



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée et soutenue par *Rami El Ayoubi*

Le 11 juillet 2008

Titre : *Dérivés doublement liés de l'antimoine et de l'étain : stibènes, stibaallènes, stannènes et stannaallènes, -Sb=C<, -Sb=C=C<, >Sn=C< et >Sn=C=C<*

JURY

M. J. M. SOTIROPOULOS Chargé de Recherche au CNRS, Pau Rapporteur
Mme. L. SILAGHI-DUMITRESCU Professeur à l'Université de Babes-Bolyai, Roumanie
Rapporteur

M. R. MARTINO Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse Président
M. J. ESCUDIE Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*
Université Paul Sabatier – 118 route de Narbonne – 31062 Toulouse cedex 9

Directeur(s) de Thèse : *M. J. ESCUDIE*

Rapporteurs :

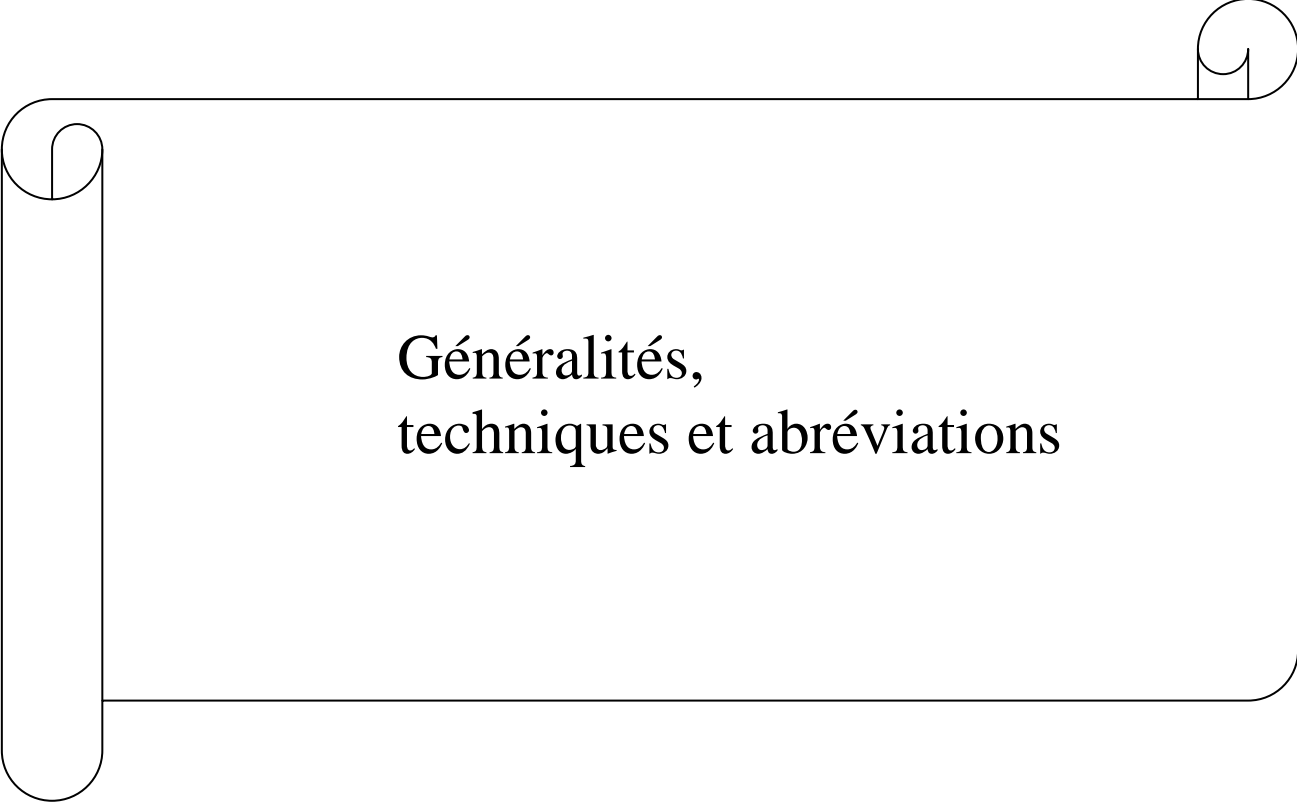
Sommaire

<i>Généralités et techniques</i>	5
<i>Abréviations</i>	7
<i>Introduction</i>	11
<i>Chapitre I</i>	14
<i>Revue bibliographique sur les hétéroalcènes $E=C<$ et les hétéroallènes $E=C=Y$ ($E = Si, Ge, P, As; Y = C, N, P, As$)</i>	14
I. Hétéroalcènes	16
A. Dérivés du type $E14=C<$ ($E14 = Si, Ge$)	16
1. Silènes $>Si=C<$	16
2. Germènes $>Ge=C<$	21
B. Dérivés du type $E15=C<$ ($E15 = P, As$)	26
1. Phosphènes $-P=C<$	26
2. Arsènes $-As=C<$	28
a. Réactions de déshydrohalogénéation	28
b. Réactions de déshalogénéation	29
c. Réactions de dérivés carbonylés sur un disilylarsane ou un arséniure	30
d. Autres méthodes à partir de dérivés à double liaison $C=N$ ou $C=S$	32
e. Réaction de thermolyse	32
f. Réactions de réarrangement	33
g. Stabilisation d'arsènes par complexation	34
II. Hétéroallènes	35
A. Dérivés du type $E14=C=C<$ ($E14 = Si, Ge$)	35
1. Silaallènes $>Si=C=C<$	35
2. Phosphasilaallènes $>Si=C=P-$	36
3. Germaallènes $>Ge=C=C<$	37
4. Phosphagermaallènes $>Ge=C=P-$	38
B. Dérivés du type $E15=C=C<$ ($E15 = P, As$)	39
1. Phosphaallènes $-P=C=C<$	39
2. Azaphosphaallènes $-P=C=N-$	41
3. Diphosphaallènes $-P=C=P-$	43
4. Phosphaarsaallènes $-As=C=P-$	44
5. Arsaallènes $-As=C=C<$	44
6. Diarsaallènes $-As=C=As-$	45
Conclusion	46
Chapitre II	53
<i>Vers un stibène $-Sb=C<$</i>	53
I. Stibènes $-Sb=C<$	53
A. Bibliographie	53
B. Essais de synthèse de stibènes $ArSb=CR_2$ et $DtpSb=CR'_2$	57
1. Synthèse des dihalogénostibanes $RSbX_2$	59
a) Action de $DtpLi$ sur $SbCl_3$	60
b) Action de $DtpLi$ sur SbF_3	61
c) Action de $ArLi$ sur SbF_3	61

Sommaire

2.	Essais de synthèse de $-Sb(F)-CHR_2$	63
C.	Essai de synthèse du stibène $R_2C=SbCR_2SiMe_3$	64
1.	Synthèse des précurseurs du stibène	64
2.	Essais de synthèse du stibène	66
a)	Chauffage de 21	66
b)	Piégeage du stibène	69
II.	Stibaallènes $-Sb=C=C<$	71
A.	Rappel bibliographique : stibaallènes $ArSb=C=CR'_2$	71
B.	Essais de synthèse du stibaallène	73
	$R_2C=C=Sb-CCl=CR_2$	73
1.	Synthèse du dichlorofulvène $R_2C=CCl_2$	73
2.	Préparation de $R_2C=C(Cl)Sb(Cl)-C(Cl)=CR_2$	75
3.	Action de <i>t</i> -BuLi sur $[R_2C=C(Cl)]_2SbCl$	39 77
III.	Essai de synthèse d'un phosphastibaallène $-Sb=C=P-$	83
A.	Considérations générales	83
B.	Réaction de $ArP=C(Cl)Li$ avec SbF_3	84
	Conclusion	88
	Partie expérimentale	89
	Conditions de mesurage des structures	104
	Bibliographie	105
	Liste des produits	107
	Chapitre III	111
	Dérivés à double liaison étain – carbone : stannènes	111
I.	Bibliographie	111
II.	Synthèse des précurseurs du stannène	116
A.	Synthèse de Tip_2SnF_2	116
B.	Synthèse de $Tip_2Sn(F)CHR_2$	68 117
III.	Synthèse de $Tip_2Sn=CR_2$	117
IV.	Etude de la réactivité du stannène 70	121
1.	Hydrolyse du stannène	122
2.	Dérivé carbonyle énoylsable: obtention de 72	122
3.	Benzaldéhyde : obtention des cycles à 4 chaînons 73 et à 6 chaînons 74	125
4.	Aldéhydes- α éthyléniques : obtention de 75	129
5.	Méthyl vinyl cétone : obtention du cycle à 6 chaînons 76	133
6.	2,3-Diméthylbutadiène	134
7.	Phénylisocyanate : obtention de 78	135
8.	Dérivés acétyléniques : obtention des stannanes 81 et 82	135
	Conclusion	137
	Partie expérimentale	138
	Bibliographie	150
	Liste des produits	152
	Chapitre IV	159

<i>Précurseurs de stannaallènes et de phosphastannaallènes</i>	159
I. Essais de synthèse de stannaallènes $>Sn=C=CR_2$	159
A. Bibliographie	159
B. Synthèse du précurseur du stannaallène $Tip_2Sn(F)-C(Cl)CR_2$	161
1. Synthèse de Tip_2SnF_2	161
2. Obtention du fluorostannapropène 96	161
C. Action de t-BuLi sur $Tip_2Sn(F)-C(Cl)CR_2$	162
D. Stannaallènes $[R_2C=C(Cl)]_2Sn=C=CR_2$: essais de stabilisation par effet électronique et par encombrement stérique	167
1. Préparation du précurseur d'allène R'_3SnCl 105	167
2. Essais de synthèse du stannaallène	171
II. Essai de synthèse d'un phosphastannaallène $>Sn=C=P-$	172
A. Rappel bibliographique	172
B. Réaction de $ArP=C(Cl)Li$ avec $SnCl_4$	175
Conclusion	184
Partie expérimentale	185
Bibliographie	194
Liste des produits	196
Conclusion générale	202
Remerciements	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>



Généralités, techniques et abréviations

Généralités et techniques

I. Procédures générales

Les dérivés doublement liés du phosphore et de l'antimoine $\lambda^3\sigma^2$ et de l'étain $\lambda^4\sigma^3$ étant très sensibles à l'oxygène et à l'humidité, les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote secs à l'aide d'une rampe à vide en utilisant la technique standard des tubes de Schlenk. Tous les solvants ont été distillés avant utilisation, les plus couramment utilisés comme l'éther ou le THF sur LiAlH_4 , le pentane sur sodium métal.

II. Appareillage

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques habituelles :

- Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC et Avance. Le type de noyau ainsi que la fréquence sont indiqués pour chacun des composés. Les spectres ont été généralement réalisés en solution dans le CDCl_3 . Dans le cas contraire, le solvant est précisé.

Pour le proton, les spectres ont été enregistrés sur des spectromètres AC 80, AC 200, AC 250 et Avance 300 respectivement à 80,13, 200,13, 250,13 et 300,13 MHz (référence TMS).

Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres AC 200, AC 250 et Avance 300 respectivement à 50,32, 62,89 et 75,47 MHz (référence TMS).

Les spectres de RMN ^{19}F ont été enregistrés sur un spectromètre AC 200 à 188,30 MHz (référence CF_3COOH ou CFCl_3 comme indique dans chaque cas).

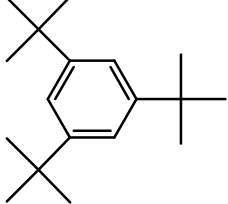
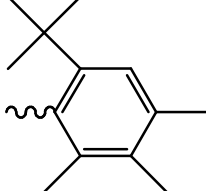
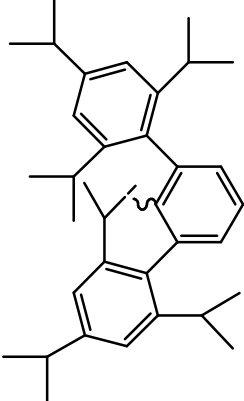
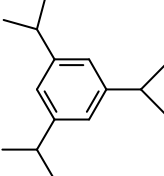
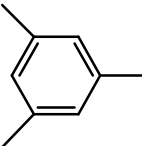
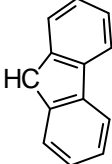
Les spectres de RMN ^{31}P ont été enregistrés sur un spectromètre AC 200 à 81,01 MHz (référence H_3PO_4 à 85%).

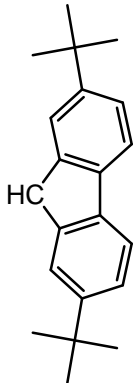
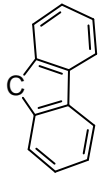
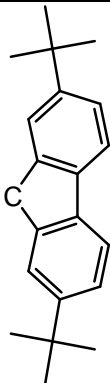
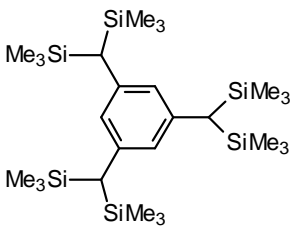
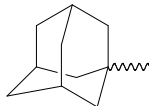
Généralités, techniques et abréviations

Les spectres de RMN ^{119}Sn ont été enregistrés sur un spectromètre Avance 300 à 111,92 MHz (référence SnMe_4).

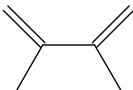
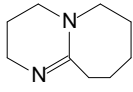
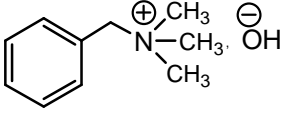
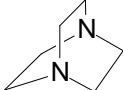
- Les spectres de masse par impact électronique à 70 eV ou par ionisation chimique (NH_3) ont été respectivement obtenus sur les spectromètres Hewlett Packard 5989A et Nermag R10-10H.
- Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed 350 ou sur un appareil Electrothermal dans des capillaires sous argon.
- Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

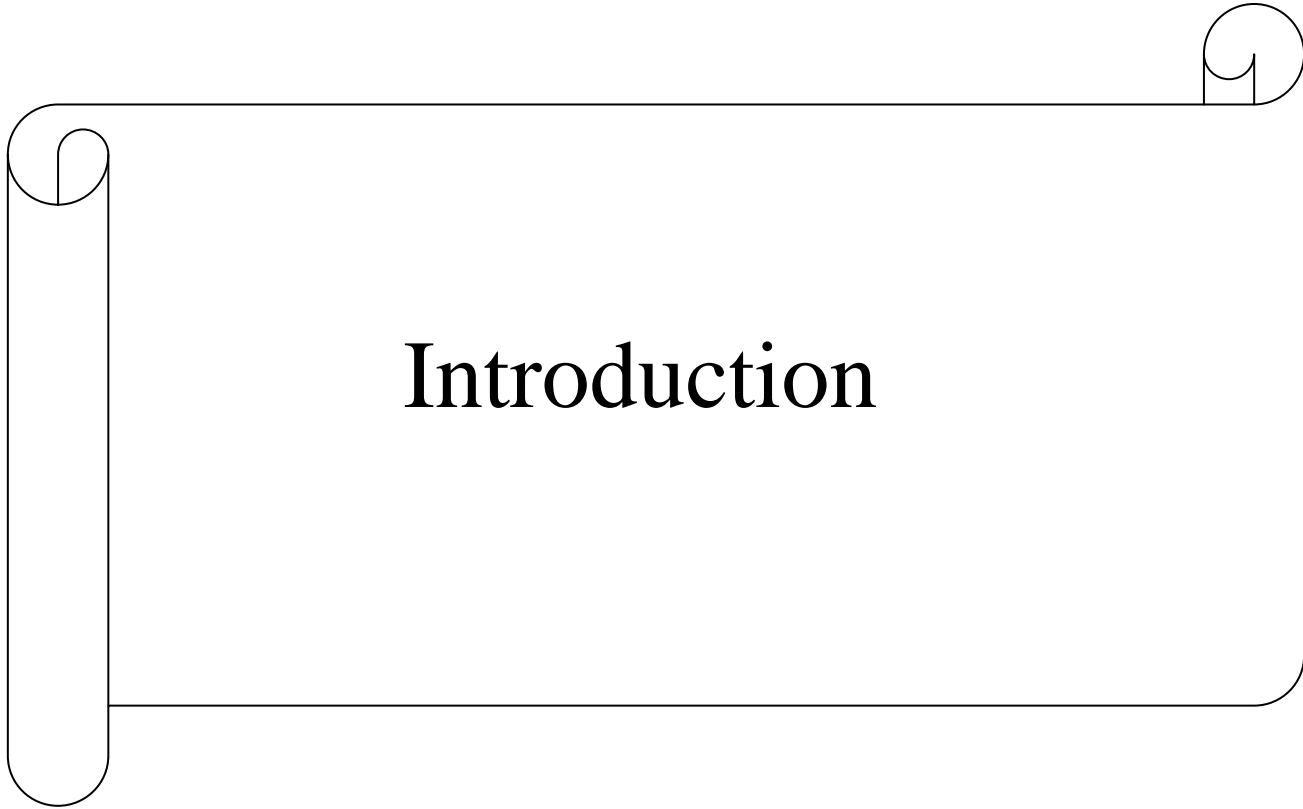
Abréviations

Ar = 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphényle	
Ar' = 2- <i>tert</i> -butyl- 4,5,6-méthylphényle	
Dtp = 2,6-di-Tip-phényle	
Tip = 2,4,6-triisopropylphényle	
Mes = 2,4,6-triméthylphényle	
HCR'₂ = fluorényle	

HCR ₂ = 2,7-di- <i>tert</i> -butylfluorényle	
CR' ₂ = fluorénylidène	
CR ₂ = 2,7-di- <i>tert</i> -butylfluorénylidène	
Tbt = 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle	
Bis = bis(triméthylsilyl)méthyle	CH(SiMe ₃) ₂
Ad = 1-adamantyle	
Cp = cycloentadiényle	C ₅ H ₅
Cp* = pentaméthylcyclopentadiényle	C ₅ Me ₅
Cy = cyclohexyle	C ₆ H ₁₁

Généralités, techniques et abréviations

DMB = 2,3-diméthylbutadiène	
DBU = 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène	
DME = 1,2-diméthoxyéthane	MeOCH ₂ -CH ₂ OMe
Triton	
DABCO = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane	



Introduction

Introduction

La préparation d'analogues organométalliques de fonctions organiques telles que les alcènes, les alcynes, les diènes ou les cumulènes est un domaine de recherche en constante évolution. De nombreuses avancées ont notamment été réalisées durant les dix dernières années dans la synthèse d'hétéroallènes $E=C$ et d'hétéroallènes $E=C=E'$ à éléments lourds des groupes 14 et 15 ($E, E' = Si, Ge, Sn, Sb, P, As$).

En raison de leur structure électronique et de leur géométrie particulières, de tels dérivés, notamment ceux comportant deux doubles liaisons cumulées, sont des molécules particulièrement intéressantes. En effet, outre l'attrait suscité par la découverte de molécules encore inconnues et la possibilité de créer de nouvelles « fonction organométalliques », leur structure quelquefois inhabituelle ouvre le débat sur la nature de leur liaison chimique et la comparaison de ces espèces avec leurs homologues comportant des éléments plus légers au sein d'un même groupe apparaît donc très importante.

Avant le début de nos travaux, il n'existait que très peu de dérivés doublement liés de l'antimoine $-Sb=C<$ et de l'étain $>Sn=C<$. Pour diverses raisons que nous développerons plus loin, l'étude de leur réactivité était pratiquement inconnue. Nous nous sommes donc naturellement intéressés à la préparation et à la stabilisation de tels dérivés. L'étain et l'antimoine étant voisins dans la classification périodique, une comparaison entre ces deux éléments des groupes 14 et 15 apparaît tout à fait intéressante. Au début de cette thèse il n'existait aucun dérivé allénique de l'antimoine ou de l'étain, du type $-Sb=C=X$ ou $>Sn=C=X$ ($X =$ éléments des groupes 14 ou 15). Nous avons donc tenté de préparer des dérivés de ce type. L'obtention de ces hétéroallènes, pourrait permettre d'étudier les ressemblances et différences entre éléments lourds des groupes 14 et 15.

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les dérivés doublement liés tels qu' hétéroalcènes $E=C<$ et hétéroallènes $E=C=Y$ ($E = Si, Ge, P, As; Y = C, P, As$).

Nous décrivons les différentes méthodes de synthèse conduisant à ces dérivés et le Type de groupements permettant leur stabilisation.

Le deuxième chapitre traite de la synthèse de différents dihalogénostibanes $RSbX_2$ où R est un groupement à fort encombrement stérique et X un halogène. Ces dérivés sont les produits de départ pour la synthèse de stibènes $-Sb=C<$. Ce chapitre est consacré aux

Introduction

tentatives de préparation de stibènes, d'un phosphastibaallène $-\text{Sb}=\text{C}=\text{P}-$ et de stibaallène $-\text{Sb}=\text{C}=\text{C}<$.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation d'un stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ à son étude structurale par rayons X et à l'étude de sa réactivité. Vis à vis de nombreux réactifs insaturés tels que dérivés carbonylés, diènes et cumulènes.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre est consacré aux tentatives de synthèse d'un stannaallène $>\text{Sn}=\text{C}=\text{C}<$ et d'un phosphastannaallène $>\text{Sn}=\text{C}=\text{P}-$. Nous décrirons les divers dérivés obtenus et les mécanismes réactionnels envisagés.

Chapitre I :
Revue bibliographique sur
les hétéroalcènes $E=C<$ et les
hétéroallènes $E=C=Y$ ($E = Si, Ge, P, As;$
 $Y = C, N, P, As$)

Chapitre I	Revue bibliographique sur les hétéroalcènes $E=C<$ et les hétéroallènes $E=C=Y$ ($E = Si, Ge, P, As; Y = C, N, P, As$)
-------------------	--

L'étude des composés possédant des éléments lourds des groupes 14 et 15 à bas degré de coordination a connu ces dernières années un essor considérable.

L'engouement pour des recherches dans ce domaine vient du fait que de telles molécules, en raison à la fois de leur insaturation et de la présence d'orbitales d de basse énergie facilement accessibles, sont très réactives. De tels dérivés offrent donc la possibilité de types de réactions inédites et permettent d'envisager le développement de nouvelles hétérochimies grâce à leur réactivité très largement supérieure à celle des alcènes.

Dans le domaine du groupe 14, c'est en 1871 que fut écrite pour la première fois la formule $Me_2Si=O$ ¹ postulée par Ladenberg; quelques années plus tard ce fut l'homologue silicié du formaldéhyde $H_2Si=O$ ^{2, 3}; en fait des travaux ultérieurs infirmèrent toutes ces structures.

Comme la formation d'oligomères était également observée dans les tentatives de synthèse d'espèces doublement liées du silicium, de nombreux auteurs pensèrent qu'il était impossible de former des liaisons $p\pi - p\pi$ stables entre éléments lourds et éditèrent la règle de la double liaison. Ainsi ces considérations ralentirent les recherches dans ce domaine. Ce n'est qu'en 1973 qu'elles connurent un regain d'intérêt avec la synthèse de la première phosphoimine stable $(Me_3Si)_2N=PSiMe_3$ par Niecke et Flick⁴ et du premier phospho-alcène $PhP=C(t-Bu)OSiMe_3$ par Becker⁵.

C'est à partir de 1981 que ce domaine de recherche connut de gros progrès quand Brook et al.⁶ stabilisèrent le premier dérivé à double liaison silicium-carbone, le silène $(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)Ad$ ($Ad =$ adamantyle) et West et al.⁷ un dérivé à double liaison silicium-silicium, le disilène $Me_2Si=SiMe_2$.

A partir de ces résultats, les chercheurs ont pu constater que les dérivés à éléments lourds multiples liés étaient très fortement polymérisables mais pouvaient être obtenus à l'état monomère grâce à un fort encombrement stérique autour de l'insaturation empêchant

l'approche de deux molécules. Depuis, d'autres méthodes de stabilisation ont été décrites, comme par exemple des réactions de complexation inter- ou intramoléculaires par des bases ou des métaux de transition.

Un nouveau challenge a alors été de synthétiser et de stabiliser des allènes ou des cumulènes comportant des éléments lourds doublement liés. En raison de la présence de deux doubles liaisons adjacentes, la stabilisation de ces produits est encore moins aisée que dans le cas des dérivés comportant une seule double liaison. Cependant, par l'utilisation de substituants adaptés, un certain nombre de composés du type $-P=C=Y$ ($Y = C, N, P, As$) ou $>E=C=Y$ ($E = Si, Ge, Sn ; Y = C, N, P$) ont pu être isolés ou piégés durant ces dernières années⁸.

Dans cette revue bibliographique seront présentées les méthodes de synthèse des dérivés de type $>E=C<$ ($E = Si, Ge, P, As$) et $E=C=Y$ ($Y = C, P, As$). Nous parlerons principalement de ceux qui sont stables, et ont pu être isolés.

Nous rapportons sous forme de schémas éclatés leurs différentes voies d'accès et quelques unes de leurs caractéristiques physicochimiques.

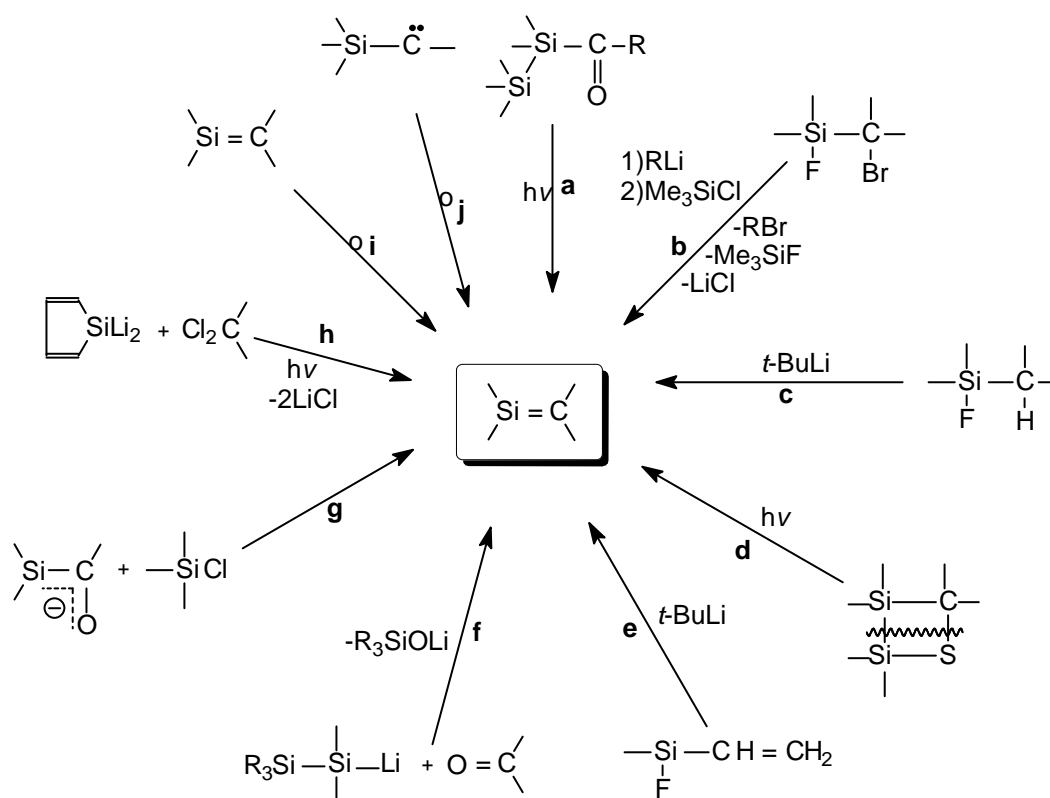
En ce qui concerne les dérivés de l'étain et de l'antimoine, leur synthèse sera décrite comme préambule dans les chapitres correspondants.

I. Hétéroalcènes

A. Dérivés du type $E14=C<$ ($E14 = Si, Ge$)

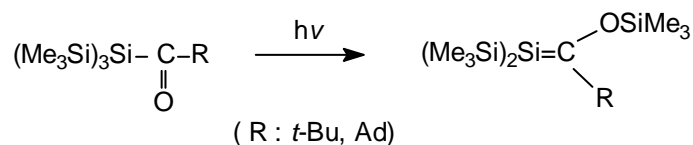
1. Silènes $>Si=C<$

Les voies de synthèse de silènes stables sont décrites ci-dessous :



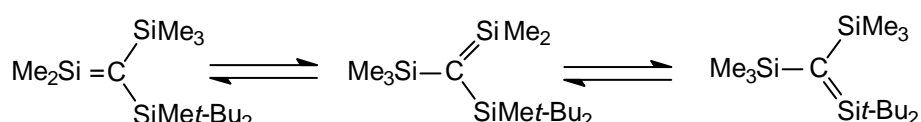
Voie a :

Le premier silène stable isolé par Brook et al.⁶ en 1981 a été obtenu par photolyse d'un acylsilane; cette réaction implique la migration d'un groupe triméthylsilyle du silicium sur l'oxygène. Cet auteur a depuis synthétisé par cette même méthode plusieurs autres silènes stables qui présentent la particularité d'avoir un groupe $OSiMe_3$ sur le carbone doublement lié⁹⁻¹³, leur conférant une réactivité spéciale.



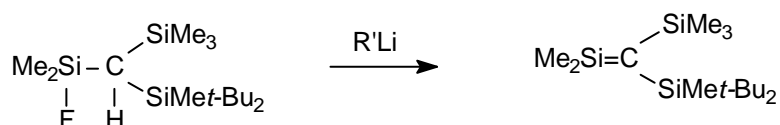
Voie b :

Wiberg et al.¹⁴ ont synthétisé un silène stable faiblement encombré sur le silicium, par action d'un lithien sur un fluorosilane α -bromé suivie de l'action du triméthylchlorosilane avec élimination successive de Me_3SiF et de LiCl . L'isolation d'un silène substitué sur le silicium par deux groupes méthyles paraît en contradiction avec ce que nous avons dit précédemment, à savoir qu'un très fort encombrement stérique était nécessaire pour empêcher une dimérisation. En fait ce silène est stabilisé par tautomérie due à la migration d'un groupe méthyle sur les trois atomes de silicium:



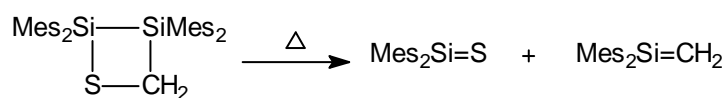
Voie c :

L'action d'un lithien sur un fluorosilane, suivie de l'élimination de LiF et quelquefois d'une réaction de redistribution^{15, 16} avec migration de groupements du silicium sur le carbone ou vice-versa a également permis la synthèse d'un silène stable.



