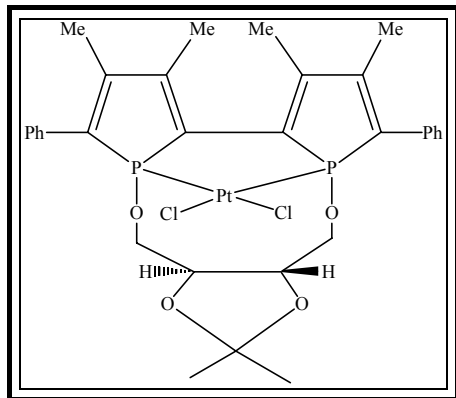
Le complexe **III.5.6** a été obtenu à partir du **II.7.6** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

Rendement = 83%.

RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = 106,71$ (d, $J_{P_1,P_2}=6,06$ Hz, $J_{Pt,P_1}=4112,7$ Hz), $109,77$ (d, $J_{P_1,P_2}=6,06$ Hz, $J_{Pt,P_1}=3787,3$ Hz).

$[\alpha]_D$ = +193,7 (CH_2Cl_2 , $c = 0,2$).

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente du dichlorométhane.



(+)-Dichloro-1,1'-(2,3-*O*-isopropylidène-2,3-dihydroxybutane-1,4-dioxy)-3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-biphosphole platine

III.5.7

$C_{31}H_{34}Cl_2O_4P_2Pt$

PM = 798 $g \cdot mol^{-1}$

Solide jaune

Le complexe **III.5.7** a été obtenu à partir du **II.7.7** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.5.2**.

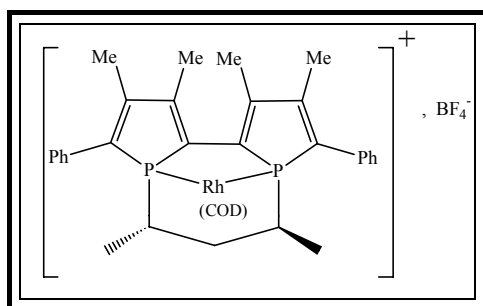
Rendement = 84%.

RMN ^{31}P (81,015 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 109,89$ (s, $J_{Pt,P}=2909,4$ Hz).

$[\alpha]_D$ = +311,9 (CH_2Cl_2 , $c = 0,2$).

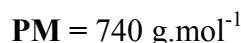
MS (FAB, matrice MNBA) $m/z = 763[M-Cl]^+$.

VI.4. Complexes du rhodium(I).



**Tétrafluoroborate de 1,1'-(pentane-2,4-diyl)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-
biphosphole-1,5-cyclooctadiène rhodium**

III.6. 3'



Solide rouge

VI.4.a. A partir du dimère $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

Dans tube de Schlenk sous argon, le ligand **II.4. 3'** (50 mg, 0,11 mmol) est solubilisé dans CH_2Cl_2 (2 mL) et la solution est refroidie à -90°C pendant une heure. Cette solution est rapidement canulée sur une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (27,9 mg, 0,056 mmol) dans CH_2Cl_2 (4 mL) contenu dans un Schlenk refroidi à -90°C . Le milieu réactionnel est agité pendant 20 min à -90°C puis la température est ramenée à -78°C .

56 μl de 1,5-cyclooctadiène (0,45 mmol) sont additionnés lentement à la microsiringue, puis 44 mg de tétrafluoroborate d'argent (0,23 mmol) sous forme solide. Le mélange réactionnel est ramené lentement à température ambiante puis laissé sous agitation pendant une nuit.

Après filtration sur célite pour éliminer le chlorure d'argent formé, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est alors lavé avec $3 \times 10 \text{ mL}$ d'éther puis séché sous vide. Le complexe est obtenu sous forme d'un solide rouge.

Rendement= 75 %.

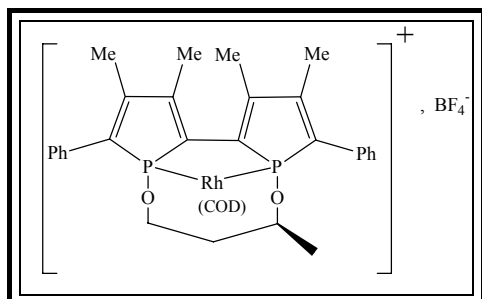
RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (81,015 MHz, CDCl_3): $\delta = 74,81 \text{ ppm}$ (dd, P1, $^1J_{\text{Rh,P1}}=126,6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}}=29,0 \text{ Hz}$) ; $75,84 \text{ ppm}$ (dd, P2, $^1J_{\text{Rh,P2}}=126,9 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}}=29,0 \text{ Hz}$),

MS (FAB, matrice MNBA)= m/z (%)=653 (100%) $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$.

VI.4.b. A partir du monomère $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$.

Dans tube de Schlenk sous argon, le ligand **II.4. 3'** (25 mg, 0,06 mmol) et le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ sont dissous dans 5 mL de CH_2Cl_2 . Le milieu réactionnel est agité pendant 2 heures. Le solvant est évaporé et le produit est dissous dans 0,6 mL de CDCl_3 pour une analyse RMN.

RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (81,015 MHz, CDCl_3): $\delta = 74,81$ ppm (dd, P1, $^1J_{\text{Rh,P1}}=126,6$ Hz, $^2J_{\text{P1,P2}}=29,0$ Hz) ; $75,84$ ppm (dd, P2, $^1J_{\text{Rh,P2}}=126,9$ Hz, $^2J_{\text{P1,P2}}=29,0$ Hz),



**Tétrafluoroborate de 1,1'-(butane-1,3-dioxy)-
3,3',4,4'-tétraméthyl-5,5'-diphényl-2,2'-
biphosphole-1,5-cyclooctadiène rhodium**

III.7.2

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$

PM : $760 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide rouge

Le complexe **III.7.2** a été obtenu à partir du **II.7.2** en utilisant le même mode opératoire que celui décrit pour la synthèse du complexe précédent **III.6.3'** en utilisant le dimère $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

Rendement = 77%.

RMN ^{31}P (81,015 MHz, CDCl_3): $\delta = 154,44$ (dd, $^1J_{\text{Rh,P1}}=158,3\text{Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}}=28,3\text{Hz}$), $158,50$ (dd, $^1J_{\text{Rh,P1}}=158,9\text{Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}}=27,7\text{Hz}$).

CHAPITRE IV

EVALUATION DES LIGANDS DIPHOSPHINES ET DIPHOSPHINITES DERIVES DU 2,2'-BIPHOSPHOLE EN CATALYSE ASYMETRIQUE

I. INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre concerne l'évaluation de nos ligands diphosphines et diphosphinites, à motif 2,2'-biphosphole, dans des réactions de catalyse asymétrique classique.

Dans un premier temps, nous nous proposons d'effectuer quelques rappels bibliographiques concernant l'utilisation en catalyse du **BIPHOS** ainsi que celles des diphospholes chiraux, des ligands qui s'apparentent aux 2,2'-biphospholes.

Nous exposerons ensuite les premiers résultats concernant l'évaluation des diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole en substitution allylique, hydroformylation et hydrogénation.

II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

L'activité catalytique des complexes comportant des ligands 2,2'-biphosphole a été peu étudiée. Les seuls résultats décrits dans la littérature concernent les réactions de substitution allylique, d'hydrogénation et d'hydroformylation catalysées par des complexes comportant le ligand **BIPHOS**.

Par contre l'utilisation des diphospholes en catalyse organométallique et plus particulièrement des diphospholes chiraux en catalyse énantiosélective, a fait l'objet de nombreux travaux.

Dans cette introduction bibliographique, nous nous proposons de présenter les résultats les plus marquants obtenus en catalyse en utilisant le **BIPHOS** et des diphospholes chiraux.

II.1. Le BIPHOS en catalyse

II.1.a. Hydrogénation

L'hydrogénation des doubles liaisons C=C et C=O a été étudiée en série racémique en utilisant les complexes $[\text{Rh}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ou $[\text{Ir}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ comme précurseurs catalytiques¹.

Le complexe $[\text{Rh}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ catalyse l'hydrogénation de l'acide Z- α -acétamidocinnamique dans des conditions relativement douces de température et de pression, à 25°C sous une pression de 15 atmosphères, et conduit à une conversion de 100% en 20 heures (schéma IV.1). Par contre, le complexe d'iridium $[\text{Ir}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ s'est révélé beaucoup moins actif puisque le taux de conversion du substrat ne dépasse pas les 10% sous une pression de 150 atmosphères et à 55°C.

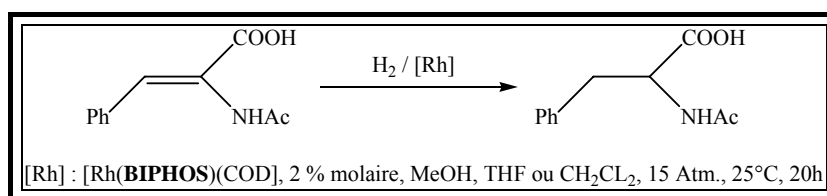


Schéma IV.1 : Hydrogénation de l'acide Z- α -acétamidocinnamique catalysée par le complexe $[\text{Rh}(\mathbf{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$

¹ Tissot, O. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G.G.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2385.

L'activité catalytique du complexe $[\text{Rh}(\text{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ pour l'hydrogénation de l'acétophénone est très faible. En effet, le taux de conversion du substrat ne dépasse pas les 10% dans des conditions relativement douces, 20°C sous une pression de 20 atmosphères. Une pression importante, 150 atmosphères, a été nécessaire à température ambiante pour obtenir un taux de conversion de 80% (schéma IV.2).

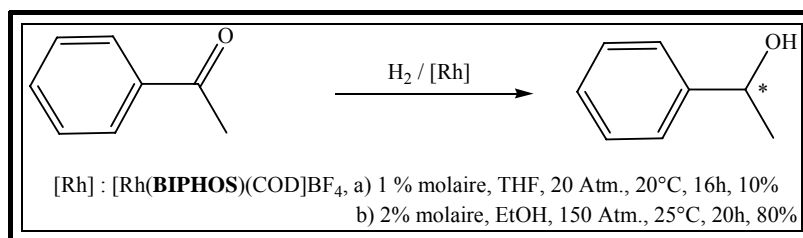


Schéma IV.2: Hydrogénation de l'acétophénone catalysée par le complexe $[\text{Rh}(\text{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$

II.1.b. Hydroformylation

L'hydroformylation du styrène a été étudiée avec le complexe racémique $[\text{Rh}(\text{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$. Sous une pression de 150 atmosphères dans l'acétonitrile, un bon taux de conversion, 72%, et une excellente régiosélectivité en isomère ramifié, 98% ont été obtenus¹ (schéma IV.3).

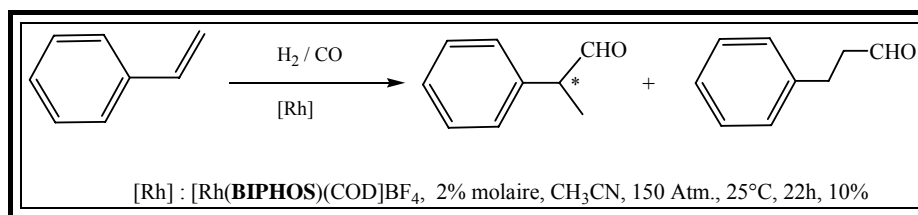


Schéma IV.3 : hydroformylation du styrène catalysée par le complexe $[\text{Rh}(\text{BIPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$

Cette régiosélectivité est tout à fait intéressante puisque ce résultat rivalise avec les résultats de Nozaki² obtenus avec des ligands de type phosphines-phosphites.

² Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Nano, S. Horiuchi, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 4413.

II.1.c Substitution allylique

La réaction de substitution allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-ényle par l'anion du diméthylmalonate catalysée par le palladium a été étudiée en séries racémique et asymétrique.

En série racémique, le système catalytique formé *in situ* par le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$ et le ligand **BIPHOS** présente une très bonne activité dans le dichlorométhane à 1% molaire puisqu'une conversion totale du substrat est observée en 10 mn à 35°C. Le complexe racémique préformé $[\text{PdCl}_2(\text{BIPHOS})]$ présente aussi une activité catalytique en substitution allylique mais elle est plus faible que celle du système catalytique généré *in situ*. Un temps de réaction beaucoup plus important est nécessaire pour obtenir une conversion totale du substrat (schéma IV.4).

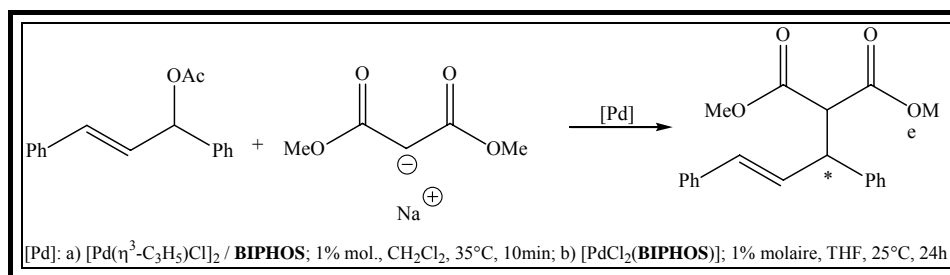


Schéma IV.4 : substitution allylique de l'acétate de 1,3-diphénylprop-2-ényle par l'anion du diméthylmalonate catalysée par des systèmes Pd/**BIPHOS**

En série asymétrique, le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{BIPHOS})]$ ³ énantiomériquement pur s'est révélé sélectif conduisant à une énantiosélectivité de 80%. Ce résultat est tout à fait intéressant, puisqu'il est comparable, ou meilleur que ceux obtenus avec des systèmes catalytiques Pd/ diphosphine chirale rigide⁴. Il constituait le seul exemple d'utilisation d'un 2,2'-biphosphole en catalyse asymétrique avant le début de ces travaux de thèse.

*En conclusion, l'utilisation des ligands 2,2'-biphosphole en catalyse est peu développée et peut se résumer aux seuls résultats obtenus par notre équipe avec le ligand **BIPHOS** en substitution allylique, hydrogénation et hydroformylation. Ce ligand, associé aux métaux couramment employés pour ce type de réactions présente un potentiel intéressant.*

³ Tissot, O. ; Gouygou, M. ; Dallemer, F. ; Daran, J-C. ; Balavoine, G.G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1076.

⁴ Hayashi, T.; Yamamoto, A.; Hagihara, T.; Ito, Y. *Tetrahedron Lett.* 1986, **27**, 191; b) Yamaguchi, M.; Shina, T.; Yamagishi, T.; Hida, M. *Tetrahedron Lett.* 1990, **31**, 5049; c) Robin, F.; Mercier, F.; Ricard, L.; Mathey, F.; Spagnol, M. *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1385.

Les travaux consacrés à l'utilisation des diphospholes chiraux en catalyse asymétrique sont plus nombreux. Nous nous proposons de faire un rapide état de l'art en la matière.

II.2. Les diphospholes chiraux en catalyse asymétrique.

De nombreux diphospholes chiraux ont été synthétisés et évalués en catalyse asymétrique. Ces études ont débuté en 1975 grâce aux travaux réalisés par Kagan et coll. Ces chercheurs ont modifié la structure de base de la **DIOP** en introduisant des motifs phospholes comme le dibenzophosphole⁵. Cette idée a été ensuite reprise par plusieurs équipes et de nombreux diphospholes chiraux ont été synthétisés (tableau IV.1).

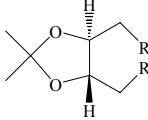
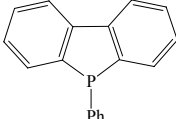
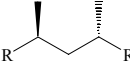
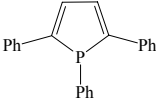
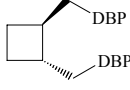
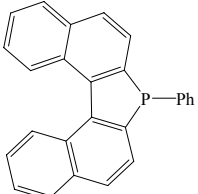
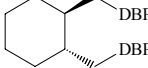
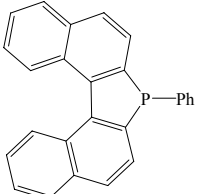
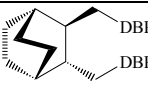
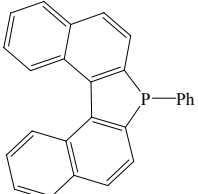
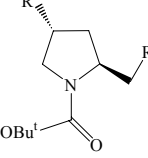
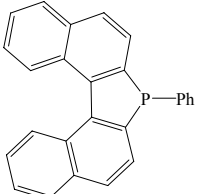
| Composés | Substituants | Nom abrégé | |
|---|---|---|---|
|  | R = DBP R = TPP R = BNP | DIOP-DBP ⁵ DIOP-TPP ⁶ DIOP-BNP ⁷ |  |
|  | R = DBP R = BNP | BDPP ⁸ Skewphos-BNP ⁵ | DBP  |
|  | - | IV.1 ⁹ | TPP  |
|  | - | IV.2 ¹⁰ |  |
|  | - | BCO-DBP ¹¹ |  |
|  | R = DBP, R' = PPh ₂ R = PPh ₂ , R' = DBP R = R' = DBP | BPPM-DBP-PPh₂ ¹² BPPM-PPh₂-DBP ¹² BPPM-(DBP)₂ ¹² | BNP  |

Tableau IV.1 : Diphospholes évoqués dans ce chapitre.

⁵ Dang, T.P. ; Poulin, J-C. ; Kagan, H.B. *J. Organomet. Chem.* 1975, **91**, 105.

⁶ Hajouji, H. ; Neibecker, D. ; Réau, R. *C. R. Acad. Sci. Paris, série II*, 1991, **312**, 229.

⁷ Gladiali, S. ; Fabbri, D. ; Kollar, L. ; *J. Organomet. Chem.* 1995, **491**, 91.

⁸ Toth, I. ; Elsevier, C.J. ; De Vries, J.G. ; Bakos, J. ; Smeets, W.J.J. ; Speck, A.L. *J. Organomet. Chem.* 1997, **540**, 15.

⁹ Tanaka, M. ; Hayashi, T. ; Ogata, I. *36th National Meeting of the Chemical Society of Japan*; 3E41, Osaka, April 1977.

¹⁰ Tanaka, M. ; Ikeda, Y. ; Hayashi, T. ; Ogata, I. *23rd Symposium of Organometallic Chemistry Japan*, 204A, Tokyo, October 1975.

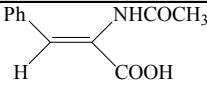
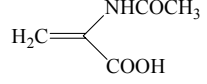
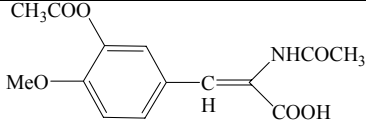
¹¹ Consiglio, G. ; Nefkens, S.C.A. ; Borer, A. *Organometallics*, 1991, **10**, 2046.

¹² Stille, J.K. ; Su, M. ; Brechot, P. ; Parrinello, G. ; Hegedus, L.G. *Organometallics*, 1991, **10**, 1183.

Nous présenterons ici une synthèse bibliographique des travaux utilisant les diphospholes chiraux, dans les différentes réactions de catalyse asymétrique étudiées : hydrogénation, hydroformylation et alcoxycarbonylation.

II.2.a. Hydrogénation.

En 1975, Kagan et coll. ont été les premiers à effectuer des essais d'hydrogénation asymétrique avec la **DIOP-DBP**, associée au rhodium, sur divers précurseurs d'acides aminés⁵ (tableau IV.2).

| Substrat | Rendements optiques ¹³ (configuration) | |
|---|---|----------------------|
| | (+)- DIOP | (+)- DIOP-DBP |
|  | 81 (<i>R</i>) | 28 (<i>S</i>) |
|  | 73 (<i>R</i>) | 34 (<i>R</i>) |
|  | 84 (<i>R</i>) | 14 (<i>S</i>) |

Conditions : $[RhCl(CH_2=CH_2)]_2$; benzène/EtOH (1/2); $P(H_2)=1,1$ Atm. ; 20°C

Tableau IV.2 : hydrogénation de précurseurs d'acides aminés

Cependant, les rendements optiques obtenus sont faibles et systématiquement inférieurs à ceux obtenus pour la **DIOP**. Ces premiers résultats ont été confirmés au cours de la même année par Tanaka et coll.¹⁴.

En 1979, ces mêmes auteurs ont utilisé de nouveaux diphospholes chiraux, **IV.1** et **IV.2**¹⁵, et les ont testés, en les associant au rhodium, en hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique. Les rendements optiques sont également faibles, de l'ordre de 26%.

Il a fallu attendre 1992 pour que Neibecker et coll. obtiennent de meilleurs résultats avec le système Rh/**DIOP-TPP**¹⁶. Ce système étudié dans l'hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique a conduit à des rendements optiques de 70%,

¹³ Calculés à partir des pouvoirs rotatoires.

¹⁴ Tanaka, M ; Ikeda, Y. ; Ogata, I. *Chem. Lett.* 1975, 1115.

¹⁵ Hayashi, T. ; Tanaka, M. ; Ikeda, Y. ; Ogata, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975, **52**, 2605.

¹⁶ Brunet, J.J. ; Hajouji, H. ; Ndjanga, J.C. ; Neibecker, D. *J. Mol. Catal.* 1992, **72**, 121.

*Malgré l'amélioration des résultats au fil des années, les systèmes diphospholes chiraux/ [Rh] se montrent moins compétitifs que des systèmes comprenant la **DIOP** ou la **BINAP**. C'est probablement pour cette raison que peu de travaux ont été consacrés à l'hydrogénation asymétrique.*

L'hydroformylation, par contre, a fait l'objet d'un plus grand intérêt.

II.2.b. Hydroformylation.

De nombreux complexes du rhodium et du platine comportant des ligands diphospholes chiraux différents ont été utilisés. Les comportements dépendent du métal employé : les catalyseurs au rhodium sont en effet plus actifs et plus sélectifs que les catalyseurs au platine qui sont considérés comme plus stéréosélectifs, tout en nécessitant des pressions plus élevées¹⁷.

II.2.b.i. Complexes du rhodium.

En 1975, Tanaka et coll. décrivent les premiers travaux sur l'hydroformylation d'oléfines impliquant le ligand **DIOP-DBP**¹³ et obtiennent de meilleurs résultats qu'avec la **DIOP** dans des conditions analogues.

Les réactions d'hydroformylation du styrène, du but-1-ène et du cis-but-2-ène ont alors été étudiées avec différents ligands diphospholes. Le tableau IV.3 fournit une sélection de résultats obtenus dans des conditions de réactions identiques.

Il apparaît clairement que la substitution de PPh₂ par le **DBP** sur les diphosphines utilisées procure de bien meilleurs résultats. En effet, les rendements, les régiosélectivités (excepté dans le cas du cis-2-butène) et les puretés optiques sont systématiquement améliorés.

¹⁷ Gladiali, S. ; Bayon, J.C. ; Claver, C. *Tetrahedron : Asymmetry*, 1995, **6**, 1453.

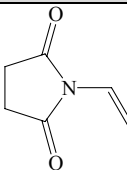
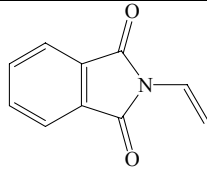
| Type de ligand | Phosphine | Substrats | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|-------|----------|------|--------------------|-------|----------|------|-------------------------|-------|----------|------|
| | | Styrène (80°C)* | | | | But-1-ène (90°C)** | | | | Cis-but-2-ène (120°C)** | | | |
| | | Rdt relatif | r (%) | p.o. (%) | conf | Rdt | r (%) | p.o. (%) | conf | Rdt | r (%) | p.o. (%) | conf |
| (+)-IV.2 | PPh ₂ | 0.16 | 83 | 12 | S | 0.31 | 28 | 12 | S | 0.21 | 100 | 3 | R |
| (-)-IV.2 | DBP | 0.70 | 91 | 0.6 | R | 0.9 | 40 | 5 | S | 0.5 | 99 | 11 | R |
| (-)-DIOP | PPh ₂ | 0.47 | 65 | 18 | R | 2.8 | 11 | 7 | R | 0.65 | 98 | 10 | S |
| | DBP | 1.9 | 90 | 37 | S | 3.5 | 32 | 16 | S | 0.77 | 95 | 17 | R |
| (-)-IV.1*** | PPh ₂ | 8.2 | 71 | 4 | R | 6.4 | 10 | 2 | R | 0.76 | 98 | 8 | S |
| | DBP | 14 | 86 | 40 | S | 12 | 28 | 16 | S | 3.9 | 94 | 17 | R |

Conditions : [RhCl(CO)₂]₂ ; P(CO/H₂=1/1)=50Atm ; 1heure ; r : ramifié ; P.O : pureté optique ;

conf : configuration absolue du produit ; * P/Rh=8 ; ** P/Rh=4 ; *** [Rh(CO)₃]

Tableau IV.3 : hydroformylation de différentes oléfines.