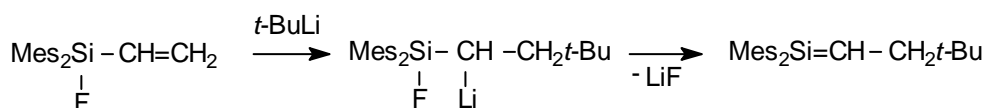
Voie d :

En 1991, West et al.¹⁷ ont caractérisé un silène stable obtenu par photolyse d'un disilathiétane : cette réaction conduit à la fois à un silène et à un dérivé transitoire à double liaison $\text{Si}=\text{S}$; un seul silène a été obtenu par une telle voie.



Voie e :

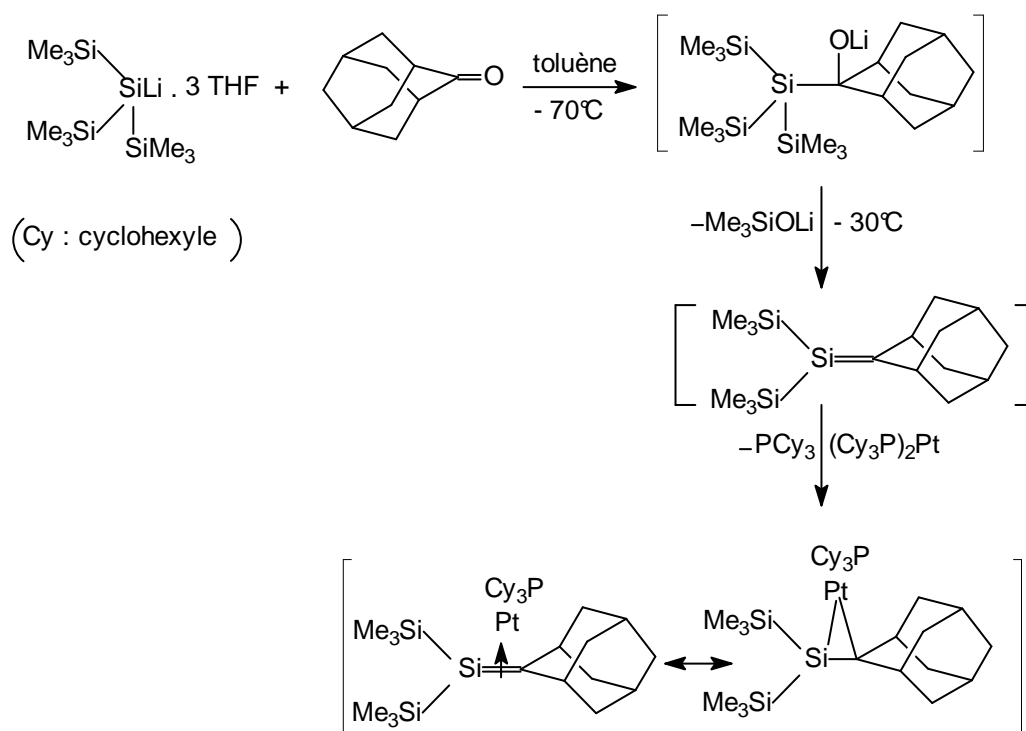
Un silène stable à carbone prochiral a été préparé en 1994 par addition du *tert*-butyllithium sur le dimésitylvinyfluorosilane¹⁸; cette voie de synthèse est la même que celle largement utilisée par Auner pour l'obtention de silènes transitoires. Dans ce cas la présence de deux groupes mésityles sur le silicium a permis la stabilisation.



Voie f :

Cette voie implique un intermédiaire de type : Si-Si-COLi¹⁹.

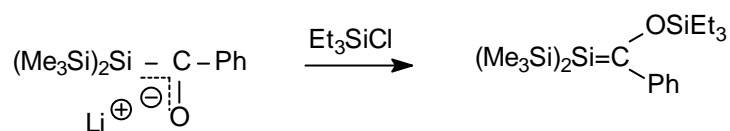
La réaction de (Me₃Si)₃SiLi.3THF avec la 2-adamantanone dans le toluène à -70 °C a permis la synthèse d'un silène intermédiaire, qui a ensuite été stabilisé par complexation avec Pt(PCy₃)₂²⁰ :



Ce silène peut à la fois être décrit sous forme d'un complexe- π ou comme un composé σ -lié ressemblant à un cyclopropane :

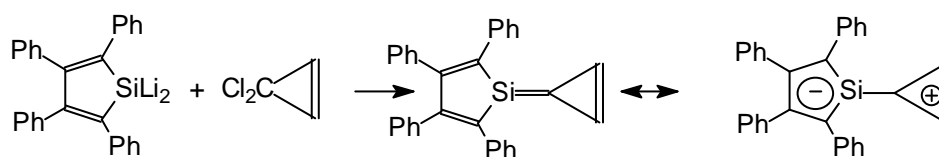
Voie g :

Action d'un chlorosilane sur un silénolate²⁰.



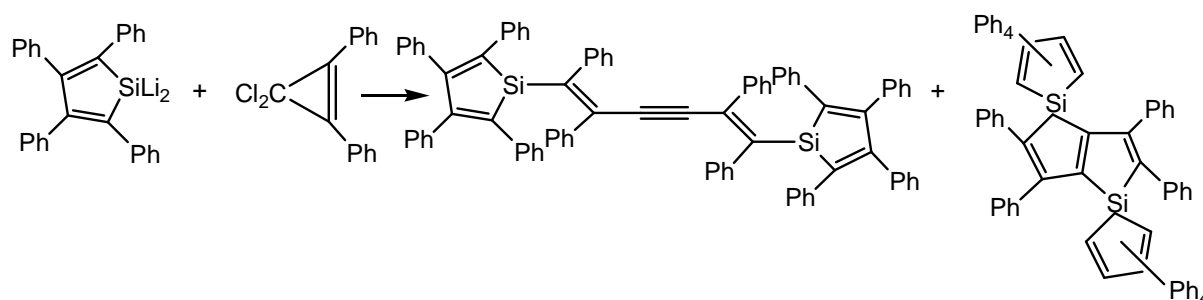
Voie h :

Cette voie a été utilisée à partir de dilithiens de siloles ²¹.



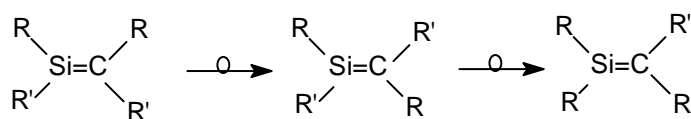
De façon surprenante, a été publié par West quelques années après une réaction totalement différente à partir de réactifs similaires.

Ainsi en utilisant le 1,2-diphényldichlorocyclopropène au lieu du dichlorocyclopropène, un disilapentalène et un diradical silicié sont obtenus au lieu du silène attendu ^{21b} :



Voie i :

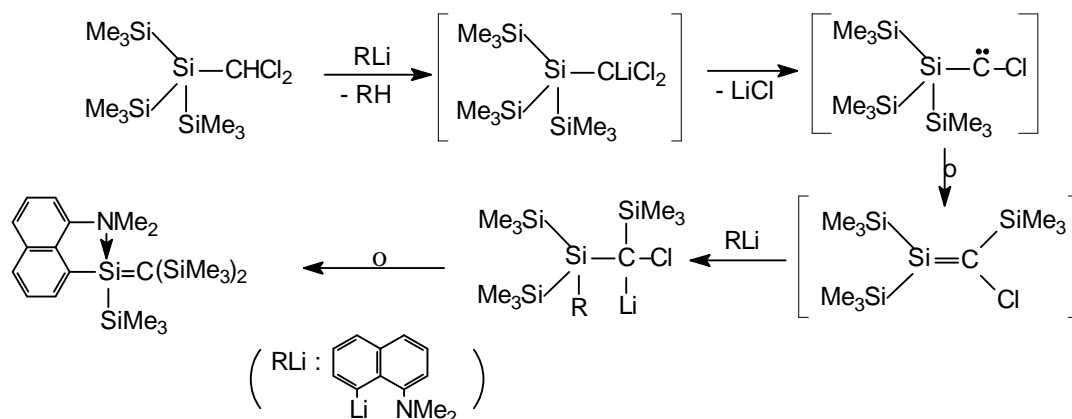
Réaction d'isomérisation photochimique: on a observé à la fois une isomérisation cis-trans, et parfois ^{6, 11} une migration de substituants du silicium sur le carbone et vice-versa.



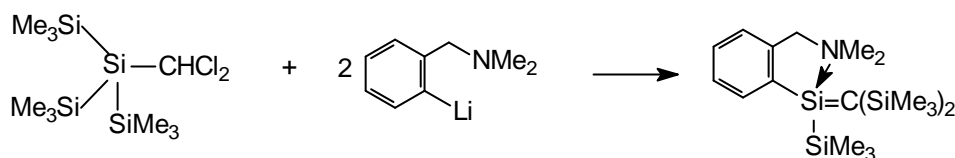
(R, R' : alkyle, aryle, SiMe₃)

Voie j:

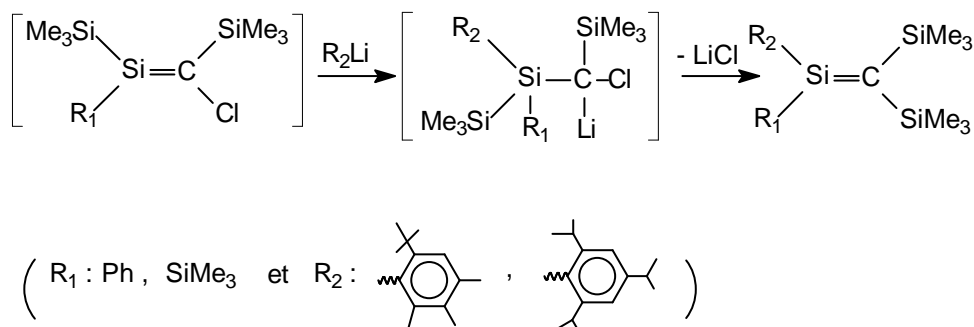
Récemment Oehme et coll ²² ont mis au point une nouvelle méthode de synthèse de silènes stables par la voie des organolithiens en partant du dichlorométhyl-tris(triméthylsilyl)silane; l'intermédiaire dans ces réactions est un carbène qui se réarrange par migration d'un groupe Me₃Si :



Un autre silène stabilisé également par un donneur intramoléculaire a été décrit²³ :



En utilisant un processus similaire de nouveaux silènes²⁴ stabilisés par des groupes encombrants ont pu être obtenus :



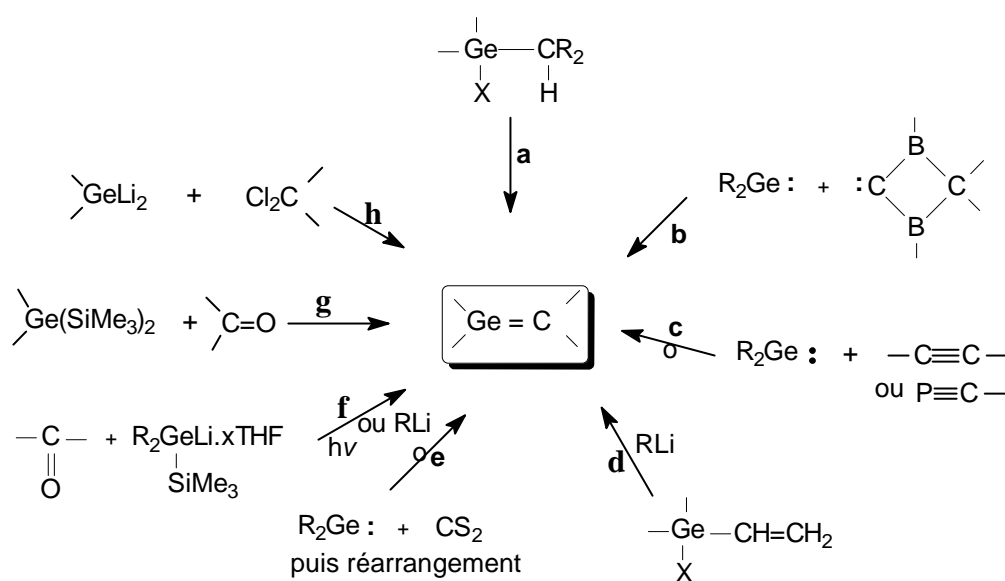
Les silènes présentent en RMN²⁹Si des déplacements chimiques à champ très faible (de +37 à +144 ppm) caractéristiques d'un silicium hybridé sp². Le déplacement est cependant très différent en fonction de la nature des groupements liés au silicium.

Les études de rayons X ont montré un raccourcissement net (de 8 à 10%) de la double liaison >Si=C< par rapport à une liaison simple correspondante, avec une planéité autour du

squelette. On peut donc affirmer qu'il s'agit bien de véritables doubles liaisons comparables à celles des alcènes pour lesquelles le raccourcissement par rapport aux alcanes est d'environ 13%.

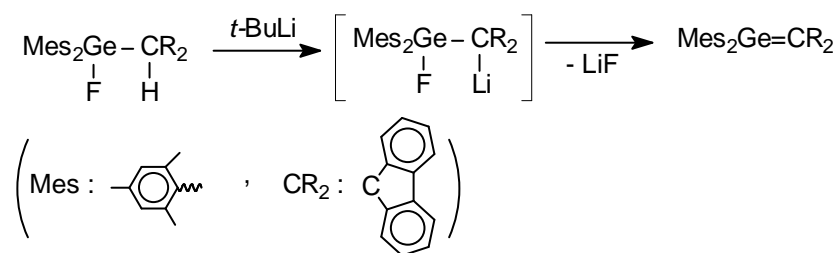
2. Germènes >Ge=C<

Les premiers germènes stables n'ont été obtenus qu'en 1987, par une équipe allemande²⁷ ainsi que par un laboratoire de Toulouse^{28, 29}. Plusieurs méthodes permettent actuellement d'accéder à ces dérivés. Notons cependant que la méthode **a** est celle qui a permis d'obtenir le plus grand nombre de germènes stables, et surtout de germènes dont la réactivité a pu être étudiée le plus facilement en raison à la fois de leur grande stabilité et de l'absence d'hétéroélément pouvant perturber la réactivité de la double liaison.



Voie a :

Elle a permis la synthèse du premier germène stable obtenu en 1987 par Lazraq et al²⁸. La stabilisation est due à un fort encombrement stérique mais également à un phénomène de conjugaison entre la double liaison >Ge=C< et le groupement fluorénylidène. Une étude par rayons X montre un raccourcissement de la double liaison >Ge=C< par rapport à la liaison simple Ge-C d'environ 0.2 Å, soit un pourcentage de raccourcissement d'environ 10%.

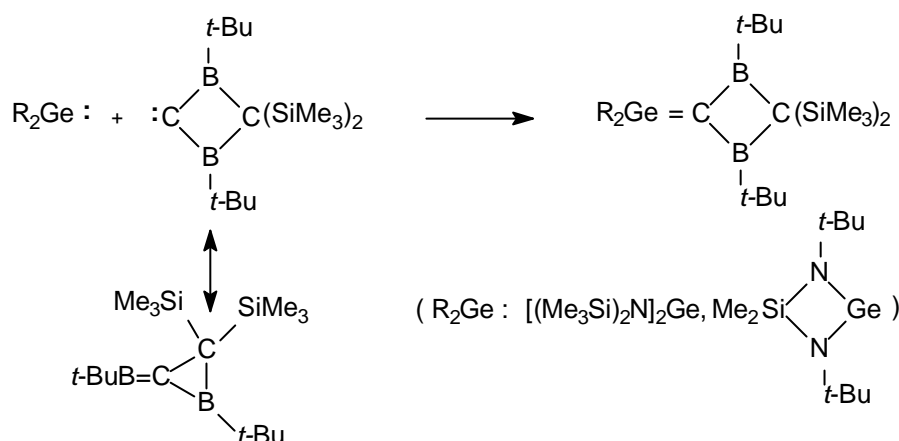


Plusieurs autres germènes ^{30a, b} ont été synthétisés dans le laboratoire toulousain par cette même méthode de déshydrohalogénéation.

La présence de fluor sur le germanium donne en général les meilleurs résultats en évitant à la fois les réactions d'alkylation du germanium ou de réduction. Cependant des réactions de déshydrochloration ont dû être envisagées dans certains cas où les précurseurs fluorés se sont révélés insolubles.

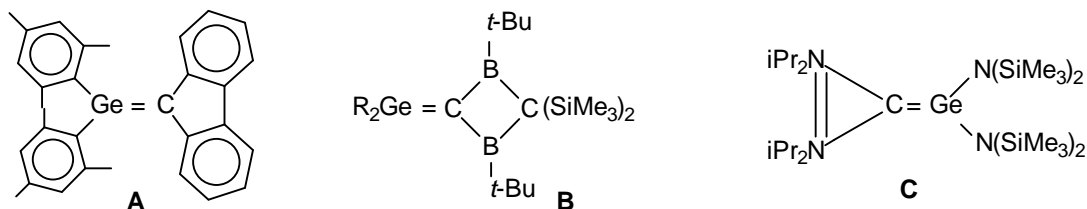
Voie b :

Deux germènes ont été synthétisés par Berndt et al. ²⁷ en même temps que le dimésitylfluorénylidène germane ²⁸, par une réaction de couplage entre un germylène et ce qu'ils appellent un "cryptocarbène", à savoir un dérivé qui peut se comporter suivant les réactifs qui lui sont confrontés, comme un carbène ou comme un dérivé à double liaison bore-carbone :



Il s'agit donc d'une réaction de couplage germylène-carbène. Par ce même type de réaction a été obtenu récemment le germène **C** ³¹. Notons cependant que les auteurs parlent à juste titre pour ce dérivé plutôt d'un complexe germylène-carbène que de germène. En effet l'étude par rayons X montre une grande différence entre **A** (ou même **B**) et **C**. Ainsi **A** et **B** possèdent une double liaison >Ge=C< qui mesure entre 1.80 et 1.83 Å, alors que dans **C** elle

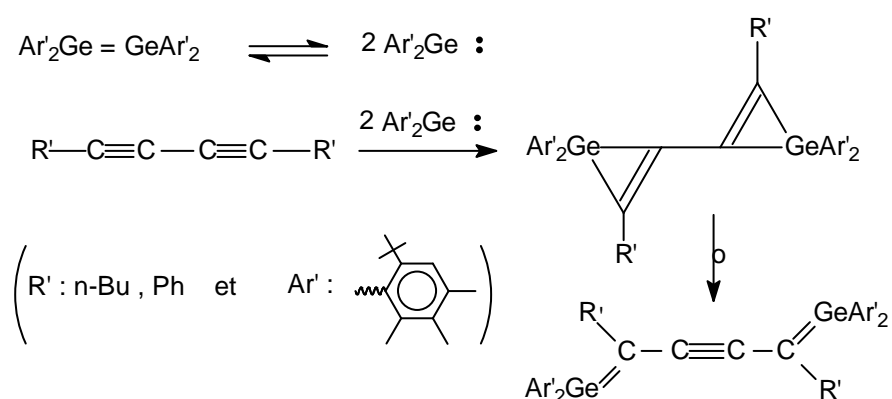
est de 2.08 Å : cette valeur est même plus longue que ce qui est observé pour une liaison simple Ge-C. D'autre part, alors que dans **A** la géométrie autour de la double liaison $>Ge=C<$ est pratiquement plane, il n'en est pas du tout de même pour **C** qui possède une structure "coudée".



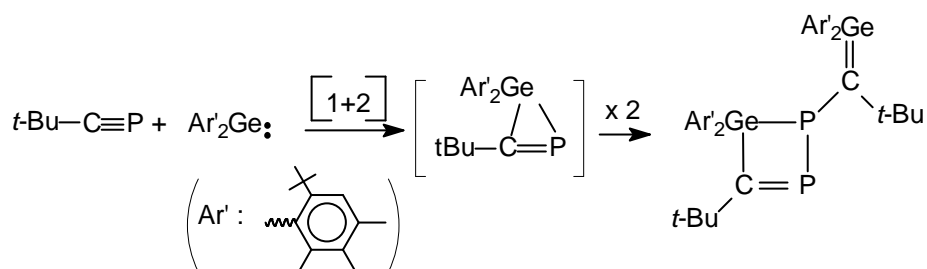
Notons que les germènes **B** sont stabilisés grâce en partie, en plus de l'encombrement stérique, à une délocalisation de la double liaison germanium carbone dans les orbitales 2p vacantes des atomes de bore.

Voie c :

En solution, le digermène $\text{Ar}'_2\text{Ge}=\text{GeAr}'_2$ (Ar' : 2-*t*-Bu-4,5,6-Me₃C₆H₃)³² se dissocie partiellement en deux germylènes $\text{Ar}'_2\text{Ge}$: la réaction de ces derniers avec les 1,3-diynes $(\text{R}'\text{C}\equiv\text{C})_2$ conduit après réarrangement à la formation d'un bis-germène :

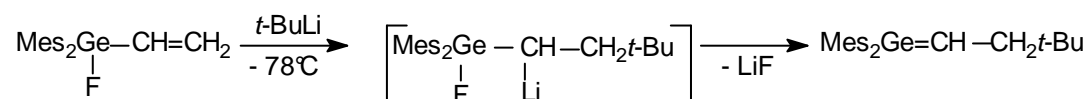


Un germène α -phosphoré stable avec une structure originale a été tout récemment obtenu par Weidenbruch³³ en additionnant $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ à un germylène :



Voie d :

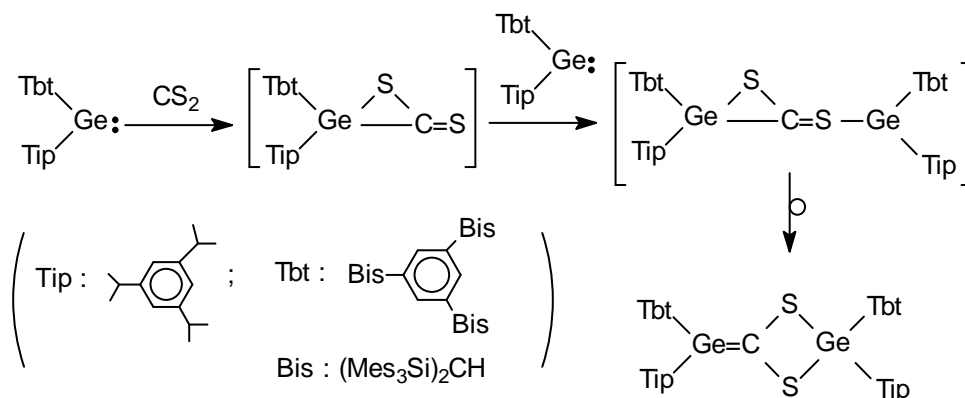
L'addition d'un organolithien à un vinylhalogénogermène suivie de l'élimination de LiF a permis d'isoler un autre germène stable³⁴.



La caractéristique de ce germène, ayant un carbone prochiral faiblement encombré, est qu'il possède une réactivité originale due notamment à la présence d'un hydrogène allylique qui induit des π -réactions.

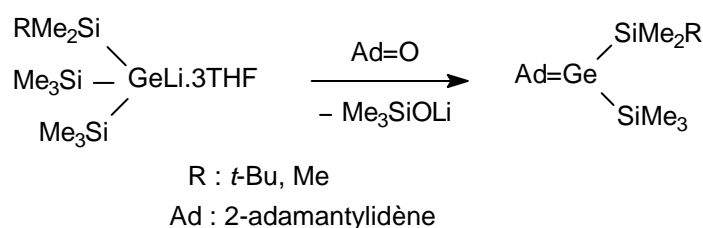
Voie e :

Un groupe japonais³⁵ a obtenu un germène substitué sur le carbone par deux atomes de soufre. Il est obtenu après réarrangement et présente la particularité de posséder la double liaison >Ge=C< la plus courte observée à ce jour.



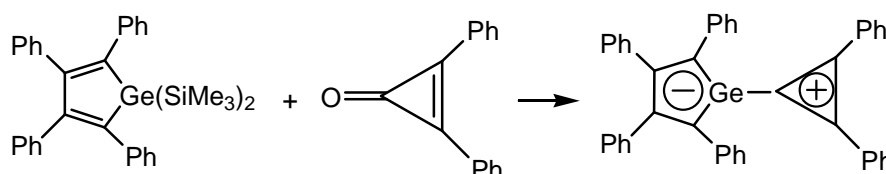
Voie f :

Cette réaction implique la migration d'un groupe Me_3Si du germanium sur l'oxygène du carbonyle³⁶.



Voie g :

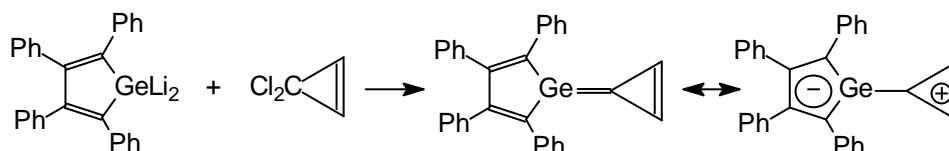
Cette voie consiste en l'addition de la liaison Ge-Si sur le carbonyle, suivie du départ d'hexaméthylidisiloxane³⁷.



Voie h :

Comme pour le silicium, cette réaction ne se fait qu'à partir de dilithiens de germoles
38

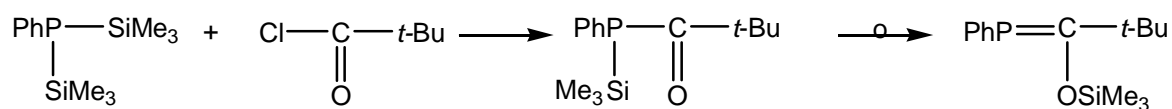
Tous les germènes cités précédemment présentent une polarité $\text{Ge}^+=\text{C}^-$ en raison des électronégativités de 2 et 2,5 pour le germanium et le carbone. Par contre dans le cas de ce dernier germène synthétisé par West il en va tout autrement puisqu'il est polarisé $\text{Ge}^-=\text{C}^+$ en raison de la possibilité d'aromatization des cycles à 3 et 5 chaînons.



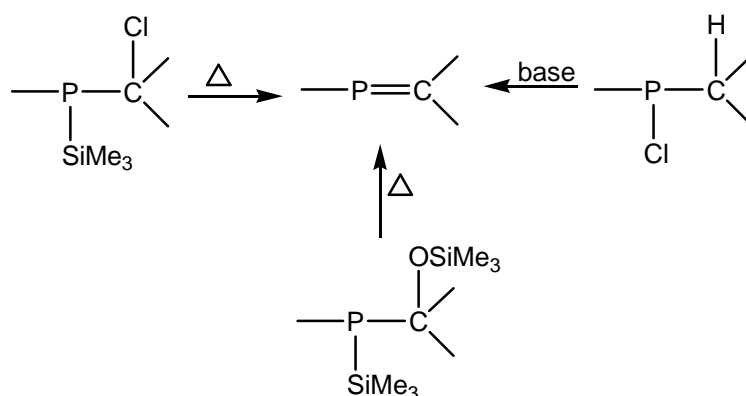
B. Dérivés du type $E15=C<$ ($E15 = P, As$)

1. Phosphènes $-P=C<$

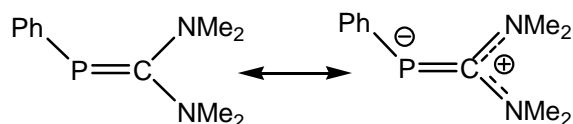
Comme les silènes et les germènes, les phosphènes ont été pendant longtemps considérés uniquement comme des dérivés instables hautement oligomérisables. Ce n'est qu'en 1976 que Becker⁵ a pu isoler le premier dérivé de ce type par une réaction de migration d'un groupe Me_3Si du phosphore sur l'oxygène :



Depuis cette date, de très nombreux phosphènes ont été préparés et isolés ; ce sont de très loin les dérivés doublement liés comportant un élément lourd les plus nombreux. Ils sont synthétisés généralement par des réactions d'élimination 1,2 : réactions de déshydrohalogénéation par une base (lithien, amine), de déchlorosilylation ou d'élimination d'hexaméthylidisiloxane.



Les phosphènes présentent en RMN ^{31}P des déplacements chimiques à champ faible sur une très large plage allant de 50 ppm (exceptionnellement jusqu'à 7 ppm) à 490 ppm, à la fois en fonction des groupes sur le phosphore et sur le carbone. Ainsi avec des groupes électropositifs sur le carbone (Me_3Si par exemple) les déplacements sont à champ très faible : $\text{ArP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ de 370 à 395 ppm (Ar = groupe aromatique)³⁹. Par contre, avec un groupement azoté, des déplacements à champ fort sont observés : $\text{MesP}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ $\delta^{31}\text{P} = 28$ ppm. Dans ce cas, ce déplacement en RMN du phosphore peut s'expliquer par une polarisation inversée de la double liaison $\text{P}=\text{C}$ alors que généralement, en raison des électronégativités de 2.50 pour le carbone et de 2 pour le phosphore, la polarité est $-\text{P}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$.



Comme les silènes et les germènes, les phosphènes donnent des dimères quand l'encombrement stérique sur le phosphore et le carbone sont insuffisants. Notons cependant qu'ils peuvent être stabilisés à l'état monomère avec un encombrement moindre.

De nombreuses réactions d'addition sur la double liaison ont été décrites ainsi que des réactions de complexation par le doublet libre du phosphore. Pour des revues sur les phosphènes (appelés aussi phosphalécènes) voir les références^{39, 40, 41, 42}.

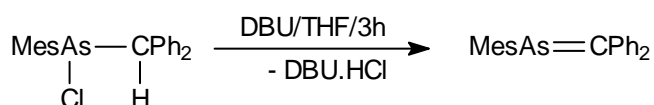
2. Arsènes -As=C<

Les premiers dérivés doublement liés de l'arsenic à avoir été synthétisés sont les arsènes -As=C<. Nous décrirons ci-dessous uniquement ceux qui ont une double liaison localisée à l'exception des arsabenzènes ou des arsapyrroles et ceux qui sont neutres et non sous forme de sels.