En dehors des oléfines classiques dont nous venons de parler, l'hydroformylation des N-vinylimides a été étudiée par Stille et coll. en 1980¹⁸. Généralement, l'hydroformylation de tels substrats donne de meilleurs résultats que celle des alcènes, en raison de la rigidité du complexe intermédiaire se formant entre le rhodium, le groupement amide et la double liaison du substrat¹⁹. Les auteurs ont étudié l'hydroformylation du N-vinylsuccinimide et du N-vinylphthalamide (tableau IV.4)

| Substrat | Système catalytique | % ramifié | ee (%) (configuration) |
|---|---------------------------|-----------|------------------------|
|  | (+)-DIOP/Rh | 66 | 20 (R) |
| | (-)-DIOP-DBP/[Rh] | 32 | 41 (R) |
|  | (-)-DIOP-DBP/[Rh] | 69 | 34 (R) |
| | (-)-DIOP-DBP/[Rh]* | 35 | 38 (R) |

Conditions : Benzène ; P(CO/H₂=1/1)=34Atm ; * benzène/EtOH=9/1 ; ee=excès énantiomérique

Tableau IV.4 : résultats d'hydroformylation des N-vinylimides

¹⁸ Becker, Y. ; Einsenstadt, A. ; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* 1980, **45**, 2145.

¹⁹ Brown, J.M. ; Chaloner, P.A. *Tetrahedron Lett.* 1978, 1877.

Globalement, les excès énantiomériques du système **DIOP-DBP** sont supérieurs à ceux de la **DIOP**, mais les régiosélectivités fluctuent beaucoup.

En 1981, Hobbs et coll. ont utilisé le couple [Rh(acac)(COD)]/**DIOP-DBP** pour l'hydroformylation de l'acétate de vinyle²⁰ (schéma IV.5). Les excès énantiomériques obtenus alors, 51%, étaient les meilleurs de l'époque en matière d'hydroformylation asymétrique.

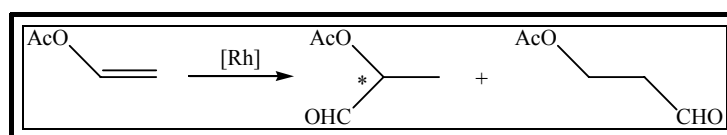


Schéma IV.5 : Hydroformylation de l'acétate de vinyle.

II.2.b.ii. Complexes du platine.

Le complexe [PtCl₂(**DIOP-DBP**)] est le premier complexe du platine à avoir été testé en hydroformylation du styrène et des dérivés du butène. Malheureusement, les puretés optiques ne dépassaient pas 22%²¹. Des résultats plus intéressants ont été obtenus par ajout d'étain, sous forme SnCl₂, H₂O²². En effet, l'hydroformylation du styrène en présence du complexe [PtCl₂(**DIOP-DBP**)]-SnCl₂ a conduit à une régiosélectivité de 82% en faveur de l'aldéhyde ramifié, et une pureté optique de 80%²³.

Il a fallu attendre les années 1990 pour que Consiglio et coll. étendent cette réaction à d'autres substrats, et diversifient les diphospholes utilisés^{24,25} (tableau IV.5).

| Substrat | Diphosphine utilisée | | | | | | | |
|--------------|----------------------|----------|------------------------|----------|------------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| | (R,R) -DIOP | | (R,R) -DIOP-DBP | | (R,R) -BCO-PPh ₂ | | (R,R) -BCO-DBP | |
| | r/l * | p.o. (%) | r/l * | p.o. (%) | r/l * | p.o. (%) | r/l * | p.o. (%) |
| 1-butène | 5/95 | 36 (R) | 15/85 | 39 (S) | 40/60 | 8 (S) | 14/86 | 67 (S) |
| Cis-2-butène | 77/23 | 24 (S) | 87/13 | 4 (R) | 75/25 | 2 (S) | 87/13 | 29 (R) |
| styrène | 31/69 | 29 (S) | 70/30 | 56 (R) | 42/58 | 23 (S) | 77/23 | 68 (S) |

Conditions : Benzène ; 80°C ; P(CO/H₂=1/1)=217Atm ; * rapport ramifié/linéaire

Tableau IV.5 : Résultats d'hydroformylation du styrène et des dérivés du butène par [PtCl₂(diphosphine)]-SnCl₂

²⁰ Hobbs, C.F. ; Knowles, W.S. *J. Org. Chem.* 1981, **46**, 4422.

²¹ Kawabata, Y. ; Suzuki, T.M. ; Ogata, I. *Chemistry Letters*, 1978, 361.

²² Pittman, C.U. ; Kawabata, Y. ; Flowers, L.I. *Chem. Commun.* 1982, 473.

²³ Consiglio, G. ; Pino, P. ; Flowers, L.I. ; Pittman, C.U. *Chem. Commun.* 1983, 612.

²⁴ Consiglio, G. ; Nefkens, S.C.A. ; Borer, A. *Organometallics*, 1991, **10**, 2046.

²⁵ Consiglio, G. ; Nefkens, S.C.A. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1990, **1**, 417.

Dans ces tests catalytiques, le diphosphole **BCO-DBP** a montré une nette supériorité, fournissant systématiquement de meilleurs rendements en produit ramifié et des énantiosélectivité plus élevées. Un autre très bon résultat a été obtenu avec ce système puisqu'à 40°C l'hydroformylation du styrène a conduit à 80% de produit ramifié avec une pureté optique de 86%.

A la même époque, Hegedus et coll.²⁶ ont étudié l'hydroformylation du styrène avec le système $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{BPPM}-(\text{phosphine})_2)]$. Ils ont observé une baisse d'énantiosélectivité lorsque le **DBP** est utilisé à la place de PPh_2 . Cette baisse a été attribuée à une racémisation provoquée par le catalyseur et par SnCl_2 . Afin de supprimer cet effet, de l'orthoformiate d'éthyle a été rajouté dans le milieu réactionnel afin de transformer les aldéhydes en acétal (schéma IV.6).

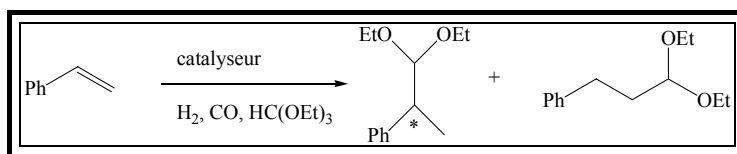


Schéma IV.6 : hydroformylation du styrène en présence d'orthoformiate d'éthyle

Les énantiosélectivités obtenues sont systématiquement supérieures à 96%, quelle que soit la **BPPM** utilisée. Ces résultats confirment l'hypothèse de la racémisation du produit et ont permis d'accéder à l'excès énantiomérique « vrai ».

La diphosphine **BPPM-(DBP)₂** a plus particulièrement été étudiée et, si elle s'avère inefficace avec les dérivés allyliques, un certain succès est obtenu dans le cas des vinyliques aromatiques avec des stéréosélectivités supérieures, ici aussi, à 96%.

Les travaux les plus récents concernant l'emploi du platine avec les diphospholes sont, à notre connaissance, ceux de Toth et coll.²⁷ avec $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{BDBPP})]$. Dans le cas du styrène, la régiosélectivité en aldéhyde ramifié peut atteindre 86%, avec cependant un faible excès énantiomérique de 19%.

²⁶ Stille, J.K. ; Su, M. ; Brechot, P. ; Parrinello, G. ; Hegedus, L.G. *Organometallics*, 1991, **10**, 1183.

²⁷ Toth, I. ; Elsevier, C.J. ; De Vries, J.G. ; Bakos, J. ; Smeets, W.J.J. ; Spek, A.L. *J. Organomet. Chem.* 1997, **540**, 15

Les résultats les plus marquants concernant l'hydroformylation du styrène¹⁷ en utilisant des diphospholes chiraux sont résumés dans le tableau IV.6.

| Ligands | P(H ₂) Atm. | P(CO) Atm. | T (°C) | Conversion | Sélectivité (en aldéhyde) | r/l | ee (%) |
|---|----------------------------|---------------|--------|------------|------------------------------|-------|-----------|
| (2<i>S</i>,4<i>S</i>)-Skewphos-BNP | 100 | 20 | 32 | 95% | 55% | 85/15 | 20 |
| (<i>R,R</i>)-DIOP-DBP | 230 | 79 | 36 | >90% | 65% | 82/18 | 80 |
| (<i>R,R</i>)-BCO-DBP | 148 | 69 | 50 | 95% | 75% | 80/20 | 86 |
| (2<i>S</i>,4<i>S</i>)-BPPM-BNP | 5 | 85 | 60 | 56% | - | 77/23 | >96 |

Tableau IV.6 : hydroformylation énantiosélective du styrène par des complexes de platine

II.2.b.iii. Ligands greffés sur support polymérique.

Pour conclure sur l'utilisation des diphospholes chiraux en hydroformylation asymétrique, signalons le cas du ligand **DIOP-DBP** greffé sur un support polymérique (schéma IV.7). Ce ligand est obtenu par copolymérisation du styrène et du divinylbenzène avec la **DIOP-DBP**. La chaîne ainsi obtenue compte environ 10% de sites actifs²⁸.

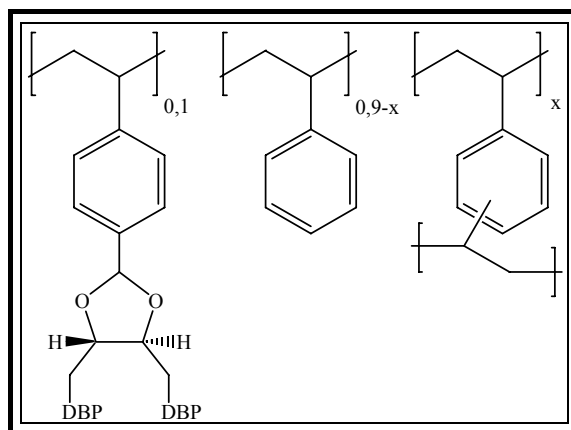


Schéma IV.7 : ligand **DIOP-DBP** greffé sur support polymérique.

Stille et coll. ont utilisé ce dérivé associé au rhodium²⁶ ou au platine²⁹.

Dans le cas du rhodium, l'hydroformylation du styrène ou du 1-pentène, a conduit à une meilleure régiosélectivité en isomère ramifié que celle obtenue avec le diphosphole libre dans les mêmes conditions. La stéréosélectivité reste par ailleurs faible (ee=6%).

²⁸ Fritschel, S.J. ; Ackerman J.J.H. ; Keyser, T. ; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* 1979, **44**, 3152.

²⁹ Parrinello, G. ; Deschenaux, R. ; Stille, J.K. *J. Org. Chem.* 1986, **51**, 4189.

Dans le cas du platine, l'hydroformylation du styrène, de l'acétate de vinyle, du N-vinylphthalamide et du norbornène donnent à l'inverse de moins bonnes régiosélectivités. Les excès énantiomériques sont dans ce dernier cas inférieurs à ceux obtenus avec le diphosphole libre.

Dans tous les cas, l'activité du ligand greffé est inférieure à l'activité procurée par le ligand libre. Il y a perte du nombre de sites catalytiques par unité de surface, le volume brassé par le copolymère reste ainsi plus faible par rapport à celui du ligand libre. Cependant, le recyclage du catalyseur, récupéré par simple filtration, reste tout de même un avantage.

Si la réaction d'hydroformylation a été largement étudiée avec le rhodium associé aux diphospholes, c'est avec le platine qu'elle a rencontré les succès les plus marquants. Les résultats obtenus pour l'hydroformylation du styrène mettent en évidence l'intérêt des diphospholes chiraux.

Hormis l'hydrogénation et l'hydroformylation, seule la réaction d'alcoxycarbonylation est à rajouter à l'emploi des diphospholes en catalyse.

II.2.c. Alcoxycarbonylation.

Catalysée par le palladium, l'alcoxycarbonylation consiste en l'obtention d'un ester à partir d'un alcène (schéma IV.X).

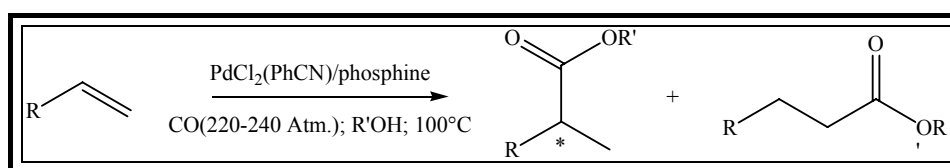


Schéma IV.8 : Réaction d'alcoxycarbonylation catalysée au palladium.

Tanaka et coll. ont plus particulièrement étudié l'alcoxycarbonylation de l' α -méthylstyrène³⁰ et du 2-phénylpropène³¹ en utilisant les diphospholes **IV.1**, **IV.2** et **DIOP-DBP**, associés au palladium. Dans ces deux exemples, les systèmes comportant les diphospholes **DBP** donnent en général de meilleurs résultats en terme de stéréosélectivité, que les systèmes comportant les diphosphines PPh₂. Ainsi, les produits de la réaction peuvent être

³⁰ Hayashi, T. ; Tanaka, M. ; Ogata, I. *Tetrahedron Lett.* 1978 , **41**, 3925.

³¹ Hayashi, T. ; Tanaka, M. ; Ogata, I. *J. Mol. Catal.* 1984, **26**, 17.

obtenus avec des excès énantiomériques de 44% dans le cas de l'utilisation de la **DIOP-DBP**. Cependant, la généralisation de cette réaction à d'autres substrats n'a pas procuré de bons résultats, tant au niveau de la régiosélectivité que de l'énantiosélectivité³⁰.

II.3. Conclusion

Nous venons de donner un aperçu de l'utilisation des diphospholes en catalyse. Ces ligands sont actifs en hydrogénation, en hydroformylation et en alcoxycarbonylation avec les métaux couramment employés dans ce type de réaction. L'hydrogénation et l'alcoxycarbonylation sont restées cependant peu étudiées et n'ont pas apporté de résultats vraiment marquants. L'utilisation des diphospholes avec le platine dans l'hydroformylation du styrène a par contre apporté les résultats les plus significatifs.

III. SUBSTITUTION ALLYLIQUE

III.1. Généralités

La réaction d'alkylation d'un substrat allylique par un nucléophile a été décrite pour la première fois par Tsuji et coll en 1965³². Cette réaction consiste à déplacer un mauvais nucléofuge (comme un acétate) en position allylique par un nucléophile en présence d'un métal riche en électrons. Elle est souvent réalisée dans des conditions plus douces qu'une SN₂, et permet d'accéder à de bonnes chimio-, régio- et stéréosélectivités.

En 1970 Walker et Halta ont découvert la possibilité de réaliser cette réaction en présence d'une quantité catalytique de palladium³³. Trost a ensuite reporté le premier exemple d'alkylation allylique énantiosélective.

La réaction de Tsuji-Trost est très utilisée en synthèse organique³⁴, elle permet la formation de liaisons C-C ou C-hétéroatome (voir le schéma IV.9).

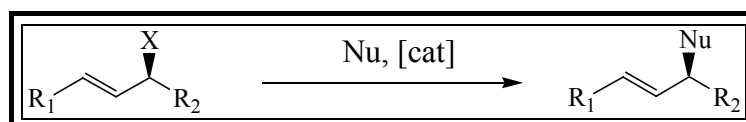


Schéma IV.9 : Réaction générale de substitution allylique

Le mécanisme de ces réactions catalysées par le palladium a été très étudié. Le cycle catalytique comporte quatre étapes élémentaires qui sont décrites dans le schéma IV.10.

Dans la première étape, le catalyseur qui est un complexe du palladium zéro, coordonne l'alcène. Le complexe [Pd^{II}(η^3 -allyl)] est obtenu dans la deuxième étape après déplacement du nucléofuge. L'attaque d'un nucléophile³⁵ s'effectue ensuite sur le carbone du système π -allyl pour conduire à la formation de deux complexes diastéréoisomères. Ces complexes libèrent finalement les produits finaux pour redonner le complexe actif du palladium(0).

³² Tsuji, J. ; Takahashi, H. ; Morikova, M. *Tetrahedron Lett.* 1965, 4387.

³³ a) Atkins, K.E. ; Walker, W.E. ; Manyik, R.M. *Tetrahedron Lett.*, 1970, 3821; b) Halta, G.; Takahashi, K. ; Mikaye, A. *Chem. Commun.* 1970, 1392.

³⁴ Pfaltz, A. ; Lautens, M. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, 1999, 2, 833.

³⁵ Les nucléophiles mous attaquent le carbone du système π -allyl du côté opposé au métal tandis que les nucléophiles durs après s'être liés au métal attaquent de côté de celui-ci.

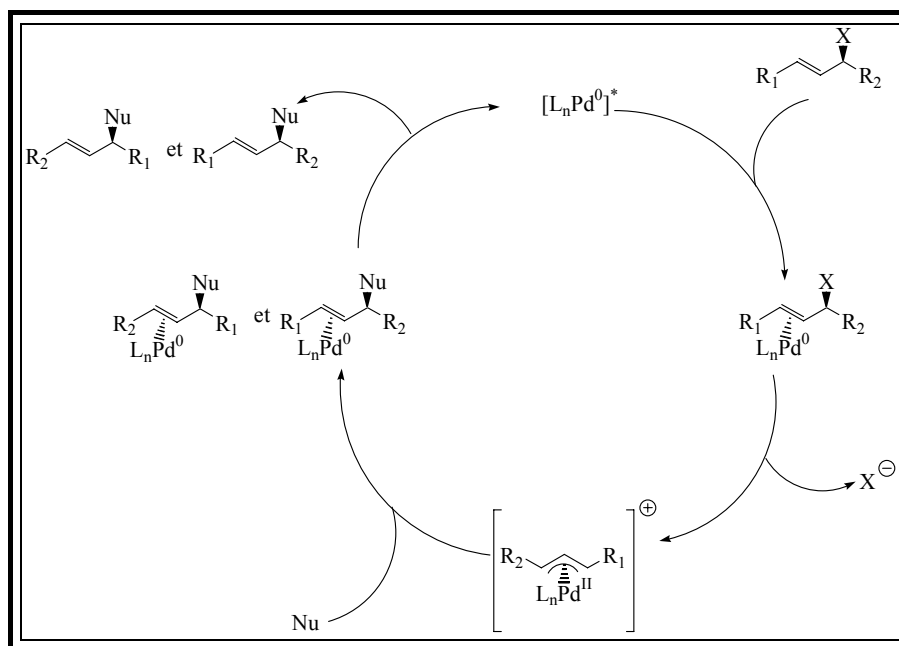


Schéma IV.10 : mécanisme réactionnel de la réaction de substitution allylique.

L'attaque régiosélective du nucléophile en position (1) conduit à un composé de configuration donnée alors que l'attaque en position (2) conduit à son énantiomère (schéma IV.11).

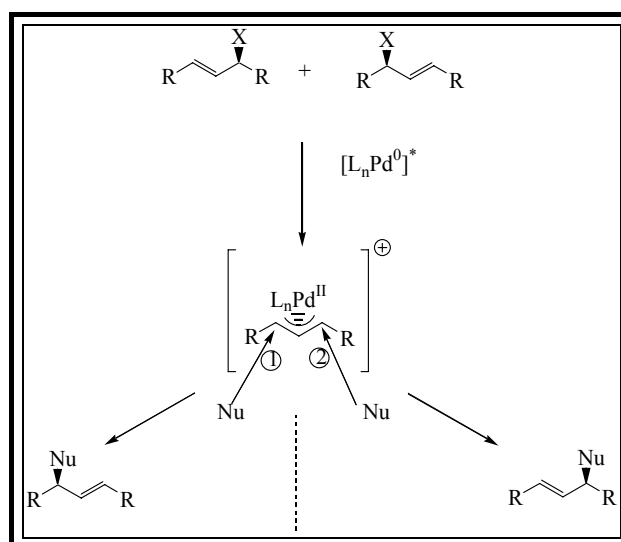


Schéma IV.11 : contrôle de l'énantiosélectivité lors de la réaction d'alkylation allylique catalysée par les complexes du palladium.

III.2. Substitution allylique de l'acétate du 1,3-diphénylprop-2-ényle.

La substitution allylique de l'acétate du 1,3-diphénylprop-2-ényle par l'anion du diméthyle malonate est une réaction modèle pour évaluer les capacités catalytiques des ligands chiraux en terme d'activité et d'énantiosélectivité (schéma IV.12).

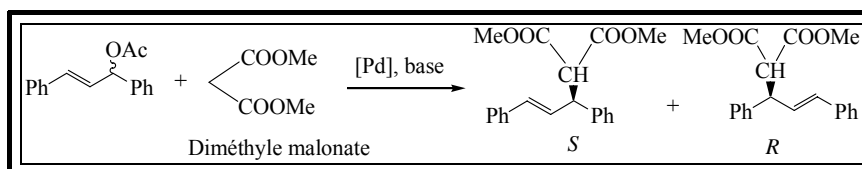


Schéma IV.12 : alkylation du substrat par l'anion du diméthyle malonate

En effet, la substitution allylique asymétrique des acétates par l'anion du diméthyle malonate constitue une étape clé dans de nombreuses réactions de synthèse totale de produits naturels³⁶ (schéma IV.13).

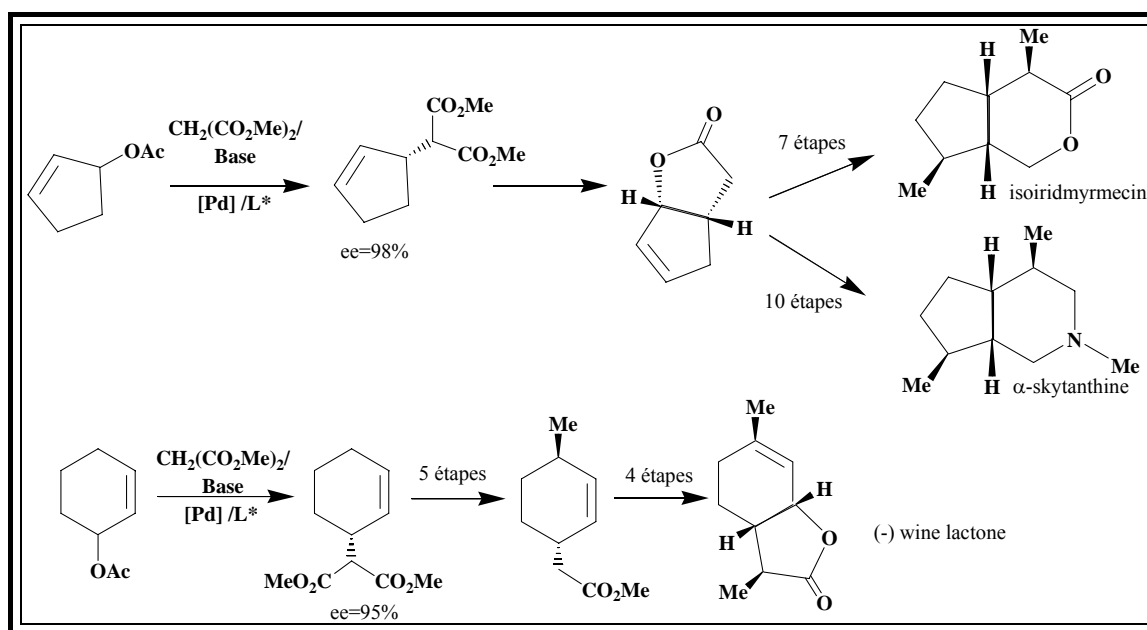


Schéma IV.13 : synthèse de produits naturels contenant une étape de substitution allylique asymétrique.

Il existe deux méthodes pour former l'anion du diméthyle malonate. La première méthode est l'action d'un hydrure (très souvent l'hydrure de sodium), sur le nucléophile (schéma IV.14).

³⁶ Trost, B.M. ; Crawley, M.L. *Chem. Rev.* 2003, **103**, 2921.

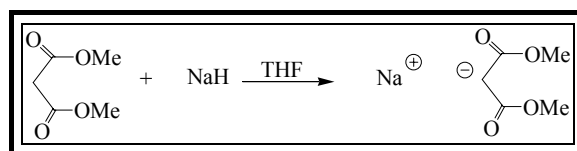
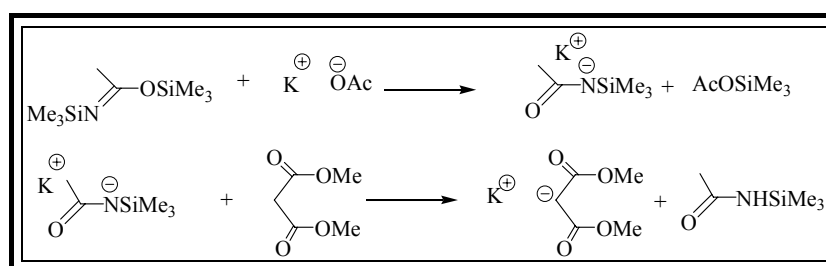


Schéma IV.14 : formation de l'anion du diméthyle malonate

La seconde méthode fait intervenir le *N,O*-bis(triméthylsilyl)acétamide (BSA), en présence d'une quantité catalytique d'acétate. Le transfert d'un groupement silyle du BSA vers l'anion de l'acétate conduit à une base assez forte pour déprotoner le diméthyle malonate. Le schéma IV.15 décrit la synthèse de cet anion.

Schéma IV.15 : Formation de l'anion du diméthyle malonate par la méthode de Trost³⁷

La catalyse peut être réalisée à partir d'un précurseur de palladium au degré d'oxydation (II). L'obtention du complexe du palladium(0) s'effectue à partir du précurseur $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ et du ligand chiral selon un mécanisme décrit dans le schéma IV.16.

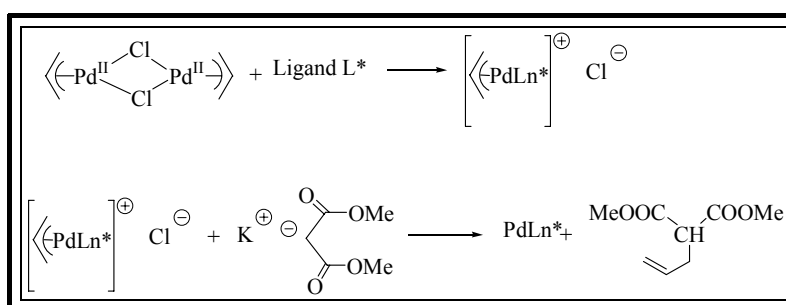


Schéma IV.16 : formation du complexe de palladium (0) actif en catalyse.

La nature du solvant et du contre-ion peut avoir une influence sur l'excès énantiomérique. Il n'existe pas de règles générales connues pour définir par avance, les meilleures conditions de sorte qu'il convient donc d'étudier chaque paramètre séparément.

³⁷ Trost, B.M. ; Murphy, D.J. *Organometallics* 1985, **4**, 1143.

III.3. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole.

Dans un premier temps, nous avons évalué les complexes du palladium énantiomériquement purs [PdCl₂L*] **III.2.2** et **III.3.3** comportant respectivement les ligands diphosphine **II.4.2** et diphosphinite **II.7.3** dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le complexe [PdCl₂(**BIPHOS**)]³. Malheureusement, tous les complexes testés se sont révélés très peu actifs (5% de conversion du substrat en 24h).

Nous avons donc envisagé l'étude de la réaction de substitution allylique du (E)-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène en utilisant un catalyseur formé *in situ* par réaction du ligand avec un dimère du palladium, [Pd(η³-C₃H₅)Cl]₂ comme précurseur catalytique.

III.3.a. Cas des diphosphines.

Les premiers essais ont été réalisés pour déterminer les meilleures conditions de réaction. Nous avons fait varier différents paramètres : le solvant, la base et le rapport substrat sur catalyseur. Ces études préliminaires ont été effectuées avec le ligand **II.4.3'**. Les résultats de ces tests préliminaires sont présentés dans le tableau IV.7.

| Entrée | C/S (%) | Base | Solvant | Temps | Taux de conversion * | ee * (configuration) |
|--------|---------|------|---------------------------------|---------|----------------------|----------------------|
| 1 | 3 | BSA | CH ₂ Cl ₂ | 30min | 100% | 32% (S) |
| 2 | 3 | BSA | THF | 5h | 100% | 15% (S) |
| 3 | 3 | NaH | THF | 3h30min | 100% | 33% (S) |
| 4 | 1 | BSA | CH ₂ Cl ₂ | 2h30min | 100% | 33% (S) |

Conditions : C/S=rappel substrat sur catalyseur ; T=20°C ; * déterminé par RMN¹H

Tableau IV.7 : résultat des substitutions allyliques catalysées par le système [Pd]-**II.4.3'**

D'une manière générale, ces essais indiquent une très bonne activité catalytique du système **II.4.3'**/[Pd] puisque la conversion totale du substrat nécessite entre 30mn et 5h. Cependant, cette forte activité est associée à une faible stéréosélectivité. L'énantiosélectivité qui varie de 15 à 33% est relativement faible par rapport à celle obtenue en particulier avec le complexe énantiomériquement pur [PdCl₂(**BIPHOS**)] (80%).

Le meilleur compromis activité/sélectivité a été défini avec le dichlorométhane comme solvant et le BSA comme base (entrée 1).

Comme la diminution de la quantité de catalyseur n'affecte pas l'énantiosélectivité mais seulement la vitesse de la réaction, nous avons donc décidé d'utiliser les paramètres de l'entrée 4, à savoir 1% de catalyseur pour économiser les ligands, dans le dichlorométhane, avec le BSA.

Ces conditions déterminées, nous avons testé les autres ligands diphosphines **II.4**. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.8.

| Entrée | Ligand | Temps | Taux de conversion * | ee * (configuration) |
|--------|----------------|---------|----------------------|----------------------|
| 1 | II.4.3' | 2h30min | 100% | 33% (S) |
| 2 | II.4.4 | 4h | 100% | 65% (R) |
| 3 | II.4.5 | 1h30min | 100% | 10% (R) |
| 4 | II.4.7 | 7h | 40% | 8% (R) |

Conditions : C/S=1% ; T=20°C ; Solvant : CH₂Cl₂ ; base : BSA ; * déterminé par RMN ¹H

Tableau IV.8 : résultats des substitutions allyliques catalysées par les systèmes [Pd] -**II.4**

Ces résultats indiquent une très bonne activité des systèmes catalytiques étudiés à l'exception de celui incorporant le ligand **II.4.7**. Cependant, l'énantiosélectivité est faible dans le cas des ligands **II.4.5** et **II.4.7** (10 et 8% respectivement). Le meilleur résultat en terme d'énantiosélectivité est obtenu avec le ligand **II.4.4** (65%).

Ces systèmes étant très actifs à température ambiante, nous avons effectué des tests à basse température (-15°C) (tableau IV.9).

| Entrée | Ligand | Temps | Taux de conversion * | ee * (configuration) |
|--------|----------------|-------|----------------------|----------------------|
| 1 | II.4.3' | 24h | 100% | 50% (S) |
| 2 | II.4.4 | 24h | 17% | 62% (R) |
| 3 | II.4.5 | 7h | 100% | 5% (R) |
| 4 | II.4.7 | 24h | 100% | 4% (R) |

Conditions : C/S=3% ; T=-17°C ; Solvant : CH₂Cl₂ ; base : BSA ; * déterminé par RMN ¹H

Tableau IV.9 : substitutions allyliques catalysées par les systèmes [Pd-**II.4**] à -15°C

Si aucune amélioration en terme d'énantiosélectivité n'est observée avec les ligands **II.4.4**, **II.4.5** et **II.4.7**, une augmentation a été obtenue avec le ligand **II.4.3'**. En effet, l'excès énantiomérique atteint 50% même si on observe une baisse de l'activité. Le temps de réaction est augmenté à 24 heures.

Enfin, pour compléter cette étude, nous avons étudié la complexation des ligands **II.4** avec le complexe dinucléaire du palladium $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, grâce à un suivi de la réaction par RMN ^{31}P . Par exemple, la réaction entre le ligand **II.4.7** et le précurseur du palladium conduit instantanément à la formation de plusieurs espèces qui n'évoluent pas en une heure à température ambiante. L'existence de ces différentes espèces du palladium en solution peut impliquer plusieurs chemins réactionnels compétitifs, préjudiciables au contrôle de l'énantiosélectivité.

Les différences de sélectivité entre les ligands ne sont pas faciles à rationaliser en raison des énantiosélectivités faibles à modérées obtenues. Cependant, nous pouvons observer quelques effets :

- L'effet de la longueur de chaîne. Plus la chaîne carbonée du lien chiral est courte, meilleure est la stéréosélectivité.
- L'effet des substituants. Ce meilleur contrôle de l'énantiosélectivité peut être dû à l'effet électronique des phényles ou à un phénomène d'interaction entre les cycles phényles du ligand et ceux du substrat allylique.

Notons enfin que la configuration des atomes de carbone du lien chiral des ligands détermine la configuration du produit final. En effet, dans le cas du ligand **II.4.3'**, la configuration de la chaîne est (*R,R*) et celle du produit est (*S*), alors que dans le cas du ligand **II.4.4**, de configuration (*S,S*), la configuration du produit final est (*R*).

Ces résultats font apparaître que la taille du cycle formé par le lien chiral et les cycles phospholes, ainsi que les substituants situés sur la chaîne jouent un rôle important dans le contrôle de l'énantiosélectivité pour cette réaction de substitution allylique catalysée par le palladium.

Afin d'étudier l'effet électronique du ligand sur le contrôle de la sélectivité de cette réaction, nous avons testé les ligands diphosphinites.

III.3.b. Cas des diphosphinites.

Pour ces essais catalytiques, nous avons décidé de garder les mêmes conditions que celles utilisées dans le cas des diphosphines. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.10.

| Entrée | Ligand | Temps | Taux de conversion * | ee * (configuration) |
|--------|----------------|---------|----------------------|----------------------|
| 1 | II.7.2 | 45min | 100% | 20% (S) |
| 2 | II.7.3' | 3h10min | 100% | 35% (R) |
| 3 | II.7.8 | 1h15min | 100% | 22% (S) |
| 4 | II.7.8' | 1h30min | 100% | 18% (R) |
| 5 | II.7.4 | 4h45min | 16% | 11% (S) |
| 6 | II.7.5 | 5h | 100% | 10% (S) |
| 7 | II.7.6 | 4h45 | 16% | 10% (R) |

Conditions : C/S=1% ; T=température ambiante ; Solvant : CH₂Cl₂ ; base : BSA ; * déterminés par RMN ¹H

Tableau IV.10 : résultat des substitutions allyliques catalysées par les systèmes [Pd]-II.7

Ces résultats montrent que les systèmes diphosphinites/[Pd] présentent une activité catalytique comparable à celle observée avec les systèmes diphosphines/[Pd] puisque la conversion totale du substrat s'effectue entre 45mn et 5h, hormis les ligands **II.7.4** et **II.7.6**. Par contre, les systèmes diphosphinites/[Pd] sont moins stéréosélectifs que les systèmes diphosphines/[Pd], les excès énantiomériques ne dépassant pas 35%. La longueur de la chaîne, comme dans le cas des diphosphines, semble jouer un rôle dans le contrôle de l'énantiosélectivité de la réaction. Les ligands **II.7.5** et **II.7.6**, présentant les chaînes les plus longues conduisent à des excès énantiomériques de 10%, alors que les ligands **II.7.2** et **II.7.8** et **8'**, avec une chaîne plus courte permettent d'atteindre des excès énantiomériques de 20%.

Cependant, l'effet électronique des substituants semble jouer aussi un rôle. En effet, si on compare le ligand **II.7.4** et **II.7.3'**, l'énantiosélectivité augmente de 11 à 33% lorsqu'on remplace les groupements phényle par des groupements méthyle.

L'effet électronique de la chaîne alcoyle ne semble pas être favorable au contrôle énantiosélectif de la réaction, mais l'effet électrodonneur des méthyles contrebalance le caractère électroattracteur des oxygènes. Il est intéressant de noter que la diphosphine **II.4.3'** et la diphosphinite **II.7.3'** conduisent aux mêmes énantiosélectivités (33 et 35%).

Enfin, notons que les ligands **II.7.8** et **II.7.8'**, obtenus à partir du même diol **8** mais de configuration opposée, conduisent aux mêmes activités et énantiosélectivités, avec une inversion de configuration du produit final.

III.3.c. Conclusion.

Ces essais ont permis de mettre en évidence une excellente activité catalytique des systèmes diphosphines/[Pd] et diphosphinites/[Pd] accompagnée d'une induction asymétrique

modérée pour la réaction de substitution allylique du 1,3-diphénylprop-2-ényle par des complexes du palladium.

La meilleure diphosphine est le ligand **II.4.4** (ee=65%), alors que le meilleur diphosphinite est le ligand **II.7.3'** (ee=35%).

L'effet électronique des ligands sur le contrôle de l'énantiosélectivité apparaît important pour cette réaction.

Le schéma IV.17 présente un comparatif de différents ligands phosphole pour cette réaction de substitution allylique asymétrique.

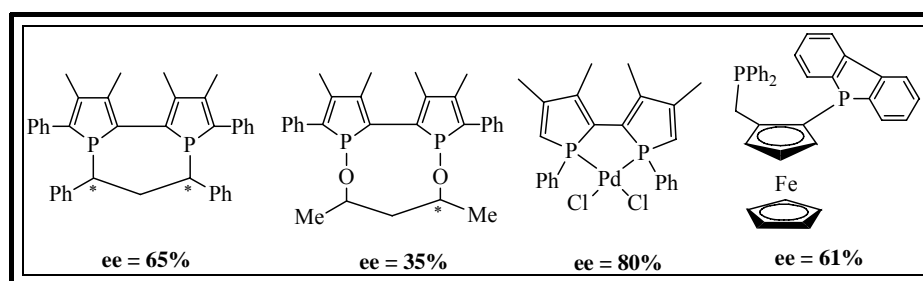


Schéma IV.17 : comparatif de différents ligands phospholes dans la réaction de substitution allylique catalysée par du palladium.

Nos ligands diphosphines, bien que moins sélectifs que le complexe de **BIPHOS** énantiomériquement pur, présentent une énantiosélectivité comparable à certains systèmes ne contenant qu'un seul phosphole comme les phosphine-phosphole-ferrocéniques³⁸.

Enfin, les résultats obtenus prouvent que les ligands diphosphines et diphosphinites stéréodynamiques sont capables de transmettre l'asymétrie dans une réaction de substitution allylique directement, sans avoir recours à la synthèse préalable d'un complexe.

³⁸ Cortes, J.G.L.; Ramon, O.; Vincendeau, S.; Serra, D.; Lamy, F.; Daran, J.C.D.; Manoury, E.; Gouygou, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* sous presse

IV. HYDROFORMYLATION

IV.1. Introduction

Depuis sa découverte en 1938 par Otto Roelen dans les laboratoires de la Ruhrchemie, l'hydroformylation des alcènes est devenue un procédé industriel extrêmement important. De nos jours, des millions de tonnes de produits « oxo » sont synthétisés chaque année.

La première réaction d'hydroformylation énantiosélective a été réalisée en 1972 sur le styrène avec un complexe du cobalt portant une base de Schiff chirale. Elle n'a conduit qu'à un très faible excès énantiomérique, inférieur à 3%, en aldéhyde ramifié³⁹.

L'hydroformylation du styrène est sans conteste la réaction la plus étudiée en hydroformylation asymétrique. Elle permet d'évaluer les capacités catalytiques des ligands chiraux en terme d'activité, de chimio, de régio et d'énantiosélectivité (schéma IV.18) :

- Un contrôle chimiosélectif permettant d'obtenir l'aldéhyde et non les alcools, ou l'éthylbenzène.
- Un contrôle régiosélectif pour obtenir le produit ramifié et non son isomère linéaire.
- Un contrôle énantiosélectif pour favoriser un énantiomère par rapport à l'autre.

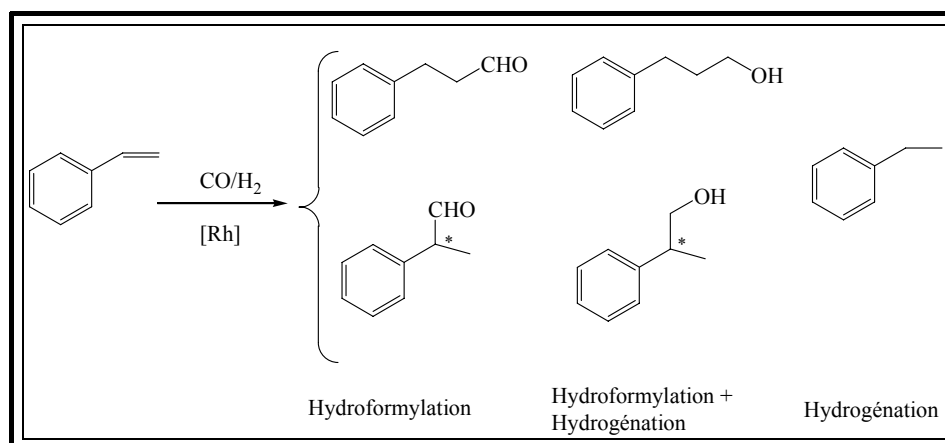


Schéma IV.18 : Hydroformylation du styrène.

Le styrène constitue en effet un substrat modèle pour la synthèse des acides α -arylpropioniques, une classe très importante d'anti-inflammatoires (schéma IV.19).

³⁹ Botteghi, C. ; Consiglio, G. ; Pino, P. *Chimia*, 1972, **26**, 141.

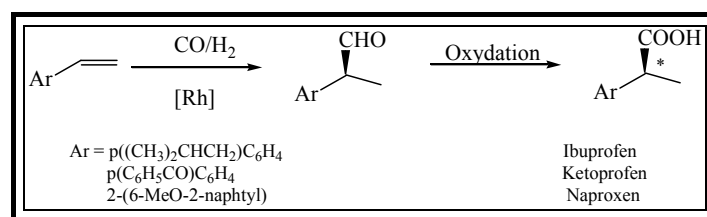


Schéma IV.19 : Obtention des acides α -arylpropioniques.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, les complexes du platine comportant des ligands diphospholes sont connus pour être les plus stéréosélectifs. Nous avons donc fait le choix de ne traiter que ces complexes pour les réactions d'hydroformylation.

Le mécanisme proposé pour l'hydroformylation d'une oléfine prochirale catalysée par un complexe du platine^{26,40} est présenté sur le schéma IV.20.

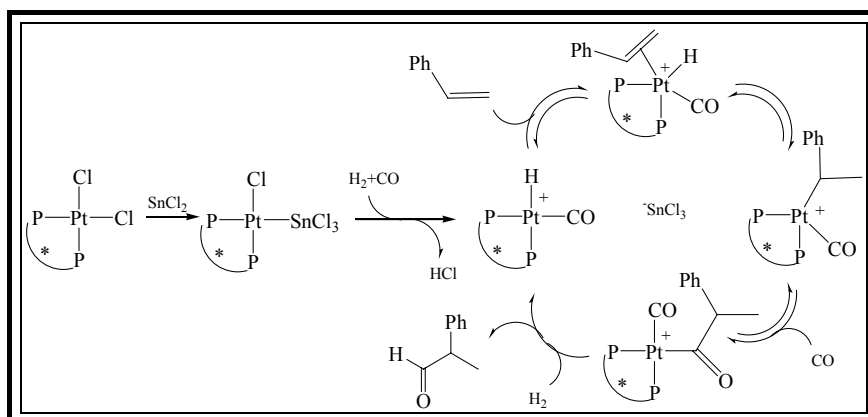


Schéma IV.20 : mécanisme simplifié pour l'hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par des complexes de platine.

Le complexe du platine est activé par l'ajout d'un acide de Lewis, comme par exemple SnCl₂. Cet acide déplace un chlorure du centre métallique pour laisser un site de coordination vacant, afin de permettre la complexation du CO. La coordination de l'oléfine sur le centre métallique pourrait donner lieu à un complexe intermédiaire pentavalent peu stable qui revient à un état de coordination IV par insertion de cette oléfine dans la liaison platine-hydrogène. L'insertion du CO dans la liaison métal-carbone puis une addition oxydante du dihydrogène et une élimination réductrice permettent d'obtenir l'aldéhyde attendu. Seule la dernière étape de cette suite de réaction est irréversible et détermine la régio- et énantiosélectivité de cette réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par un complexe de platine.

⁴⁰ Casey, C.P. ; Martins, S.C. ; Fagan, M.A. ; *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 5585.

L'induction asymétrique a lieu pendant la formation de l'intermédiaire alkyle, via une insertion dans la liaison platine-hydrogène⁴¹.

IV.2. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés du 2,2'-biphosphole.

Une étude préliminaire a été menée au laboratoire Catalyse, Chimie Fine et Polymère, dirigé par le Professeur Kalck, de l'ENSIACET. Ce travail a ensuite été poursuivi au sein de l'équipe du Professeur Bakós de l'Institut de Chimie Organique de Veszprém en Hongrie, dans le cadre d'une bourse ATUPS offerte par le Service des Relations Internationales de l'Université Paul Sabatier.

IV.2.a. Cas des diphosphines.

Une série d'essais catalytiques avec les complexes du platine **III.4.3**, **III.4.5** et **III.4.7** a été menée sous une pression de 100 bars à 20°C. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.11.

| Entrée | Complexe | Temps (h) | Conversion * | Aldéhyde * | r/l (%) * | ee * (configuration) |
|--------|-----------------|-----------|--------------|------------|-----------|----------------------|
| 1 | III.4.3' | 72 | 14% | 100% | 83/17 | 18% (R) |
| 2 | III.4.5 | 72 | 4% | 100% | 83/17 | / |
| 3 | III.4.7 | 94 | 64% | 97% | 91/9 | 12% (R) |

T = 20°C ; *P*(CO/H₂=1/1)=100bars ; *V*=2mL ; * déterminé par GC

Tableau IV.11 : Résultats de l'hydroformylation du styrène par des complexes du platine des diphosphines **III.4**.

Dans l'ensemble, nos complexes présentent des activités très faibles (conversion de 4 à 64% en 72 ou 94 heures) et des énantiosélectivités faibles (entre 12 et 18%). Cependant, la chimiosélectivité est excellente, puisque dans tous les cas, seuls les aldéhydes sont obtenus et une bonne régiosélectivité, avec une proportion en aldéhyde ramifié comprise entre 83 et 91%. Le complexe **III.4.7** est le plus intéressant de cette série, son activité étant la plus élevée (64% de conversion en 94h) ainsi que sa régiosélectivité (91% d'aldéhyde branché).

⁴¹ Stille, J.K. ; Su, M. ; Brechot, P.; Parrinello, G.; Hegedus, L.G. *Organometallics*, 1991, **10**, 1183.

Afin d'augmenter l'activité de nos complexes, nous avons mené les mêmes réactions, à 60°C. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.12.

| Entrée | Complexe | Temps (h) | Conversion * | Aldéhyde * | r/l (%) * | ee * (configuration) |
|--------|-----------------|-----------|--------------|------------|-----------|----------------------|
| 1 | III.4.3' | 23 | 12% | 100% | 76/24 | / |
| 2 | III.4.5 | 24 | 10% | 100% | 76/24 | / |
| 3 | III.4.7 | 5 | 99% | 88% | 82/18 | 2% ⁴² |

$T=60^{\circ}\text{C}$; $P(\text{CO}/\text{H}_2=1/1)=100\text{bars}$; $V=2\text{mL}$; * déterminé par GC

Tableau IV.12 : Résultats de l'hydroformylation du styrène par des complexes du platine des diphosphines **III.4**.

A cette température, les complexes **III.4.3'** et **III.4.5** montrent comme précédemment une activité très faible. Cette dernière est cependant suffisante pour nous permettre d'observer une excellente chimiosélectivité et un rapport ramifié sur linéaire correcte. Cependant, le peu de produit obtenu ne nous a pas permis de définir un excès énantiomérique.