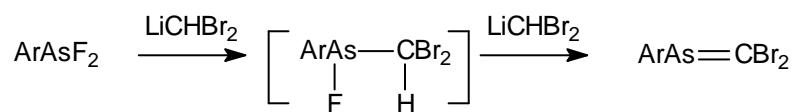
a. Réactions de déshydrohalogénéation

Pour stabiliser les arsènes, Bickelhaupt⁴³ a utilisé des groupes volumineux tels que le groupe mésityle.

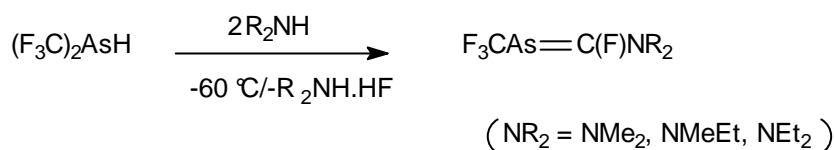
La déshydrohalogénéation a été effectuée par le DBU (1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-5-ène) qui est une amine très basique fréquemment employée dans ce type de réactions :



Une réaction de déshydrohalogénéation a également permis la synthèse d'un C, C-dibromoarsène en faisant réagir 2 équivalents de LiCHBr₂ sur ArAsF₂⁴⁴ :

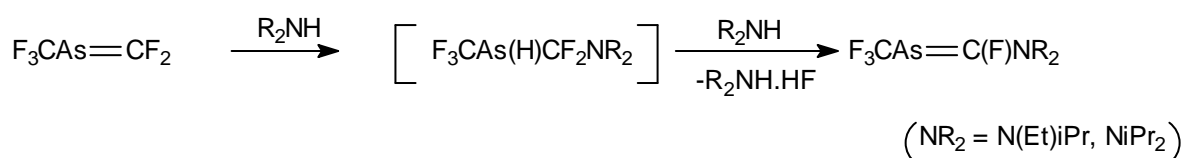


Des arsènes substitués par des atomes de fluor ont été obtenus⁴⁵ dans la réaction du bis(trifluorométhyl)arsane avec des amines secondaires R₂NH peu encombrantes dans un rapport (1/3) à -60 °C :



C'est une réaction à priori assez surprenante puisqu'on observe le clivage très facile de liaisons CF.

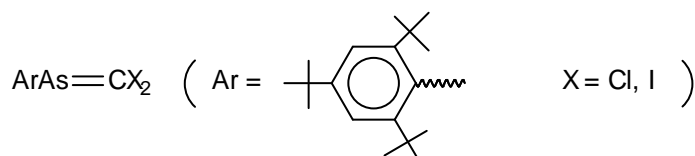
Le traitement du perfluoro-2-arsapropène $F_3CAs=CF_2$ à basse température avec des amines secondaires permet d'obtenir des arsènes stables⁴⁵ :



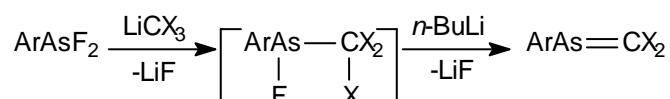
Il s'agit dans cette réaction du passage d'un arsène à un autre arsène.

b. Réactions de déshalogénéation

Une déshalogénéation par un lithien a également permis d'accéder à deux arsènes C,C-dihalogénés⁴⁴ :



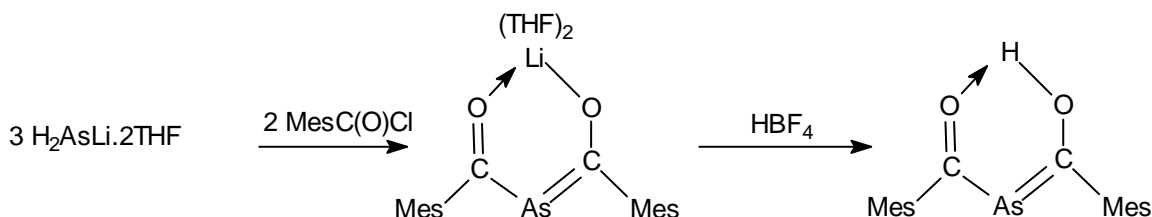
La première étape de la synthèse est l'action de $LiCX_3$ sur $ArAsF_2$ suivie de l'addition de $n\text{-BuLi}$:



Les arsènes C,C-dihalogénés sont fonctionnalisables et se sont révélés des précurseurs de choix pour d'autres dérivés doublement liés de l'arsenic grâce à la substitution facile d'un ou des 2 atomes d'halogène par des atomes de lithium (échange Li/X en utilisant un lithien).

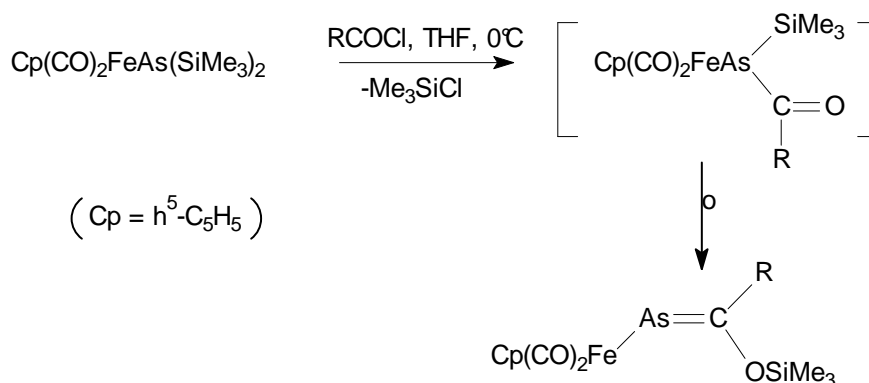
c. Réactions de dérivés carbonylés sur un disilylarsane ou un arséniure

Cette méthode constitue une des principales voies de synthèse de phosphènes $-P=C<$. Un processus similaire a été appliqué pour la préparation des arsènes :



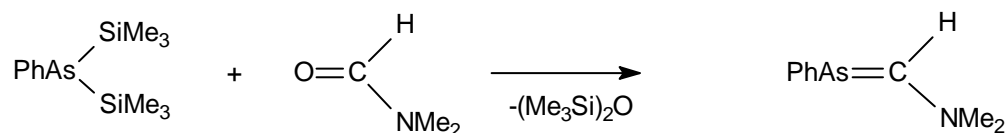
Ce dernier arsène a été obtenu avec un faible rendement et se décompose lors des tentatives de recristallisation ⁴⁶.

Le type de réaction ci-dessous, effectué à partir d'un silylarsane, a permis la synthèse de plusieurs arsènes, notamment certains substitués par des métaux de transition avec une liaison σ entre l'arsenic et le fer :

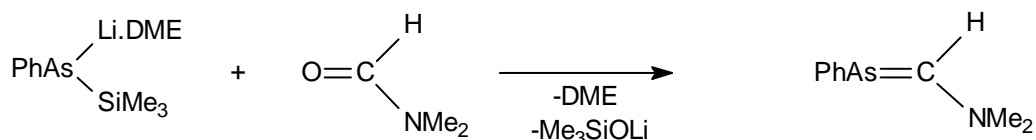


La seconde étape de cette réaction est la migration d'un groupe SiMe_3 sur l'oxygène.

Le phénylbis(triméthylsilyl)arsane réagit avec un excès de diméthylformamide en présence d'une quantité catalytique de NaOH pour donner le (diméthylaminométhylidène)arsane après départ de siloxane ⁴⁷ ; sans catalyseur, la réaction est beaucoup plus lente :

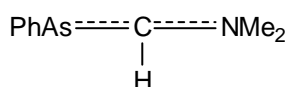


Cet arsène a pu être obtenu par une réaction similaire à partir du phényl(triméthylsilyl)arsane :



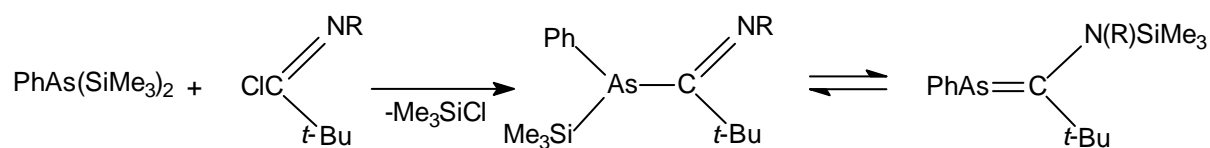
DME = 1,2-diméthoxyéthane

La stabilité de cet arsène semble surprenante puisque nous avons dit qu'un encombrement stérique très important était nécessaire pour empêcher la dimérisation. En fait, des études ont montré que la barrière de rotation autour de la liaison (=)C-N était élevée (~ 15 kcal mole⁻¹). Il semble qu'une interaction entre le doublet libre de l'azote et la double liaison As=C apporte une contribution essentielle à la stabilisation de cet arsène que l'on doit donc pouvoir écrire sous la forme :

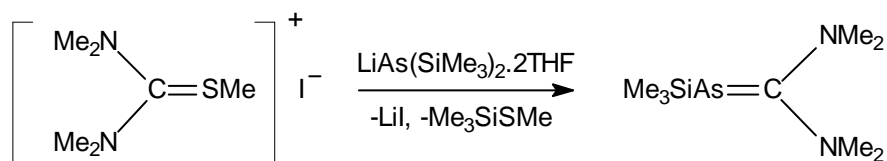


d. Autres méthodes à partir de dérivés à double liaison C=N ou C=S

La réaction du phénylbis(triméthylsilyl)arsane avec $t\text{-BuC}(\text{Cl})=\text{NR}$ conduit à un iminosilylarsane, qui se réarrange pour donner un arsène N-silylé ; l'équilibre établi dépend de la température ⁴⁸ :

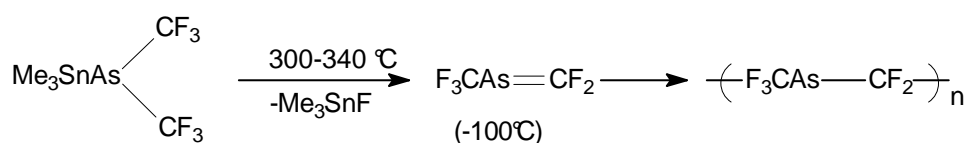


Une condensation spontanée du lithien du bis(triméthylsilyl)arsane-2THF avec l'iodure de thiuronium dans le pentane conduit à l'arsène correspondant ⁴⁹ :



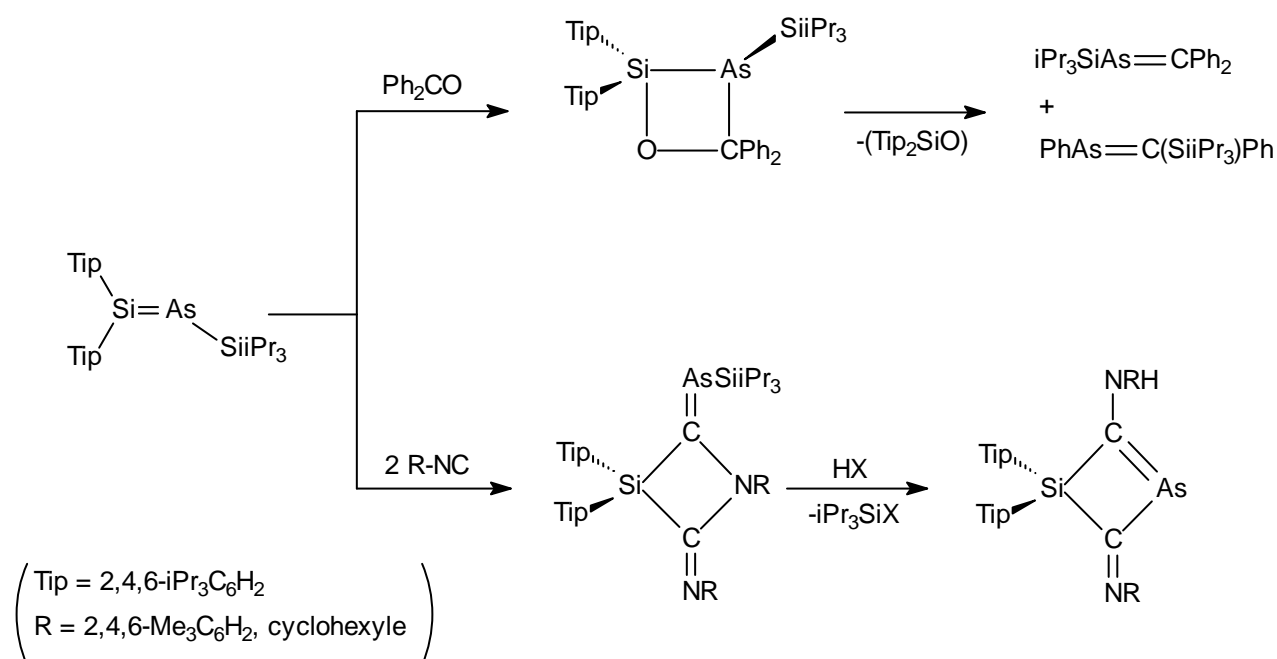
e. Réaction de thermolyse

Dans une tentative de synthèse d'un arsène substitué par des fluors ou des groupes fluorés, Grobe ⁵⁰ a détecté à $-100\text{ }^\circ\text{C}$ par RMN ^{19}F et spectroscopie de masse la formation de $\text{F}_3\text{CAs}=\text{CF}_2$. Ce dernier n'est pas suffisamment encombré et s'oligomérisse très rapidement :

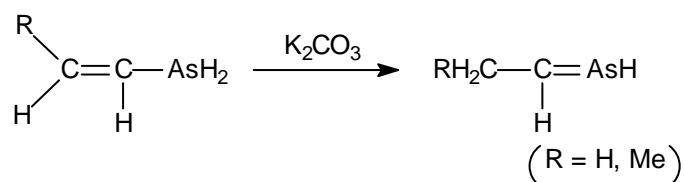


f. Réactions de réarrangement

Une autre voie d'accès à de nouveaux arsènes a été mise au point par Driess⁵¹, en traitant l'arsasilène $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{AsSiiPr}_3$ soit par la benzophénone, soit par des isonitriles; dans ce dernier cas l'arsène est obtenu selon un mécanisme assez complexe impliquant plusieurs réarrangements :

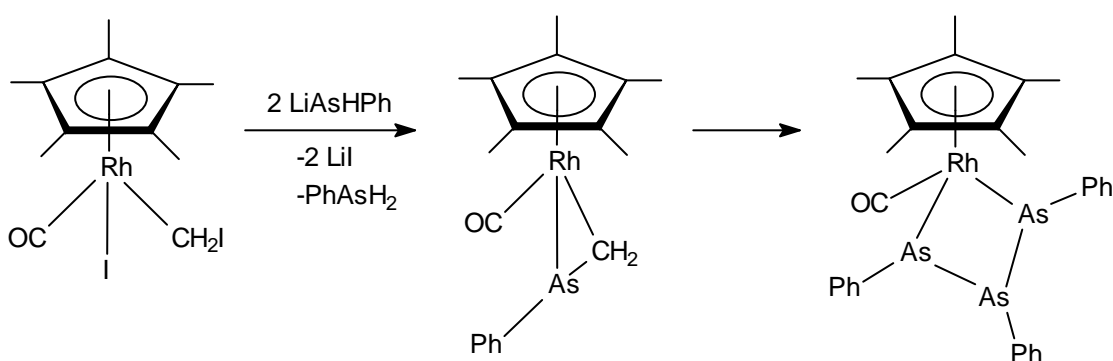


Un réarrangement de type $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{As}$ d'un arsane α -éthylénique en arsène induit par passage en phase gazeuse sur K_2CO_3 a été décrit récemment. Les arsènes ainsi obtenus, substitués par de très petits groupes (H ou Me) ont été caractérisés par spectroscopie photoélectronique⁵² :



g. Stabilisation d'arsènes par complexation

Une autre méthode de stabilisation d'arsènes est la complexation par des métaux de transition. Ainsi Werner⁵³ a réussi à mettre en évidence l'arsène $\text{PhAs}=\text{CH}_2$ par complexation ; cependant en essayant d'avoir un monocristal, le complexe η^2 s'est transformé en un nouveau complexe avec un cycle à 4 chaînons :



II. Hétéroallènes

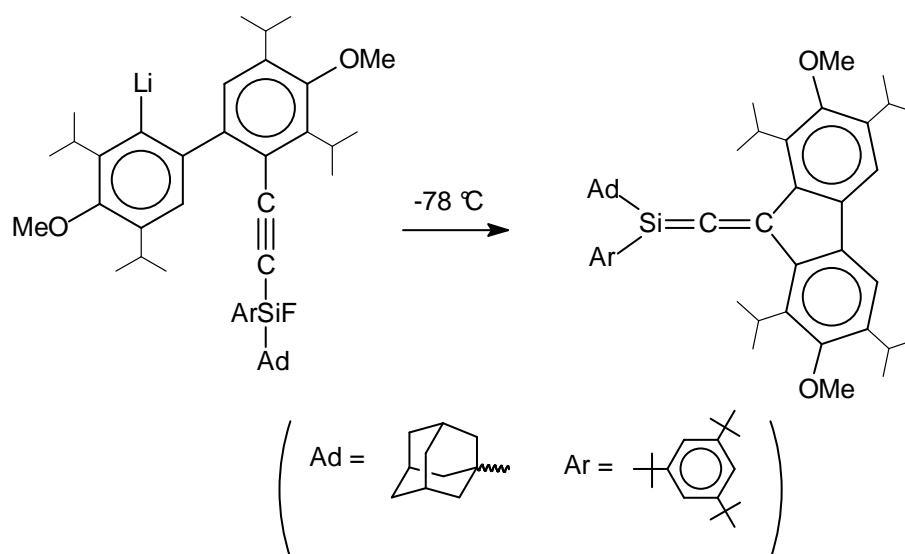
A. Dérivés du type $E14=C=C<$ ($E14 = Si, Ge$)

1. Silaallènes $>Si=C=C<$

L'étude des composés contenant un silicium doublement lié a connu un important développement depuis le début des années 80. Ainsi de nombreux silènes ($R_2Si=CR_2$)⁵⁴⁻⁵⁷ disilènes ($R_2Si=SiR_2$)^{54, 55, 58}, silanimines ($R_2Si=NR$)^{54-56, 59}, phosphasilènes ($R_2Si=PR$)^{54, 55, 60}, arasilènes ($R_2Si=AsR$)⁶⁰, et silanethiones ($R_2Si=S$)^{54, 55} ont été isolés et caractérisés à température ambiante.

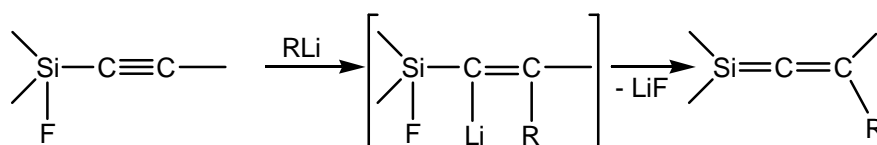
L'étape suivante était la synthèse de dérivés comprenant 2 doubles liaisons $Si=C$

C'est en 1993 que West et al.⁶¹ ont pu synthétiser et isoler le premier 1-silaallène par une réaction d'addition intramoléculaire de lithien sur une triple liaison, suivie d'élimination de LiF .

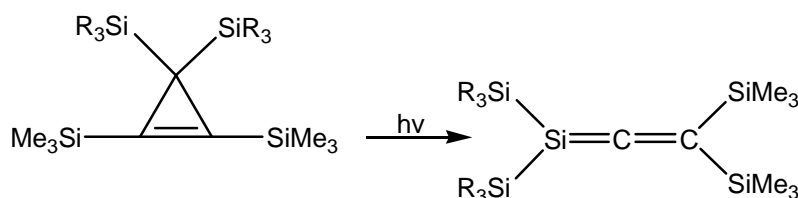


L'analyse de la structure par RX de ce silaallène montre que la longueur de la double liaison $Si=C$ est de l'ordre de 1.704 Å soit un raccourcissement d'environ 10% par rapport à une liaison simple $Si-C$. L'angle de l'enchaînement $Si=C=C$ est de l'ordre de 173.5 ° relativement proche des 180 °. La RMN ^{13}C prouve également la structure allénique (δ : 225.7 ppm pour le carbone sp), ainsi que la RMN du silicium 29 avec des déplacements chimiques à champ fort (40-60 ppm) comme attendu pour des Si doublement liés.

Dernièrement, West et al.⁶² ont synthétisé plusieurs autres silaallènes stables par addition intermoléculaire d'un lithium sur une triple liaison :



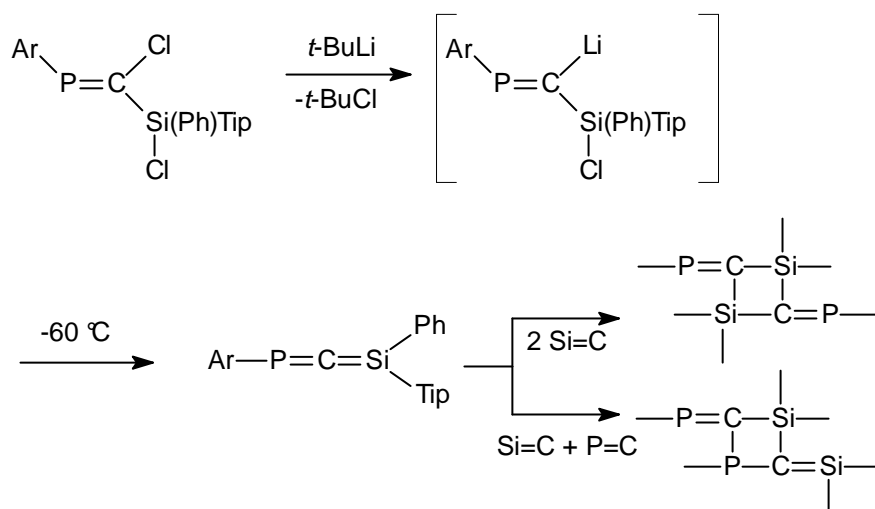
Une réaction de réarrangement d'un cyclopropène tetrasilicié par photolyse a permis également à Sekiguchi⁶³ d'obtenir un silaallène :



2. Phosphasilaallènes >Si=C=P-

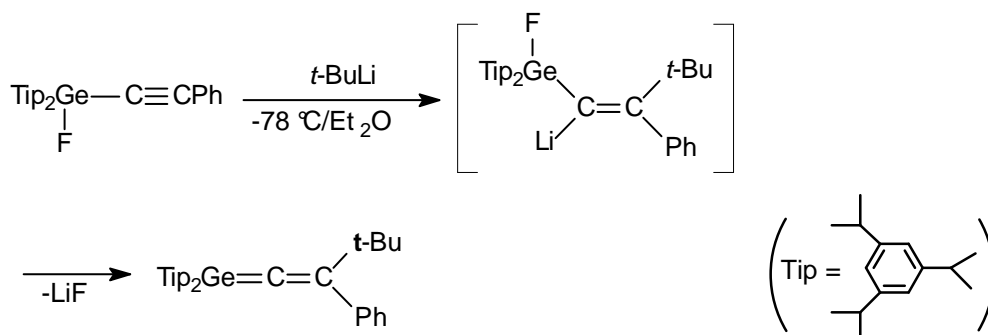
Le premier et actuellement unique phosphasilaallène⁶⁴ a été formé par réaction de déchloration d'un dichlorophosphasilapropène par un lithien à partir de -90 °C ; cependant cet hétéroallène est seulement métastable; il se dimérise au-dessus de -30 °C, à la fois par deux doubles liaisons Si=C et par cycloaddition [2+2] entre doubles liaisons Si=C et P=C.

Cependant ce phosphasilaallène a été caractérisé sans ambiguïté par des déplacements chimiques à champ faible en RMN ¹³C, ²⁹Si et ³¹P (269,1, 75,7 et 288,7 ppm respectivement) et par sa réactivité chimique avec des réactions d'addition à -30 °C sur la double liaison Si=C.

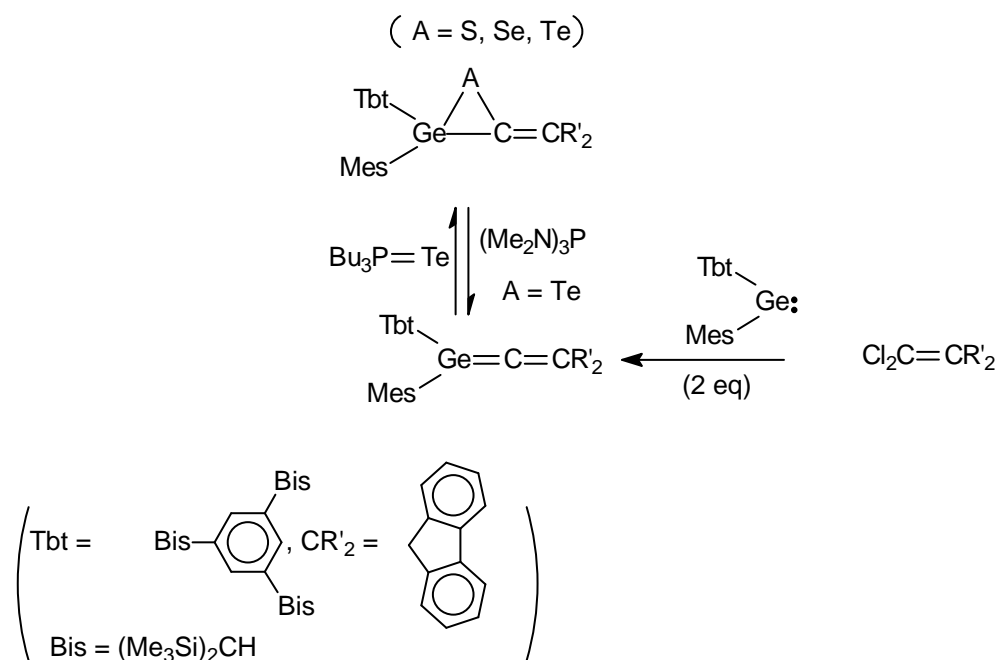


3. Germaallènes >Ge=C=C<

Ce n'est que quelques années après le premier silaallène que West⁶⁵ et Okazaki⁶⁶ ont pu synthétiser et isoler en 1998 deux germaallènes stables. La première voie de synthèse est identique à celle utilisée pour le silicium, à savoir une réaction d'addition intermoléculaire d'un lithien sur une triple liaison C≡C.

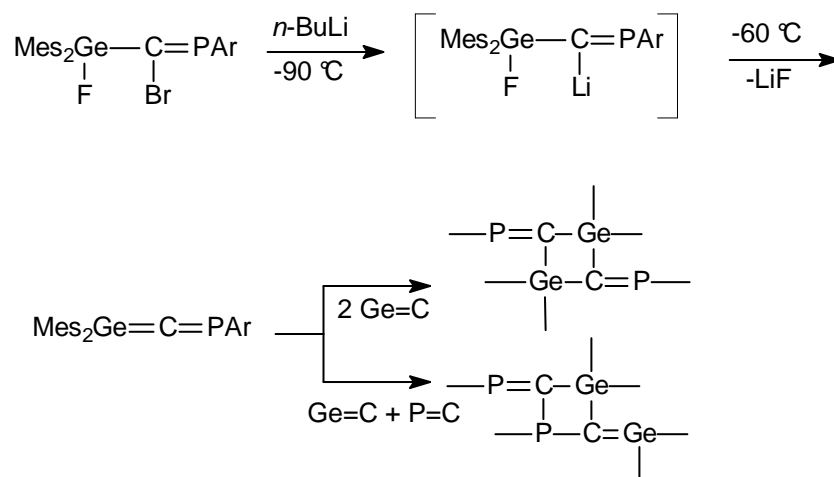


La seconde est une réaction originale entre un germylène et un dichlorofulvène. Le germaallène peut également être obtenu par réaction d'élimination de chalcogène par (Me₂N)₃P à partir d'un cycle à trois chaînons.



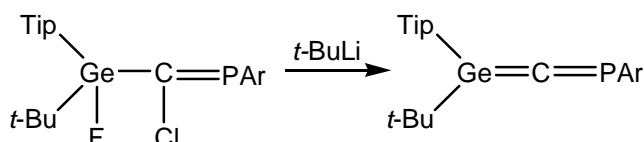
4. Phosphagermaallènes >Ge=C=P-

Le premier phosphagermaallène caractérisé, $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$ ^{67a}, a été obtenu par la même méthode que son analogue silicié, à savoir une réaction de déshalogénéation d'un précurseur dihalogéné approprié, un bromofluorophosphagermapropène, par un lithien.



Il est en fait uniquement métastable et subit le même type de dimérisation que son homologue silicié, à savoir par deux liaisons Ge=C et par les doubles liaisons Ge=C et P=C.

En utilisant toujours la même méthode de synthèse et le groupe Ar (2,4,6-tri-*tert*-butylphényle) sur le phosphore, mais en mettant sur le germanium des substituants un peu plus encombrants, le premier phosphagermaallène stable a été obtenu ^{67b} :



Ce dernier a été caractérisé par une étude par rayons X qui a montré un raccourcissement important de la liaison Ge=C, avec un germanium plan et un angle Ge-C-P relativement proche de 180°.

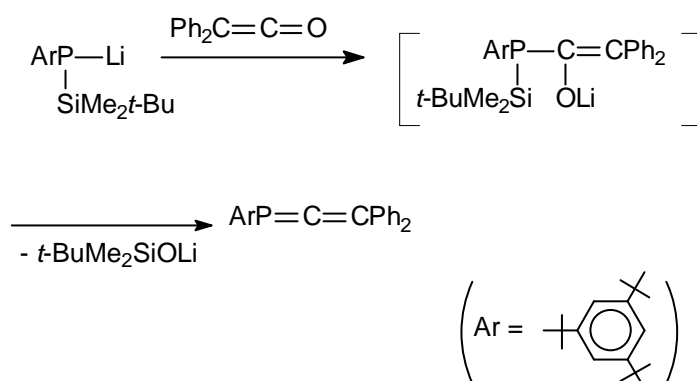
Ces deux phosphagermaallènes présentent en RMN ³¹P des déplacements chimiques à champ faible ($\delta = 240,0$ et 251 ppm).