Le complexe **III.4.7** est beaucoup plus actif, puisque la réaction est terminée en 5 heures. La chimiosélectivité est moins bonne que précédemment (88% d'aldéhyde), de même que la régiosélectivité qui est légèrement plus faible avec 82% d'aldéhyde ramifié. Dans ce cas, nous avons pu déterminer l'excès énantiomérique dû à nos ligands. Malheureusement, ce dernier s'est avéré nul.

La racémisation de l'aldéhyde ramifié peut débuter à partir de 55°C. Compte tenu de la faible activité de nos ligands, et donc des temps de réaction importants, cette racémisation a le temps de s'effectuer, et peut jouer un rôle non négligeable sur l'excès énantiomérique de la catalyse.

Les complexes des diphosphinites ont ensuite été testés pour étudier les effets électroniques du ligand sur cette réaction d'hydroformylation.

IV.2.b. Cas des diphosphinites.

Les conditions utilisées ici, sont les mêmes que celles que nous avons mises en œuvre avec les diphosphines. Dans un premier temps, nous avons donc étudié l'hydroformylation du styrène à température ambiante (tableau IV.13).

⁴² Les configurations du produit final ne seront pas données dans les cas où les excès énantiomériques sont trop faibles.

| Entrée | Complexe | Temps (h) | Conversion * | Aldéhyde * | r/l (%) * | ee * (configuration) |
|--------|-----------------|-----------|--------------|------------|-----------|----------------------|
| 1 | III.5.2 | 72 | 5 | 100 | 80/20 | / |
| 2 | III.5.8' | 500 | 12 | 100 | 79/21 | 17% (S) |
| 3 | III.5.4 | 500 | 4 | 100 | 87/13 | / |
| 4 | III.5.5 | 72 | 5 | 100 | 87/13 | / |
| 5 | III.5.6 | 72 | 2 | 100 | 76/24 | / |
| 6 | III.5.7 | 72 | 81 | 100 | 81/19 | 2% ⁴² |

$T=20^{\circ}\text{C}$; $P(\text{CO}/\text{H}_2=1/1)=100\text{bars}$; $V=2\text{mL}$; * déterminé par GC

Tableau IV.13 : Résultats de l'hydroformylation du styrène par des complexes du platine des diphosphinites **III.5**.

Dans tous les cas nous observons une excellente chimiosélectivité et une bonne régiosélectivité, allant jusqu'à 87% dans le cas des complexes **III.5.4** et **III.5.5**. Par contre, les énantiosélectivités que nous avons pu déterminer sont très faibles. Notons cependant le cas du composé **III.5.8'** où l'excès a pu être mesuré à 17%. Comme dans le cas des complexes du platine comportant les ligands diphosphines, le composé obtenu à partir du diol **7** est le plus actif. Malheureusement, l'induction asymétrique engendrée est quasi nulle.

Afin d'augmenter l'activité de nos complexes, nous avons mené les mêmes réactions à 60°C . Les résultats sont donnés dans le tableau IV.14.

| Entrée | Complexe | Temps (h) | Conversion * | Aldéhyde * | r/l (%) * | ee * (configuration) |
|--------|-----------------|-----------|--------------|------------|-----------|----------------------|
| 1 | III.5.2 | 24 | 45% | 100% | 76/24 | 2% ⁴² |
| 2 | III.5.3' | 23 | 12% | 100% | 81/19 | / |
| 3 | III.5.8' | 100 | 41% | 100% | 71/29 | 4% ⁴² |
| 4 | III.5.4 | 100 | 24% | 96% | 72/28 | 4% ⁴² |
| 5 | III.5.5 | 24 | 14% | 100% | 81/19 | 3% ⁴² |
| 6 | III.5.6 | 24 | 58% | 92% | 68/32 | 15% (S) |
| 7 | III.5.7 | 24 | 68% | 100% | 86/14 | 3% ⁴² |

$T=60^{\circ}\text{C}$; $P(\text{CO}/\text{H}_2=1/1)=100\text{bars}$; $V=2\text{mL}$; * déterminé par GC

Tableau IV.14 : Résultats de l'hydroformylation du styrène par des complexes du platine des diphosphinites **III.5**.

Ces résultats montrent une augmentation de l'activité de nos complexes. La chimiosélectivité reste excellente, mais une légère baisse de la régiosélectivité est observée. Comme précédemment à cette température, les excès énantiomériques sont particulièrement

faibles. On peut attribuer ce constat à la racémisation de l'aldéhyde ramifié, qui vu l'activité de nos complexes, a le temps de s'opérer.

IV.2.c. Conclusion.

Les complexes du platine présentent tous de très bonnes chimiosélectivités et des régiosélectivités de bonnes à très bonnes en hydroformylation. Cependant, les excès énantiomériques, quand nous avons pu les déterminer, sont systématiquement très faibles. Du point de vue de l'activité et de l'énantiosélectivité, nos complexes ne sont pas aussi performants que les meilleurs systèmes diphosphole existants, cependant, du point de vue de la chimio et de la régiosélectivité, ils sont tout à fait comparables, voire meilleurs dans certains cas (schéma IV.21)^{24, 27, 43}.

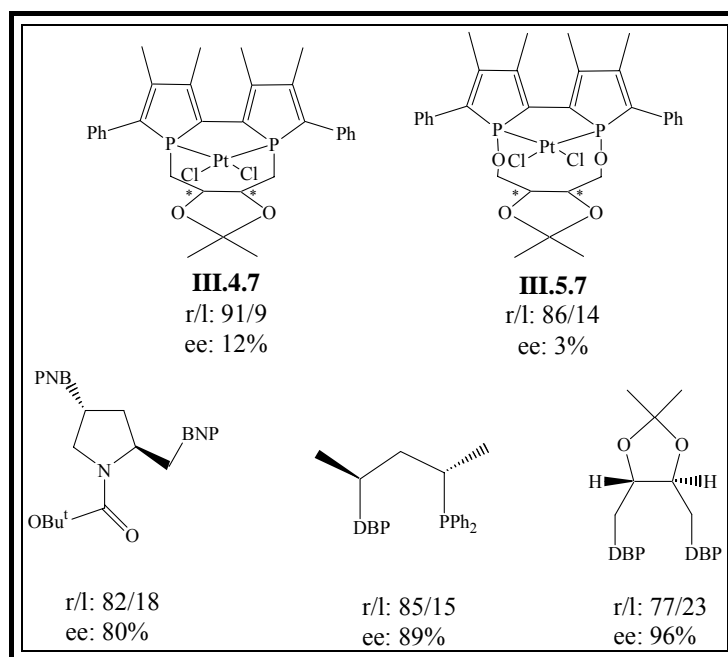


Schéma IV.21 : comparatifs de nos complexes avec les meilleurs systèmes diphospholes pour l'hydroformylation asymétrique du styrène.

⁴³ Hegedüs, C.; Madarasz, J.; Gulyas, H.; Szöllosy, A.; Bakos, J. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, **12**, 2867.

V. HYDROGENATION

V.1. Généralités

Un des premières réactions d'hydrogénation énantiosélective a été effectuée en 1972 avec comme catalyseur le système $[\text{RhCl}(\text{CAMP})_3]$, le **CAMP** remplaçant la triphénylphosphine dans le complexe de Wilkinson⁴⁴. Les énantiosélectivités obtenues étaient faibles (15%), mais elles ont permis d'ouvrir la voie à la recherche de catalyseurs plus performants.

Le rôle joué par les complexes du rhodium en hydrogénation catalytique est très important. C'est le métal de choix pour catalyser l'hydrogénation des doubles liaisons C=C. Aujourd'hui, l'énantiosélectivité est supérieure très souvent à 96% avec des systèmes $[\text{Rh}]$ /diphosphine chirale.

L'hydrogénation du diméthyle itaconate constitue une réaction modèle pour étudier l'hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone. Elle permet d'évaluer les capacités catalytiques des ligands chiraux en termes d'activité et d'énantiosélectivité (schéma IV.22).

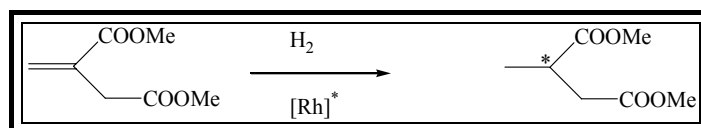


Schéma IV.22 : Hydrogénation du diméthyle itaconate.

En effet, le diméthyle itaconate est un substrat modèle pour l'étude, par exemple, de la synthèse de (*S*)-naproxen, via l'étape clé d'hydrogénation asymétrique (schéma IV.23).

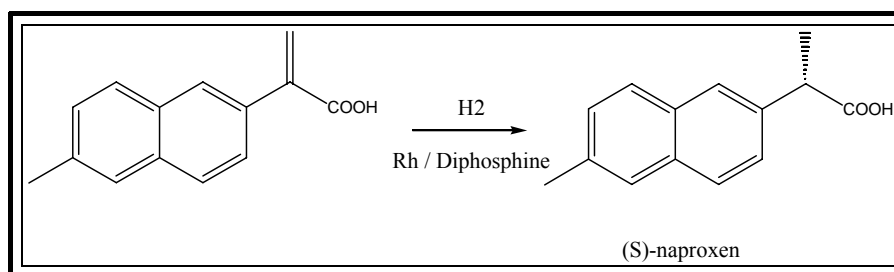


Schéma IV.23 : synthèse du (*S*)-naproxen par hydrogénation asymétrique.

⁴⁴ Knowles, W.S.; Sabacky, M.J.; Vineyard, B.D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 10.

Le diméthyle itaconate est un substrat prochiral qui possède non seulement un groupement COOMe qui active la double liaison C=C mais aussi un groupement carbonyle situé en β qui permet la coordination au rhodium.

Le mécanisme de la réaction d'hydrogénation asymétrique de doubles liaisons C=C activées, catalysée par le rhodium, a été largement étudié tant du point de vue expérimental que théorique⁴⁵. Deux mécanismes compétitifs sont actuellement admis : le mécanisme par voie oléfinique, proposée par Brown⁴⁶ et Halpern⁴⁷ et un mécanisme par voie hydrure⁴⁸ (schéma IV.24).

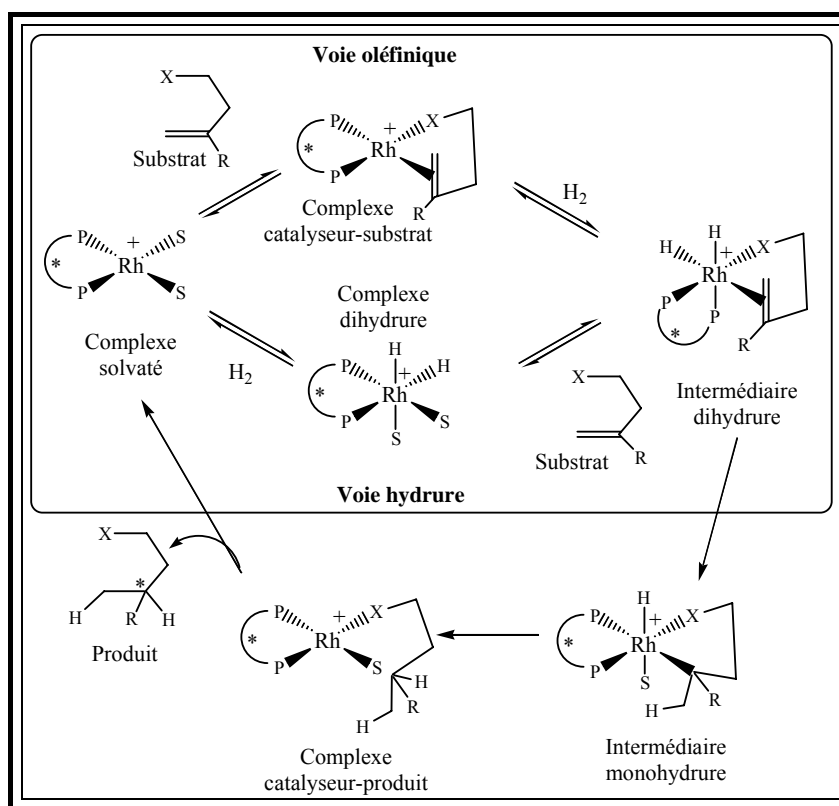


Schéma IV.24 : mécanisme de l'hydrogénation asymétrique avec un complexe du rhodium comportant un ligand diphosphine à symétrie C_2 .

Le mécanisme par voie oléfinique consiste en la complexation du substrat sur le complexe, puis en l'addition oxydante du dihydrogène sur ce complexe catalyseur-substrat. Le mécanisme compétitif, par voie hydrure débute par l'addition oxydante du dihydrogène avant la complexation du substrat sur le centre métallique.

⁴⁵ *Asymmetric synthesis, Vol. 5, Chiral Catalysis*, 1985, Ed. J.D. Morrison, Academic Press Inc.

⁴⁶ Brown, J.M. ; Chalmer, P.A. *Chem. Commun.* 1978, 321.

⁴⁷ Halpern, J. *Science*, 1982, **217**, 401.

⁴⁸ Gridnev, I.D. ; Imamoto, T. *Acc. Chem. Res.* 2004, **37**, 633.

Cependant, la différence entre ces deux mécanismes n'est pas primordiale puisque l'étape d'induction asymétrique a lieu lors de la formation du complexe monohydrure (schéma IV.25).

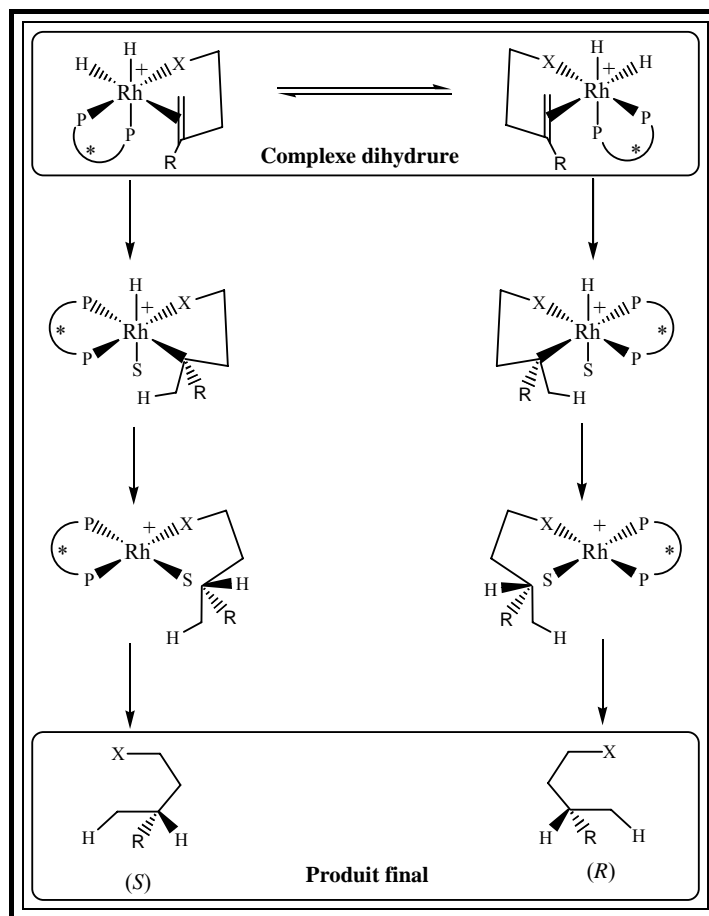


Schéma IV.25 : étape de détermination de la configuration du produit final lors de la réaction d'hydrogénation asymétrique catalysée par un complexe du rhodium.

Le complexe dihydrure peut se présenter sous deux formes diastéréoisomères en équilibre. A partir de ce complexe, les chemins réactionnels se présentent sous la forme de réactions irréversibles, déterminant ainsi l'énantiosélectivité. L'origine de cette énantiosélectivité peut-être expliquée de deux manières : le mode de chélation du substrat sur le métal, ou la vitesse de l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-hydrogène.

V.2. Evaluation des ligands diphosphines et diphosphinites dérivés 2,2'-biphospholes.

V.2.a. Cas des diphosphines.

Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence que l'activité catalytique du complexe préformé $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{II.4.3}')]\text{BF}_4$ et celle du complexe formé *in situ* par addition de la diphosphine **II.4.3'** sur un précurseur de rhodium $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ sont similaires.

Dans la suite de ce travail, nous avons donc évalué les systèmes catalytiques formés *in situ* avec comme précurseur de rhodium $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Pour déterminer les conditions optimales pour cette réaction d'hydrogénation, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au ligand **II.4.3'**, et nous avons étudié la variation de divers paramètres, le solvant, la pression, le temps de réaction et le rapport substrat sur catalyseur. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.15.

| Entrée | S/C | P (bar) | Solvant | Temps | Conversion * | ee ** (Configuration) |
|--------|------|---------|---------------------------------|-------|--------------|--------------------------|
| 1 | 150 | 20 | MeOH | 18h | 100% | 33% (S) |
| 2 | 150 | 20 | CH ₂ Cl ₂ | 18h | 100% | 23% (S) |
| 3 | 150 | 20 | THF | 18h | 100% | 25% (S) |
| 4 | 150 | 5 | MeOH | 12h | 100% | 27% (S) |
| 5 | 150 | 10 | MeOH | 6h | 100% | 25% (S) |
| 6 | 150 | 20 | MeOH | 6h | 100% | 33% (S) |
| 7 | 150 | 40 | MeOH | 3h | 100% | 6% (S) |
| 8 | 150 | 20 | MeOH | 1h | 32% | 28% (S) |
| 9 | 150 | 20 | MeOH | 3h | 100% | 30% (S) |
| 10 | 150 | 20 | MeOH | 6h | 100% | 33% (S) |
| 11 | 150 | 20 | MeOH | 6h | 100% | 33% (S) |
| 12 | 500 | 20 | MeOH | 6h | 100% | 34% (S) |
| 13 | 1000 | 20 | MeOH | 3h | 33% | 8% (S) |

Conditions : S/C=rapport substrat sur catalyseur ; * déterminé par RMN ¹H ; ** déterminé par GC

Tableau IV.15 : résultat de l'hydrogénation du diméthyle itaconate catalysé par le système



Le meilleur solvant est un solvant polaire et protique, le méthanol.

Une pression de 20 bars permet d'obtenir la meilleure énantiosélectivité. Il convient de noter une baisse de l'énantiosélectivité lorsque la pression est augmentée à 40 bars.

Un temps de réaction de trois heures sous 20 bars de pression est nécessaire pour avoir une conversion totale du substrat associée à une énantiosélectivité de 30%.

Enfin, l'activité et la sélectivité du système restent inchangées lorsque le rapport substrat sur catalyseur est augmenté à 500. Au delà, ces deux paramètres diminuent.

Ces différents tests catalytiques nous ont permis de choisir les meilleures conditions de réaction pour tester nos différents ligands **II.4** : le méthanol comme solvant, un rapport substrat sur catalyseur de 150, une pression en dihydrogène de 20 bars.

Les conditions ayant été déterminées, nous avons testé tous les ligands **II.4** dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.16.

| Entrée | Ligand | Temps | Conversion * | ee ** (configuration) |
|--------|----------------|-------|--------------|--------------------------|
| 1 | II.4.2 | 6h | 100% | 15% (<i>R</i>) |
| 2 | II.4.3 | 3h | 100% | 29% (<i>R</i>) |
| 3 | II.4.3' | 3h | 100% | 30% (<i>S</i>) |
| 4 | II.4.4 | 3h | 100% | 32% (<i>R</i>) |
| 5 | II.4.5 | 1h | 100% | 30% (<i>R</i>) |
| 6 | II.4.6 | 3h | 100% | 28% (<i>R</i>) |
| 7 | II.4.7 | 3h | 31% | 3% ⁴¹ |

Conditions: S/C=150 ; Solvant: MeOH, P(H₂)=20bars ; T=20°C; * déterminé par RMN¹H ; ** déterminé par GC

Tableau IV.16: Comparaison des différents ligands **II.4** utilisés en hydrogénation du diméthyle itaconate catalysée par le rhodium.

D'une manière générale, ces essais montrent une bonne activité des systèmes diphosphines/[Rh] à l'exception du système incorporant le ligand **II.4.7**. Cependant, cette bonne activité se traduit par une faible énantiosélectivité. Mis à part les ligands **II.4.2** et **II.4.7**, les excès énantiomériques sont de l'ordre de 30% avec tous les autres ligands.

Le catalyseur formé à partir du ligand **II.4.5** est celui qui présente l'activité catalytique la plus importante puisque la conversion est totale en une heure.

Il convient aussi de noter que pour cette réaction d'hydrogénation, les ligands **II.4.3** et **II.4.3'**, obtenus à partir du même diol **3** mais de configurations opposées, conduisent aux mêmes activités et énantiosélectivité, avec une configuration opposée pour le produit final.

Les systèmes diphosphines/[Rh] présentent une bonne activité catalytique accompagnée d'une induction asymétrique modérée. Afin d'étudier l'effet électronique des ligands sur l'énantiosélectivité de cette réaction d'hydrogénation, nous avons testé les ligands diphosphinites.

V.2.b. Cas des diphosphinites.

Comme précédemment, les premiers tests catalytiques ont été réalisés pour définir les conditions optimales de réaction avec le catalyseur formé *in situ* en faisant réagir le complexe du rhodium [Rh(COD)₂]CF₃SO₃ et le ligand **II.7.3'**. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.17.

| Entrée | S/C | P (bar) | Solvant | Temps | Conversion * | ee ** (configuration) |
|--------|------|---------|---------------------------------|-------|--------------|--------------------------|
| 1 | 150 | 20 | MeOH | 12h | 53% | 33% (S) |
| 2 | 150 | 20 | THF | 12h | 38% | 11% (S) |
| 3 | 150 | 20 | CH ₂ Cl ₂ | 12h | 95% | 55% (S) |
| 4 | 150 | 10 | CH ₂ Cl ₂ | 12h | 87% | 21% (S) |
| 5 | 150 | 20 | CH ₂ Cl ₂ | 6h | 100% | 55% (S) |
| 6 | 150 | 40 | CH ₂ Cl ₂ | 6h | 100% | 60% (S) |
| 6 | 150 | 40 | CH ₂ Cl ₂ | 6h | 100% | 60% (S) |
| 7 | 1000 | 40 | CH ₂ Cl ₂ | 12h | 100% | 40% (S) |

Conditions : S/C=rapport substrat sur catalyseur ; * déterminé par RMN ¹H ; ** déterminé par GC

Tableau IV.17 : résultat de l'hydrogénation du diméthyle itaconate catalysé par le système [Rh]/**II.7.3'**

L'étude des différents paramètres de la réaction a permis de définir les meilleures conditions pour cette réaction : un solvant polaire et aprotique le dichlorométhane, une pression de 40 bars.

Avec un rapport substrat sur catalyseur de 150, la réaction est totale en six heures et conduit à un excès énantiomérique de 60%.

Les conditions optimales étant définies, nous avons testé tous les ligands **II.7** dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.18.

| Entrée | Ligand | Temps | Conversion * | ee ** (configuration) |
|--------|----------------|-------|--------------|--------------------------|
| 1 | II.7.2 | 6h | 100% | 40 (R) |
| 2 | II.7.3 | 6h | 100% | 37 (R) |
| 3 | II.7.3' | 6h | 100% | 60 (S) |
| 4 | II.7.8 | 6h | 75% | 85 (R) |
| 5 | II.7.8' | 6h | 71% | 83 (S) |
| 6 | II.7.4 | 6h | 100% | 82 (R) |
| 7 | II.7.5 | 6h | 100% | 60 (R) |
| 8 | II.7.6 | 6h | 100% | 31 (R) |
| 9 | II.7.7 | 6h | 100% | 49 (S) |

Conditions : S/C=150 ; Solvant : CH₂Cl₂ ; P(H₂)=40bars ; T=20°C ; * RMN ¹H ; ** GC

Tableau IV.18: Comparaison des différents ligands **II.7** en hydrogénation du diméthyle itaconate catalysée par le rhodium.

Ces essais montrent une bonne activité des systèmes diphosphinites/[Rh] et une meilleure énantiosélectivité que les systèmes diphosphines/[Rh] puisque les excès énantiomériques varient entre 31 et 85%.

Les meilleurs excès énantiomériques sont obtenus avec les ligands **II.7.8**, **II.7.8'** et **II.7.4**. Ce meilleur contrôle de l'énantiosélectivité peut être attribué à l'effet électronique de la chaîne alcoyle porteuse de groupements phényles.

Pour cette réaction d'hydrogénation les ligands **II.7.8** et **II.7.8'**, obtenus à partir du même diol **8** mais de configurations opposées, conduisent aux mêmes activités et énantiosélectivité.

Cependant, il est intéressant de noter que les ligands **II.7.3** et **II.7.3'**, également obtenus à partir de deux diols, **3** et **3'**, de configurations opposées, ne conduisent pas à la même énantiosélectivité (ee=37% pour **II.7.3** et 60% pour **II.7.3'**).

IV.2.c. Conclusion.

Ces essais ont permis de mettre en évidence une bonne activité catalytique des systèmes diphosphines/[Rh] et diphosphinites/[Rh] accompagnée d'une induction asymétrique modérée à bonne. En effet, l'effet électronique des ligands diphosphinites permet d'améliorer l'énantiosélectivité dans la réaction d'hydrogénation de l'itaconate. Les résultats les plus marquants sont obtenus avec les ligands **II.4.4** et **II.7.4**. L'énantiosélectivité augmente de 32 à 82% quand on passe de la diphosphine à la diphosphinite.

Enfin, il est intéressant de souligner que nos ligands stéréodynamiques peuvent être utilisés directement pour transmettre l'asymétrie en hydrogénation catalytique grâce à un contrôle *in situ* des chiralités des 2,2'-biphospholes bloquées par coordination sur le rhodium.

En conclusion, nos systèmes Rh/diphosphines ne sont pas aussi performants en terme d'énantiosélectivité que les meilleurs systèmes Rh/diphospholes.

Par contre, les systèmes Rh/diphosphinite permettent d'atteindre des énantiosélectivités intéressantes de 85% (schéma IV.26).

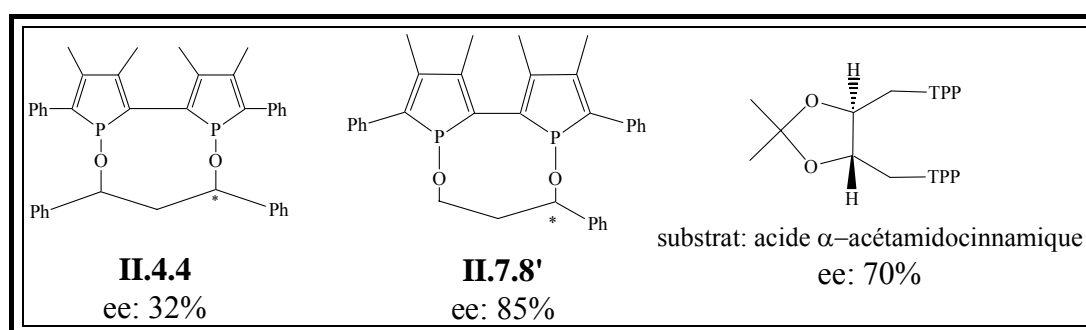


Schéma IV.26 : comparatif de nos systèmes et des diphospholes existants pour l'hydrogénation asymétrique.

VI. CONCLUSION

Tous les complexes synthétisés au cours de ce travail (palladium, platine, rhodium) ont pu être évalués dans des réactions catalytiques classiques.

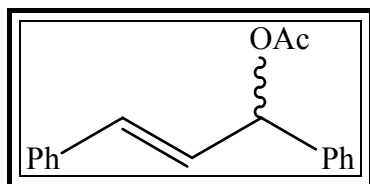
La réaction d'alkylation allylique asymétrique du 1,3-diphénylprop-2-ényle catalysée par des complexes du palladium formés *in situ* montrent des résultats mitigés. Si la plupart de nos systèmes sont très actifs, ils sont par contre faiblement énantiosélectifs. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les diphosphines (ee=65%).

Pour la réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène, de très bonnes chimio- et régio-sélectivités sont obtenues avec nos complexes de platine. Par contre, les excès énantiomériques ne dépassent pas 17%. Il serait intéressant de tester les complexes de rhodium comportant nos ligands dans cette même réaction.

La réaction d'hydrogénation asymétrique de l'itaconate catalysée par nos complexes de rhodium formés *in situ*, s'est révélée très intéressante. Tous les systèmes catalytiques sont actifs dans cette réaction. Des excès énantiomériques supérieurs à 80% ont été obtenus avec les diphosphinites. Ces ligands peuvent donc être utilisés directement pour induire l'asymétrie en hydrogénation catalytique grâce à un double contrôle *in situ* des chiralités axiale et centrales du motif 2,2'-biphosphole. Cependant, ils ne sont pas encore aussi performants que les meilleurs systèmes connus, tous ligands confondus.

La faible induction asymétrique observée dans certaines réactions catalytiques peut s'expliquer en partie par la configuration du 2,2'-biphosphole dans la sphère de coordination du métal. En effet, les études structurales menées dans le chapitre III sur les complexes de nos ligands diphosphines et diphosphinites montrent que les atomes de phosphore dans ces complexes ont systématiquement des configurations opposées, et sont donc « spectateurs » dans le contrôle de l'énantiosélectivité. De même, la chiralité axiale du 2,2'-biphosphole est fortement diminuée dans les complexes. Le transfert de la chiralité du métal vers le substrat est donc essentiellement dû aux chiralités des atomes de carbone qui sont plus éloignées du centre métallique. Ceci peut en partie expliquer la faible induction asymétrique observée pour certaines réactions.

VII. PARTIE EXPERIMENTALE



Acétate de (*E*)-1,3-diphénylprop-2-ényle



P.M. : 252 g.mol⁻¹

Huile incolore

Synthèse de l'alcool allylique

Dans un ballon sont placés 10g (48mmol) de benzylidèneacétophénone dans 100mL de méthanol auxquels sont ajoutés 3,63g de NaBH₄ sur une période de 2h. L'agitation est maintenue 2h puis le milieu est hydrolysé avec 50mL de solution aqueuse de NaOH à 7%, et extrait par deux fois avec 50mL de CH₂Cl₂. Les phases organiques réunies sont lavées avec 50mL d'une solution saturée en NaCl, séchées sur Na₂SO₄ et évaporées à sec. Le brut est filtré sur un gel de silice (éluant : acétate d'éthyle). 9,5g d'alcool allylique sont obtenus sous forme de solide blanc.

Rendement : 97%.

RMN ¹H (CDCl₃, 250MHz) δ : 7,50-7,10 (m, 10H, H_{aro}) ; 6,70 (d, ³J_{H-H}=15Hz, 1H, CH vinyllique) ; 6,35 (dd, ³J_{H-H}=15Hz, ³J_{H-H}=8Hz, 1H, CH vinylique) ; 5,40 (dd, ³J_{H-H}=8Hz, ³J_{H-H}=1Hz, 1H, H-C-OH) ; 2,05 (d, ³J_{H-H}=1Hz, 1H, OH).

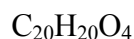
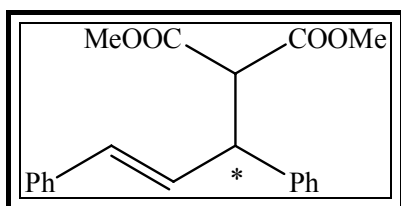
Synthèse de l'acétate

Dans un ballon monocol sont placés 7g d'alcool allylique, 0,12g de DMAP et 11,2g de triéthylamine dans 70mL d'éther. On ajoute alors goutte à goutte et sous agitation, 10,7g d'anhydride acétique. L'agitation est maintenue 2h, puis le mélange est hydrolysé. La phase étherée est lavée avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃, puis séchée sur sulfate de magnésium et évaporée à sec. 7g de produit sont ainsi obtenus.

Rendement : 83%.

RMN ¹H (CDCl₃, 250MHz) δ : 7,50-7,10 (m, 10H, H_{aro}) ; 6,65 (d, ³J_{H-H}=15Hz, 1H, CH vinylique) ; 6,50 (dd, ³J_{H-H}=15Hz, ³J_{H-H}=8Hz, 1H, CH vinylique) ; 6,35 (d, ³J_{H-H}=8Hz, 1H, H-C-OAc) ; 2,15 (s, 3H, CH₃).

**Exemple de mode opératoire pour la réaction de
substitution allylique de l'acétate de (*E*)-1,3-
diphénylprop-2-ényle**



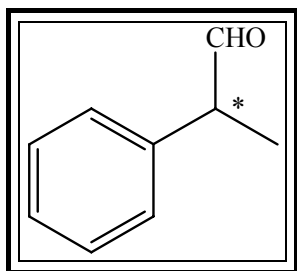
P.M. : 324g.mol⁻¹

Solide blanc

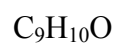
Dans un Schlenk sous argon, 0,0164mmol de ligand (1% mol), 1,64mmol (413mg) d'acétate de (*E*)-1,3-diphénylprop-2-ényle et 0,0082mmol (3mg) (1% mol) de complexe [$\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$] sont dissous dans 6,6mL de dichlorométhane et laissés sous agitation 5 minutes. 3,28mmol de diméthylmalonate (0,375mL) sont alors additionnées à température ambiante sous argon, suivi d'une pointe de spatule d'acétate de potassium et de 3,28mmol de BSA (0,8mL). La réaction est suivie par chromatographie sur silice sur couche mince (éluant : pentane/acétate d'éthyle 85/15) jusqu'à disparition de l'acétate allylique ($R_f = 0,80$).

En fin de réaction, le milieu est traité par 10mL d'une solution aqueuse de NH_4Cl saturée, puis séché sur sulfate de magnésium, filtré et évaporé à sec. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/acétate d'éthyle 85/15). L'excès énantiomérique est déterminé par RMN ^1H à l'aide d'un sel d'euporium chiral $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (tris(-3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-camphorate) d'euporium) en intégrant le signal dédoublé de l'ester méthylique le plus déblindé.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250MHz) δ : 7,31-7,18 (m, 10H, H_{aro}) ; 6,45 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=15\text{Hz}$, 1H, CH vinylique) ; 6,35 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=15\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8\text{Hz}$ 1H, CH vinylique) ; 6,29 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}=8\text{Hz}$ 1H, $\text{CH}-\text{CH}(\text{COOMe})_2$) ; 4,25 (m, 1H, $\text{CH}(\text{COOMe})_2$) ; 3 ;69 (s, 3H, CH_3) ; 3 ;50 (s, 3H, CH_3).



**Exemple de mode opératoire pour la réaction
d'hydroformylation asymétrique du styrène**



P.M. : 134g.mol⁻¹

Liquide incolore

Le complexe [PtCl₂(**II.4** ou **II.7**)] (0,313mmol) est introduit avec le chlorure d'étain (0,313mmol, 6mg) et le styrène distillé (6,25mmol, 200éq, 0,725mL), dans un schlenk sous argon avec 2mL de solvant (CH₂Cl₂).

Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 10 minutes pour préformer le complexe dinucléaire de platine-étain.

Le milieu réactionnel est transféré dans le réacteur sous argon.

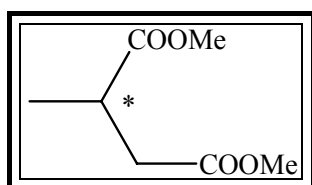
L'autoclave est mis sous pression d'un mélange *syn* CO/H₂, puis sous agitation.

Quand la réaction est terminée, le milieu réactionnel est transféré dans un ballon. Le taux de conversion est déterminé par chromatographie en phase gaz, équipée d'une colonne SPB-1 directement sur le brut, sans aucun traitement. Le programme de chauffe utilisé est le suivant : 100°C pendant 2 min puis 10°C par minute jusqu'à 250°C.

Le produit de la réaction est alors distillé sous vide de la rampe en chauffant à 45°C avec un bain d'eau.

L'excès énantiomérique est déterminé par chromatographie en phase gaz équipée d'une colonne chirale β-DEX 225. Les temps de rétention des énantiomères sont 30,4min (*R*) et 31,4min (*S*) dans des conditions isothermes à 90°C. Température initiale: 70 °C, gradient: 1.0 deg/min, température finale: 130 °C.

**Exemple de mode opératoire pour la réaction
d'hydrogénation asymétrique du diméthyle itaconate**



P.M. : 159g.mol⁻¹

Liquide incolore

Le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{TfMS}$ (10^{-2} mmol) est introduit avec le ligand ($1,4 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1,4 eq), dans un schlenk sous argon avec 4mL de solvant (CH_2Cl_2 ou MeOH).

Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 heures pour préformer le complexe de rhodium. Le substrat (1,5mmol, S/C=150) est alors ajouté au milieu. Après 10 minutes, ce dernier est transféré dans le réacteur, le schlenk est rincé avec 1mL de solvant que l'on transfère également dans le réacteur.

L'autoclave est mis sous pression d'hydrogène, puis sous agitation.

Quand la réaction est terminée, le milieu réactionnel est transféré dans un ballon et le solvant est évaporé.

Une RMN ^1H permet de déterminer le taux de conversion.

Le produit de la réaction est alors distillé sous vide de la rampe en chauffant à 90°C avec un bain d'huile.

On prélève 80 μL de produit que l'on dilue dans 1mL de CH_2Cl_2 , et l'excès énantiomérique est déterminé par chromatographie en phase gaz avec une colonne chirale β -DEX 225. Les temps de rétention des énantiomères sont 32.3min (*S*) et 33.5min (*R*) dans des conditions isothermes à 90°C .

RMN ^1H (CDCl_3 , 250MHz) δ : 1.15 (d, 3H, CH_3), 2.33 (dd, 1H, CH_2), 2.67 (dd, 1H, CH_2), 2.85 (m, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3.62 (s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était de concevoir de nouveaux ligands stéréodynamiques autour du motif 2,2'-biphosphole facilement utilisables en catalyse asymétrique.

Nos recherches nous ont conduit dans un premier temps à élaborer deux nouvelles familles de ligands, diphosphinites et diphosphines, en utilisant une méthode de synthèse simple. L'introduction d'un lien chiral, alkyle ou alkoyle, entre les deux atomes de phosphore permet de contrôler partiellement les chiralités, axiale et centrale, du motif 2,2'-biphosphole. En effet, parmi les six diastéréoisomères possibles, trois ont été obtenus dans le cas des diphosphines et un seul dans le cas des diphosphinites. Grâce aux analyses structurales par diffraction des rayons X, la configuration du motif 2,2'-biphosphole a été établie pour certains ligands diphosphines et diphosphinites.

L'étude stéréochimique de ces 2,2'-biphospholes a permis de comprendre la formation préférentielle de certains diastéréoisomères et a conduit à étudier le processus d'interconversion entre ces différents stéréoisomères en solution.

Les résultats obtenus ont montré que les ligands diphosphines et diphosphinites sont des ligands stéréodynamiques et que l'équilibre entre les trois diastéréoisomères en solution implique une isomérisation par inversion du phosphore et l'atropoinversion. En présence d'un métal de transition, cet équilibre se déplace vers la forme la plus favorable à la complexation conduisant ainsi à des complexes énantio- et diastéréopurs.

Notre approche a donc été validée puisque le contrôle des chiralités axiale et centrale du motif 2,2'-biphosphole peut être réalisé en deux étapes impliquant un contrôle partiel grâce à l'addition d'un auxiliaire chiral et un contrôle total par coordination énantiosélective sur un métal de transition.

Des complexes du palladium, du platine et du rhodium ont ainsi été obtenus.

L'activité catalytique de ces complexes a été évaluée dans des réactions de substitution allylique, d'hydroformylation et d'hydrogénation.

En substitution allylique, les activités catalytiques sont très bonnes, mais les énantiosélectivités sont généralement faibles. Le meilleur résultat a permis d'obtenir 65% d'excès énantiomérique.

En hydroformylation, les chimio et régiosélectivités sont très bonnes, mais les énantiosélectivités sont très faibles.

En hydrogénation les systèmes catalytiques sont très actifs et permettent d'atteindre des énantiosélectivités de 85%.

L'ensemble de ces travaux constitue une première approche des ligands 2,2'-biphosphole à chiralité contrôlée dans des processus catalytiques énantiosélectifs.

Le prochain objectif sera évidemment d'améliorer le transfert de l'information chirale du métal vers le substrat, ce qui implique la modulation stérique et électronique des ligands de type 2,2'-biphosphole. Dans le cas de ces ligands, elle peut être réalisée par simple modification du lien chiral. Différentes variations sont en effet possibles :

- la longueur de la chaîne, avec l'utilisation de chaîne plus longue, pour permettre aux deux atomes de phosphore de se lier au métal avec des configurations identiques.
- la nature de la chaîne pour modifier le caractère électronique du ligand, avec l'utilisation par exemple d'aminoalcools, de diamines chirales ou encore de polyols.

En effet, le greffage de motifs 2,2'-biphospholes sur des polyols permettrait de rendre nos ligands hydrosolubles ou bien encore immobilisables sur support solide et ouvrirait de nouvelles perspectives dans le domaine de la catalyse et de la chimie verte.

ANNEXE 1 :
APPAREILLAGES, TECHNIQUES, SOLVANTS ET
REACTIFS

Les réactifs :

Les réactifs commerciaux sont utilisés sans purification.

Les solvants :

Ils sont distillés sous courant d'argon en présence :

- d'hydruure de calcium pour le pentane et le dichlorométhane
- de sodium et de benzophénone pour le THF et l'éther diéthylique
- de sodium pour le toluène

Réactions sous argon :

Elles sont effectuées sous argon, en employant des techniques usuelles de travail sous atmosphère inerte (rampe à vide, tube de Schlenk, cannule...)

Réactions sous pression :

Les réactions effectuées sous pression lors des essais catalytiques d'hydrogénation ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable *TOP-Industries*. Le couvercle du réacteur est équipé d'une vanne d'introduction ou d'évacuation des gaz sous pression. Une ampoule de verre contenant le mélange réactionnel est ajustée à l'intérieur de l'autoclave. L'agitation est externe et est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Méthodes de séparation :

Les chromatographies préparatives sur plaque de silice ont été réalisées sur plaque CCM121758 SDS.

Les chromatographies sur couches minces ont été réalisées sur plaque de silice CCM321354 SDS.

Les chromatographies séparatives sur colonne ont été réalisées avec de la silice Chromagel 60 A.C.C 35-70 μm , ou sur alumine type 5016A basique activée par 8% d'eau.

Elles ont également été réalisées avec un chromatographe moyenne pression CombiFlash graduate équipé de cartouches de silice RédiSep Flash Column (12g).

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker AVANCE 500 (500 MHz), AMX 400 (400 MHz), AM250 (250 MHz), AC200 (200 MHz) et ARX250 (250 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm.

L'attribution des pics ^1H a été réalisée à l'aide de spectres ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}$ sélectivement } et COSY $\{^{31}\text{P}\}$.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'appareils Bruker AVANCE 500 (125 MHz) et AMX 400 (100 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

L'attribution des pics ^{13}C a été réalisée à l'aide de spectres $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}$, ^{31}P sélectivement }, HMQC $\{^{31}\text{P}\}$, HMBC $\{^{31}\text{P}\}$.

Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide d'appareils Bruker AVANCE 500 (202 MHz), AMX 400 (162 MHz), AM250 (101 MHz), AC200 (81 MHz) et ARX250 (101 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de l'acide phosphorique à 85% dans D_2O et sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AVANCE 500 (16 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de $\text{Rh}(\text{acac})_3$ dans CDCl_3 à saturation et sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AVANCE 500 (107 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au signal de Na_2PtCl_6 à 1,2M dans D_2O et sont exprimés en ppm.

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

s : singulet ; br s : singulet large ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; dd : doublet dédoublé ; m : multiplet ; J : constante de couplage (en Hertz) .

Analyses élémentaires :

Les analyses élémentaires sont réalisées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 série II.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés par le service commun de masse (FR 14, UPR 8241) sur un spectromètre quadrupolaire Nermag R-10-10H équipé d'une source d'ionisation FAB (bombardement rapide d'atomes de Xénon) et d'un spectromètre TSQ 7000 Thermo Electron équipé d'une source DCI NH₃ et CH₄ (ionisation chimique).

Pouvoirs rotatoires :

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés à l'aide d'un polarimètre Perkin Elmer 241 en utilisant la raie α du sodium. Les solutions sont contenues dans une cuve en quartz de 1dm. La concentration est exprimée en 10mg/ml.

Diffraction des rayons X :

L'enregistrement des intensités de diffractions X a été effectué à Toulouse dans le service des rayons X du L.C.C soit sur un diffractomètre à quatre cercles à géométrie χ (ω , φ , Φ , χ) équipé d'un détecteur plan de type CCD XCALIBUR d'Oxford Diffraction, soit sur un diffractomètre à un cercle (φ) IPDS (Imaging Plate Diffraction System) équipé d'un détecteur plan de type plaque photosensible de chez Stoe. Pour les mesures réalisées à basse température, les systèmes de refroidissement CRYOSTREAM d'Oxford Cryosystems ou CRYOJET d'Oxford Instruments ont été utilisés.

Les résolutions structurales ont été réalisées à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR92¹ ou SHELXS86². Les affinements des structures cristallographiques ont été effectués par la méthode des moindres carrés, soit sur les facteurs de structure $F(\text{CRYSTALS})^3$, soit sur le carré des facteurs de structure F^2 (SHELXL-97)⁴. La fonction minimisée est alors $\Sigma[w(|F_0| - |F_C|)^2]$ dans le premier cas et $\Sigma[w(F_0^2 - F_C^2)^2]$ dans le

¹ Altomare, A. ; Cascarano, G. ; Giacovazzo, G. ; Burla, M. C. ; Polidori, G. ; Camalli, M. *a program for automatic solution of crystal structures by direct methods*, *J. Appl. Cryst.*, 1994, **27**, 435.

² Sheldrick, G. M. *Program for the solution of crystal structures*, 1986, Univ. of Gottigen, Federal Republic of Germany.

³ Watkins, D.J. ; Prout, C. K. ; Carruthers, R. J. ; Betteridge, P. *CRYSTALS*, 1996, **10**, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U. K.

⁴ Sheldrick, G. M. *Program for the refinement of crystal structures*, 1997, Univ. of Gottigen, Federal Republic of Germany.

deuxième cas. Les deux cycles d'affinements ont été calculés avec des facteurs de structure affectés d'un poids w calculé, soit à partir de l'expression $w = w'[1 - (\Delta F/6\sigma(F_0^2))^2]$ où $w' = 1/\sum_r A_r T_r(x)$ avec $A_r T_r(x)$ représentant un polynôme de Chebyshev⁵, dans le cas d'un affinement sur les F , soit à partir de l'expression $w = [1 - (\sigma^2(F_0^2) + aP)^2 + bP]$ où P est représenté par $[2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2)]/3$ dans le cas d'un affinement sur les F^2 . Suivant les types d'affinement, les rapports de reliabilité sont de la forme :

$$R = \{ \sum [w(|F_{0l} - F_{cl}|)] / \sum w(|F_{0l}|) \}$$

$$Rw = \{ \sum [w(|F_{0l} - F_{cl}|)^2] / \sum w(|F_{0l}|^2) \}^{1/2}$$

$$wR^2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2) \}^{1/2}$$

Le paramètre GOF (Godness of Fit) qui est défini comme l'écart-type d'une observation de poids unité, est calculé suivant les expressions $\sum [w(|F_{0l} - F_{cl}|)] / (n-p)$ ou $\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)$ dans lesquelles $(n-p)$ est le degré de liberté correspondant au nombre d'observations n moins le nombre de paramètres variables p .

L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter atomiques, angles de liaisons, plans moyens, ...) ont été réalisés à l'aide de programmes CRYSTALS ou SHELX-97. Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant le programme ORTEP III⁶.