B. Dérivés du type E15=C=C< (E15 = P, As)

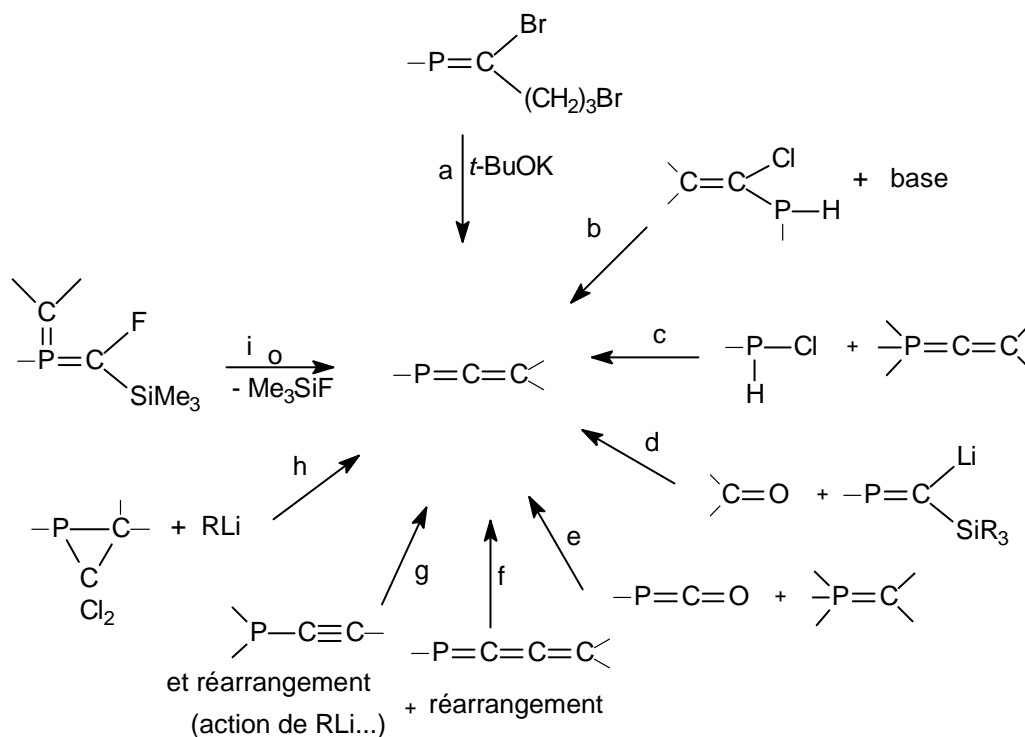
1. Phosphaallènes -P=C=C<

Plusieurs hétéroallènes renfermant un phosphore dicoordonné du type -P=C=X (X : CR₂, NR, PR, O, S) ont été caractérisés par RMN ou par voie chimique ; certains, substitués par des groupes volumineux sur le phosphore tels que le 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle ou même dans certains cas des groupements nettement moins encombrants tel que *tert*-butyle ont pu être isolés.

Le premier phosphaallène a été préparé par Yoshifuji ^{70, 71} par réaction entre le diphenylcétène et un silylphosphure de lithium :



D'autres méthodes ont depuis été utilisées. Les principales sont schématisées ci-dessous⁸

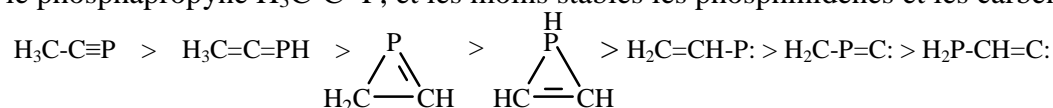


Citons les réactions de déshydrohalogénéation (création dans la dernière étape de la double liaison C=C (a) ou C=P (b), ou formation de R₃P.HCl via un ylure (c)), réaction de dérivés carbonyles avec des phosphènes (d) ou des ylures (e), réactions de réarrangement à partir de phosphatriènes (f) ou d'alcynes phosphorés (g) et enfin réarrangement de carbènes intermédiaires cycliques (h) ou acycliques (i).

Beaucoup de phosphallènes sont parfaitement stables ⁸. Ce sont de loin les hétéroallènes avec un élément « lourd » les plus stables. Leur réactivité, généralement des réactions d'addition sur la double liaison P=C, ou de complexation par des métaux de transition grâce au doublet libre du phosphore, est maintenant bien connue. Notons cependant qu'à encombrement stérique similaire, la double liaison P=C est tout de même moins réactive que la double liaison Si=C.

Contrairement aux phosphamétallaallènes -P=C=M< (M = Si, Ge), le phosphore dans les phosphallènes -P=C=C< résonne à champ beaucoup plus fort, entre 70 et 95 ppm. Par contre le carbone « sp » est toujours observé à champ très faible (250 ppm).

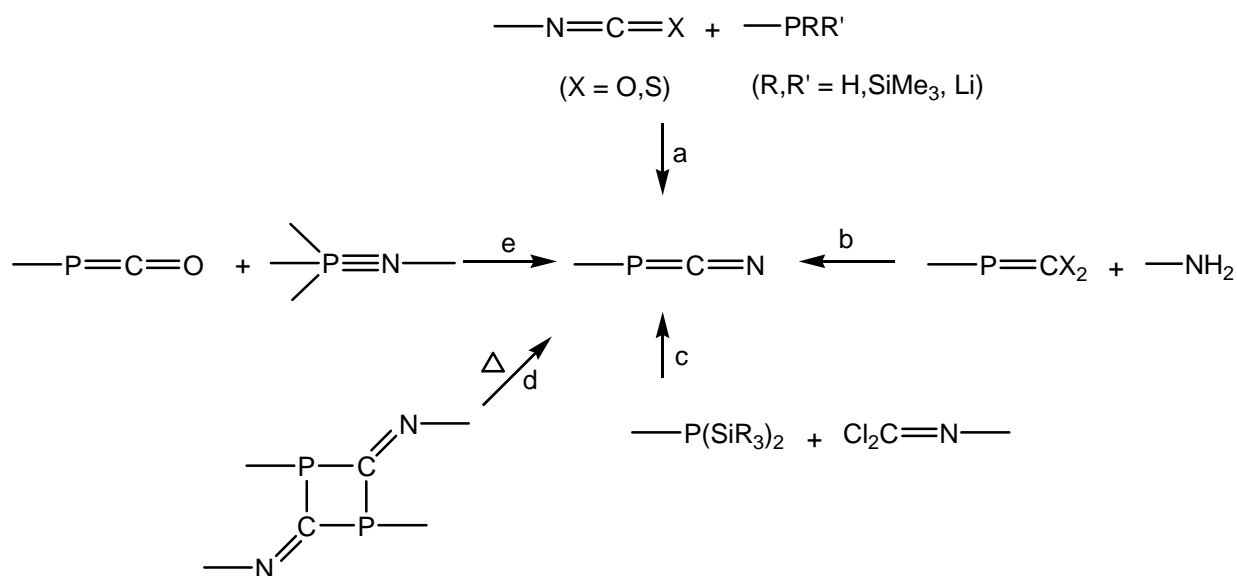
Les phosphallènes sont généralement incolores ou jaune clair comme le prouvent les études UV-visibles (λ_{\max} entre 300 et 340 nm) ⁸; des calculs théoriques effectués sur différents isomères de formule brute H₃C₂P ont postulé que le plus stable était le phosphapropyne H₃C-C≡P, et les moins stables les phosphinidènes et les carbènes :



Cependant, avec de très gros substituants, l'ordre serait peut-être différent, la présence d'un groupe à très fort effet stérique sur le phosphore pouvant éventuellement rendre le phosphallène plus stable que le phosphapropyne.

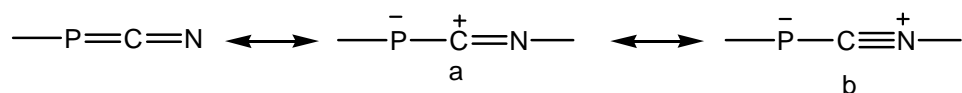
2. Azaphosphallènes -P=C=N-

Quelques azaphosphallènes ont été synthétisés et stabilisés, également par un fort encombrement stérique. Plusieurs voies permettent d'accéder à ces dérivés telles que réactions d'un isocyanate (ou isothiocyanate) avec des phosphènes, silylphosphènes ou phosphures de lithium (a), de déshalogénéation (création de la double liaison C=N en dernier) (b), de déchlorosilylation (création de la double liaison P=C en dernière étape) (c), de monomérisation thermique (d) ou de type Wittig (e) ⁸.



Contrairement aux phosphallènes, qui ne présentent pas en IR de bande caractéristique entre 1600 et 2200 cm^{-1} , une bande très intense entre 1830 et 1915 cm^{-1} est observée pour les azaphosphallènes.

En RMN ^{31}P des déplacements chimiques entre -64 et -135 ppm sont notés, à champ beaucoup plus fort qu'attendu pour un phosphore doublement lié. Il semble que ceci puisse être expliqué par une contribution des formes a et b.



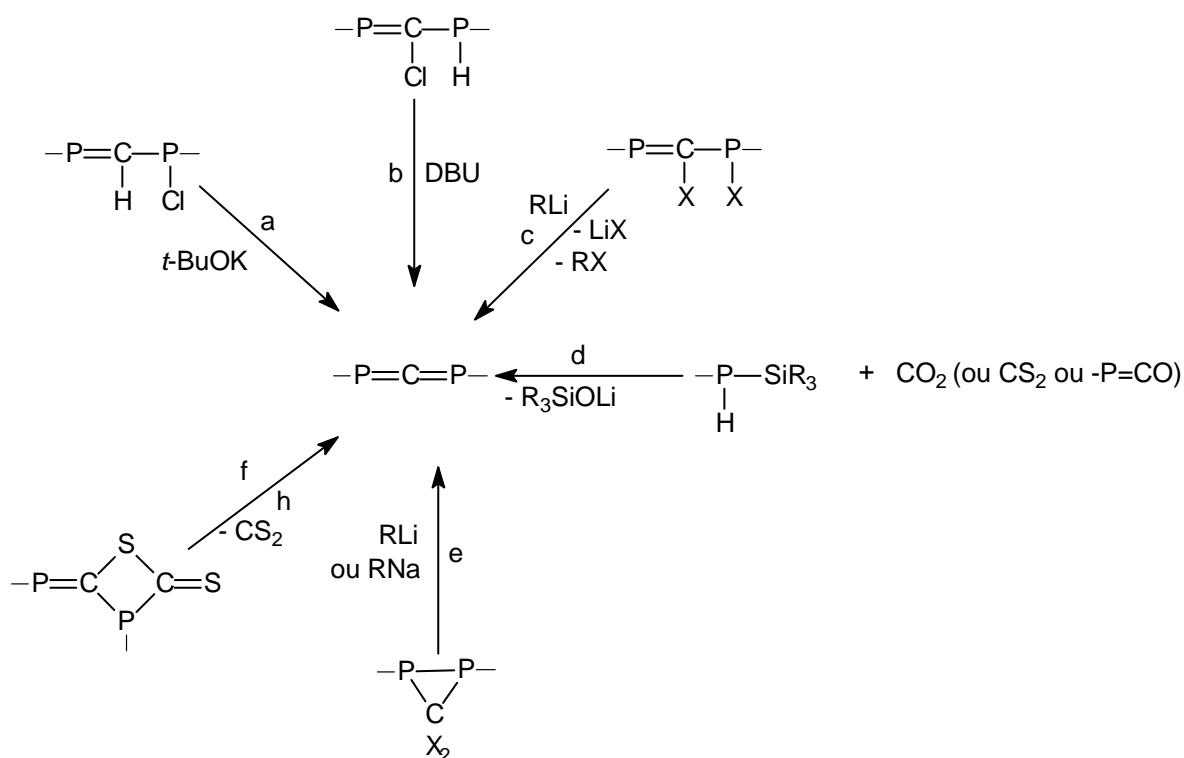
Comme pour les phosphallènes ---P=C=C< , les calculs théoriques montrent que l'isomère $\text{P}\equiv\text{C-NH}_2$ est normalement plus stable que l'azaphosphallène HP=C=NH d'environ 11.8 kcal/mole ⁶⁸.

3. Diphosphaallènes -P=C=P-

Seulement cinq diphosphaallènes ont été isolés⁸. Parmi eux, seuls 2 portant des substituants mixtes ont été obtenus à ce jour. Tous les deux sont substitués sur l'un des phosphores par le groupe « supermésityle », et sur l'autre phosphore par un groupe encore plus volumineux, c'est-à-dire un trisyle $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ ⁶⁹ ou un 2,4,6-(EtMe₂C)₃C₆H₂⁷⁰.

Dès que les groupements sur le phosphore ne sont pas suffisamment volumineux pour empêcher l'approche de deux phosphoallènes, des dimères sont obtenus.

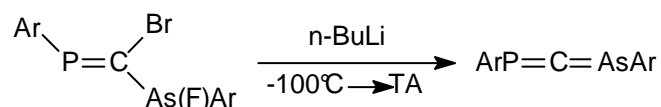
Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la préparation des 1,3-diphosphaallènes^{71, 72, 73, 74} : par exemple une réaction de déshydrohalogénéation (a, b) ou de déshalogénéation (c) à partir de 1,3-diphosphapropènes, des réactions entre une silylphosphine et des dérivés carbonylés ou thiocarbonylés (d), d'insertion d'un carbène cyclique dans une liaison P-P (e) ou de décomposition d'un cycle à 4 chaînons thiophosphetane (f).



4. Phosphaarsaallènes -As=C=P-

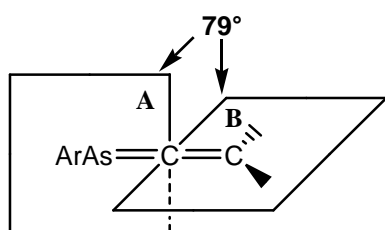
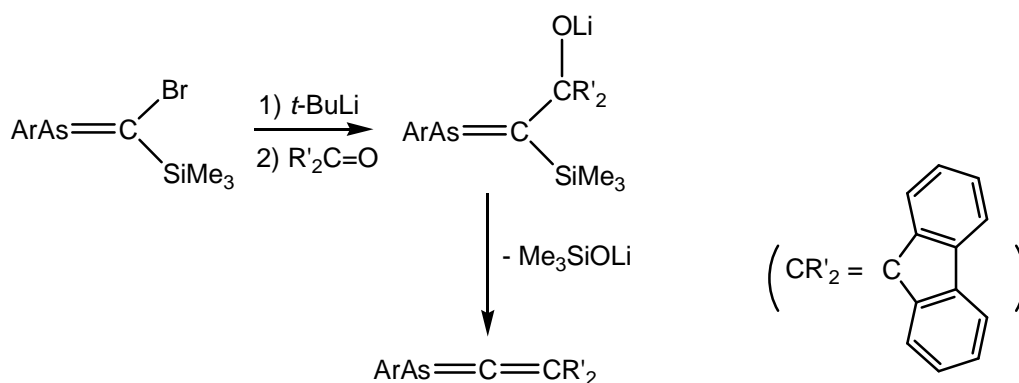
Un seul phosphaarsaallène a été rapporté jusqu'ici dans la littérature. La voie d'accès à ce dérivé est une réaction de déshalogénéation d'un phosphaarsapropène dihalogéné par un lithien ⁷⁵.

Le phosphaarsaallène, de couleur jaune, est parfaitement stable à la fois thermiquement et vis-à-vis de l'oxygène ou de l'eau. Comme ses analogues diphosphorés, il présente un signal à champ très faible en ¹³C pour le carbone sp² (299,5 ppm) avec une grande constante de couplage P=C (75.1 Hz) ainsi qu'en RMN ³¹P (159,7 ppm).



5. Arsaallènes -As=C=C<

Dans le domaine de l'arsenic, un seul arsaallène a été obtenu par une réaction de Wittig-Peterson à partir d'un C-bromo-C-silylarsène ⁷⁶.

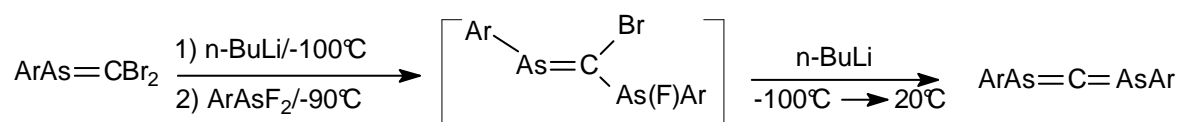


L'étude par rayons X montre une géométrie proche de ce qui est attendu pour une structure allénique avec un angle AsCC de 169.7° et un angle entre les plans A et B de 79.3° pas extrêmement différent des 90° attendus.

Un raccourcissement important d'environ 10 à 12 % est également observé pour la double liaison As=C par rapport à une liaison simple As-C standard.

6. Diarsaallènes -As=C=As-

Enfin le diarsaallène $\text{ArAs}=\text{C}=\text{AsAr}$ ⁷⁷ a été obtenu par une méthode similaire, à savoir une réaction de débromofluoration par un lithien :



Les études de RMN ¹³C (C sp² très déblindé à 297.5 ppm) et par rayons X prouvent la structure hétéroallénique de ce dérivé qui s'est révélé parfaitement stable. Les liaisons As=C sont là également inertes vis-à-vis de l'oxydation ou de l'hydrolyse.

Conclusion

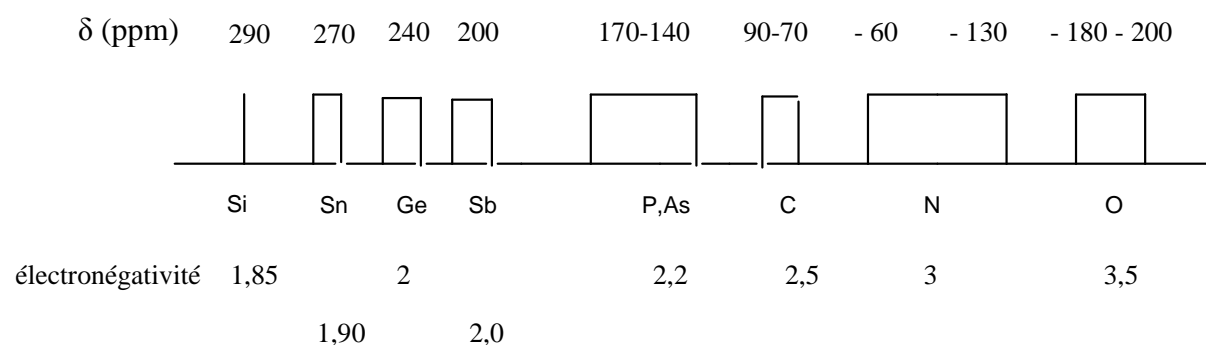
Plusieurs enseignements peuvent être tirés à la lecture de ce chapitre. Alors que les alcènes ou imines sont stables pratiquement quels que soient les groupements sur le carbone ou l'azote, on voit que ce n'est pas le cas pour les dérivés comportant un élément plus lourd des groupes 14 et 15 doublement lié ; dans ce cas il faut obligatoirement un groupe à fort effet stérique.

Les dérivés stables avec un élément de la 3^{ème} période (Si) doublement lié sont nettement plus nombreux que ceux avec un élément de la 4^{ème} période (Ge, As). Il n'existe pas cependant de différence fondamentale entre les deux en terme de stabilisation. Il faut pour le germanium ou l'arsenic des groupes identiques ou seulement légèrement plus encombrants pour pallier à la longueur de liaison plus importante (Ge=C ou As=C plus long que Si=C ou P=C respectivement). Le fait d'avoir une RMN performante pour les dérivés du phosphore et à un degré moindre du silicium, permet quelquefois d'identifier des dérivés dans un mélange alors que ce n'est pas le cas pour le germanium ou l'arsenic pour lesquels il n'y a pas de RMN efficace.

Par contre il existe un « fossé » avec les dérivés de la 5^{ème} période, à savoir étain et antimoine, comme nous le verrons plus loin dans les chapitres 2-4 puisque très peu de dérivés doublement liés M=C (M = Sn, Sb) existent, et aucun dérivé allénique M=C=X. L'encombrement stérique est le facteur principal de stabilisation. Cependant les effets électroniques ne sont pas à négliger car dans certains cas ils peuvent aider à la stabilisation.

Dans le cas des hétéroallènes, -P-C=X (X= CR₂, SiR₂, GeR₂, NR, PR, AsR, O), en fonction de ce que nous avons vu dans ce chapitre et des résultats de la littérature concernant les déplacements chimiques en RMN ³¹P, il semble que nous puissions établir le graphique ci-dessous où les $\delta^{31}\text{P}$ sont fonction de l'électronégativité de X.

Chapitre I : Revue bibliographique



L'intérêt de ce graphique est que nous pouvons en théorie prévoir le déplacement chimique en RMN ^{31}P des phosphastannaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{Sn}<$ et des phosphastibaallènes $-\text{P}=\text{C}=\text{Sb}-$ que nous allons essayer de synthétiser (voir chapitre suivant), même si l'électronégativité de Sn ou Sb n'est pas le seul critère en prendre en compte.

On peut donc penser que les phosphastannaallènes et les phosphastibaallènes (électronégativité Sn $\sim 1,90$, Sb $\sim 2,00$) donneraient en RMN ^{31}P des signaux respectivement vers 270 ppm et 200 ppm ce qui peuvent aider à leur caractérisation.

Bibliographie

- 1) A. Ladenberg, *Chem. Ber.* **1871**, 4, 726.
- 2) A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 1764.
- 3) A. Stock, C. Somieski, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 1851.
- 4) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 85, 586.
- 5) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- 6) A. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. F. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191.
- 7) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **1981**, 214, 1343.
- 8) (a) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3639.
(b) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics*, **2007**, 26, 1542.
- 9) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 104, 5667.
- 10) A. G. Brook, K. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4338.
- 11) A. G. Brook H. J. Wessely, *Organometallics*, **1985**, 4, 1487.
- 12) (a) A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics*, **1992**, 11, 310.
(b) P. Lassacher, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics*, **1995**, 14, 4359.
- 13) (a) A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics*, **1992**, 11, 3088.
(b) K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer B. A. Behnam, *Organometallics*, **1989**, 8, 693.
- 14) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int., Ed. Eng.* **1985**, 24, 229.
- 15) N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, **1987**, 6, 32.
- 16) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 381.
- 17) K. Kabeta, D. R. Powell, J. Hanson, R. West, *Organometallics*, **1991**, 10, 827.
- 18) G. Delpon-Lacaze, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, C14.
- 19) Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yusefovich, M. Nakash, D. Bravo Zhitovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12228.
- 20) D. Bravo Zhitovskii, H. P. Vasserman, M. Kosa, G. Molev, M. Botoshanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 745.

- 21) (a) H. Sohn, J. Merritt, R. West, Abstracts du 30^{ème} *Organosilicon Symposium London, Canada, 1997*, A 19.
(b) I. S. Touloukhonova, T. C. Stringfellow, S. A. Ivanov A. Masunov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7558;
- 22) M. Mickoleit, K. Schmohl, R. Kempe, H. Oehme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *9*, 39.
- 23) M. Mickoleit, R. Kempe, H. Oehme, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 987.
- 24) K. Schmohl, H. Reinke, H. Oehme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 481.
- 25) (a)- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7558;
1990, *112*, 4079; **1993**, *115*, 5527.
- 26) T. S. Koloski, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6405.
- 27) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 798.
- 28) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4411.
- 29) M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. A. Dammel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *109*, 4411.
- 30) (a)- M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 1153.
(b)- G. Anselme, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *403*, 93.
- 31) H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehahn, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2232.
- 32) F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2835.
- 33) M. Weidenbruch, *J. Organometal. Chem.*, **2002**, *646*, 39.
- 34) C. Couret, J. Escudié, G. Delpon-Lacaze, J. Satgé, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3176.
- 35) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1425.
- 36) Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yusefovich, M. Nakash, D. Bravo Zhiotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228.
- 37) R. West, H. Sohn, J. Merritt, *Organogermanium Mini Symposium, London, Canada, 1997*, Abstracts G2.
- 38) H. Sohn, J. Merritt, R. West, *30^{ème} Organosilicon Symposium, London, Canada, (1997) Abstracts A19.*
- 39) S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur*, **1986**, *29*, 73.
- 40) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731.
- 41) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425.
- 42) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 6019.

- 43) T. C. Klebach, H. Van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 395.
- 44) H. Ramdane, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, N. Knouzi, *Organometallics* **1996**, *15*, 2683.
- 45) T. Albers, J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 94.
- 46) G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 7.
- 47) G. Becker, A. Münch, H. J. Wessely, *Z. Naturforsch.* **1981**, *B36*, 108.
- 48) J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 175.
- 49) L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 223.
- 50) J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 710.
- 51) (a) M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
(b) M. Driess, H. Pritzkow, M. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 283.
- 52) V. Metail, A. Senio, L. Lasalle, J.-C. Guillemin, G. Pfister-Guillouzo, *Organometallics* **1995**, *14*, 4732.
- 53) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 626.
- 54) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419.
- 55) B. Raabe, J. Michl, dans *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Z. Rappoport et Y. Apeloig Eds, Wiley, Chichester, UK, **1998**, Vol 2, Chap 17.
- 56) T. Müller, W. Ziche, N. Auner, dans *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Z. Rappoport et Y. Apeloig Eds, Wiley, Chichester, UK, **1998**, Vol 2, Chap 19.
- 57) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organometal. Chem.* **1996**, *39*, 71.
- 58) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organometal. Chem.* **1996**, *39*, 232.
- 59) I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organometal. Chem.* **1996**, *39*, 159.
- 60) M. Driess, *Adv. Organometal. Chem.* **1996**, *39*, 193.
- 61) G. E. Miracle, J. L. Ball, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11598.
- 62) B. E. Eichler, G. E. Miracle, D. R. Powell, R. West, *Main Group Met. Chem.* **1999**, *22*, 147.
- 63) S. Ito, S. Sekiguchi, M. Yoshifuji, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4838.
- 64) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, J. Dubourg, A. Declercq, J. -P, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 774.

- 65) B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1998**, *17*, 2147.
- 66) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki. *Chem. Lett.* **1998**, 811.
- 67) (a) H. Ramdane, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, S. Mathieu, N. Knouzi, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3070.
(b) Y. El Harouch, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics*, **2002**, *202*, 643.
- 68) L. Ermolaeva, A. Ionkin, *Heteroatom. Chem.* **1992**,*3*, 435.
- 69) M. Gouygou, J. Koenig, J. Escudié, C. Couret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 221.
- 70) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron. Lett.* **1984**, *25*, 1809.
- 71) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, T. Hashida, N. Inamoto, *Phosphorus. Sulfur*, **1987**, *30*, 527.
- 72) H. H. Karsch, H. U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 618.
- 73) H. H. Karsch, H. U. Reisacher, F. H. Köhler, *Tetrahedron. Lett.* **1984**, *25*, 3687.
- 74) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, F. Knoch, M. Siray, V. Winkhaus *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *25*, 619.
- 75) H. Ranaivonjatovo, H. Ramdane, H. Gornitzka, J. Escudié, J. Satgé, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1631.
- 76) M. Bouslikhane, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics*. **2002**, *21*, 1531.
- 77) M. Bouslikhane, H. Gornitzka, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12880.

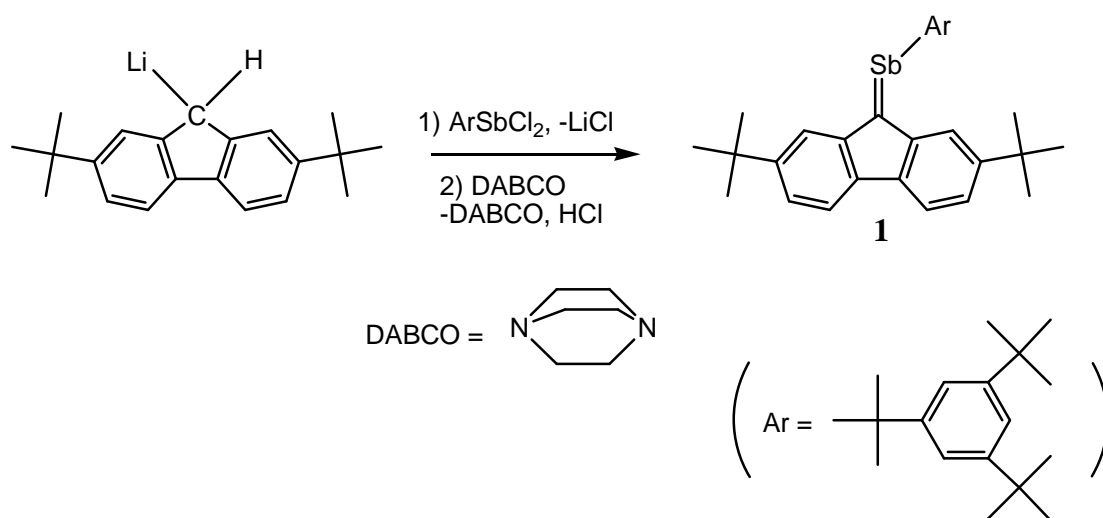
Chapitre II : Vers un stibène -Sb=C<

I. Stibènes -Sb=C<

A. Bibliographie

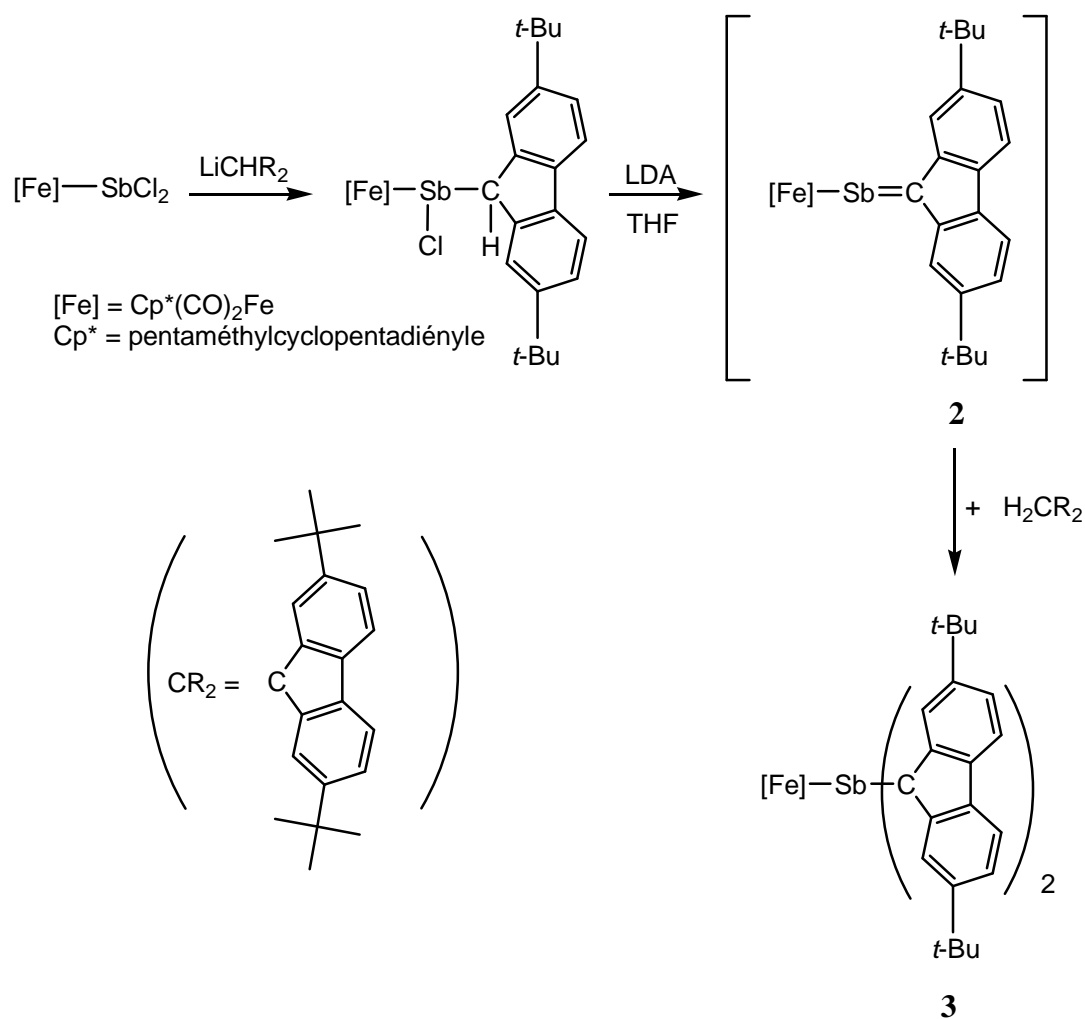
Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, de très nombreux phosphènes $-P=C<$ sont connus. Plusieurs arsènes $-As=C<$ ont également été synthétisés. Par contre très peu de dérivés à double liaison $Sb=C$ l'ont été jusqu'ici.