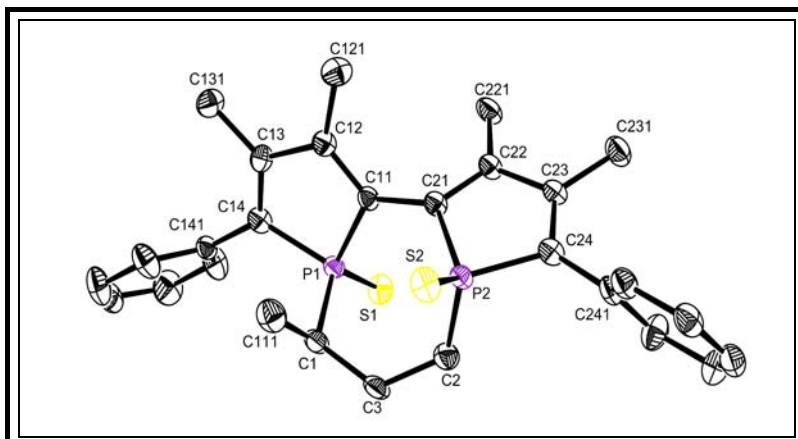
Calculs moléculaires :

Les calculs de mécanique moléculaire ont été effectués à l'aide du logiciel CAChe, en utilisant un champ de force MM2. Les géométries ont été entièrement optimisées jusqu'à ce que la variation d'énergie soit inférieure à 10^{-5} kcal.mol⁻¹ ou jusqu'à la 3000^{ème} itération. La surface d'énergie potentielle a été générée à partir de 721 points optimisés.

⁵ Carruthers, R. J. ; Watkins, D.J. *Acta Cryst.*, 1979, **A35**, 698.

⁶ a) Burnett, M. N.; Johnson, C. K. Report ORNL-6895, 1996, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, US; b) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 565.

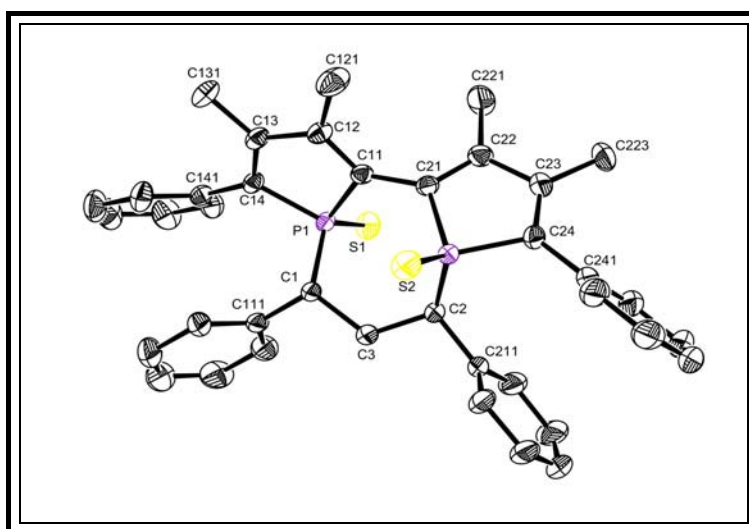
ANNEXE 2 :
STRUCTURES DES COMPOSES II.5.2a, II.5.4a ET
II.5.6a.



Structure du composé
II.5.2a

Configuration : $R[S_P S_P R_C]$
Groupe d'espace : $P2_12_1$
Paramètre de Flack : 0

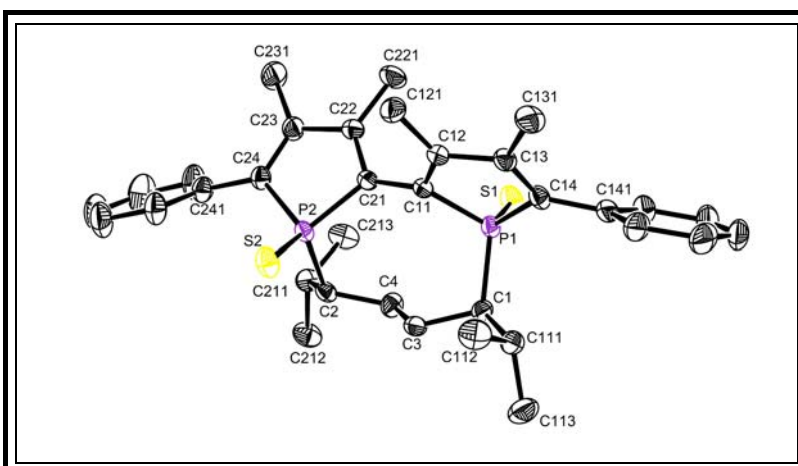
Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,937Å ; $P(1)-C(1)$: 1,791Å ; $P(1)-C(11)$: 1,778Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,797Å ; $C(11)-C(12)$: 1,346Å ; $C(13)-C(14)$: 1,333Å ; $C(12)-C(13)$: 1,465Å ;
 $C(11)-C(21)$: 1,467Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,51° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: 61.12°.



Structure du composé
II.5.4a

Configuration : $R[S_P S_P R_C R_C]$
Groupe d'espace : $C2$
Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,943Å ; $P(1)-C(1)$: 1,844Å ; $P(1)-C(11)$: 1,798Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,814Å ; $C(11)-C(12)$: 1,344Å ; $C(13)-C(14)$: 1,346Å ; $C(12)-C(13)$: 1,493Å ;
 $C(11)-C(21)$: 1,463Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,62° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: 94.93°.



Structure du composé
II.5.6a

Configuration : $S[R_P R_P R_C R_C]$
Groupe d'espace : $C2$
Paramètre de Flack : 0

Distances et angles :
 $P(1)-S(1)$: 1,961Å ; $P(1)-C(1)$: 1,852Å ; $P(1)-C(11)$: 1,811Å ;
 $P(1)-C(14)$: 1,823Å ; $C(11)-C(12)$: 1,340Å ; $C(13)-C(14)$: 1,347Å ; $C(12)-C(13)$: 1,490Å ;
 $C(11)-C(21)$: 1,471Å ; $C(11)-P(1)-C(14)$: 92,77° ; $P(1)-C(11)-C(12)-P(2)$: -86.66°.

ANNEXE 3 :
DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Données cristallographiques pour le composé **II.5.3'a**.**Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₂₉ H ₂₇ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 506,61 |
| Forme (couleur) | aiguille jaune |
| Taille, mm | 0,74 x 0,15 x 0,14 |
| Système cristallin | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a, Å | 6,568(1) |
| b, Å | 12,240(2) |
| c, Å | 33,217(7) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2670,4(8) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1072 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,260 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,335 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------|
| Diffraction | Oxford Diffraction |
| | XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | ω and φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 3,33 < θ < 26,37 |
| Nb. de réflexions mesurées | 20164 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5457 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0478 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 5094 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0301, 0,0720 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0327, 0,0733 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,002 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,263 / 0,184 |
| Paramètre de Flack | 0,00(6) |
| GOF | 1,044 |
| Nb. de paramètres variables | 305 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.3'a**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(1)-C(11) | 1,8025(19) | P(2)-C(21) | 1,8072(18) |
| P(1)-C(14) | 1,8094(18) | P(2)-C(24) | 1,8097(18) |
| P(1)-C(1) | 1,8336(18) | P(2)-C(2) | 1,8271(19) |
| P(1)-S(1) | 1,9553(7) | P(2)-S(2) | 1,9517(7) |
| C(1)-C(5) | 1,529(3) | C(1)-C(3) | 1,537(2) |
| C(2)-C(6) | 1,528(3) | C(2)-C(3) | 1,540(2) |
| C(11)-C(21) | 1,457(2) | | |
| C(11)-C(12) | 1,336(3) | C(21)-C(22) | 1,346(3) |
| C(12)-C(13) | 1,492(3) | C(22)-C(23) | 1,486(3) |
| C(13)-C(14) | 1,346(3) | C(23)-C(24) | 1,351(3) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(11)-P(1)-C(14) | 92,39(9) | C(21)-P(2)-C(24) | 92,81(9) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 103,44(9) | C(21)-P(2)-C(2) | 103,77(8) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 108,19(9) | C(24)-P(2)-C(2) | 107,31(8) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 116,58(7) | C(21)-P(2)-S(2) | 116,07(7) |
| C(14)-P(1)-S(1) | 117,96(7) | C(24)-P(2)-S(2) | 118,09(6) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 115,25(7) | C(2)-P(2)-S(2) | 115,72(7) |
| C(5)-C(1)-C(3) | 108,78(15) | C(1)-C(3)-C(2) | 121,72(15) |
| C(5)-C(1)-P(1) | 111,52(14) | C(6)-C(2)-P(2) | 111,41(13) |
| C(3)-C(1)-P(1) | 113,61(13) | C(3)-C(2)-P(2) | 113,54(13) |
| C(6)-C(2)-C(3) | 108,94(15) | | |
| C(12)-C(11)-C(21) | 129,13(17) | C(22)-C(21)-C(11) | 128,96(17) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 109,57(14) | C(22)-C(21)-P(2) | 109,12(13) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 121,10(13) | C(11)-C(21)-P(2) | 121,75(13) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 114,45(17) | C(21)-C(22)-C(23) | 114,44(16) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 114,59(17) | C(24)-C(23)-C(22) | 115,23(17) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 108,87(13) | C(23)-C(24)-P(2) | 108,37(13) |

Données cristallographiques pour le composé **II.5.3'b**.**Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|---|
| formule | C ₂₉ H ₂₇ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 506,61 |
| Forme (couleur) | Plaquette orange |
| Taille, mm | 0,425 x 0,15 x 0,025 |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | P 1 |
| a, Å | 8,937(2) |
| b, Å | 10,911(2) |
| c, Å | 15,546(4) |
| α, ° | 82,55(3) |
| β, ° | 73,47(3) |
| γ, ° | 67,38(3) |
| V, Å ³ | 1341,1(6) |
| Z | 2 |
| F(000) | 536 |
| ρ (calc.), g,cm ⁻³ | 1,255 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,334 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractionmètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 5,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,4 < θ < 23,3 |
| Nb. de réflexions mesurées | 8682 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 6302 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,157 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 2534 |

Affinement

| | |
|--|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,1021, 0,2666 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,2052, 0,3242 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,11 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³ | -0,396 / 0,417 |
| Paramètre de Flack | 0,6(3) |
| GOF | 0,906 |
| Nb. de paramètres variables | 609 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.3'b**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs,

| Molécule A | | Molécule B | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| P(1)-C(14) | 1,77(2) | P(3)-C(31) | 1,71(2) |
| P(1)-C(1) | 1,82(2) | P(3)-C(34) | 1,75(2) |
| P(1)-C(11) | 1,848(17) | P(3)-C(3) | 1,82(2) |
| P(1)-S(1) | 1,932(9) | P(3)-S(3) | 1,957(7) |
| P(2)-C(24) | 1,795(19) | P(4)-C(44) | 1,77(2) |
| P(2)-C(21) | 1,83(2) | P(4)-C(41) | 1,852(19) |
| P(2)-C(2) | 1,86(2) | P(4)-C(4) | 1,88(2) |
| P(2)-S(2) | 1,932(9) | P(4)-S(4) | 1,936(8) |
| C(1)-C(5) | 1,50(3) | C(3)-C(6) | 1,55(3) |
| C(2)-C(5) | 1,44(3) | C(4)-C(6) | 1,51(3) |
| C(11)-C(12) | 1,37(2) | C(31)-C(32) | 1,39(2) |
| C(11)-C(21) | 1,46(2) | C(31)-C(41) | 1,55(3) |
| C(12)-C(13) | 1,45(3) | C(32)-C(33) | 1,43(2) |
| C(13)-C(14) | 1,46(3) | C(33)-C(34) | 1,35(3) |
| C(21)-C(22) | 1,35(2) | C(41)-C(42) | 1,40(2) |
| C(22)-C(23) | 1,50(3) | C(42)-C(43) | 1,47(3) |
| C(23)-C(24) | 1,36(3) | C(43)-C(44) | 1,38(2) |

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(14)-P(1)-C(1) | 105,1(11) | C(31)-P(3)-C(3) | 109,2(9) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 90,6(9) | C(31)-P(3)-C(34) | 91,0(9) |
| C(1)-P(1)-C(11) | 102,0(9) | C(34)-P(3)-C(3) | 110,0(10) |
| C(14)-P(1)-S(1) | 115,2(8) | C(31)-P(3)-S(3) | 118,0(7) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 116,0(8) | C(34)-P(3)-S(3) | 113,6(7) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 123,9(7) | C(3)-P(3)-S(3) | 112,9(7) |
| C(24)-P(2)-C(21) | 93,8(9) | C(44)-P(4)-C(41) | 92,5(9) |
| C(24)-P(2)-C(2) | 117,1(11) | C(44)-P(4)-C(4) | 104,8(9) |
| C(21)-P(2)-C(2) | 109,1(10) | C(41)-P(4)-C(4) | 102,1(9) |
| C(24)-P(2)-S(2) | 110,7(8) | C(44)-P(4)-S(4) | 118,1(7) |
| C(21)-P(2)-S(2) | 119,0(8) | C(41)-P(4)-S(4) | 121,5(7) |
| C(2)-P(2)-S(2) | 107,2(8) | C(4)-P(4)-S(4) | 114,5(6) |
| C(5)-C(1)-P(1) | 124,3(17) | C(6)-C(3)-P(3) | 111,0(15) |
| C(111)-C(1)-P(1) | 106,9(14) | C(311)-C(3)-P(3) | 113,5(15) |
| C(5)-C(2)-P(2) | 112,4(18) | C(6)-C(4)-P(4) | 119,8(15) |
| C(211)-C(2)-P(2) | 106,0(14) | C(411)-C(4)-P(4) | 109,2(16) |
| C(2)-C(5)-C(1) | 125,4(19) | C(4)-C(6)-C(3) | 120,2(16) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 127,3(17) | C(32)-C(31)-C(41) | 122,6(16) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 109,5(13) | C(32)-C(31)-P(3) | 111,6(15) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 121,9(14) | C(41)-C(31)-P(3) | 125,9(13) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 115,4(17) | C(31)-C(32)-C(33) | 109,3(16) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 110,2(17) | C(34)-C(33)-C(32) | 115,6(18) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 111,6(13) | C(33)-C(34)-P(3) | 108,6(16) |
| C(141)-C(14)-P(1) | 127,0(15) | C(341)-C(34)-P(3) | 124,6(14) |
| C(22)-C(21)-C(11) | 130,6(19) | C(42)-C(41)-C(31) | 131,2(16) |
| C(22)-C(21)-P(2) | 105,8(14) | C(42)-C(41)-P(4) | 106,1(15) |
| C(11)-C(21)-P(2) | 123,6(13) | C(31)-C(41)-P(4) | 119,9(12) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 116,9(18) | C(41)-C(42)-C(43) | 115,6(15) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 113,2(16) | C(44)-C(43)-C(42) | 112,7(17) |
| C(23)-C(24)-P(2) | 108,9(16) | C(43)-C(44)-P(4) | 111,3(15) |
| C(241)-C(24)-P(2) | 125,8(15) | C(441)-C(44)-P(4) | 127,3(12) |

Données cristallographiques pour le composé **II.5.3'b**.**Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₂₉ H ₂₇ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 506,61 |
| Forme (couleur) | boite jaune |
| Taille, mm | 0,32 x 0,28 x 0,20 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 12,2245(10) |
| b, Å | 16,6665(10) |
| c, Å | 13,3653(13) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,03(2) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2723,0(4) Å ³ |
| Z | 4 |
| F(000) | 1072 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,236 |
| μ (MoKα), mm ⁻¹ | 0,329 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | ω and φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 3,04 < θ < 26,32 |
| Nb. de réflexions mesurées | 20784 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 10919 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0451 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 10204 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0377, 0,0834 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0410, 0,0862 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,006 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,277 / 0,205 |
| Paramètre de Flack | -0,07(6) |
| GOF | 1,028 |
| Nb. de paramètres variables | 608 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.3'c**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| Molécule A | | Molécule B | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(1)-C(11) | 1,781(4) | P(3)-C(31) | 1,788(4) |
| P(1)-C(14) | 1,818(4) | P(3)-C(34) | 1,805(4) |
| P(1)-C(1) | 1,868(4) | P(3)-C(4) | 1,844(4) |
| P(1)-S(1) | 1,9525(14) | P(3)-S(3) | 1,9571(14) |
| P(2)-C(21) | 1,797(4) | P(4)-C(41) | 1,816(4) |
| P(2)-C(24) | 1,805(4) | P(4)-C(44) | 1,807(4) |
| P(2)-C(3) | 1,829(4) | P(4)-C(6) | 1,858(4) |
| P(2)-S(2) | 1,9452(14) | P(4)-S(4) | 1,9603(14) |
| C(1)-C(2) | 1,529(5) | C(4)-C(5) | 1,554(5) |
| C(2)-C(3) | 1,567(5) | C(5)-C(6) | 1,542(6) |
| C(11)-C(12) | 1,347(6) | C(31)-C(32) | 1,348(5) |
| C(11)-C(21) | 1,482(5) | C(31)-C(41) | 1,454(5) |
| C(12)-C(13) | 1,504(5) | C(32)-C(33) | 1,497(5) |
| C(13)-C(14) | 1,326(6) | C(33)-C(34) | 1,336(5) |
| C(21)-C(22) | 1,344(5) | C(41)-C(42) | 1,352(5) |
| C(22)-C(23) | 1,510(5) | C(42)-C(43) | 1,487(5) |
| C(23)-C(24) | 1,358(6) | C(43)-C(44) | 1,356(5) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(11)-P(1)-C(14) | 92,39(18) | C(31)-P(3)-C(34) | 93,08(16) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 108,67(17) | C(31)-P(3)-C(4) | 103,13(18) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 111,17(18) | C(34)-P(3)-C(4) | 108,06(19) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 115,70(13) | C(31)-P(3)-S(3) | 117,55(14) |
| C(14)-P(1)-S(1) | 116,85(13) | C(34)-P(3)-S(3) | 117,71(13) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 110,72(14) | C(4)-P(3)-S(3) | 114,54(14) |
| C(21)-P(2)-C(24) | 93,51(17) | C(44)-P(4)-C(41) | 92,54(17) |
| C(21)-P(2)-C(3) | 104,56(18) | C(44)-P(4)-C(6) | 111,39(19) |
| C(24)-P(2)-C(3) | 111,1(2) | C(41)-P(4)-C(6) | 109,22(18) |
| C(21)-P(2)-S(2) | 116,67(14) | C(44)-P(4)-S(4) | 115,91(13) |
| C(24)-P(2)-S(2) | 115,05(14) | C(41)-P(4)-S(4) | 116,59(12) |
| C(3)-P(2)-S(2) | 113,91(14) | C(6)-P(4)-S(4) | 110,09(15) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 118,7(3) | C(5)-C(4)-P(3) | 110,3(3) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 117,8(3) | C(6)-C(5)-C(4) | 118,5(3) |
| C(2)-C(3)-P(2) | 110,3(3) | C(5)-C(6)-P(4) | 117,0(3) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 128,1(4) | C(32)-C(31)-C(41) | 129,6(3) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 110,1(3) | C(32)-C(31)-P(3) | 109,4(3) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 121,7(3) | C(41)-C(31)-P(3) | 120,5(3) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 113,5(4) | C(31)-C(32)-C(33) | 113,7(3) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 114,7(3) | C(34)-C(33)-C(32) | 115,2(3) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 109,1(3) | C(33)-C(34)-P(3) | 108,6(3) |
| C(22)-C(21)-C(11) | 129,6(3) | C(42)-C(41)-C(31) | 128,0(3) |
| C(22)-C(21)-P(2) | 109,5(3) | C(42)-C(41)-P(4) | 109,2(3) |
| C(11)-C(21)-P(2) | 120,6(3) | C(31)-C(41)-P(4) | 122,3(3) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 113,9(3) | C(41)-C(42)-C(43) | 114,1(3) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 114,7(3) | C(44)-C(43)-C(42) | 115,2(3) |
| C(23)-C(24)-P(2) | 108,2(3) | C(43)-C(44)-P(4) | 108,7(3) |

Données cristallographiques pour le composé **II.5.5a****Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 520,63 |
| Forme (couleur) | boîte jaune |
| Taille, mm | 0,28 x 0,12 x 0,04 |
| Système cristallin | Tétraédrique |
| Groupe d'espace | P 4 ₁ 2 ₁ 2 |
| a, Å | 8,2848(7) |
| b, Å | 8,2848(7) |
| c, Å | 39,289(3) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2696,8(4) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1104 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,282 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,334 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 80 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 3,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,4 < θ < 24,2 |
| Nb. de réflexions mesurées | 20655 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 2166 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0472 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 2074 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0256, 0,0636 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0277, 0,0656 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,01 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,161 / 0,149 |
| Paramètre de Flack | 0.00(9) |
| GOF | 1,067 |
| Nb. de paramètres variables | 157 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.5a**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|--------------|------------|
| P(1)-C(11) | 1,8008(18) | P(1)-C(14) | 1,8181(18) |
| P(1)-C(1) | 1,8400(19) | P(1)-S(1) | 1,9597(6) |
| C(1)-C(5) | 1,526(3) | C(1)-C(2) | 1,550(2) |
| C(2)-C(2)' | 1,541(4) | | |
| C(11)-C(12) | 1,350(3) | C(11)-C(11)' | 1,459(4) |
| C(12)-C(13) | 1,488(2) | C(13)-C(14) | 1,346(3) |

| | | | |
|--------------------|------------|-------------------|------------|
| C(11)-P(1)-C(14) | 92,59(8) | C(11)-P(1)-S(1) | 115,81(6) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 109,40(8) | C(14)-P(1)-S(1) | 116,57(6) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 106,92(8) | C(1)-P(1)-S(1) | 113,47(6) |
| C(5)-C(1)-C(2) | 114,28(16) | C(2)-C(2)-C(1) | 120,28(16) |
| C(5)-C(1)-P(1) | 111,72(13) | C(2)-C(1)-P(1) | 114,71(13) |
| C(12)-C(11)-C(11)' | 124,83(14) | | |
| C(12)-C(11)-P(1) | 109,27(13) | C(13)-C(14)-P(1) | 108,63(13) |
| C(11)'-C(11)-P(1) | 125,54(12) | C(141)-C(14)-P(1) | 126,26(13) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 114,50(16) | C(14)-C(13)-C(12) | 115,01(16) |

Code de symétrie : (i) 1-y, 1-x, ½-z

Données cristallographiques pour le composé **II.5.5b**Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.5b**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.**Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 520,63 |
| Forme (couleur) | boite jaune |
| Taille, mm | 0,40 x 0,33 x 0,22 |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | P 1 |
| a, Å | 7,5069(7) |
| b, Å | 8,4348(8) |
| c, Å | 11,3734(10) |
| α, ° | 78,136(7) |
| β, ° | 83,429(7) |
| γ, ° | 82,062(8) |
| V, Å ³ | 695,26(11) |
| Z | 1 |
| F(000) | 276 |
| ρ (calc.), g.cm ⁻³ | 1,243 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,324 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | ω et φ |
| Temps d'exposition, mn | 3,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,4 < θ < 24,2 |
| Nb. de réflexions mesurées | 6110 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 4374 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,013 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 4198 |

Affinement

| | |
|--|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0293, 0,0792 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0306, 0,0804 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,009 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e.Å ⁻³ | -0,237 / 0,326 |
| Paramètre de Flack | 0,06(5) |
| GOF | 1,118 |
| Nb. de paramètres variables | 313 |

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|------------|
| P(1)-C(14) | 1,818(2) | P(2)-C(24) | 1,809(2) |
| P(1)-C(11) | 1,825(2) | P(2)-C(21) | 1,8147(19) |
| P(1)-C(1) | 1,846(2) | P(2)-C(2) | 1,827(2) |
| P(1)-S(1) | 1,9553(7) | P(2)-S(2) | 1,9405(8) |
| C(1)-C(5) | 1,534(3) | C(2)-C(4) | 1,538(3) |
| C(1)-C(3) | 1,540(3) | C(3)-C(4) | 1,535(3) |
| C(11)-C(12) | 1,356(3) | C(2)-C(6) | 1,529(3) |
| C(11)-C(21) | 1,462(3) | C(21)-C(22) | 1,355(3) |
| C(12)-C(13) | 1,485(3) | C(22)-C(23) | 1,497(3) |
| C(13)-C(14) | 1,354(3) | C(23)-C(24) | 1,349(3) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(14)-P(1)-C(11) | 92,43(9) | C(24)-P(2)-C(21) | 92,90(9) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 111,12(10) | C(24)-P(2)-C(2) | 112,28(10) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 106,20(10) | C(21)-P(2)-C(2) | 104,38(10) |
| C(14)-P(1)-S(1) | 112,22(7) | C(24)-P(2)-S(2) | 114,10(8) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 117,43(7) | C(21)-P(2)-S(2) | 117,76(7) |
| C(1)-P(1)-S(1) | 115,17(8) | C(2)-P(2)-S(2) | 113,49(8) |
| C(5)-C(1)-C(3) | 108,76(19) | C(6)-C(2)-C(4) | 112,9(2) |
| C(5)-C(1)-P(1) | 109,86(16) | C(6)-C(2)-P(2) | 111,69(18) |
| C(3)-C(1)-P(1) | 114,92(16) | C(4)-C(2)-P(2) | 114,30(15) |
| C(4)-C(3)-C(1) | 118,64(19) | C(3)-C(4)-C(2) | 114,46(19) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 125,58(18) | C(22)-C(21)-C(11) | 125,11(18) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 108,06(14) | C(22)-C(21)-P(2) | 108,60(14) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 126,04(14) | C(11)-C(21)-P(2) | 126,08(14) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 115,09(18) | C(21)-C(22)-C(23) | 114,62(17) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 114,91(17) | C(24)-C(23)-C(22) | 114,69(18) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 108,53(15) | C(23)-C(24)-P(2) | 109,02(15) |
| C(141)-C(14)-P(1) | 125,86(15) | C(241)-C(24)-P(2) | 125,70(16) |

Données cristallographiques pour le composé **II.5.5c****Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 520,63 |
| Forme (couleur) | Plaquette incolore |
| Taille, mm | 0,36 x 0,28 x 0,008 |
| Système cristallin | Tétraédrique |
| Groupe d'espace | P 4 ₃ 2 ₁ 2 |
| a, Å | 9,3019(6) |
| b, Å | 9,3019(6) |
| c, Å | 31,650(3) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2738,6(4) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1104 |
| ρ (calc.), g·cm ⁻³ | 1,263 |
| μ (MoKα), mm ⁻¹ | 0,329 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 5,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,3 < θ < 26,1 |
| Nb. de réflexions mesurées | 24612 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 2726 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,222 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 1183 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0545, 0,1012 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,1717, 0,1445 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,005 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,491 / 0,376 |
| Paramètre de Flack | 0,0(3) |
| GOF | 0,905 |
| Nb. de paramètres variables | 159 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.5c**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|----------|
| P(1)-C(11) | 1,784(6) | P(1)-C(14) | 1,799(5) |
| P(1)-C(1) | 1,846(6) | P(1)-S(1) | 1,946(2) |
| C(11)-C(11)' | 1,500(11) | C(11)-C(12) | 1,371(8) |
| C(12)-C(13) | 1,502(8) | C(13)-C(14) | 1,347(8) |
| C(1)-C(2) | 1,526(9) | C(1)-C(3) | 1,527(9) |
| C(2)-C(2)' | 1,531(12) | | |
| | | | |
| C(11)-P(1)-C(14) | 92,7(3) | C(11)-P(1)-S(1) | 115,1(2) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 109,0(3) | C(14)-P(1)-S(1) | 116,6(2) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 105,1(3) | C(1)-P(1)-S(1) | 115,8(2) |
| C(2)-C(1)-C(3) | 115,6(6) | C(3)-C(1)-P(1) | 110,7(5) |
| C(1)-C(2)-C(2)' | 113,7(7) | C(2)-C(1)-P(1) | 113,2(4) |
| C(12)-C(11)-C(11)' | 123,7(5) | C(12)-C(11)-P(1) | 109,8(4) |
| | | C(11)'-C(11)-P(1) | 126,0(4) |

Code de symétrie : (i) y-1, x+1, 1-z

Données cristallographiques pour le composé **II.5.7c(a)**.Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.7c**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.**Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|--|
| formule | C ₃₁ H ₃₄ O ₂ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 2258,57 |
| Forme (couleur) | plaquette jaune |
| Taille, mm | 0,56 x 0,26 x 0,08 |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | P 1 |
| a, Å | 10,9358(9) |
| b, Å | 12,2064(11) |
| c, Å | 24,537(2) |
| α, ° | 93,484(11) |
| β, ° | 100,258(11) |
| γ, ° | 112,899(9) |
| V, Å ³ | 2938,2(5) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1192 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,276 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,317 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 3,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,27 < θ < 26,14 |
| Nb. de réflexions mesurées | 29430 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 21206 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0481 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 17102 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0362, 0,0773 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0507, 0,0820 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,001 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,202 / 0,279 |
| Paramètre de Flack | 0,04(4) |
| GOF | 0,929 |
| Nb. de paramètres variables | 1379 |

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(7)-C(71) | 1,800(4) | P(8)-C(81) | 1,790(3) |
| P(7)-C(74) | 1,819(3) | P(8)-C(84) | 1,814(3) |
| P(7)-C(75) | 1,818(3) | P(8)-C(85) | 1,816(4) |
| P(7)-S(7) | 1,9385(11) | P(8)-S(8) | 1,9500(11) |
| C(74)-C(73) | 1,335(5) | C(84)-C(83) | 1,346(5) |
| C(73)-C(72) | 1,492(5) | C(83)-C(82) | 1,488(5) |
| C(72)-C(71) | 1,348(5) | C(82)-C(81) | 1,339(5) |
| O(7)-C(76) | 1,432(4) | O(8)-C(86) | 1,424(4) |
| O(7)-C(77) | 1,436(3) | O(8)-C(77) | 1,417(4) |
| C(71)-C(81) | 1,475(4) | C(76)-C(86) | 1,531(4) |
| C(75)-C(76) | 1,533(4) | C(85)-C(86) | 1,521(4) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(71)-P(7)-C(74) | 92,26(16) | C(81)-P(8)-C(84) | 92,94(15) |
| C(71)-P(7)-C(75) | 109,93(15) | C(81)-P(8)-C(85) | 106,77(16) |
| C(74)-P(7)-C(75) | 98,34(15) | C(85)-P(8)-C(84) | 106,23(15) |
| C(71)-P(7)-S(7) | 114,98(11) | C(81)-P(8)-S(8) | 115,74(11) |
| C(74)-P(7)-S(7) | 122,49(10) | C(84)-P(8)-S(8) | 120,29(11) |
| C(75)-P(7)-S(7) | 115,65(12) | C(85)-P(8)-S(8) | 112,61(11) |
| C(72)-C(71)-P(7) | 108,6(2) | C(82)-C(81)-P(8) | 108,1(2) |
| C(74)-C(73)-C(72) | 115,2(3) | C(84)-C(83)-C(82) | 114,9(3) |
| C(71)-C(72)-C(73) | 113,9(3) | C(81)-C(82)-C(83) | 114,6(3) |
| C(72)-C(71)-C(81) | 127,6(3) | C(82)-C(81)-C(71) | 127,2(3) |
| C(72)-C(71)-P(7) | 109,6(3) | C(82)-C(81)-P(8) | 109,3(2) |
| C(81)-C(71)-P(7) | 122,2(2) | C(71)-C(81)-P(8) | 123,2(2) |
| C(76)-O(7)-C(77) | 109,5(2) | C(77)-O(8)-C(86) | 107,0(2) |
| C(76)-C(75)-P(7) | 119,3(2) | C(86)-C(85)-P(8) | 112,8(2) |
| O(7)-C(76)-C(75) | 107,7(2) | O(8)-C(86)-C(85) | 108,3(2) |
| O(7)-C(76)-C(86) | 101,9(2) | O(8)-C(86)-C(76) | 102,0(2) |
| C(75)-C(76)-C(86) | 116,5(3) | C(85)-C(86)-C(76) | 117,0(2) |
| O(8)-C(77)-O(7) | 105,7(2) | | |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.7a**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(3)-C(34) | 1,801(3) | P(4)-C(44) | 1,808(3) |
| P(3)-C(31) | 1,802(3) | P(4)-C(41) | 1,808(3) |
| P(3)-C(35) | 1,814(3) | P(4)-C(45) | 1,827(3) |
| P(3)-S(3) | 1,9484(13) | P(4)-S(4) | 1,9553(13) |
| C(34)-C(33) | 1,351(5) | C(44)-C(43) | 1,340(4) |
| C(33)-C(32) | 1,497(4) | C(43)-C(42) | 1,492(4) |
| C(32)-C(31) | 1,334(5) | C(42)-C(41) | 1,345(4) |
| C(31)-C(41) | 1,485(4) | C(36)-C(46) | 1,527(4) |
| O(3)-C(36) | 1,425(3) | O(4)-C(46) | 1,424(3) |
| O(3)-C(37) | 1,427(4) | O(4)-C(37) | 1,433(4) |
| C(35)-C(36) | 1,533(4) | C(45)-C(46) | 1,523(4) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(34)-P(3)-C(31) | 93,33(14) | C(44)-P(4)-C(41) | 92,68(14) |
| C(34)-P(3)-C(35) | 105,29(14) | C(44)-P(4)-C(45) | 106,34(16) |
| C(31)-P(3)-C(35) | 108,93(14) | C(41)-P(4)-C(45) | 108,53(14) |
| C(34)-P(3)-S(3) | 119,01(10) | C(44)-P(4)-S(4) | 119,21(12) |
| C(31)-P(3)-S(3) | 115,55(11) | C(41)-P(4)-S(4) | 115,83(12) |
| C(35)-P(3)-S(3) | 112,75(12) | C(45)-P(4)-S(4) | 112,29(11) |
| C(33)-C(34)-P(3) | 108,7(2) | C(43)-C(44)-P(4) | 109,0(2) |
| C(34)-C(33)-C(32) | 113,8(3) | C(44)-C(43)-C(42) | 114,8(3) |
| C(31)-C(32)-C(33) | 115,6(3) | C(41)-C(42)-C(43) | 114,7(3) |
| C(32)-C(31)-C(41) | 125,6(3) | C(42)-C(41)-C(31) | 125,1(3) |
| C(32)-C(31)-P(3) | 108,4(2) | C(42)-C(41)-P(4) | 108,8(2) |
| C(41)-C(31)-P(3) | 125,5(2) | C(31)-C(41)-P(4) | 125,5(2) |
| C(36)-O(3)-C(37) | 109,4(2) | C(46)-O(4)-C(37) | 110,1(2) |
| C(36)-C(35)-P(3) | 113,8(2) | C(46)-C(45)-P(4) | 113,16(19) |
| O(3)-C(36)-C(46) | 103,5(2) | O(4)-C(46)-C(36) | 103,1(2) |
| O(3)-C(36)-C(35) | 111,4(2) | O(4)-C(46)-C(45) | 111,6(2) |
| C(46)-C(36)-C(35) | 114,3(2) | C(45)-C(46)-C(36) | 113,9(2) |
| O(3)-C(37)-O(4) | 105,9(2) | | |

Données cristallographiques pour le composé **II.5.7b**.**Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|--|
| formule | C ₃₁ H ₃₄ O ₂ P ₂ S ₂ |
| Masse molaire | 564,64 |
| Forme (couleur) | prisme jaune |
| Taille, mm | 0,4 x 0,32 x 0,32 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 8,9710(16) |
| b, Å | 14,164(2) |
| c, Å | 11,563(2) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 93,02(2) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 1467,3(4) |
| Z | 2 |
| F(000) | 596 |
| ρ (calc.), g,cm ⁻³ | 1,278 |
| μ (MoKα), mm ⁻¹ | 0,317 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 3,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,27 < θ < 26,14 |
| Nb. de réflexions mesurées | 14704 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5718 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0681 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 5327 |

Affinement

| | |
|--|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0273, 0,0665 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0308, 0,0684 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,002 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³ | -0,226 / 0,248 |
| Paramètre de Flack | 0,04(5) |
| GOF | 1,042 |
| Nb. de paramètres variables | 305 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.5.7b**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(1)-C(11) | 1,8163(18) | P(2)-C(21) | 1,8139(19) |
| P(1)-C(14) | 1,8025(18) | P(2)-C(24) | 1,8035(19) |
| P(1)-C(15) | 1,808(2) | P(2)-C(25) | 1,828(2) |
| P(1)-S(1) | 1,9443(7) | P(2)-S(2) | 1,9548(7) |
| O(1)-C(16) | 1,428(2) | O(2)-C(26) | 1,422(2) |
| O(1)-C(27) | 1,432(3) | O(2)-C(27) | 1,433(2) |
| C(14)-C(13) | 1,342(3) | C(24)-C(23) | 1,343(3) |
| C(13)-C(12) | 1,498(2) | C(23)-C(22) | 1,495(2) |
| C(12)-C(11) | 1,356(3) | C(22)-C(21) | 1,355(3) |
| C(11)-C(21) | 1,460(2) | C(16)-C(26) | 1,536(2) |
| C(15)-C(16) | 1,535(3) | C(25)-C(26) | 1,526(2) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(14)-P(1)-C(15) | 105,44(9) | C(24)-P(2)-C(25) | 110,96(9) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 92,62(8) | C(24)-P(2)-C(21) | 92,68(9) |
| C(15)-P(1)-C(11) | 109,05(8) | C(21)-P(2)-C(25) | 107,96(9) |
| C(14)-P(1)-S(1) | 116,41(6) | C(24)-P(2)-S(2) | 113,61(7) |
| C(11)-P(1)-S(1) | 119,37(6) | C(21)-P(2)-S(2) | 116,79(6) |
| C(15)-P(1)-S(1) | 111,84(7) | C(25)-P(2)-S(2) | 113,09(7) |
| C(16)-O(1)-C(27) | 109,86(14) | C(26)-O(2)-C(27) | 105,63(14) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 110,03(13) | C(23)-C(24)-P(2) | 108,57(14) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 113,82(17) | C(24)-C(23)-C(22) | 115,04(16) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 115,19(16) | C(21)-C(22)-C(23) | 114,13(17) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 125,71(16) | C(22)-C(21)-C(11) | 127,84(17) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 108,31(13) | C(22)-C(21)-P(2) | 108,38(13) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 125,73(14) | C(11)-C(21)-P(2) | 123,49(14) |
| C(16)-C(15)-P(1) | 117,15(14) | C(26)-C(25)-P(2) | 112,96(13) |
| O(1)-C(16)-C(15) | 107,93(15) | O(2)-C(26)-C(25) | 109,35(15) |
| O(1)-C(16)-C(26) | 102,34(15) | O(2)-C(26)-C(16) | 101,98(15) |
| C(15)-C(16)-C(26) | 114,83(16) | C(25)-C(26)-C(16) | 117,48(17) |
| O(1)-C(27)-O(2) | 104,99(16) | | |

Données cristallographiques pour le composé **II.7.2****Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|---|
| formule | C ₂₈ H ₃₀ O ₂ P ₂ |
| Masse molaire | 460,46 |
| Forme (couleur) | plaquette jaune |
| Taille, mm | 0,45 x 0,43 x 0,07 |
| Système cristallin | orthorhombique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a, Å | 9,4358(8) |
| b, Å | 11,4428(10) |
| c, Å | 23,1598(17) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2500,6(4) |
| Z | 4 |
| F(000) | 976 |
| ρ (calc.), g·cm ⁻³ | 1,223 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,196 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | ω et φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 3,3 < θ < 26,3 |
| Nb. de réflexions mesurées | 19051 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5100 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0812 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 3994 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0598, 0,1478 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0745, 0,1573 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,001 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,279 / 0,228 |
| Paramètre de Flack | 0.05(13) |
| GOF | 1,051 |
| Nb. de paramètres variables | 294 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.7.2**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| P(1)-O(1) | 1,629(3) | P(2)-O(2) | 1,632(2) |
| P(1)-C(14) | 1,814(4) | P(2)-C(24) | 1,828(4) |
| P(1)-C(11) | 1,815(4) | P(2)-C(21) | 1,805(3) |
| O(1)-C(1) | 1,451(5) | O(2)-C(2) | 1,451(4) |
| C(1)-C(3) | 1,502(5) | C(2)-C(4) | 1,517(6) |
| C(11)-C(12) | 1,362(4) | C(2)-C(3) | 1,517(5) |
| C(11)-C(21) | 1,460(5) | C(21)-C(22) | 1,356(5) |
| C(12)-C(13) | 1,468(5) | C(22)-C(23) | 1,452(5) |
| C(13)-C(14) | 1,353(5) | C(23)-C(24) | 1,357(5) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| O(1)-P(1)-C(14) | 107,64(15) | O(2)-P(2)-C(24) | 109,38(15) |
| O(1)-P(1)-C(11) | 104,83(14) | O(2)-P(2)-C(21) | 106,47(14) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 90,96(16) | C(21)-P(2)-C(24) | 90,71(16) |
| C(1)-O(1)-P(1) | 120,4(2) | C(2)-O(2)-P(2) | 121,4(2) |
| O(1)-C(1)-C(3) | 110,8(3) | O(2)-C(2)-C(4) | 107,5(3) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 108,8(3) | | |
| C(4)-C(2)-C(3) | 111,3(3) | C(1)-C(3)-C(2) | 116,5(3) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 129,5(3) | C(22)-C(21)-C(11) | 128,9(3) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 109,9(3) | C(22)-C(21)-P(2) | 109,6(3) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 120,6(2) | C(11)-C(21)-P(2) | 121,5(2) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 113,8(3) | C(21)-C(22)-C(23) | 114,3(3) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 114,9(3) | C(24)-C(23)-C(22) | 115,0(3) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 109,5(3) | C(23)-C(24)-P(2) | 108,3(3) |
| C(141)-C(14)-P(1) | 121,8(3) | C(241)-C(24)-P(2) | 122,1(3) |

Données cristallographiques pour le composé **II.7.3'****Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₂₉ H ₃₂ O ₂ P ₂ |
| Masse molaire | 474,49 |
| Forme (couleur) | Prisme aplati jaune |
| Taille, mm | 0,45 x 0,24 x 0,105 |
| Système cristallin | orthorhombique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a, Å | 9,4195(4) |
| b, Å | 11,4307(5) |
| c, Å | 23,730(1) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2555,07(19) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1008 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,233 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 0,194 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | ω et φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 3,3 < θ < 32,2 |
| Nb. de réflexions mesurées | 26957 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 8422 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0369 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 6561 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0397, 0,0905 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0543, 0,0968 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,001 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,279 / 0,228 |
| Paramètre de Flack | 0.00(6) |
| GOF | 1,012 |
| Nb. de paramètres variables | 304 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **II.7.3'**.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(1)-O(1) | 1,6323(12) | P(2)-O(2) | 1,6352(10) |
| P(1)-C(11) | 1,8153(16) | P(2)-C(21) | 1,8140(15) |
| P(1)-C(14) | 1,8220(16) | P(2)-C(24) | 1,8194(15) |
| O(1)-C(1) | 1,4590(18) | O(2)-C(2) | 1,4607(17) |
| C(1)-C(4) | 1,509(2) | C(2)-C(5) | 1,513(2) |
| C(1)-C(3) | 1,520(2) | C(2)-C(3) | 1,516(2) |
| C(11)-C(12) | 1,348(2) | C(21)-C(22) | 1,361(2) |
| C(12)-C(13) | 1,481(2) | C(22)-C(23) | 1,480(2) |
| C(13)-C(14) | 1,359(2) | C(23)-C(24) | 1,357(2) |
| C(11)-C(21) | 1,461(2) | | |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| O(1)-P(1)-C(11) | 105,15(6) | O(2)-P(2)-C(21) | 106,59(6) |
| O(1)-P(1)-C(14) | 108,69(6) | O(2)-P(2)-C(24) | 109,01(7) |
| C(11)-P(1)-C(14) | 90,46(7) | C(21)-P(2)-C(24) | 90,76(7) |
| C(1)-O(1)-P(1) | 120,82(9) | C(2)-O(2)-P(2) | 120,74(9) |
| C(2)-C(3)-C(1) | 117,30(13) | | |
| O(1)-C(1)-C(4) | 108,90(13) | O(2)-C(2)-C(5) | 108,16(12) |
| O(1)-C(1)-C(3) | 108,41(12) | O(2)-C(2)-C(3) | 108,37(12) |
| C(4)-C(1)-C(3) | 111,09(13) | C(5)-C(2)-C(3) | 111,59(13) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 128,26(14) | C(22)-C(21)-C(11) | 128,89(13) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 110,54(11) | C(22)-C(21)-P(2) | 109,62(11) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 121,20(10) | C(11)-C(21)-P(2) | 121,40(10) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 113,94(13) | C(21)-C(22)-C(23) | 113,96(13) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 114,02(14) | C(24)-C(23)-C(22) | 114,05(13) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 109,68(12) | C(23)-C(24)-P(2) | 109,40(12) |
| C(141)-C(14)-P(1) | 122,54(12) | C(241)-C(24)-P(2) | 121,82(12) |

Données cristallographiques pour le composé III.2.2.