Le stibène **1**, thermiquement instable, a seulement été mis en évidence par spectrométrie de masse et a été obtenu par couplage du 2,7-di-*tert*-butylfluorényllithium avec $ArSbCl_2$ suivie d'une élimination de HCl ¹ par le DABCO mais n'a jamais pu être isolé :

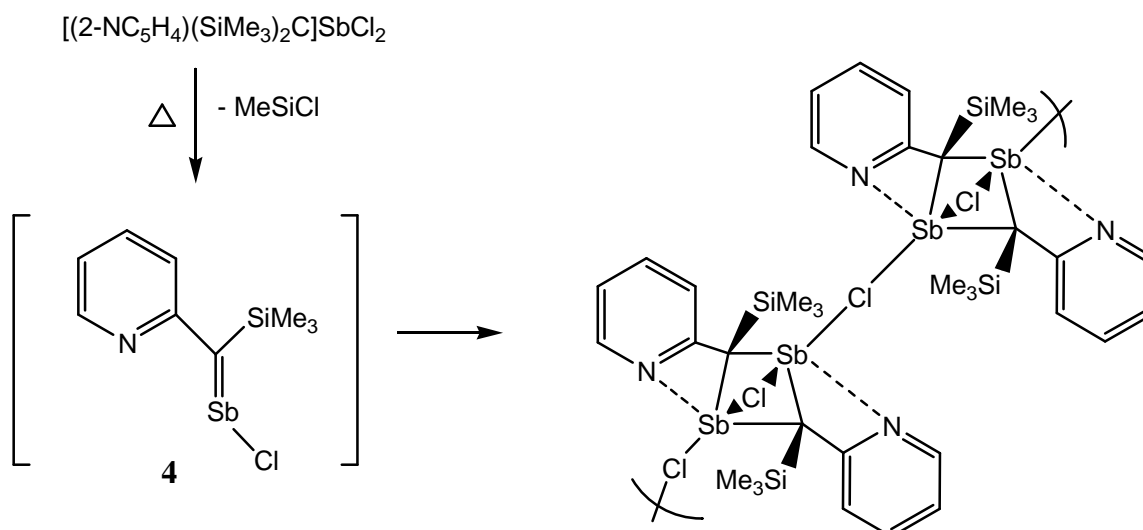


Le fluorène utilisé est substitué par des groupements *t*-Bu de manière à augmenter la solubilité des composés et simplifier l'interprétation des spectres de RMN. En effet, la présence des groupes *tert*-butyles gêne l'arrangement des molécules de fluorène sous forme de couches et augmente ainsi leur solubilité. De plus les deux groupes *tert*-butyles augmentent l'encombrement stérique qui aurait pu favoriser la stabilisation.

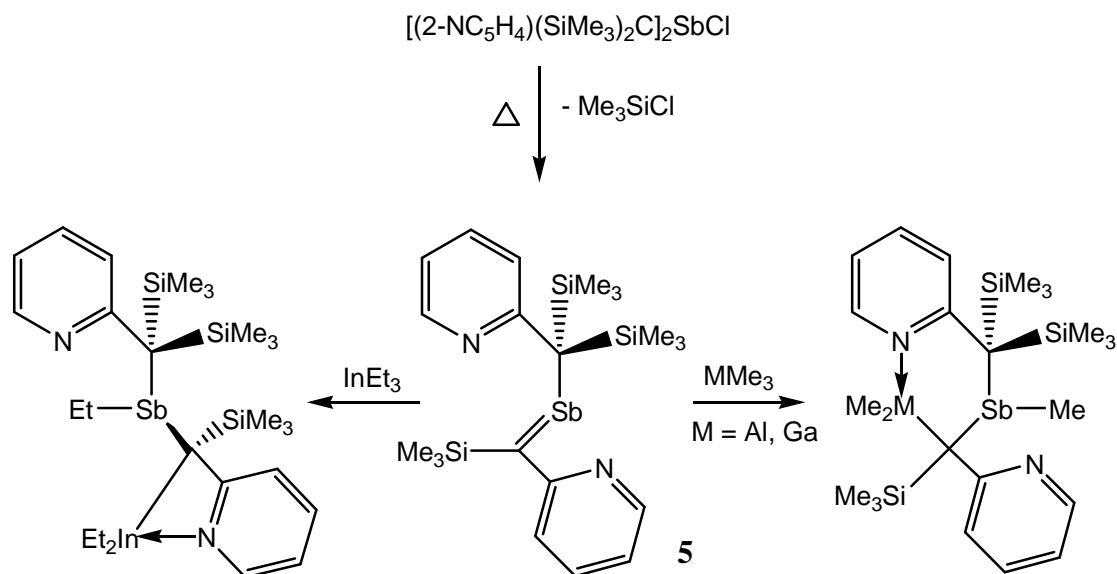
Plus récemment, le stibène **2** a été postulé lors de l'obtention du bis(fluorényl)ferriostibane **3**. Ce dernier résulterait de l'addition d'un équivalent de fluorène substitué sur la double liaison extrêmement réactive du stibène transitoire **2** ² :



On peut citer deux autres exemples de composés doublement liés Sb=C qui ont été postulés ou caractérisés par voie physicochimique. Ainsi le stibène **4** a été postulé lors d'une réaction de thermolyse conduisant à l'obtention d'un polymère de distibane caractérisé par diffraction des RX³ :

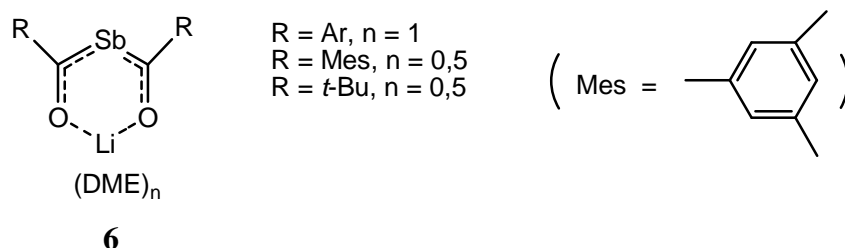


De manière comparable, le stibène **5** a été obtenu sous la forme d'une huile rouge par départ de Me_3SiCl à partir d'un chlorostibane dialkylé. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse puis par réaction avec AlMe_3 (carboalumination de la liaison $\text{Sb}=\text{C}$), GaMe_3 et InEt_3 ⁴:

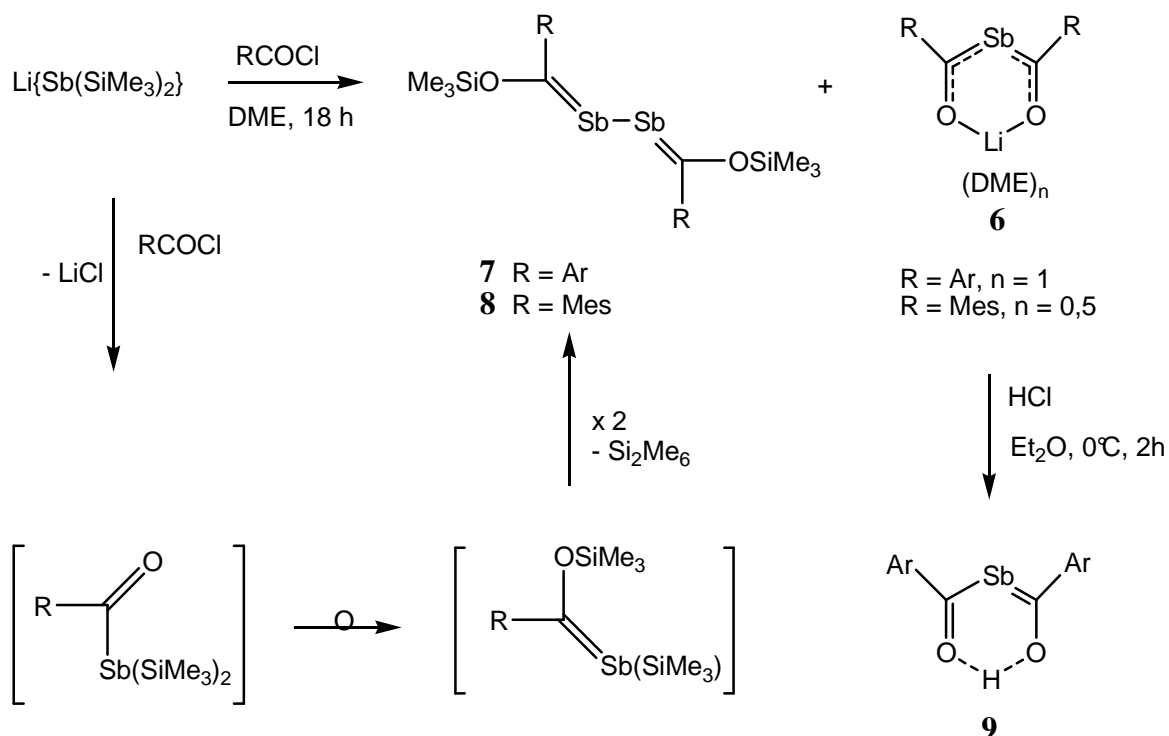


Il existe très peu d'exemples de composés comportant une double liaison $\text{Sb}=\text{C}$ qui ont pu être stabilisés. Le premier exemple connu à ce jour avec une double liaison très délocalisée est le ligand 2-stiba-1,3-dionato **6**. Les sels de lithium **6** peuvent être préparés par réaction du chlorure d'acide RCOCl approprié avec $\text{Li}[\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2]$ ⁵. La structure aux RX de ces sels dans le cas où $\text{R} = t\text{-Bu}$ montre une longueur de liaison $\text{Sb}-\text{C}$ de 2,15 Å, ce qui se situe entre

les valeurs connues pour les liaisons simple et double, confirmant ainsi la délocalisation des électrons de ce ligand :



A ce jour, on dénombre seulement trois exemples de dérivés à double liaison Sb=C caractérisés par diffraction des rayons X. En effet, lors de la synthèse des complexes analogues à **6**, les distibabutadiènes **7** et **8** ont été obtenus comme sous-produits mais avec des rendements faibles de 18 et 5% respectivement ^{6, 7}. Ces deux dérivés sont remarquablement stables compte tenu de la présence de deux doubles liaisons Sb-C. Cette stabilité s'explique probablement par l'utilisation de groupements à fort encombrement stérique, ainsi que par la présence d'un système conjugué :



La diffraction des rayons X révèle des distances Sb-C de 2,056(10) et 2,066(5) Å pour **7** et **8**, ce qui est plus long que la valeur calculée de 2,01 Å pour H₂C=SbH⁸. Dans les deux cas, les angles Sb-Sb-C de 94,7(3) et 92,99(13)° s'expliquent probablement par le fort caractère s des électrons de la paire libre. La distance Sb-Sb de 2,774(1) Å dans **7** est courte (2,837 Å dans Ph₂Sb-SbPh₂⁹) et suggère une conjugaison à travers la liaison Sb-Sb, ce qui augmente probablement sa stabilité¹⁰.

Il existe un autre exemple de double liaison Sb=C caractérisée par diffraction des rayons X. Il s'agit du stiba-énol **9**, obtenu quasi-quantitativement par action de HCl sur le complexe stibadionolithium correspondant⁷. **9** est thermiquement stable à l'état solide et sa structure aux rayons X confirme une forme énolique avec des doubles liaisons Sb-C et C-O localisées (2,078(3) et 1,248(4) Å).

Cette étude bibliographique montre que seuls deux stibènes ont pu être isolés jusqu'à maintenant : le stibène **9** et le stibène **5**; leur réactivité est jusqu'à maintenant totalement inconnue, ce qui n'est pas surprenant. En effet le stibène **9** comprend une double liaison C=O et une liaison OH, susceptibles de réagir avec la plupart des réactifs qui pourraient être confrontés au stibène.

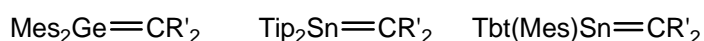
Nous avons donc envisagé la synthèse d'un stibène substitué par des groupes alkyles ou aryles très encombrants, afin de le stabiliser à l'état monomère, et sans hétéroatome ou fonctions susceptibles de gêner l'étude de sa réactivité.

B. Essais de synthèse de stibènes ArSb=CR₂ et DtpSb=CR'₂

Nous avons dans un premier temps pensé inclure le carbone dans un cycle fluorénylidène CR'₂. En effet ce groupe est intéressant pour des raisons à la fois stériques et électroniques; il est en effet relativement encombrant avec 3 cycles accolés ; d'autre part il peut être très facilement substitué en positions 2 et 7 par des groupes alkyles, tels que *tert*-butyles, qui permettent d'augmenter considérablement l'encombrement. Comme le groupe CR'₂ est plan, il permet un empilement des molécules au sein d'un cristal, ce qui facilite généralement la cristallisation, et donc la purification et l'analyse physicochimique. D'autre part la double liaison Sb=C pourrait être stabilisée grâce à une conjugaison avec le système fluorénylidène.

Dans le cas de CR_2 , l'empilement est un peu défavorisé en raison de la présence de groupes *t*-Bu, mais comme nous l'avons dit l'avantage est que les produits formés sont plus stables. Nous avons donc choisi ces 2 groupes.

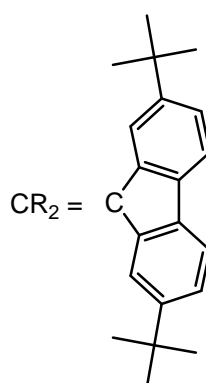
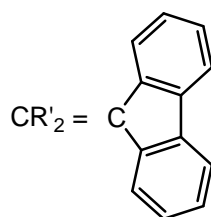
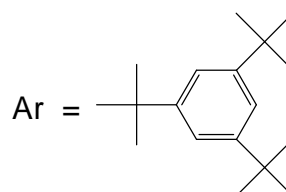
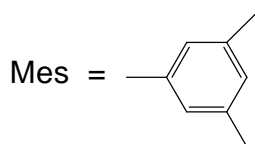
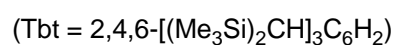
On peut noter que plusieurs dérivés comprenant des éléments des groupes 14 et 15 doublement liés ont été stabilisés grâce à l'utilisation d'un tel groupe. Citons par exemple le germène A^{11a} , les stannènes B^{11b} et C^{11c} .



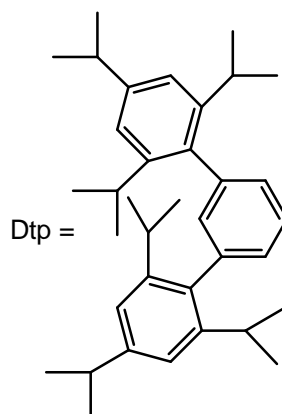
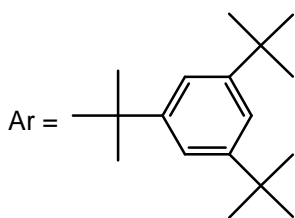
A

B

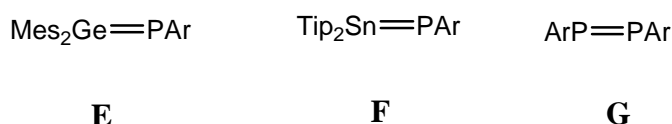
C



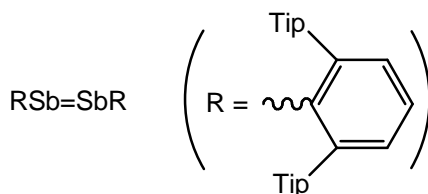
En ce qui concerne l'antimoine, nous avons envisagé d'utiliser des groupes aryles encombrés, tels que Ar (2,4,6-tri-*tert*-butylphényle) et Dtp (2,6-bis(2,4,6-triisopropyl)phényl)phényle.



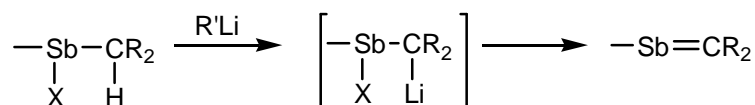
Le groupes Ar a été utilisé avec succès pour stabiliser différentes espèces avec des éléments des groupes 14 et 15 doublement liés, normalement instables, tels que par exemple phosphagermène ^{11d} **E**, phosphastannène ^{11e} **F**, diphosphène ^{11f} **G**.



Des groupes similaires à Dtp, notamment avec deux triisopropylphényles en position 2,6 mais sans celui en position 4, ont également permis la stabilisation de distibènes.^{10,12}



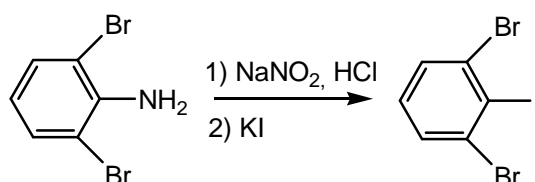
La voie de synthèse envisagée ensuite pour accéder au stibène est une réaction de déshydrohalogénéation par un lithien.



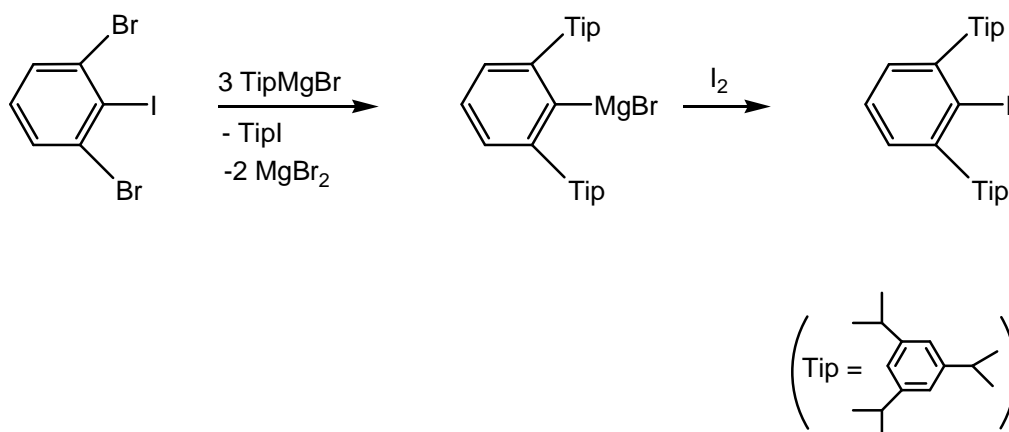
1. Synthèse des dihalogénostibanes RSbX₂

Pour la préparation de dérivés du type RSbX₂, deux substrats de départ de l'antimoine sont disponibles commercialement : le trichlorure d'antimoine SbCl₃ et le trifluorure d'antimoine SbF₃. Nous avons préparé des dérivés halogénés à partir de ces deux substrats mais il faut noter que l'utilisation du trifluorure d'antimoine SbF₃ présente l'avantage de disposer d'une sonde en RMN du fluor. Ceci est d'un grand intérêt car, malheureusement, en raison des spins de 5/2 et 7/2 pour les isotopes 121 (57,36 %) et 123 (42,64 %) de l'antimoine, aucune RMN de ces noyaux n'est accessible. D'autre part, de manière plus générale, nous avons constaté que les réactions réalisées avec le dérivé fluoré sont globalement plus propres que celles qui utilisent le substrat chloré.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un Dihalogéno-stibane du type DtpSbX₂; le lithien DtpLi est obtenu à partir de DtpI, lui-même préparé selon le procédé décrit par Shah et al. à partir de la 2,6-dibromoaniline ¹³ :



L'action de trois équivalents de magnésien TipMgBr (Tip = 2,4,6-triisopropylphényle) puis d'un excès d'iode conduit au 2,6-(2,4,6-triisopropylphényl)iodobenzène :

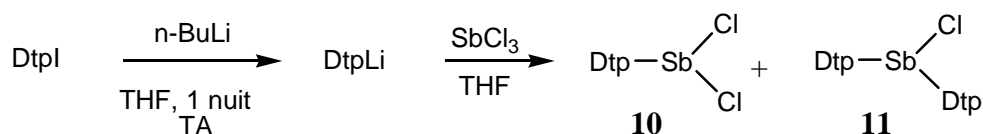


Les dihalogénostibanes RSbX_2 peuvent être obtenus par action du lithien RLi sur SbCl_3 ou SbF_3 selon le schéma général présenté ci-après. La même méthode a été mise en œuvre auparavant pour l'obtention de ArAsF_2 à partir de ArLi et AsF_3 et pour l'obtention d'une série de dihalogénopnictogènes RSbCl_2 avec $\text{R} = 2,6\text{-di(mésityl)phényle}$ ou $2,6\text{-bis(2,4,6-triisopropylphényl)phényle}$ par Twamley et al.¹² :



a) Action de DtpLi sur SbCl_3

Nous avons fait réagir un équivalent du lithien DtpLi sur SbCl_3 , de manière à obtenir DtpSbCl_2 . En réalité, on obtient un mélange de produits de mono- et disubstitution DtpSbCl_2 **10** et Dtp_2SbCl **11**:

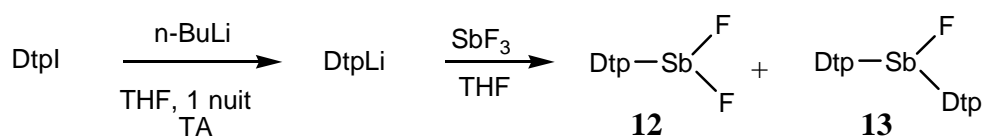


Nous n'avons pas réussi à isoler un produit pur par cristallisation fractionnée.

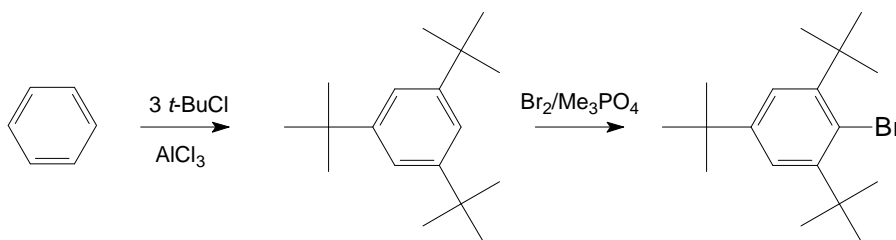
b) Action de DtpLi sur SbF₃

Suite à ces résultats quelque peu décevants et afin d'améliorer le rendement et la sélectivité dans les produits de réaction, nous avons testé la même méthode de synthèse en remplaçant SbCl₃ par le trifluorure d'antimoine SbF₃.

Lorsque l'on fait réagir le lithien DtpLi avec SbF₃, on obtient de la même manière que précédemment un mélange contenant les produits de mono- et disubstitution de l'antimoine, DtpSbF₂ **12** et Dtp₂SbF **13**; ces derniers peuvent être facilement caractérisés, même dans un mélange, par leur déplacement chimique en RMN ¹⁹F : le dérivé monofluoré résonne à champ fort.



Comme le groupement Dtp ne permet pas d'obtenir un dihalogénostibane facilement isolable en grande quantité, nous avons décidé d'introduire le groupement Ar sur l'atome d'antimoine. Le composé ArBr de départ est préparé par bromation directe du 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzène :

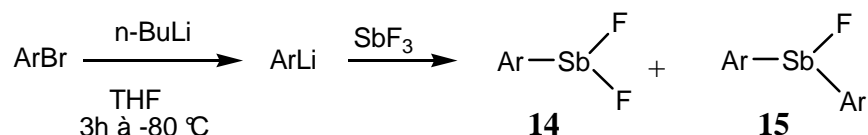


c) Action de ArLi sur SbF₃

L'action du lithien correspondant ArLi sur SbF₃ conduit alors à un mélange de difluorostibane ArSbF₂ et de monofluorostibane Ar₂SbF sous la forme d'une poudre blanche.

Une analyse de RMN de fluor 19 du mélange brut montre la formation des deux dérivés **14** (δ - 50,9 ppm) et **15** (δ - 99,4 ppm).

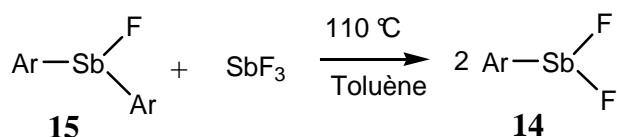
Pouvoir substituer l'atome d'antimoine par deux groupes très encombrants comme un Ar provient bien sûr du fait que l'antimoine est un atome beaucoup plus gros que le phosphore et l'arsenic pour lesquels, dans les mêmes conditions de réaction, le dérivé monosubstitué était obtenu.



Les monofluoro- et difluorostibanes peuvent être séparés par cristallisation fractionnée.

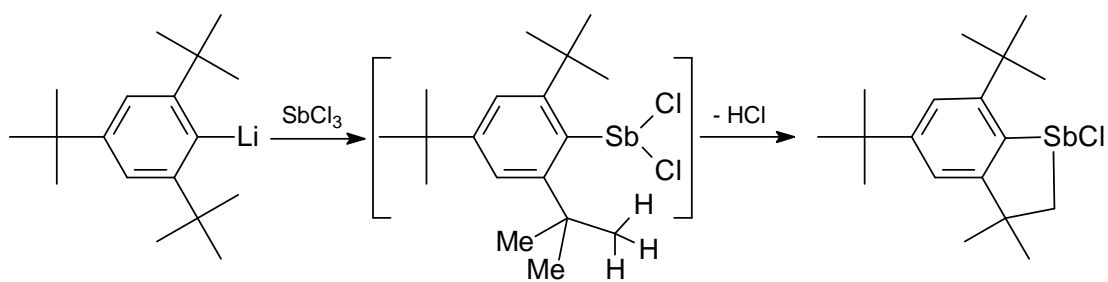
Le dérivé **14** est caractérisée par un déplacement chimique à -50,9 ppm en RMN du fluor 19 et **15** par un déplacement à -99,4 ppm.

Le supermésityldifluorostibane ArSbF₂ peut également être obtenu par une réaction de dismutation à partir de Ar₂SbF et de la quantité équimolaire de SbF₃ chauffés dans le toluène à 110 °C. Après élimination des solvants sous pression réduite l'analyse de RMN ¹⁹F montre la formation quantitative de ArSbF₂.



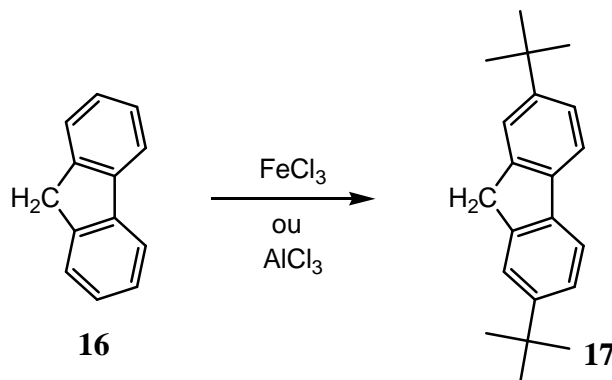
En RMN du proton, un seul signal (triplet ou doublet en raison du couplage avec le fluor) est observé pour les *t*-Bu ortho dans **14** et **15** respectivement prouvant dans les deux cas la libre rotation du groupement Ar.

Nous n'avons pas essayé la synthèse correspondante à partir de SbCl₃ puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, Cowley a rapporté l'obtention d'un stibaindane selon la réaction suivante ¹⁴ :



L'antimoine étant un atome de grande taille comme nous l'avons dit précédemment avec des longueurs de liaison importantes, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'utiliser un groupe fluorényle substitué par deux groupes *tert*-butyles. Le 2,7-di-*tert*-butylfluorène a été préparé par la méthode de A.L. Carpino¹⁵ à partir du fluorène.