Paramètres cristallins

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₂₉ H ₃₂ Cl ₄ P ₂ Pd |
| Masse molaire | 690,69 |
| Forme (couleur) | aiguille rouge |
| Taille, mm | 0,47 x 0,14 x 0,11 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 8,9333(4) |
| b, Å | 12,1598(4) |
| c, Å | 14,0088(6) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 103,678(4) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 1478,6(1) |
| Z | 2 |
| F(000) | 700 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,551 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 1,115 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 2,47 < θ < 26,37 |
| Nb. de réflexions mesurées | 10919 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 4022 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0449 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 5464 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0512, 0,1244 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0720, 0,1427 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,001 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -1,076 / 2,051 |
| Paramètre de Flack | 0,03(5) |
| GOF | 1,093 |
| Nb. de paramètres variables | 330 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé III.2.2. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| P(1)-Pd(1) | 2,2415(19) | P(2)-Pd(1) | 2,2529(16) |
| Cl(1)-Pd(1) | 2,3452(18) | Cl(2)-Pd(1) | 2,3404(16) |
| C(1)-C(4) | 1,470(12) | C(1)-C(3) | 1,568(12) |
| C(1)-P(1) | 1,845(8) | C(2)-P(2) | 1,842(8) |
| C(2)-C(3) | 1,506(12) | C(11)-C(21) | 1,456(10) |
| C(11)-C(12) | 1,364(11) | C(21)-C(22) | 1,354(11) |
| C(11)-P(1) | 1,798(8) | C(21)-P(2) | 1,803(8) |
| C(12)-C(13) | 1,469(11) | C(22)-C(23) | 1,477(11) |
| C(13)-C(14) | 1,355(12) | C(23)-C(24) | 1,360(11) |
| C(14)-P(1) | 1,797(7) | C(24)-P(2) | 1,798(7) |

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| P(1)-Pd(1)-P(2) | 77,99(7) | Cl(2)-Pd(1)-Cl(1) | 93,58(7) |
| P(1)-Pd(1)-Cl(2) | 92,01(7) | P(2)-Pd(1)-Cl(2) | 169,80(6) |
| P(1)-Pd(1)-Cl(1) | 174,41(7) | P(2)-Pd(1)-Cl(1) | 96,43(7) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 93,8(4) | C(24)-P(2)-C(21) | 92,8(4) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 112,3(4) | C(24)-P(2)-C(2) | 103,4(4) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 110,7(4) | C(21)-P(2)-C(2) | 106,3(4) |
| C(14)-P(1)-Pd(1) | 126,0(3) | C(24)-P(2)-Pd(1) | 137,1(3) |
| C(11)-P(1)-Pd(1) | 100,7(3) | C(21)-P(2)-Pd(1) | 103,9(3) |
| C(4)-C(1)-C(3) | 113,3(7) | C(2)-C(3)-C(1) | 115,3(7) |
| C(4)-C(1)-P(1) | 112,4(6) | C(3)-C(2)-P(2) | 113,2(6) |
| C(3)-C(1)-P(1) | 110,9(5) | | |
| C(12)-C(11)-C(21) | 137,0(7) | C(22)-C(21)-C(11) | 138,1(7) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 107,9(6) | C(22)-C(21)-P(2) | 110,4(5) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 113,0(6) | C(11)-C(21)-P(2) | 111,3(6) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 114,2(7) | C(21)-C(22)-C(23) | 111,7(6) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 115,9(7) | C(24)-C(23)-C(22) | 117,6(6) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 107,6(6) | C(23)-C(24)-P(2) | 107,0(6) |
| C(141)-C(14)-P(1) | 125,5(7) | C(241)-C(24)-P(2) | 122,1(5) |
| C(1)-P(1)-Pd(1) | 110,4(3) | C(2)-P(2)-Pd(1) | 109,0(3) |

Données cristallographiques pour le composé **III.2.3'**.**Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ Cl ₄ P ₂ Pd |
| Masse molaire | 704,71 |
| Forme (couleur) | Aiguille orange |
| Taille, mm | 0,4 x 0,1 x 0,08 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 9,1318(7) |
| b, Å | 12,1101(11) |
| c, Å | 14,1276(10) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 104,042(8) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 1515,6(2) |
| Z | 2 |
| F(000) | 808 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,544 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 1,090 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 2,244 < θ < 25,99 |
| Nb. de réflexions mesurées | 15118 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5886 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0457 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 5464 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0219, 0,0501 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0255, 0,0512 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,008 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -0,298 / 0,349 |
| Paramètre de Flack | 0,000(8) |
| GOF | 0,926 |
| Nb. de paramètres variables | 341 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **III.2.3'**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Pd(1)-P(1) | 2,2735(6) | Pd(1)-P(2) | 2,2479(6) |
| Pd(1)-Cl(1) | 2,3381(7) | Pd(1)-Cl(2) | 2,3515(6) |
| P(1)-C(14) | 1,803(3) | P(2)-C(24) | 1,797(3) |
| P(1)-C(11) | 1,820(2) | P(2)-C(21) | 1,803(3) |
| P(1)-C(1) | 1,867(3) | P(2)-C(3) | 1,845(3) |
| C(1)-C(2) | 1,531(4) | C(2)-C(3) | 1,538(4) |
| C(11)-C(21) | 1,451(4) | | |
| C(11)-C(12) | 1,354(4) | C(21)-C(22) | 1,363(4) |
| C(12)-C(13) | 1,484(4) | C(22)-C(23) | 1,484(4) |
| C(13)-C(14) | 1,364(4) | C(23)-C(24) | 1,351(4) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| P(2)-Pd(1)-P(1) | 78,02(2) | Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) | 92,53(2) |
| P(1)-Pd(1)-Cl(1) | 169,31(2) | P(2)-Pd(1)-Cl(1) | 91,29(2) |
| P(1)-Pd(1)-Cl(2) | 98,16(2) | P(2)-Pd(1)-Cl(2) | 176,14(3) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 92,46(12) | C(24)-P(2)-C(21) | 93,78(13) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 105,90(13) | C(24)-P(2)-C(3) | 110,79(14) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 107,30(11) | C(21)-P(2)-C(3) | 109,22(13) |
| C(14)-P(1)-Pd(1) | 136,51(9) | C(24)-P(2)-Pd(1) | 127,27(9) |
| C(11)-P(1)-Pd(1) | 104,01(9) | C(21)-P(2)-Pd(1) | 102,88(8) |
| C(1)-P(1)-Pd(1) | 106,96(9) | C(3)-P(2)-Pd(1) | 110,00(8) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 111,99(19) | C(2)-C(3)-P(2) | 110,42(17) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 118,6(2) | | |
| C(12)-C(11)-C(21) | 137,5(2) | C(22)-C(21)-C(11) | 137,2(2) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 109,56(19) | C(22)-C(21)-P(2) | 108,5(2) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 112,59(19) | C(11)-C(21)-P(2) | 112,35(18) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 113,5(2) | C(21)-C(22)-C(23) | 113,3(2) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 115,7(2) | C(24)-C(23)-C(22) | 116,5(2) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 108,45(19) | C(23)-C(24)-P(2) | 107,5(2) |

Données cristallographiques pour le composé **III,4,3'****Paramètres cristallins**

| | |
|-------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ Cl ₄ P ₂ Pt |
| Masse molaire | 793,40 |
| Forme (couleur) | Plaquette jaune |
| Taille, mm | 0,28 x 0,12 x 0,04 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 9,1258(9) |
| b, Å | 12,1613(8) |
| c, Å | 14,1511(14) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 104,253(11) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 1522,2(2) |
| Z | 2 |
| F(000) | 780 |
| ρ (calc.), g,cm ⁻³ | 1,731 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 5,085 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 3,0/image |
| Domaine en θ, ° | 2,4 < θ < 23,3 |
| Nb. de réflexions mesurées | 15083 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5731 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0561 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 4993 |

Affinement

| | |
|--|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0281, 0,0575 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0360, 0,0591 |
| (Δ/σ) _{max} | |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e,Å ⁻³ | -1,246 / 0,983 |
| Paramètre de Flack | 0,022(7) |
| GOF | 0,947 |
| Nb. de paramètres variables | 340 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **III,4,3'**. Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Pt(1)-P(1) | 2,2303(16) | Pt(1)-P(2) | 2,2511(13) |
| Pt(1)-Cl(1) | 2,3523(15) | Pt(1)-Cl(2) | 2,3425(13) |
| P(1)-C(11) | 1,795(7) | P(2)-C(21) | 1,817(6) |
| P(1)-C(14) | 1,796(6) | P(2)-C(24) | 1,817(6) |
| P(1)-C(1) | 1,834(7) | P(2)-C(2) | 1,867(7) |
| C(1)-C(5) | 1,490(10) | C(2)-C(3) | 1,534(9) |
| C(1)-C(3) | 1,541(9) | C(2)-C(4) | 1,537(9) |
| C(11)-C(12) | 1,368(9) | | |
| C(11)-C(21) | 1,462(8) | C(21)-C(22) | 1,333(9) |
| C(12)-C(13) | 1,480(9) | C(22)-C(23) | 1,478(9) |
| C(12)-C(121) | 1,499(10) | C(22)-C(221) | 1,514(9) |
| C(13)-C(14) | 1,362(12) | C(23)-C(24) | 1,367(9) |
| C(13)-C(131) | 1,510(8) | C(23)-C(231) | 1,493(9) |
| C(14)-C(141) | 1,485(10) | C(24)-C(241) | 1,473(8) |

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|------------|
| P(1)-Pt(1)-P(2) | 78,05(5) | Cl(2)-Pt(1)-Cl(1) | 89,79(5) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(1) | 177,03(6) | P(1)-Pt(1)-Cl(2) | 93,18(5) |
| P(2)-Pt(1)-Cl(2) | 171,19(5) | P(2)-Pt(1)-Cl(1) | 98,98(5) |
| C(11)-P(1)-C(14) | 93,6(4) | C(24)-P(2)-C(21) | 92,6(3) |
| C(11)-P(1)-C(1) | 108,6(3) | C(24)-P(2)-C(2) | 105,8(3) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 110,3(4) | C(21)-P(2)-C(2) | 106,8(3) |
| C(11)-P(1)-Pt(1) | 103,5(2) | C(21)-P(2)-Pt(1) | 104,71(19) |
| C(14)-P(1)-Pt(1) | 126,8(2) | C(24)-P(2)-Pt(1) | 135,9(2) |
| C(1)-P(1)-Pt(1) | 110,9(2) | C(2)-P(2)-Pt(1) | 107,3(2) |

Données cristallographiques pour le composé III.4.5

Paramètres cristallins

| | |
|--------------------------------|---|
| formule | C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ P ₂ Pt |
| Masse molaire | 722,50 |
| Forme (couleur) | plaquette orange |
| Taille, mm | 0,46 x 0,21 x 0,074 |
| Système cristallin | orthorhombique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a, Å | 9,1281(9) |
| b, Å | 12,5047(10) |
| c, Å | 24,788(2) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 90,0 |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 2829,5(4) |
| Z | 4 |
| F(000) | 1424 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,696 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 5,279 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Diffractomètre | Stoe IPDS |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 70 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 3 /image |
| Domaine en θ, ° | 2,3 < θ < 26,0 |
| Nb. de réflexions mesurées | 18049 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 5482 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,101 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 4471 |

Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0749, 0,1786 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0913, 0,1851 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,002 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -4,389 / 2,955 |
| Paramètre de Flack | 0,04(2) |
| GOF | 1,124 |
| Nb. de paramètres variables | 172 |

Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé III.4.5.
Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| Pt(1)-P(1) | 2,239(4) | Pt(1)-P(2) | 2,247(4) |
| Pt(1)-Cl(11) | 2,348(4) | Pt(1)-Cl(12) | 2,350(4) |
| P(1)-C(1) | 1,80(2) | P(2)-C(2) | 1,867(17) |
| P(1)-C(14) | 1,779(19) | P(2)-C(24) | 1,77(2) |
| P(1)-C(11) | 1,82(2) | P(2)-C(21) | 1,817(18) |
| C(1)-C(3) | 1,53(3) | C(2)-C(4) | 1,55(3) |
| C(1)-C(6) | 1,55(2) | C(2)-C(5) | 1,55(3) |
| C(3)-C(4) | 1,52(3) | C(11)-C(21) | 1,46(3) |
| C(11)-C(12) | 1,33(3) | C(21)-C(22) | 1,40(3) |
| C(12)-C(13) | 1,47(3) | C(22)-C(23) | 1,47(2) |
| C(13)-C(14) | 1,34(3) | C(23)-C(24) | 1,36(3) |

| | | | |
|-------------------|------------|---------------------|------------|
| P(1)-Pt(1)-P(2) | 81,83(16) | Cl(11)-Pt(1)-Cl(12) | 88,92(16) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(11) | 91,41(15) | P(1)-Pt(1)-Cl(12) | 179,64(18) |
| P(2)-Pt(1)-Cl(11) | 172,96(15) | P(2)-Pt(1)-Cl(12) | 97,85(16) |
| C(14)-P(1)-C(1) | 101,3(8) | C(24)-P(2)-C(2) | 98,4(9) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 92,9(9) | C(24)-P(2)-C(21) | 94,2(9) |
| C(1)-P(1)-C(11) | 114,3(8) | C(21)-P(2)-C(2) | 106,2(8) |
| C(14)-P(1)-Pt(1) | 129,9(7) | C(24)-P(2)-Pt(1) | 131,9(7) |
| C(1)-P(1)-Pt(1) | 112,6(6) | C(2)-P(2)-Pt(1) | 117,4(6) |
| C(11)-P(1)-Pt(1) | 104,7(6) | C(21)-P(2)-Pt(1) | 104,5(6) |
| C(3)-C(1)-C(6) | 111,1(17) | C(4)-C(2)-C(5) | 110,2(15) |
| C(3)-C(1)-P(1) | 115,9(13) | C(4)-C(2)-P(2) | 112,0(13) |
| C(6)-C(1)-P(1) | 114,6(15) | C(5)-C(2)-P(2) | 111,4(13) |
| C(4)-C(3)-C(1) | 114,4(18) | C(3)-C(4)-C(2) | 119,9(18) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 135,8(18) | C(22)-C(21)-C(11) | 137,1(18) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 107,8(15) | C(22)-C(21)-P(2) | 106,7(13) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 112,1(13) | C(11)-C(21)-P(2) | 115,5(14) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 114,5(18) | C(21)-C(22)-C(23) | 113(2) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 116,0(18) | C(24)-C(23)-C(22) | 116(2) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 108,2(15) | C(23)-C(24)-P(2) | 108,6(16) |

Données cristallographiques pour le composé **III.5.6.****Paramètres cristallins**

| | |
|--------------------------------|--|
| formule | C ₃₄ H ₄₂ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pt |
| Masse molaire | 810,61 |
| Forme (couleur) | boite rouge |
| Taille, mm | 0,45 x 0,19 x 0,185 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | P 2 ₁ |
| a, Å | 9,7857(12) |
| b, Å | 11,7618(9) |
| c, Å | 14,2326(11) |
| α, ° | 90,0 |
| β, ° | 91,404(8) |
| γ, ° | 90,0 |
| V, Å ³ | 1637,6(3) |
| Z | 2 |
| F(000) | 808 |
| ρ (calc.), g, cm ⁻³ | 1,644 |
| μ (Mokα), mm ⁻¹ | 4,575 |

Enregistrement des données

| | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Diffractomètre | Oxford-Diffraction XCALIBUR |
| Radiation | MoKα (λ=0,71073) |
| Température, °K | 180(2) |
| Distance du détecteur, mm | 48 |
| Mode de balayage | φ |
| Temps d'exposition, mn | 0,3/image |
| Domaine en θ, ° | 3,34 < θ < 28,28 |
| Nb. de réflexions mesurées | 14561 |
| Nb. de réflexions indépendantes | 8013 |
| Facteur de fusion, R(int) | 0,0662 |
| Réflexions utilisées, (I>2σ(I)) | 6438 |

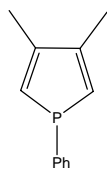
Affinement

| | |
|---|----------------|
| R / wR2(I>2σ(I)) | 0,0473, 0,0937 |
| R / wR2(toutes les données) | 0,0617, 0,0992 |
| (Δ/σ) _{max} | 0,004 |
| Δρ _{min} /Δρ _{max} e, Å ⁻³ | -2,233 / 1,887 |
| Paramètre de Flack | 0,013(8) |
| GOF | 0,984 |
| Nb. de paramètres variables | 378 |

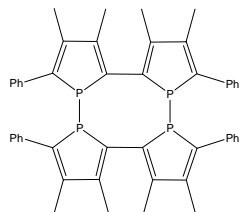
Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour le composé **III.5.6.** Les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

| | | | |
|-------------|------------|-------------|-----------|
| Pt(1)-P(1) | 2,2341(19) | Pt(1)-P(2) | 2,216(2) |
| Pt(1)-Cl(1) | 2,340(2) | Pt(1)-Cl(2) | 2,343(2) |
| P(1)-O(1) | 1,602(6) | P(2)-O(2) | 1,615(5) |
| P(1)-C(11) | 1,833(7) | P(2)-C(21) | 1,806(7) |
| P(1)-C(14) | 1,806(8) | P(2)-C(24) | 1,821(7) |
| O(1)-C(1) | 1,473(8) | O(2)-C(2) | 1,456(9) |
| C(1)-C(3) | 1,534(12) | C(2)-C(4) | 1,506(10) |
| C(1)-C(5) | 1,541(11) | C(2)-C(6) | 1,519(11) |
| C(3)-C(4) | 1,545(10) | C(11)-C(21) | 1,439(10) |
| C(5)-C(52) | 1,506(14) | C(6)-C(62) | 1,531(11) |
| C(5)-C(51) | 1,516(12) | C(6)-C(61) | 1,548(12) |
| C(11)-C(12) | 1,344(11) | C(21)-C(22) | 1,369(11) |
| C(12)-C(13) | 1,505(12) | C(22)-C(23) | 1,488(11) |
| C(13)-C(14) | 1,362(10) | C(23)-C(24) | 1,355(11) |

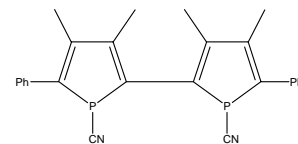
| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| P(2)-Pt(1)-P(1) | 82,55(7) | Cl(1)-Pt(1)-Cl(2) | 88,85(8) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(1) | 175,75(9) | P(2)-Pt(1)-Cl(1) | 93,55(8) |
| P(1)-Pt(1)-Cl(2) | 95,07(8) | P(2)-Pt(1)-Cl(2) | 177,56(8) |
| O(1)-P(1)-C(14) | 101,8(3) | O(2)-P(2)-C(24) | 104,8(3) |
| O(1)-P(1)-C(11) | 110,3(3) | O(2)-P(2)-C(21) | 110,0(3) |
| C(14)-P(1)-C(11) | 93,4(4) | C(21)-P(2)-C(24) | 92,3(3) |
| O(1)-P(1)-Pt(1) | 117,42(19) | O(2)-P(2)-Pt(1) | 106,90(18) |
| C(14)-P(1)-Pt(1) | 127,0(3) | C(24)-P(2)-Pt(1) | 133,9(3) |
| C(11)-P(1)-Pt(1) | 103,8(2) | C(21)-P(2)-Pt(1) | 107,1(3) |
| C(1)-O(1)-P(1) | 125,4(4) | C(2)-O(2)-P(2) | 126,3(4) |
| O(1)-C(1)-C(3) | 108,2(6) | O(2)-C(2)-C(4) | 109,7(6) |
| O(1)-C(1)-C(5) | 106,3(6) | O(2)-C(2)-C(6) | 105,7(6) |
| C(3)-C(1)-C(5) | 114,7(7) | C(1)-C(3)-C(4) | 116,1(7) |
| C(4)-C(2)-C(6) | 117,8(6) | C(2)-C(4)-C(3) | 117,5(6) |
| C(52)-C(5)-C(51) | 112,0(9) | C(62)-C(6)-C(61) | 108,7(7) |
| C(52)-C(5)-C(1) | 111,2(7) | C(2)-C(6)-C(62) | 110,4(7) |
| C(51)-C(5)-C(1) | 113,7(7) | C(2)-C(6)-C(61) | 113,2(7) |
| C(12)-C(11)-C(21) | 131,5(7) | C(22)-C(21)-C(11) | 136,5(7) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 108,1(6) | C(22)-C(21)-P(2) | 109,0(5) |
| C(21)-C(11)-P(1) | 114,0(5) | C(11)-C(21)-P(2) | 114,1(6) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 113,3(7) | C(21)-C(22)-C(23) | 112,6(6) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 116,0(7) | C(24)-C(23)-C(22) | 116,2(7) |
| C(13)-C(14)-P(1) | 107,3(6) | C(23)-C(24)-P(2) | 106,9(5) |



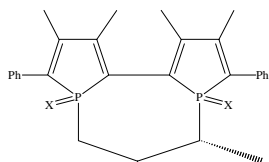
II.1



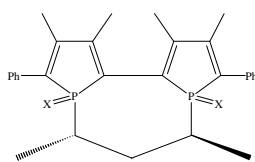
II.2



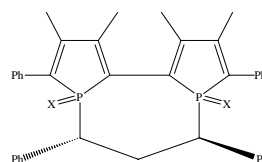
II.6



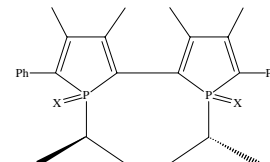
X=-, II.4.2
X=S, II.5.2



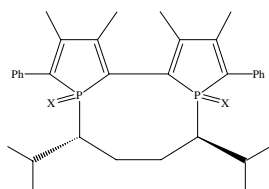
X=-, II.4.3'
X=S, II.5.3'



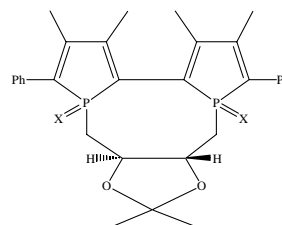
X=-, II.4.4
X=S, II.5.4



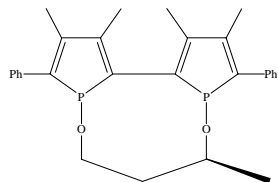
X=-, II.4.5
X=S, II.5.5



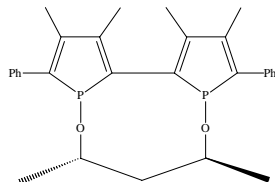
X=-, II.4.6
X=S, II.5.6



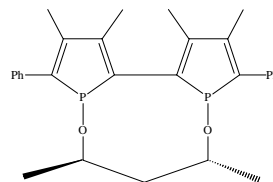
X=-, II.4.7
X=S, II.5.7



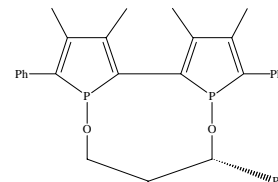
II.7.2



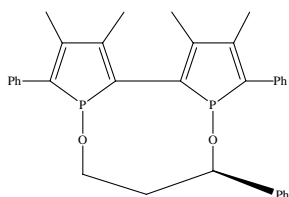
II.7.3



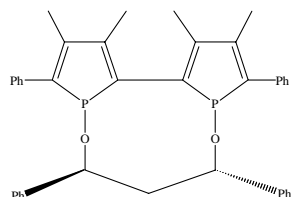
II.7.3'



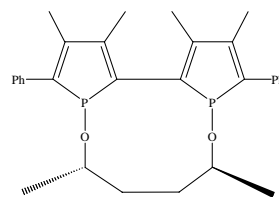
II.7.8



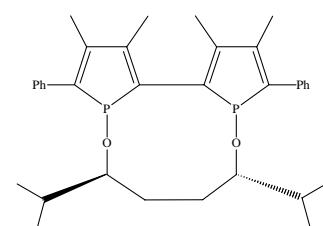
II.7.8'



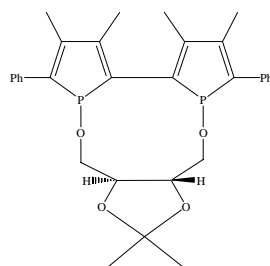
II.7.4



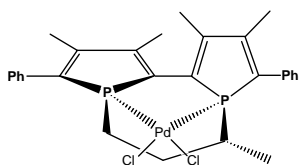
II.7.5



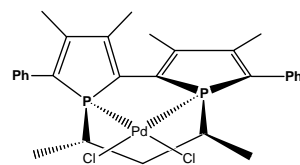
II.7.6



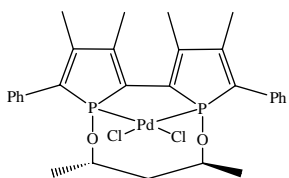
II.7.7



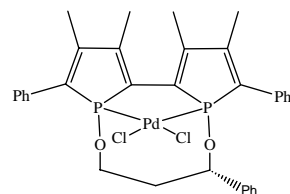
III.2.2



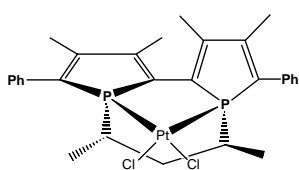
III.2.3



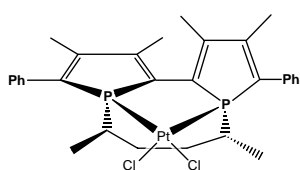
III.3.3



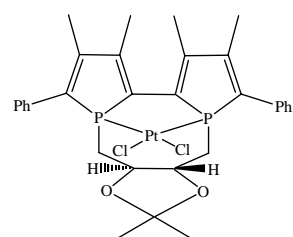
III.3.8



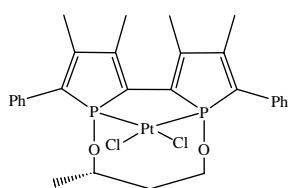
III.4.3'



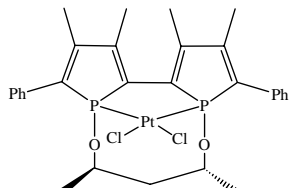
III.4.6



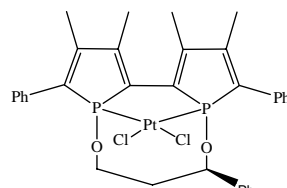
III.4.7



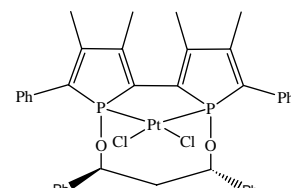
III.5.2



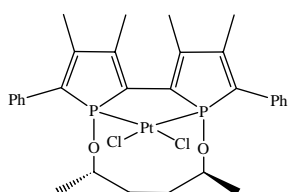
III.5.3'



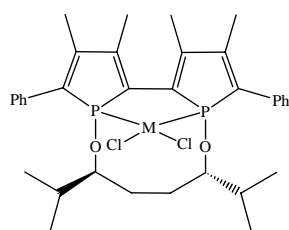
III.5.8'



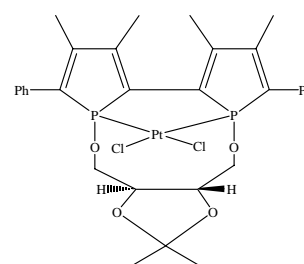
III.5.4



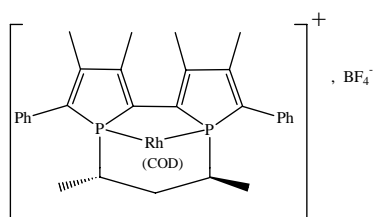
III.5.5



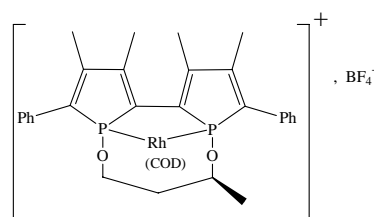
M=Pd, III.3.6
M=Pt, III.5.6



III.5.7



III.6.3'



III.7.2