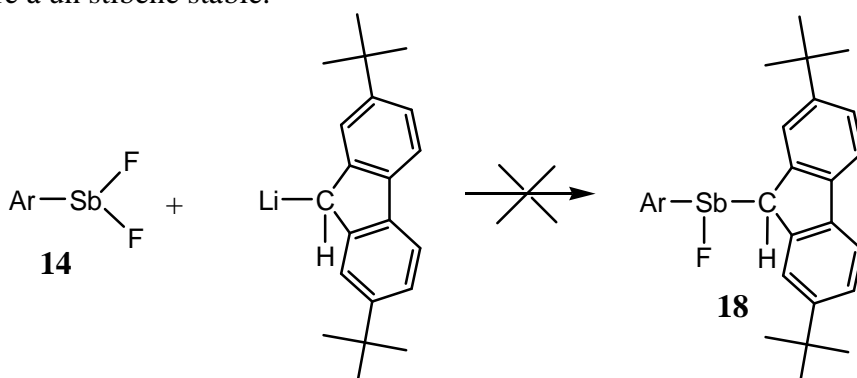
On peut également l'obtenir par une réaction de Friedel et Crafts avec AlCl₃.



2. Essais de synthèse de -Sb(F)-CHR₂

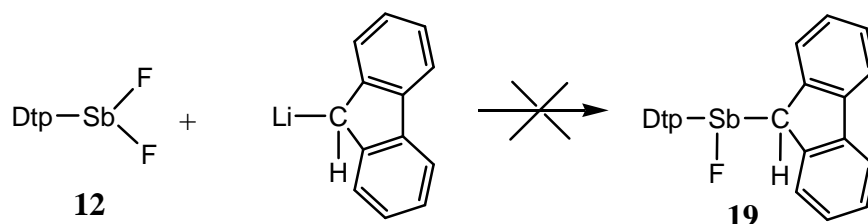
Nous avons dans un premier temps essayé de synthétiser le dérivé **18** ArSb(F)-CHR₂ précurseur potentiel du stibène ArSb=CR₂.

En fait l'addition de ArSbF₂ au lithien LiCHR₂, préparé par action du *n*-butyllithium sur le 2,7-di-*tert*-butylfluorène ne conduit pas au dérivé **18** ArSb(F)-CHR₂ attendu. Aucune décoloration du lithien (rouge intense) ne se produit preuve que la réaction de couplage n'a pas lieu même après chauffage au reflux de Et₂O; un spectre de RMN du fluor **19** montre la présence du ArSbF₂ de départ. Après addition d'un équivalent de méthanol, l'analyse de RMN du milieu réactionnel, devenu incolore, montre la présence du di-*tert*-butylfluorène de départ et du 2,4,6-tri-*tert*-butylbenzène ArH, ce qui semble indiquer un clivage facile de la liaison Ar-Sb. Il semble donc que l'encombrement stérique soit trop important pour faire le couplage. Nous n'avons pas essayé de réaliser le couplage avec le fluorényllithium qui devrait théoriquement marcher, car le fluorénylstibane formé ne serait pas assez encombré pour conduire à un stibène stable.

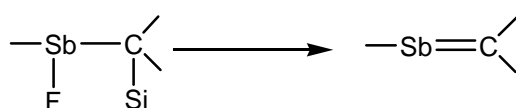


Dans le cas de DtpSbF₂, nous avons uniquement envisagé l'utilisation du fluorényllithium non substitué. En effet, Dtp étant plus encombrant que Ar il n'est pas envisageable de réaliser une réaction de couplage avec le di-*tert*-butylfluorényllithium.

En fait, même avec le lithien moins encombré R'₂CHLi, aucune réaction n'a lieu, du moins avec un rendement acceptable. De nouveaux signaux très minoritaires en RMN ¹H et ¹⁹F n'excluent pas la formation en faible pourcentage des dérivés attendus, mais en proportion trop peu importante pour que la réaction puisse être exploitée.



Nous avons donc envisagé une autre voie d'accès à un stibène, à savoir une réaction de défluorosilylation. Celle-ci devrait être favorable vu la force de la liaison SiF (140 kcal/mol) par rapport à SbF et C-Si.

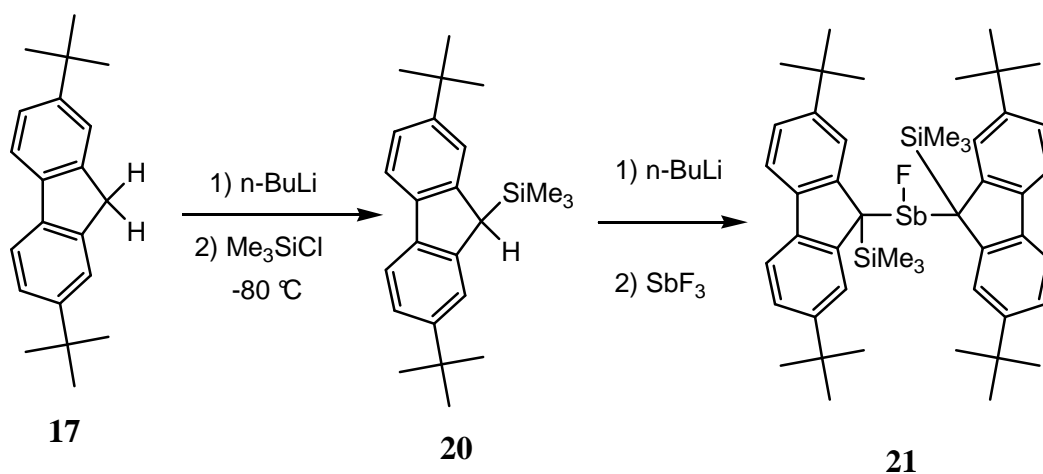


C. Essai de synthèse du stibène R₂C=SbCR₂SiMe₃

1. Synthèse des précurseurs du stibène

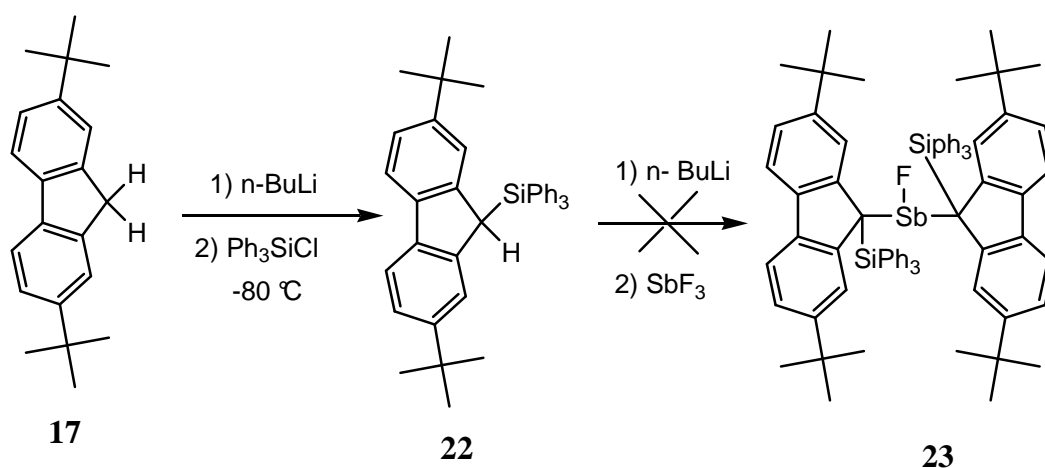
Pour éviter la présence de H sur CR₂ nous avons substitué le carbone **9** du fluorényle par un groupe SiMe₃ ou SiPh₃. L'action de n-BuLi sur H₂CR₂, suivie de l'addition de Me₃SiCl ou de Ph₃SiCl conduit à HC(SiMe₃)R₂ et HC(SiPh₃)R₂ avec un excellent rendement. L'action du butyllithium sur **20** donne ensuite le lithien correspondant.

Par addition du lithien R'₂C(Li)SiMe₃ à SbF₃, nous avons obtenu uniquement le difluorénylfluorostibane. En fait seule la disubstitution a été observée bien que la réaction soit faite avec deux réactifs en quantité équimoléculaire. Il semble donc que la seconde substitution soit plus rapide que la première.



21 a été caractérisé par ses données physico-chimiques. Ainsi, l'analyse en RMN du carbone révèle pour le carbone 9 la présence d'un doublet à 59,63 ppm avec une constante de couplage $^2J_{CF}$ de 11,3 Hz. Le déplacement chimique en fluor à -139,8 ppm est caractéristique d'un produit monofluoré de l'antimoine.

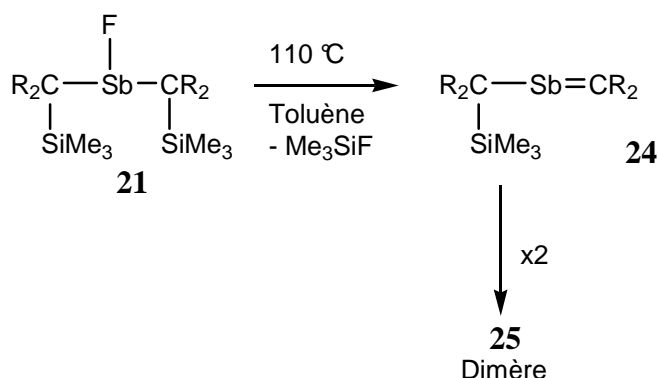
Par contre, aucune réaction n'a lieu entre $R_2C(SiPh_3)Li$ obtenu à partir de **22** et SbF_3 , sans doute pour des raisons d'encombrement stérique et le composé **23** n'a pas pu être obtenu.



2. Essais de synthèse du stibène 24

a) Chauffage de 21

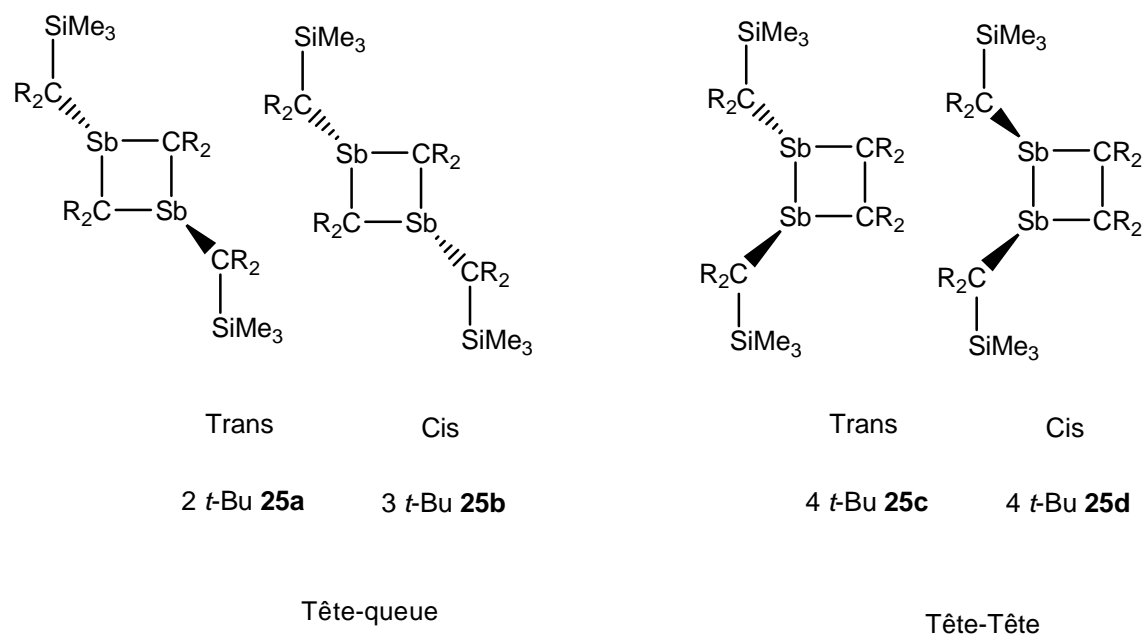
Le dérivé **21** est parfaitement stable à température ambiante. Nous l'avons donc chauffé pour faciliter le départ de Me_3SiF afin d'obtenir le stibène cible.



L'avancement de la réaction est suivi par RMN ^1H et ^{19}F qui permettent de montrer la formation de Me_3SiF ($\delta^{19}\text{F}$: - 82,5 ppm). Après 3h de chauffage, la RMN montre qu'il n'y a plus d'évolution. Après élimination du solvant et des produits volatils sous pression réduite, il reste un dérivé sous forme de poudre qui n'a malheureusement pas pu être recristallisé pour obtenir des monocristaux pour une étude par rayons X.

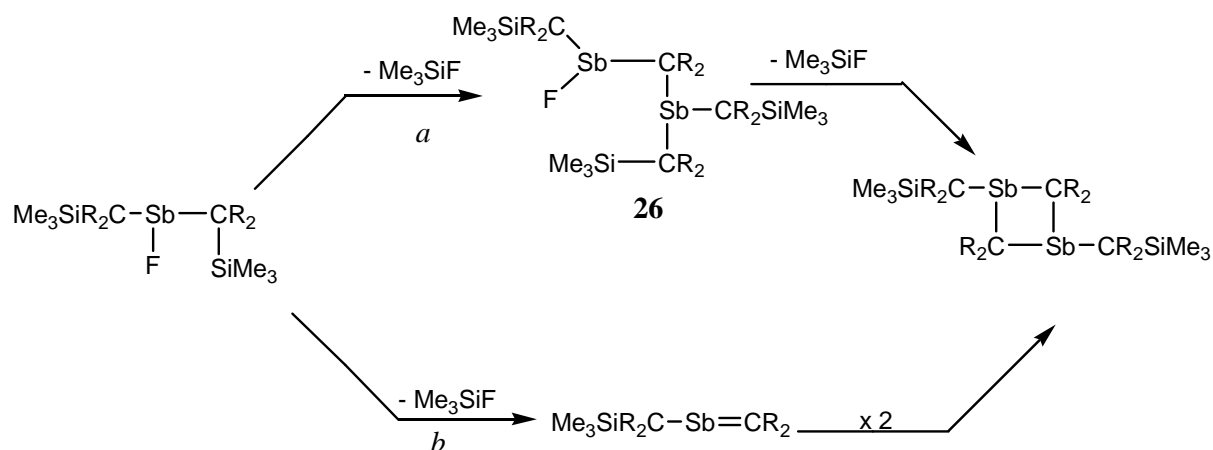
La spectrométrie de masse en ionisation chimique avec NH_3 montre plusieurs fragments qui pourraient provenir du dimère **25** du stibène. D'autre part, le fait que ce dérivé ne soit pas sensible en présence d'humidité ou d'oxygène semble exclure qu'il soit le stibène.

Nous avons donc analysé le spectre en RMN ^1H pour essayer de déterminer quel type de dimère nous avons. Il y a comme possibilités un dimère tête-queue avec les groupes CR_2SiMe_3 cis ou trans (**25a** et **25b**), et tête-tête avec les mêmes groupes également cis ou trans (**25c** et **25d**).

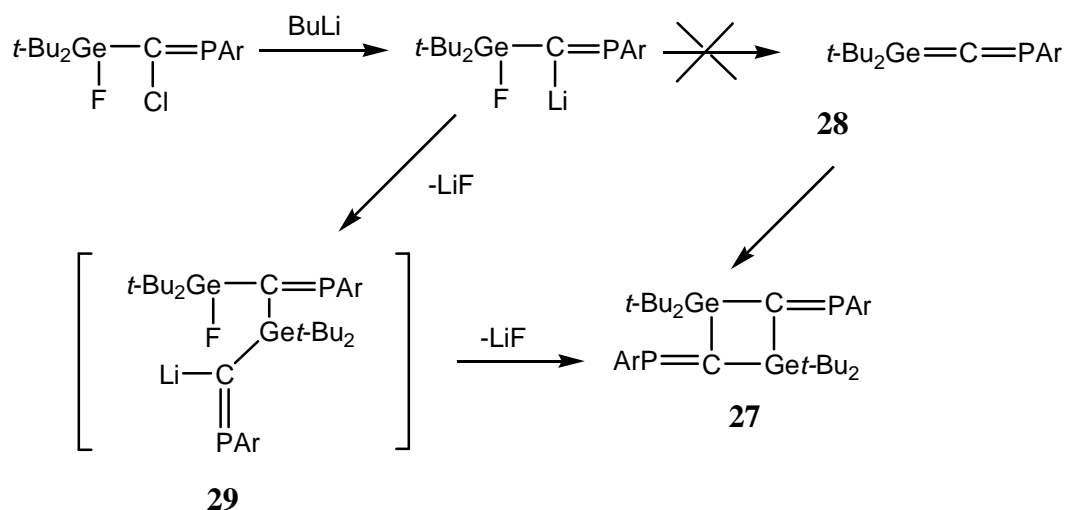


L'analyse de RMN ^1H montre la présence de 3 *tert*-butyles avec des intégrations relatives 18/9/9. Il semble donc que l'on puisse attribuer à ce dimère la structure **25a** à savoir un dimère tête-queue trans. La nature du dimère (tête-queue) serait logique en fonction des charges relatives sur les atomes d'antimoine et de carbone ($\text{Sb}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$) si le dérivé se fait par dimérisation du stibène mais également s'il se fait par élimination intermoléculaire de Me_3SiF . Dans tous les autres cas, nous devons observer normalement 4 *tert*-butyles.

Les deux voies *a* et *b* sont donc possibles.



Cependant le fait de déceler en RMN ^{19}F uniquement le produit de départ puis Me_3SiF , semble en défaveur de la voie intermoléculaire *a*. En effet, en raison de l'encombrement stérique important, on peut supposer que l'intermédiaire **26** est relativement stabilisé et présente une durée de vie suffisante pour pouvoir être observé par RMN. A l'appui de cette hypothèse signalons une réaction conduisant au 1,3-digermacyclobutane **27** dimère formel du phosphagermaallène correspondant **28**¹⁶. La réaction avait été suivie par RMN du phosphore, qui montrait la formation d'un intermédiaire, non formellement identifié, mais dont les données de RMN ^{31}P (déplacements chimiques, constates de couplages PF et PP) faisaient penser qu'il s'agissait de **29**.

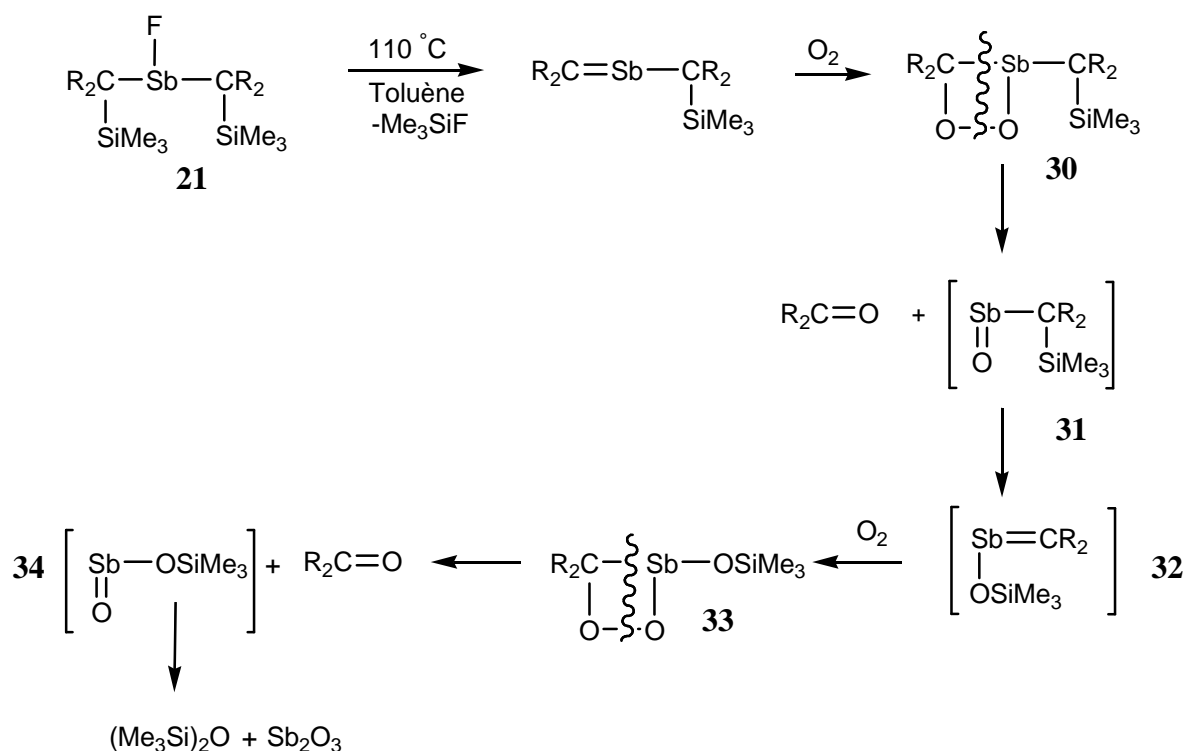


On peut donc raisonnablement postuler le passage par le stibène (voie *b*) mais on ne peut bien sûr pas exclure la voie *a* avec un intermédiaire de plus courte durée de vie qu'attendu.

b) Piégeage du stibène 24

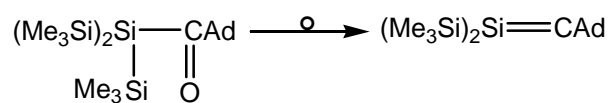
En chauffant le précurseur en présence d'oxygène, nous avons obtenu quantitativement la di-*tert*-butylfluorénone $R_2C=O$. Aucun autre produit organique n'a pu être décelé dans le mélange réactionnel.

La formation de fluorénone semble indiquer le passage par un stibène intermédiaire, suivi de la réaction d'oxydation conduisant à l'intermédiaire **30**. Celui-ci pourrait subir une réaction de cycloréversion [2+2] avec formation de fluorénone et de l'intermédiaire **31** présentant une double liaison Sb=O. Une réaction de réarrangement avec migration du groupe $SiMe_3$ sur l'oxygène est tout à fait probable selon un mécanisme à 4 centres pour donner **32**. A partir de **32**, selon un processus similaire, on aurait successivement l'addition d'oxygène pour conduire au dioxastibétane **33** suivie de la cycloréversion [2+2] pour donner **34**, et enfin formation d'hexaméthylsiloxane et d'un oxyde d'antimoine, peut être Sb_2O_3 , qui n'a cependant pas pu être caractérisé.



Chapitre II : Vers un stibène -Sb=C<

Notons que de telles migrations de groupes SiMe_3 sur un oxygène pour donner des espèces doublement liées sont bien connues : c'est par exemple le cas dans la synthèse de silènes ¹⁷ :

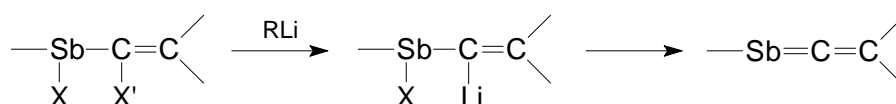


En conclusion, d'autres études sont nécessaires pour prouver que nous avons obtenu intermédiairement le stibène attendu. Nous envisageons par exemple des réactions de piégeage par d'autres réactifs.

II. Stibaallènes -Sb=C=C<

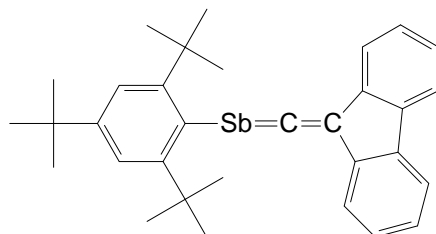
A. Rappel bibliographique : stibaallènes ArSb=C=CR'₂

Dans le domaine des hétérocumulènes, de nombreux phosphallènes -P=C=C< ont été décrits dans la littérature ¹⁸, ainsi qu'un arsaallène -As=C=C< ^{19a}, mais les dérivés analogues stables de l'antimoine sont encore inconnus. (Voir chapitre 1). La seule tentative de synthèse d'un stibaallène citée dans la littérature est décrite par L. Baiget ^{19b}; il s'agit d'une méthode originale, à savoir une réaction de déshalogénéation d'un précurseur dihalogéné approprié (un dihalostibapropène) par un lithien. La double liaison Sb=C, plus fragile que la liaison C=C, est ainsi préparée lors de la dernière étape de la synthèse :



Une telle voie, n'avait encore jamais été utilisée pour des dérivés alléniques du groupe 15 ; par contre elle l'avait été avec succès pour la préparation d'un hétéroallène comportant un élément du groupe 14, le germaallène Tbt(Tip)Ge=C=CR'₂ (Tbt = 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle) ²⁰. L'utilisation du groupement Ar sur l'antimoine semblait logique étant donné que ce groupe s'avère extrêmement stabilisant pour de nombreuses espèces doublement liées.

Pour avoir une comparaison avec l'arsaallène ArAs=C=CR'₂ ^{19a} l'atome de carbone doublement lié faisait partie du groupe fluorénylidène.

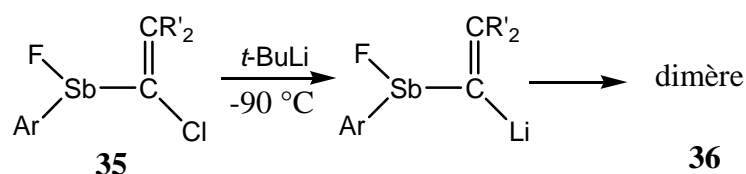


L'utilisation du groupe fluorénylidène présentait plusieurs avantages : il devrait permettre une conjugaison importante avec la double liaison sur C=C, et faciliter la

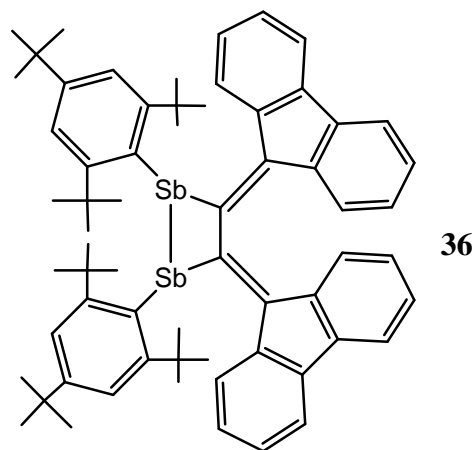
crystallisation. Un tel groupe a été utilisé avec succès pour stabiliser plusieurs dérivés doublements liés tels que le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}'_2$ ^{11a} et des sila- et germaallènes^{18, 21}.

Comme halogène, un chlore sur le carbone du motif $\text{ArP}=\text{C}$ et un fluor sur l'antimoine avait été choisis, le fluor étant une sonde intéressante en RMN.

L'addition du *tert*-butyllithium à basse température sur le précurseur **35** a conduit à un dimère (comme l'a prouvé une analyse par spectrométrie de masse en DCI) du stibaallène attendu sous la forme d'une poudre jaune orangé :

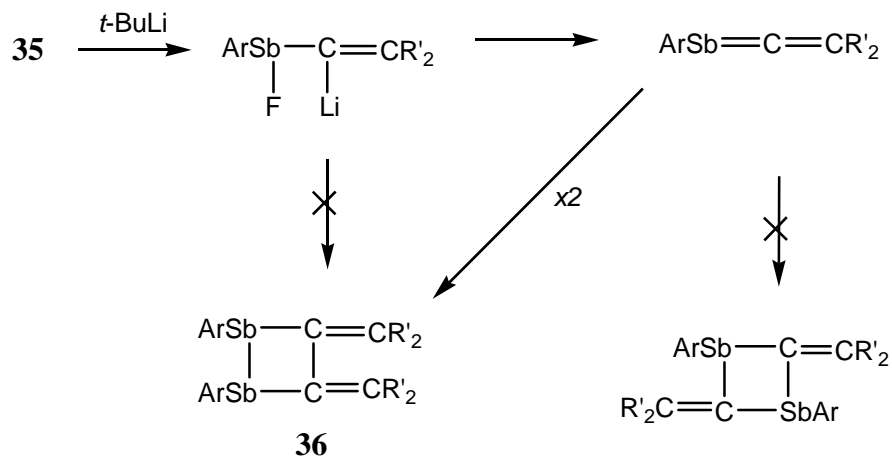


L'analyse de RMN a montré qu'il s'agissait du dimère tête-tête **36** avec les groupes Ar en trans^{19a}.



Des calculs semi-empiriques PM3 ont postulé la stabilisation très importante des dimères par rapport au stibaallène monomère avec des énergies de dimérisation variant de 48 à 83 kcal/mol et une préférence pour le dimère tête-tête, en accord avec ce qui a été observé expérimentalement. Cela démontre la difficulté à stabiliser un stibaallène.

La formation du dimère tête-tête **36** implique obligatoirement le passage par le stibaallène car une réaction d'élimination intermoléculaire de LiF aurait conduit exclusivement au dimère tête-queue :



L'examen des orbitales frontières a permis de montrer que la première étape était la formation d'une liaison Sb-Sb, expliquant la dimérisation tête-tête. Ces réactions ont donc permis de prouver le passage par un stibaallène transitoire.

B. Essais de synthèse du stibaallène

$\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{Sb}-\text{CCl}=\text{CR}_2$

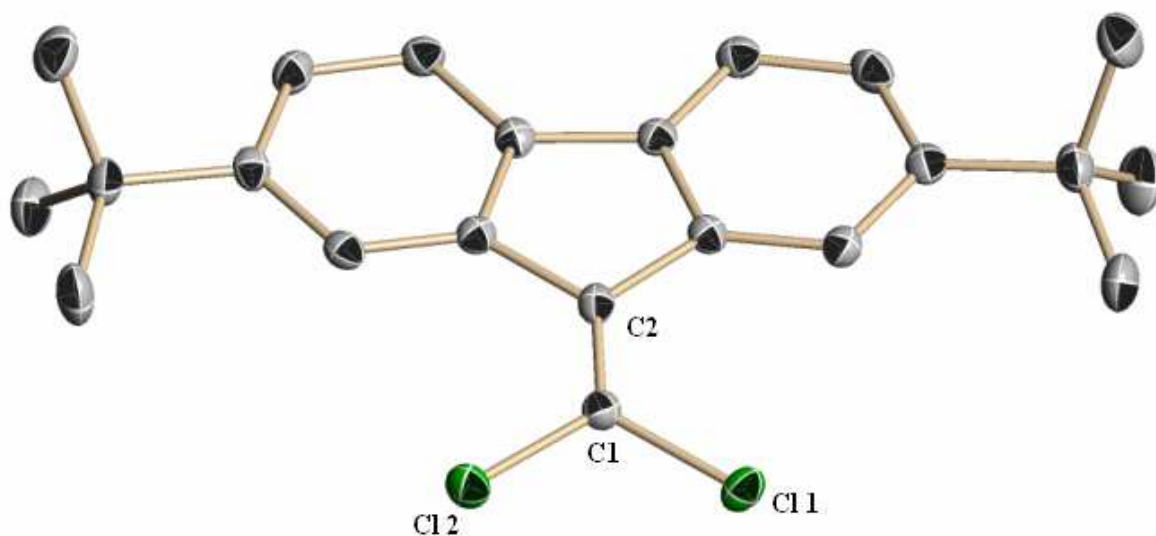
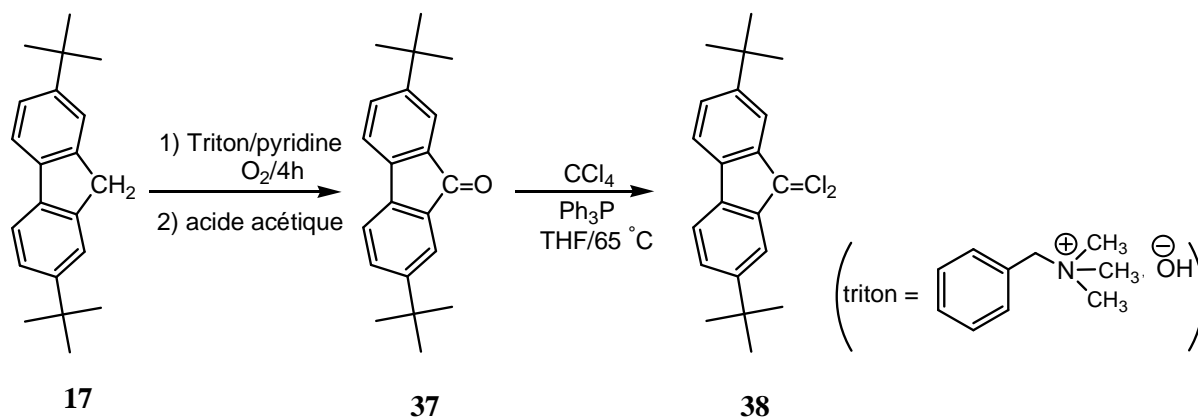
1. Synthèse du dichlorofulvène $\text{R}_2\text{C}=\text{CCl}_2$

Nous avons envisagé de synthétiser le stibaallène $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{Sb}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ qui pourrait être stabilisé par conjugaison entre les doubles liaisons C=C et C=Sb à travers l'atome d'antimoine et par encombrement stérique grâce à un groupe fluorényle substitué en positions 2,7 par des *tert*-butyles.

La première étape est la synthèse du dichlorofulvène **38**. Celui-ci est obtenu selon le processus ci-dessous, à partir du 2,7-di-*tert*-butylfluorène, préparé à partir du fluorène par une réaction de Friedel et Crafts avec *t*-BuCl et AlCl_3 , ou mieux en présence de FeCl_3 . Le passage

à la fluorénone **37** se fait sous un fort courant d'oxygène en présence de triton ($C_{10}H_{17}NO$). Le dichlorofulvène **38** est ensuite obtenu par traitement de **37** avec Ph_3P et CCl_4 .

Le nouveau dichlorofulvène $R_2C=CCl_2$ a été purifié comme dans le cas de son homologue non di-*tert*-butylé, et est obtenu sous la forme d'aiguilles jaunes. Il a été clairement identifié par RMN 1H et ^{13}C (signaux à 121,0 et 150,3 ppm pour les carbones $R_2C=$ et $=CCl_2$ respectivement) et par une analyse structurale par rayon X.



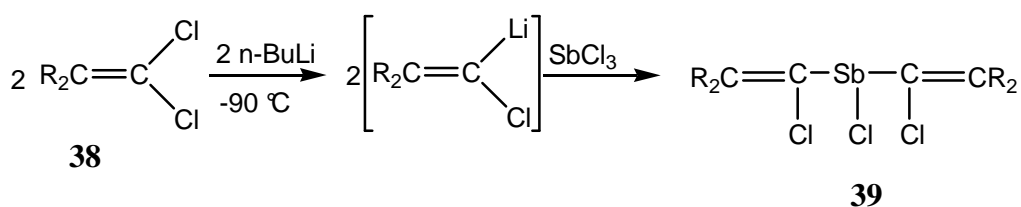
Structure moléculaire de **38** (les ellipsoïdes sont tracés à 50% de probabilité). Seule une des deux molécules indépendantes présentes dans la maille est représentée. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles ($^\circ$).

C(1)-C(2) 1.340(4), C(1)-Cl(1) 1.723(3).

Les longueurs et angles de liaisons sont dans les normes.

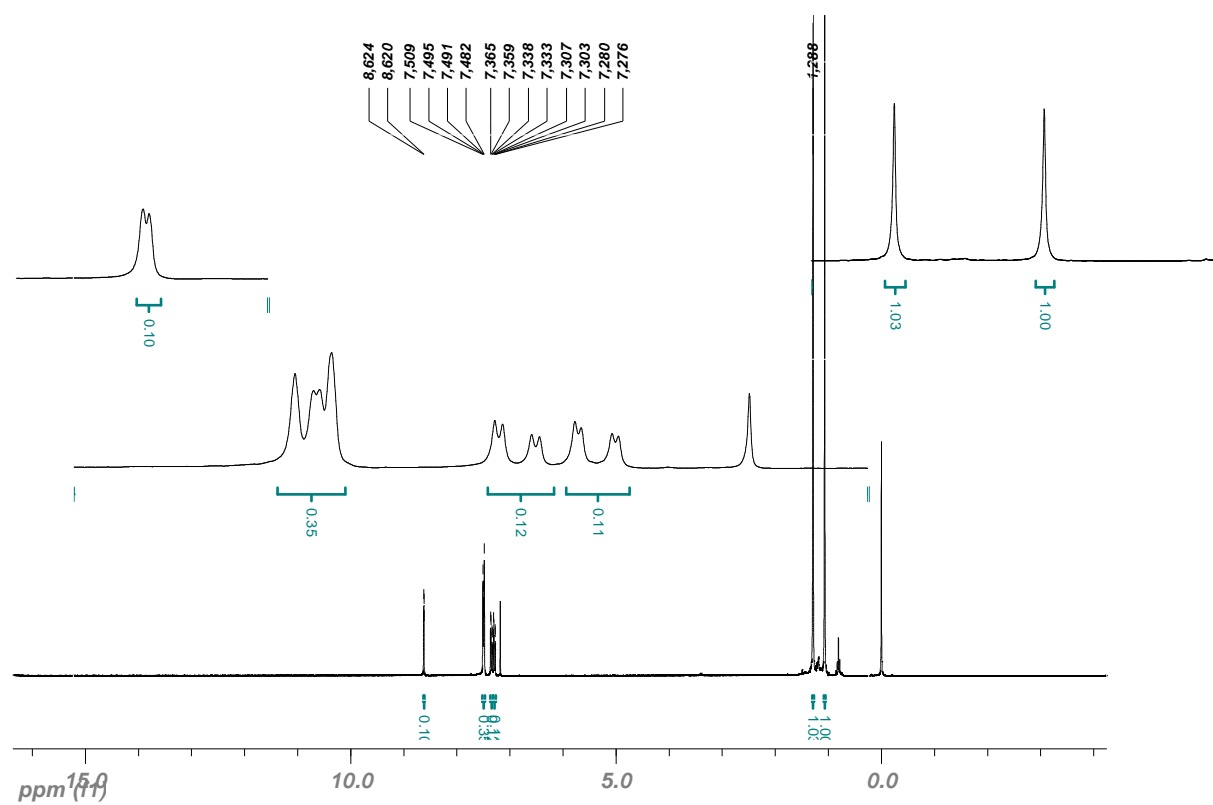
2. Préparation de $R_2C=C(Cl)Sb(Cl)-C(Cl)=CR_2$

Le précurseur potentiel de l'allène, $[R_2C=C(Cl)]_2SbCl$ **39**, a été préparé par action de deux équivalents du lithien $R_2C=C(Cl)Li$ sur $SbCl_3$. En effet, nous avons vu précédemment que la disubstitution de l'antimoine peut être réalisée aisément étant donnée la taille de cet élément ; en fait, même en additionnant le lithien à un excès de $SbCl_3$, **39** est le dérivé majoritaire.



Les spectres de RMN 1H et ^{13}C montrent comme attendu la non équivalence des deux *tert*-butyles sur un même groupe R_2C et le pic moléculaire est observé en spectrométrie de masse.

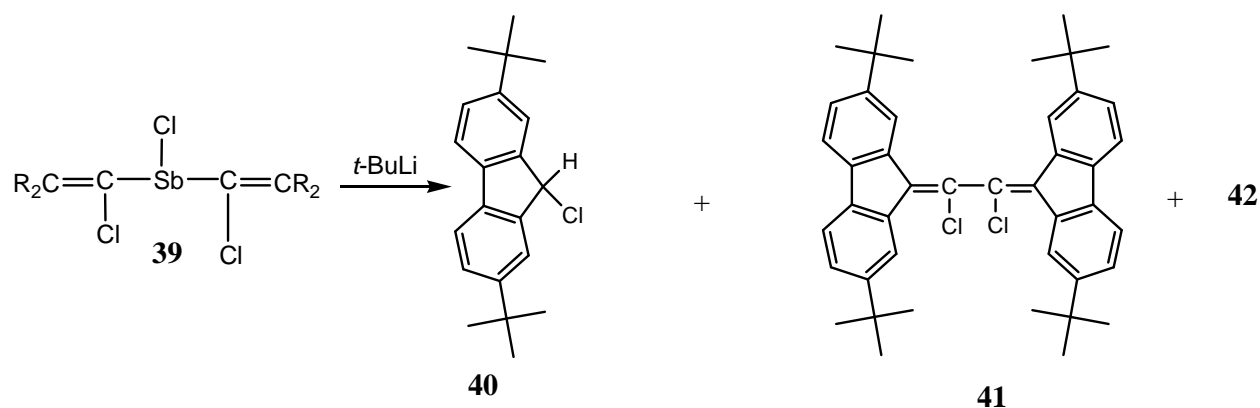
Ce dérivé est parfaitement stable thermiquement et peu sensible à l'oxygène et à l'humidité.



Spectre ^1H de **39**

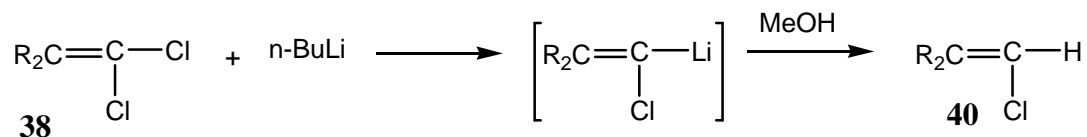
3. Action de *t*-BuLi sur $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$ **39**

Contrairement à ce que nous espérions, l'action de *t*-BuLi sur $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$ **39** n'a pas permis d'isoler l'allène attendu. En fait, les analyses de RMN ^1H et ^{13}C montrent la formation de trois dérivés **40**, **41** et **42** dont deux, **40** et **41** ont pu être isolés par cristallisation fractionnée. Par contre le dérivé **42** n'a pas pu être isolé; seules certaines de ses caractéristiques de RMN ^1H et ^{13}C , tirées à partir du spectre brut, ont pu être obtenues. Au cours des recristallisations successives conduisant à **40** et **41**, nous avons observé la disparition totale de **42** :

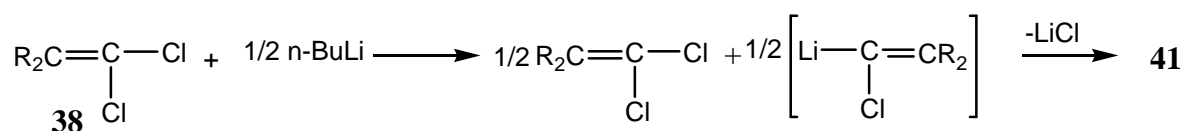


Les analyses de RMN ^1H et ^{13}C , la spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire de **40** et **41** ont permis d'établir leurs structures.

Pour être sûr de la structure de **40** et de **41** nous les avons refaits par une autre voie à partir du dichlorofulvène **38**; ainsi l'action d'un équivalent de n-butyllithium sur **38** à -80°C suivie de la méthanolyse à basse température conduit à **40**.

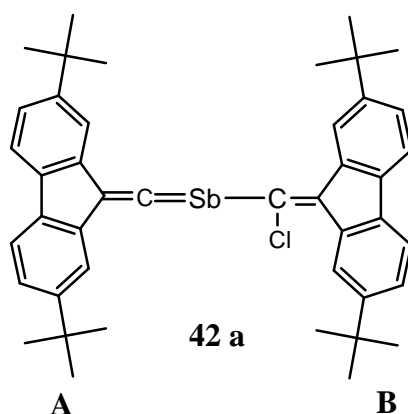


Par contre, par action d'un demi-équivalent de n-butyllithium suivie du réchauffement à température ambiante, nous avons obtenu le dérivé **41** probablement par réaction de couplage entre le dichlorure de départ et le lithien $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{Cl}$.



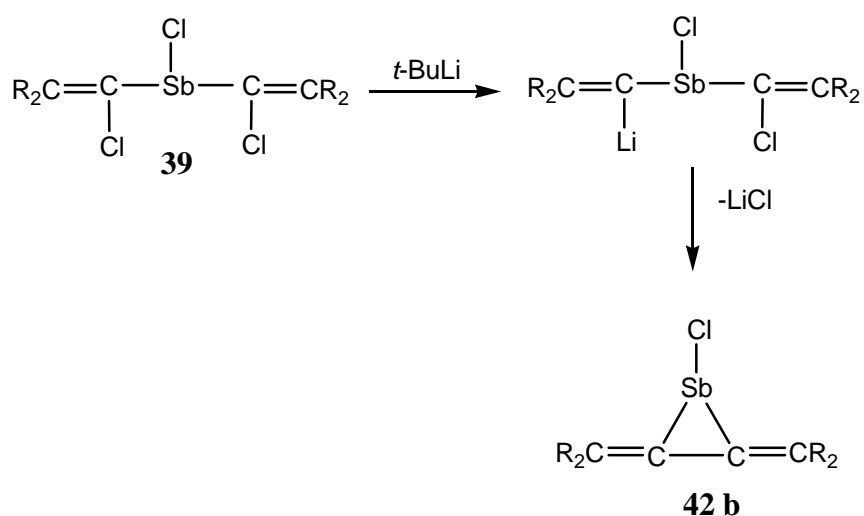
Comme nous l'avons dit précédemment, le dérivé **42** disparaît très rapidement lors des recristallisations successives au profit de **40** et de **41**. A la fin, les dérivés **40** et **41** représentent la totalité des fragments $\text{R}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ de départ. Nous pouvons donc en conclure que seul **42** contenait l'antimoine; ce dernier ne peut être à la fin que dans le précipité résiduel, probablement sous forme métallique.

Il est bien difficile d'attribuer une structure à **42**. Comme deux *tert*-butyles sont présents, on peut exclure une forme stibaallène **42a** où nous aurions trois *tert*-butyles différents : 2 *tert*-butyles équivalents pour l'entité A et 2 *tert*-butyles inéquivalents pour l'entité B.



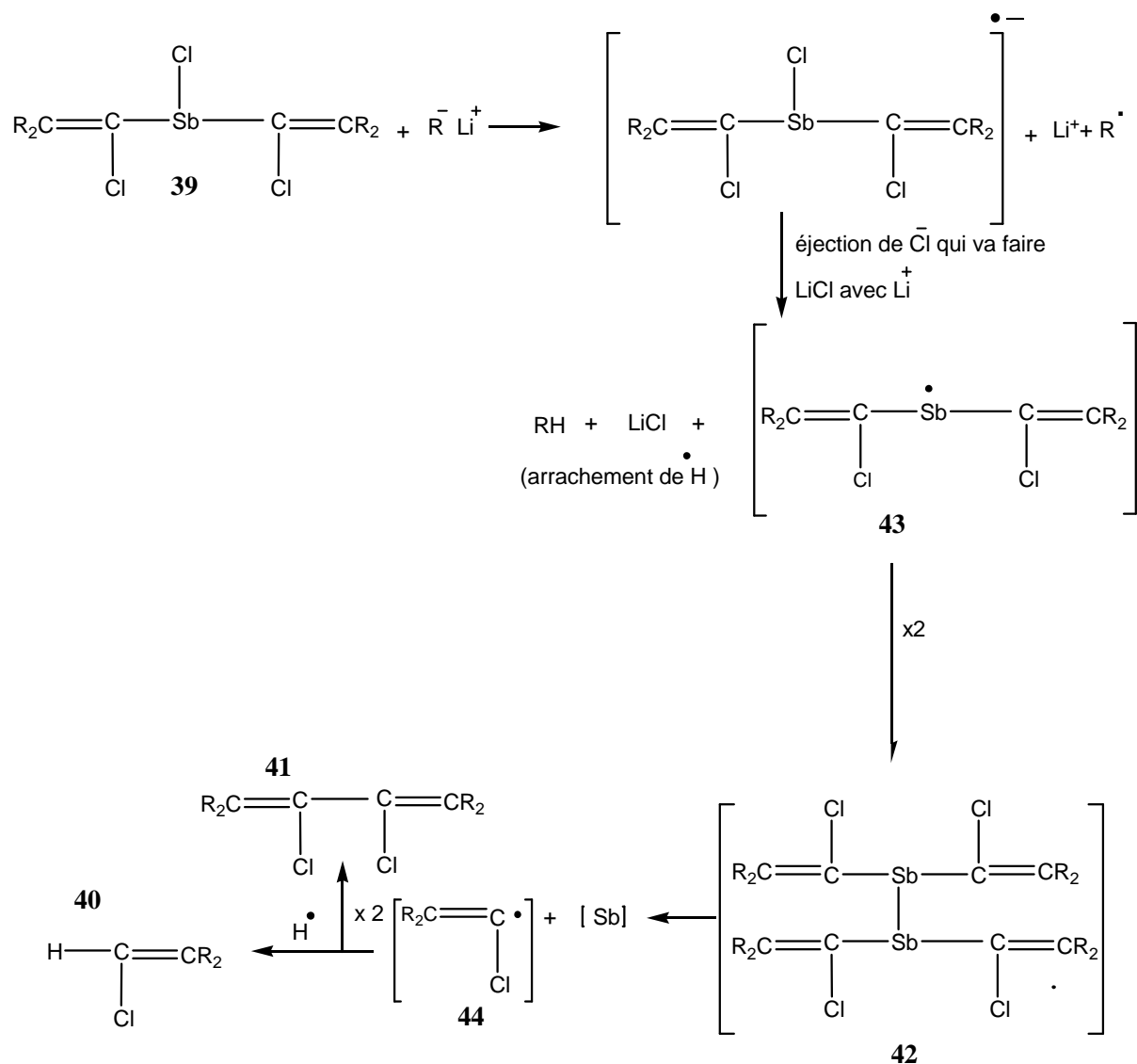
On peut exclure également la structure **42b**, à savoir un stibirane, qui serait formé à partir de **39**. En effet la décomposition de ce dernier ne pourrait pas conduire aux dérivés **40** et **41**.

Il est à noter que les spectres de RMN des trois dérivés **40**, **41** et **42** sont ressemblants, ce qui fait penser que tous ont un motif $R_2C=C(Cl)$.



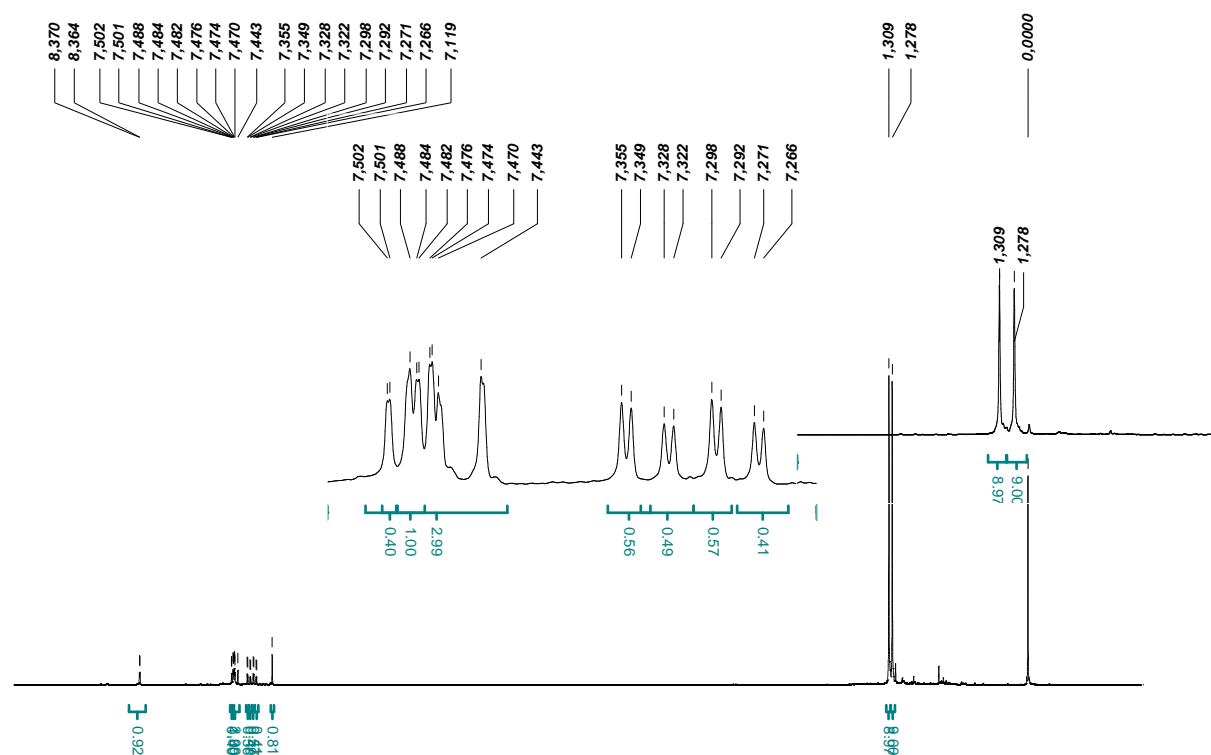
Le fait d'obtenir $R_2C=CHCl$ et $R_2C=C(Cl)-C(Cl)=CR_2$ fait penser à un intermédiaire radicalaire du type $R_2C=CCl^\cdot$ qui pourrait soit arracher un atome d'hydrogène pour donner **40**, soit se dupliquer pour donner **41**. On peut donc envisager une réaction de transfert électronique plutôt qu'une réaction d'échange Li/Cl à partir de **39** peut être pour des raisons d'encombrement stérique. On accéderait donc ainsi à l'intermédiaire **43** qui pourrait conduire au distibane **42**. Ce dernier, en raison d'une liaison Sb-Sb très faible, pourrait se décomposer lentement lors des tentatives de recristallisation en conduisant à l'antimoine et à l'intermédiaire **44** précurseur des alcènes **40** et **41**.

Chapitre II : Vers un stibène -Sb=C<

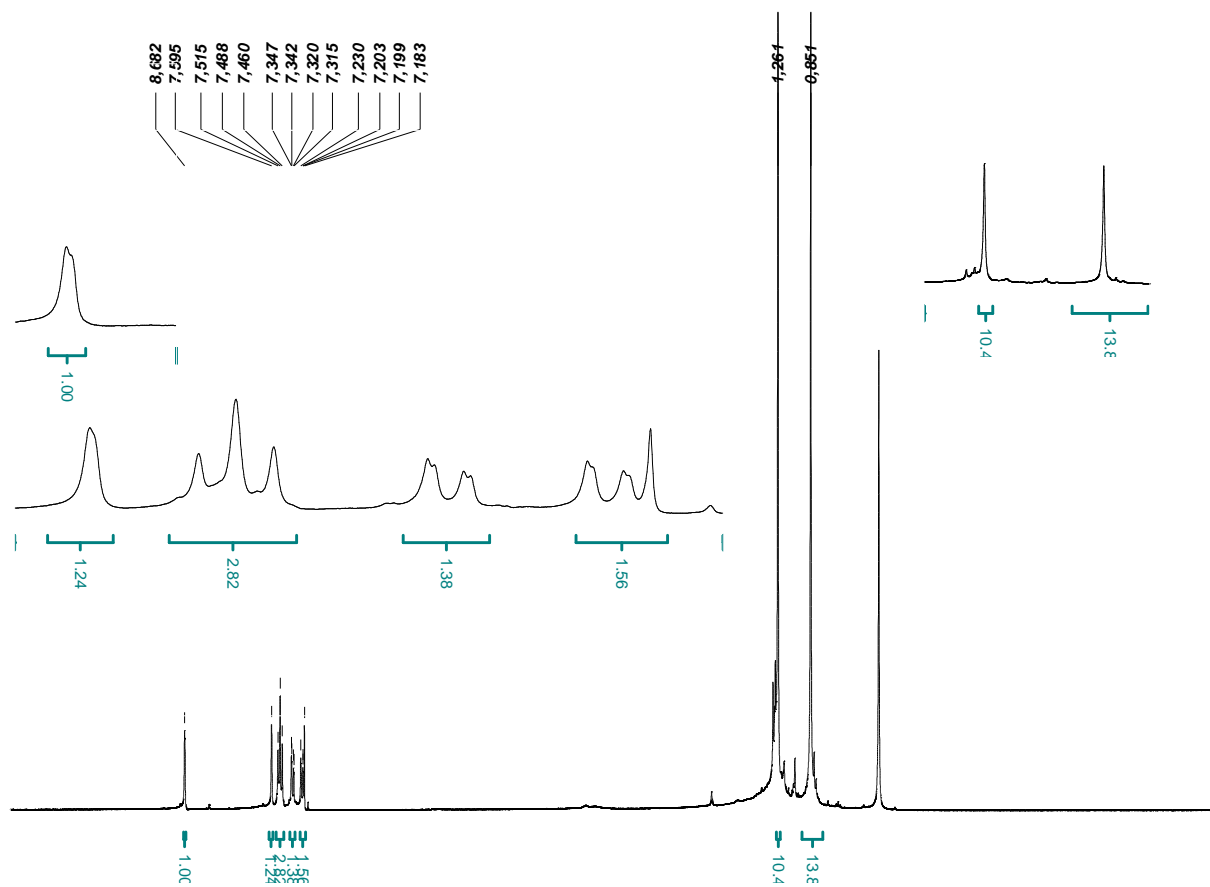


En l'absence de caractérisation de l'un de ces intermédiaires, nous en sommes donc réduits à émettre ces hypothèses. D'autres mécanismes réactionnels sont sans doute envisageables. Les études sont actuellement en cours.

Spectre ^1H de **40**



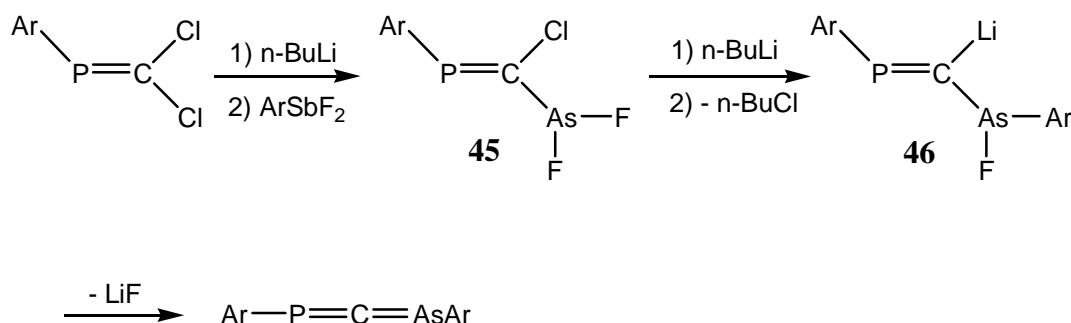
Spectre ^1H de **41**



III. Essai de synthèse d'un phosphastibaallène -Sb=C=P-

A. Considérations générales

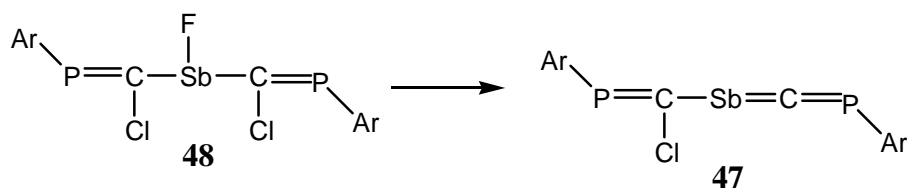
Nous avons vu dans le chapitre bibliographique qu'un phospharsaallène $-P=C=As-$ avait été synthétisé par le processus réactionnel suivant via les dérivés **45** et **46** :



Nous avons donc envisagé une réaction similaire qui pourrait conduire à un phosphastibaallène $-P=C=Sb-$

Pour obtenir un phosphastibaallène stable, il est bien sûr nécessaire d'avoir un encombrement stérique très important ; c'est pourquoi nous avons envisagé de substituer le phosphore par un groupe Ar.

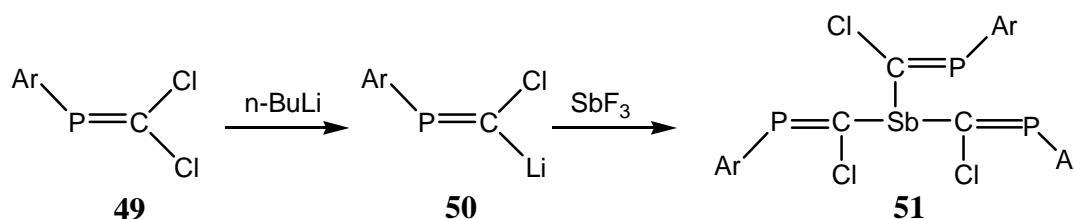
Comme des essais de synthèse précédents d'un phosphastibaallène $\text{ArP}=\text{C}=\text{SbAr}$ avaient échoué²² nous avons envisagé d'en préparer un qui pourrait être stabilisé à la fois par encombrement stérique et par une conjugaison entre les doubles liaisons $\text{C}=\text{Sb}$ et $\text{C}=\text{P}$ à travers l'atome d'antimoine ; nous envisageons donc un dérivé du type $\text{Ar}-\text{P}=\text{C}=\text{Sb}-\text{C}(\text{Cl})=\text{P}-\text{Ar}$ **47** dont le précurseur serait le fluorostibane **48**.



Nous avons choisi le fluor sur l'antimoine car les réactions avec les lithiens sont ensuite souvent plus sélectives, les liaisons M-F (M = Sb, Si, Ge, Sn) étant nettement plus fortes que les liaisons M-Cl, défavorisant donc des réactions d'alkylation ou de réduction.

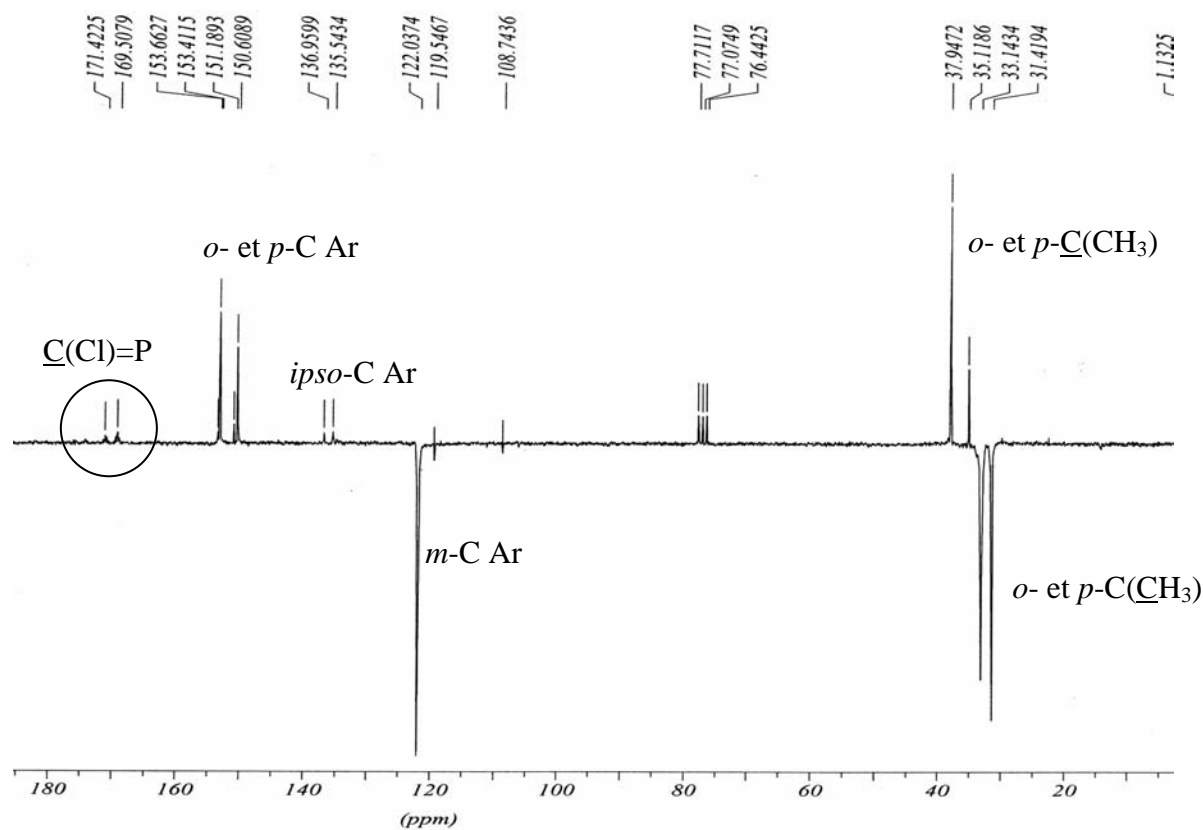
B. Réaction de ArP=C(Cl)Li avec SbF₃

En fait l'addition du phosphavinylolithien **50** obtenu à partir de **49**, au trifluorure d'antimoine, conduit exclusivement au dérivé de trisubstitution **51** et non au dérivé de disubstitution nécessaire pour la préparation de l'hétéroallène attendu, malgré la présence d'un excès de SbF₃.



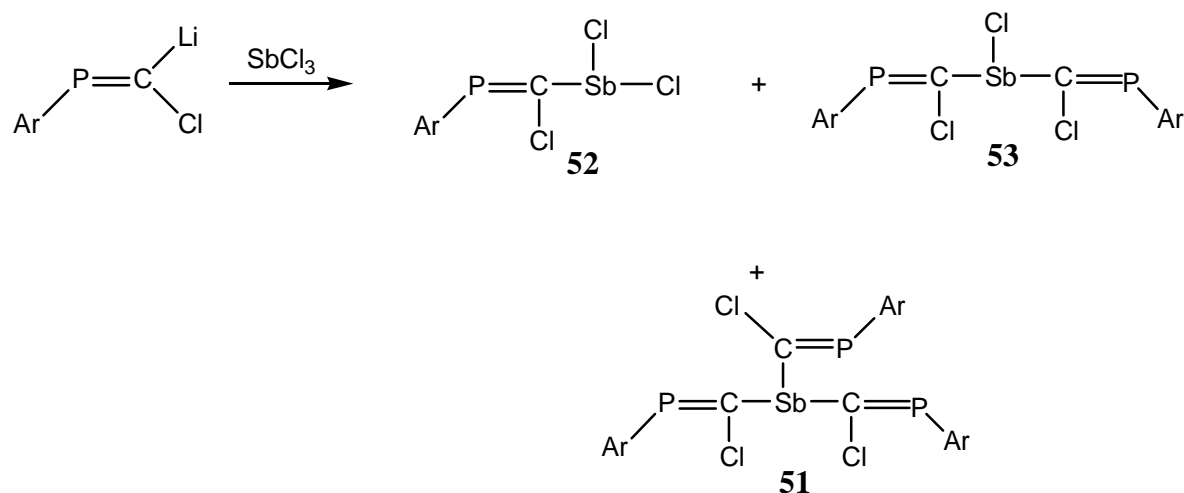
51 a été isolé sous la forme d'une poudre jaune-vert stable à l'air, avec un bon rendement de 86%. Les trois groupements phosphavinyloxy donnent une seule série de signaux en RMN du proton et du carbone 13. Un seul singulet à 299,2 ppm est observé en RMN du phosphore. Ce signal très déblindé par rapport au dichlorophosphène **49** de départ (232 ppm) est logique en raison du remplacement d'un atome de chlore par un métalloïde plus électropositif.

Au vu de ces résultats, on peut dire que les trois groupements phosphavinyloxy adoptent la même configuration. Etant donnée la configuration *Z* de **50**, on peut supposer que **51** présente les groupements Ar en trans de l'antimoine de manière à minimiser l'encombrement stérique, soit les isomères *E,E,E*.

Spectre ^{13}C de **51**

C. Réaction de ArP=C(Cl)Li avec SbCl_3

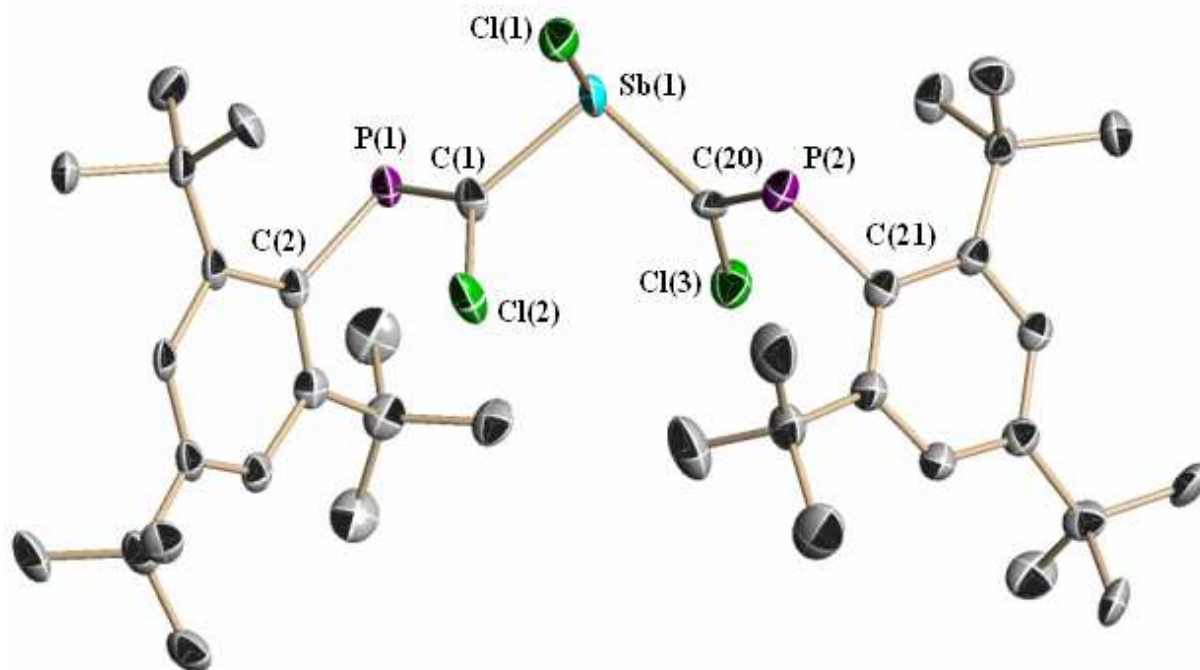
Bien que ce soit a priori moins favorable, nous avons effectué la même réaction avec SbCl_3 au lieu du trifluorure. Le chlore étant plus encombrant que le fluor, nous pouvions espérer obtenir sélectivement le dérivé disubstitué $[\text{ArP=C(Cl)}]_2\text{SbCl}$. En fait cette réaction conduit au mélange de trois dérivés **53/51/52** dans les proportions relatives 85/5/10.



Le dérivé principal est comme attendu le dérivé disubstitué **53**. Les deux autres composés sont **51** et probablement le dérivé monosubstitué **52**.

Les trois dérivés présentent des déplacements chimiques en RMN ^{31}P très proches : 299,2 pour **51**, 297,5 pour **52** et 300,3 pour **53**. L'addition à ce mélange réactionnel d'un excès de phosphavinylolithien $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ permet de faire disparaître **52** et **53**, ce qui semble confirmer leur structure mono et diphosphavinylstibane.

La structure de **53** a pu être démontrée sans ambiguïté par une étude aux rayons X à partir de quelques monocristaux. Cependant, en raison de la mauvaise qualité de ces monocristaux, nous n'avons pas pu obtenir un bon affinement.



Structure moléculaire de **53**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°). Sb(1)-C(1) 2.08(2), Sb(1)-C(20) 2.15(2), Sb(1)-Cl(1) 2.332(8), Cl(2)-C(1) 1.72(2), Cl(3)-C(20) 1.65(2), P(1)-C(1) 1.74(2), P(1)-C(2) 1.85(2), P(2)-C(20) 1.73(3), P(2)-C(21) 1.87(2), C(1)-Sb(1)-C(20) 96.2(9), C(1)-Sb(1)-Cl(1) 92.1(6), C(20)-Sb(1)-Cl(1) 97.1(7), C(1)-P(1)-C(2) 100.4(11), C(20)-P(2)-C(21) 99.3(11).

L'étude cristallographique aux rayons X montre une configuration E pour chaque entité ArP=CCl comme nous l'avions postulé précédemment pour letris(phosphavinyl)-stibane **51**.

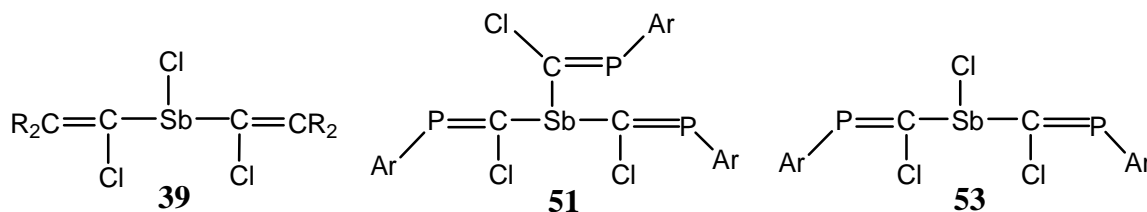
En raison de la très faible quantité de cristaux de **53**, nous n'avons pas pu continuer la réaction avec un lithien pour essayer d'obtenir le phosphastibaallène attendu.

Ainsi, l'ensemble des résultats présentés ci-dessus démontre la tendance de l'antimoine à accepter très facilement plusieurs groupements encombrants autour de lui. Cette caractéristique nous a empêchés d'obtenir un phosphastibapropène du type **53**, précurseur potentiel de l'allène cible -Sb=C=P-. Ces résultats montrent la grande différence entre le phosphore ou l'arsenic et l'antimoine puisque, pour les deux premiers éléments, des réactions de disubstitution, et à fortiori de trisubstitution, par ArP=C(X)Li n'ont jamais été observées.

Conclusion

Dans cette partie de chapitre, nous avons décrit la synthèse de plusieurs précurseurs des hétéroallènes cibles $R_2C=C=Sb-$ et $-Sb=C=P-$.

Il apparaît donc que pour obtenir un phosphastibaallène stable, il est nécessaire d'utiliser des substituants encore plus encombrants sans toutefois qu'ils ne le soient trop afin de ne pas empêcher le couplage entre les entités phosphorées et stibiniques.



Nous envisageons également dans la suite de ce travail d'effectuer à partir de **39** des essais de réactions de déchloration par d'autres réactifs que les lithiens, et également d'essayer de piéger des intermédiaires.

Alors que le phosphore et l'arsenic présentent de grandes similitudes, il n'en est pas de même pour l'antimoine. Ainsi la plupart des réactions effectuées sur des dérivés phosphorés peuvent être reproduites en série arsénée, du moins dans le domaine des dérivés doublement liés. Il n'en est pas du tout de même dans le cas de l'antimoine à la fois pour des raisons de taille de cet élément, bien plus volumineux que le phosphore ou l'arsenic et qui accepte donc des substituants nettement plus volumineux, mais également en raison de la fragilité de certaines liaisons sur l'antimoine, Sb-C notamment, qui rendent quelquefois la purification des produits difficile.

Partie expérimentale

Synthèse du difluorostibane ArSbF₂ **14** et du fluorostibane Ar₂SbF **15**

Une solution de n-BuLi 1,6 M dans l'hexane (20,2 ml, 32,32 mmol) est additionnée goutte à goutte à une solution d'ArBr (10,00 g, 30,76 mmol) dans 100 ml de THF, refroidie à -80 °C. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à cette température pendant 3h. Le lithien ainsi préparé est alors canulé lentement dans une solution de SbF₃ (8,25 g, 46,10 mmol) dans 50 ml de THF à -80 °C. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 10 min à -80 °C puis progressivement ramené à température ambiante. Après élimination des solvants sous vide, le résidu est repris au pentane et les sels sont éliminés par filtration. Une analyse de RMN ¹⁹F montre la formation de ArSbF₂ **14** et Ar₂SbF **15** dans les proportions relatives 50/50 ; une recristallisation dans le pentane permet d'obtenir dans un premier temps ArSbF₂ (2,58 g). Après concentration sous pression réduite de la solution, Ar₂SbF est alors obtenu (3,25 g).

ArSbF₂

Rdt : 21 %, PF : 84 °C.

RMN ¹H, δ 80,13 MHz: 1,29 (s, 9H, p-*t*-Bu) ; 1,50 (t, J_{HF} = 1,0 Hz, 18H, o-*t*-Bu) ; 7,43 (s, 2H, H arom).

RMN ¹³C, δ 75,47 MHz: 31,20 (p-C(CH₃)₃) ; 34,02 (t, J_{CF} = 2,2 Hz, o-C(CH₃)₃) ; 39,59 (p-C(CH₃)₃) ; 40,07 (o-C(CH₃)₃) ; 124,45 (m-C) ; 151,51 (p-C) ; 154,30 (t, ²J_{CF} = 9,0 Hz, ipso-C) ; 158,53 (o-C).

RMN ¹⁹F, δ -50,8 ppm.

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 404 (M, 1) ; 385 (M - F, 1) ; 365 (M - 2F - 1, 1) ; 349 (M - 2F - Me - 2, 3) ; 245 (M - SbF₂, 15) ; 57 (*t*-Bu, 100).

Analyse Elém : calc. pour C₁₈H₂₉F₂Sb : C, 53,36 ; H, 7,21 ; F, 9,38 %. Trouvé: C, 53,47 ; H, 7,33.

Ar₂SbF

Rdt : 21 %, PF : 146 °C.

RMN ¹H, δ 80,13 MHz : 1,17 (d, J_{HF} = 0,7 Hz, 36H, o-*t*-Bu) ; 1,27 (s, 18H, p-*t*-Bu) ; 7,33 (s, 4H, H arom).

RMN ¹³C, δ 75,47 MHz : 31,37 (p-C(CH₃)₃); 33,85 (d, ⁵J_{CF} = 2,5 Hz, o-C(CH₃)₃); 34,55 (p-C(CH₃)₃); 39,62 (o-C(CH₃)₃); 123,81 (m-C); 147,66 (d, ²J_{CF} = 11,6 Hz, ipso-C); 149,61 et 158,24 (o- et p-C).

RMN ¹⁹F δ: -99,4 ppm.

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 611 (M – F, 1) ; 385 (M – Ar, 15) ; 365 (ArSb – 1, 18) ; 57 (*t*-Bu, 100).

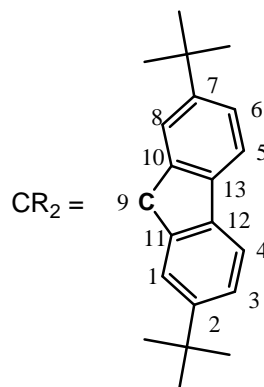
Analyse Elém : calc. pour C₃₆H₅₆FSb : C, 68,68 ; H, 8,97 ; Trouvé: C, 68,81 ; H, 9,05.

Synthèse de ArSbF₂ par réaction de dismutation

Le supermésityldifluorostibane ArSbF₂ peut être obtenu par une réaction de dismutation. Ainsi (4,0 g, 6,35 mmol) de Ar₂SbF et la quantité équimolaire (1,13g, 6,35 mmol) de SbF₃ sont chauffés dans le toluène à 110 °C. Après élimination des solvants sous vide, le résidu est repris au pentane et les sels sont éliminés par filtration. L'analyse de RMN ¹⁹F montre la formation quantitative de ArSbF₂.

Synthèse du 2,7-di-*tert*-butylfluorène 17

a) Avec AlCl₃



Ce dérivé a été préparé selon les données de la littérature par A. F. Kaplan et B. W. Roberts²³; 1,2 g (9,1 mmol) d'AlCl₃ est ajouté par petites fractions à une solution de fluorène (20,0 g, 120 mmol) dans 260 ml (2,4 mol) de chlorure de *tert*-butyles, refroidie à 0 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration bleu-vert. Après 2 h d'agitation à 0 °C, les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu pâteux bleu foncé est hydrolysé par addition de 230 ml d'H₂O. Après séparation des phases et extraction de la phase aqueuse par trois fois avec 30 ml de CH₂Cl₂, les phases organiques réunies sont lavées successivement par une solution saturée de NaHCO₃ et de NaCl. La phase organique est alors séchée sur Na₂SO₄ et les solvants sont éliminés sous vide. Une recristallisation dans le méthanol conduit alors à 27 g de 2,7-di-*tert*-butylfluorène **17** Rdt: 80 %, dont les caractéristiques de RMN ci-dessous sont identiques à celles de la littérature.

RMN ¹H, δ 1,36 (s, 18H, *t*-Bu) ; 3,86 (s, 2H, CH₂) ; 7,37 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C3 et C6) ; 7,53 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C1 et C8) ; 7,64 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C4 et C5).

b) Avec FeCl₃

Ce dérivé a été préparé selon les données de la littérature par A. L. Carpino et al¹⁵; 18 g de FeCl₃ sont ajoutés par petites fractions à une solution de fluorène (40,0 g, 240 mmol) dans 800 ml de CH₂Cl₂ et 200 ml de chlorure de *tert*-butyle à 20 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration bleu-vert. Après 4 h d'agitation à 20 °C, on ajoute 400 ml de HCl à 10 % puis 400 ml d'eau; les solvants sont éliminés sous pression réduite et au résidu pâteux bleu foncé sont ajoutés 300 ml de pentane. Après séparation des phases et extraction de la phase aqueuse par trois fois avec 50 ml du pentane, les phases organiques réunies sont alors séchées sur MgSO₄ et les solvants sont éliminés sous vide. Une recristallisation dans le méthanol conduit alors à 60 g de 2,7-di-*tert*-butylfluorène **17**.

Rdt : 90 %.

Synthèse du 2,7-di-*tert*-butyl-9-triméthylsilylfluorène **20**

22,5 ml (35,97 mmol) d'une solution de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution de 2,7-di-*tert*-butylfluorène (10,0 g, 35,97 mmol) dans 50 ml de THF, refroidie à -20 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration rouge. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Le lithien est alors ajouté à une solution de Me₃SiCl (3,9g, 35,97 mmol) dans 20 ml de THF, refroidie à -20 °C, puis le mélange réactionnel est laissé revenir jusqu'à la température ambiante. On chauffe la solution à 30 °C. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel prend une teinte marron. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane; le milieu réactionnel prend une coloration orange. Après élimination des sels par filtration, 8,87 g d'un précipité jaune de 2,7-di-*tert*-butyl-9-triméthylsilylfluorène **20** sont obtenus après concentration.

Rdt : 86 %, PF : 195 °C.

RMN ¹H, δ 0,08 (s, 9H, SiMe₃) ; 1,38 (s, 18H, *t*-Bu) ; 3,80 (s, 1H, CHSiMe₃) ; 7,35 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C3 et C6) ; 7,50 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C1 et C8) ; 7,71 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C4 et C5).

Synthèse du bis[2,7-di-*tert*-butyl-9-triméthylsilylfluorényl]fluorostibane **21**

1,78 ml (2,8 mmol) d'une solution de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de 2,7-di-*tert*-butylfluorényltriméthylsilane **20** (1,0 g, 2,8 mmol) dans 5 ml de THF, refroidie à -30 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après 15 min d'agitation à -30 °C, puis retour jusqu'à la température ambiante le milieu réactionnel prend une coloration rouge. Le lithien est ajouté à une solution de SbF₃ (0,52 g, 2,9 mmol) dans 8 ml de THF, refroidie à la même température. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane. Après élimination des sels par filtration, 0,6 g d'un précipité jaune de (R₂CSiMe₃)₂SbF **21** est obtenu par cristallisation après concentration.

Rdt : 60 %, PF : 220 °C.

RMN ^1H , δ -0,24 (s, 18H, SiMe₃) ; 1,24 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,26 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,12 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C1 ou C8) ; 7,15 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C8 ou C1) ; 7,18 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,19 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 2H, H sur C3 ou C6) ; 7,43 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C5 ou C4) ; 7,44 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C4 ou C5).

RMN ^{19}F , δ -139,8 ppm.

RMN ^{13}C , δ -2,24 (SiMe₃, $^4\text{J}_{\text{CF}} = 1,5$ Hz) ; 31,5 et 31,6 (CMe₃) ; 34,6 et 34,7 (CMe₃) ; 59,6 (d, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 11,3$ Hz, CSiMe) ; 118,6, 119,2, 119,6, 122,3 et 122,7 (CH arom de CR₂) ; 121,9 (d, $^4\text{J}_{\text{CF}} = 3,0$ Hz, CH arom C1 ou C8 de CR₂) ; 137,2, 137,3 (C11 et C12 de CR₂) ; 142,8 (d, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 2,3$ Hz, C10 ou C13 de CR₂) ; 144,4 (C10 ou C13 de CR₂) ; 147,9, 148,0 (C2 et C7 de CR₂).
MS (IE, 70 eV, m/z, %) : 699 (M – SbF, 0,5) ; 648 (M – F – 3 *t*-Bu, 1) ; 554 (M – SbF – 2 SiMe₃ – H, 3) ; 489 (M – R₂CSiMe₃, 5) ; 471 (M – F – R₂CSiMe₃ + 1, 2) ; 397 (R₂C – Sb + 1, 2) ; 349 (R₂CSiMe₃, 20) ; 277 (CR₂ + 1, 100) ; 73 (SiMe₃, 25) ; 57 (*t*-Bu, 33).

Thermolyse de 21

Une solution de 0,4 g du fluorostibane **21** (0,47 mmol) dans 5 ml de toluène est chauffée sous atmosphère rigoureusement inerte. Une analyse de RMN ^{19}F après 15 minutes montre la présence de Me₃SiF (-82,2 ppm) et du produit de départ (20/80). Le mélange réactionnel est chauffé encore pendant 1h. Après retour à la température ambiante et élimination du solvant, le résidu est repris au pentane; un précipité marron est obtenu après cristallisation à -20 °C. L'analyse de RMN correspond probablement au dimère **25**.

Rdt : 60 %, PF : 235 °C.

RMN ^1H , δ -0,02 (s, 18H, SiMe₃) ; 0,18 (d, $^2\text{J}_{\text{HF}} = 7,4$ Hz, 9H, SiMe₃) ; 1,48 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,50 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,60 (s, 36H, *t*-Bu) ; 7,34-7,45 (m, 12H) ; 7,63 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C4 ou C5) ; 7,68 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,74 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,93 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,9$ Hz, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5$ Hz, 2H, H sur C8 ou C1).

Thermolyse de **21** en présence d'oxygène

Une solution de 0,4g de $(R_2CSiMe_3)_2SbF$ **21** est portée au reflux du toluène (110 °C) pendant 1h en présence d'oxygène. La couleur du mélange réactionnel devient jaune. L'analyse de RMN 1H montre la formation pratiquement quantitative de la 2,7-di-*tert*-butylfluorénone $R_2C=O$.

Synthèse du (2,7-di-*tert*-butylfluorényl)triphénylsilane **22**

22,5 ml (36,0 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution de 2,7-di-*tert*-butylfluorène (10,0 g, 36,0 mmol) dans 50 ml de THF, refroidie à -20 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration rouge caractéristique du lithien. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Le lithien est alors ajouté à une solution de Ph_3SiCl (4,6 ml, 10,6 g, 36,0 mmol), refroidie à -20 °C. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 30 °C. Après retour à la température ambiante, les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane; le milieu réactionnel a une coloration orange. Après élimination des sels par filtration, 7,0 g d'un précipité jaune de (2,7-di-*tert*-butylfluorényl)triphénylsilane sont obtenus par cristallisation dans le pentane.

Rdt : 70 %, PF : 205 °C.

RMN 1H , δ 1,04 (s, 18H, *t*-Bu) ; 4,58 (s, 1H, $CHSiPh_3$) ; 6,92 (d, $^4J_{HH} = 1,7$ Hz, 2H, H sur C1 et C8) ; 7,33 (dd, $^3J_{HH} = 8,0$ Hz, $^4J_{HH} = 1,7$ Hz, 2H, H sur C3 et C6) ; 7,57 (d, $^3J_{HH} = 8,0$ Hz, 2H, H sur C4 et C5) ; 7,20 – 7,40 (m, 15H, $SiPh_3$) .

RMN ^{13}C , δ 31,4 (CMe_3) ; 34,7 (CMe_3) ; 119,0, 122,3 et 122,8 (CH arom de CR_2) ; 127,8 (m-C de Ph) ; 129,6 (p-C de Ph) ; 136,3 (o-C de Ph) ; 133,4 (C10 ou C11 de CR_2) ; 138,5 (C ipso de Ph) ; 144,1 (C8 ou C9 de CR_2) ; 148,5 (C2 ou C7 de CR_2).

MS (IE, 70 eV, m/z, %) : 536 (M, 4); 277 (CHR_2 , 3); 259 ($SiPh_3$, 100); 181 ($SiPh_2$ - 1, 10); 105 ($SiPh$, 3).

Essai de synthèse du bis[2,7-di-*tert*-butyl-9-triphényl]fluorostibane 23

1,16 ml (1,86 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution du fluorénylsilane **22** (1,0 g, 1,86 mmol) dans 5 ml de THF, refroidie à -30 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après 15 min d'agitation à -30 °C, puis retour à la température ambiante le milieu réactionnel devient rouge. Le lithien est ajouté à une solution de SbF₃ (0,35 g, 1,9 mmol) dans 8 ml de THF, refroidie à la même température -30 °C. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane. Une étude de RMN ¹⁹F montre la présence inchangée de SbF₃ et pas de nouveau dérivé fluoré et après hydrolyse celle du fluorénylsilane de départ.

Synthèse de la 2,7-di-*tert*-butylfluorénone 37

Ce dérivé a été préparé selon les données de la littérature par Sprinzak ²⁴; une solution de 67,5 ml de pyridine et de 2,5 ml de triton est ajoutée à 11,0 g (39,5 mmol) de 2,7-di-*tert*-butylfluorène, à température ambiante ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration violette puis rouge foncé. La réaction se fait sous fort courant d'air ; après 4 h d'agitation le milieu réactionnel prend une coloration bleu-vert. 12,5 ml d'acide acétique sont alors ajoutés; la couleur devient violette ; les trois-quarts des solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est hydrolysé par addition de 150 ml d'H₂O. Après extraction avec, Et₂O la phase organique est séchée sur Na₂SO₄. Une recristallisation dans le méthanol conduit alors à 9,0 g de 2,7-di-*tert*-butylfluorénone **37**.

Rdt : 80 %, PF : 137 °C.

RMN ¹H, δ 1,27 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,32 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C4 et C5) ;

7,41 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C3 et C6) ; 7,62 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C1 et C8).

Synthèse du C-dichloro-2,7-di-*tert*-butylfulvène **38**

81,60 g (0,31 mol) de triphénylphosphine sont ajoutés à une solution de fluorénone **37** (14,00 g, 48 mmol) dans 250 ml de THF. Le mélange réactionnel est porté au reflux et 190 ml (1,85 mol) de tétrachlorure de carbone sont alors ajoutés goutte à goutte pendant 5h. La solution prend une coloration marron de plus en plus sombre et est maintenue au reflux pendant une heure supplémentaire. De retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est hydrolysé par addition de 230 ml d'H₂O. Après séparation des phases et extraction de la phase aqueuse par trois fois avec 30 ml d'éther, les phases organiques réunies sont lavées successivement par une solution saturée de NaHCO₃ et de NaCl. La phase organique est alors séchée sur Na₂SO₄ et les solvants sont éliminés sous vide pour conduire à une poudre marron contenant le produit attendu ainsi que Ph₃PO. Ce résidu est lavé plusieurs fois au pentane pour éliminer Ph₃PO et une poudre jaune est obtenue après évaporation du solvant. Une recristallisation dans le pentane conduit alors à 12,00 g du C-dichlorofulvène **38** sous la forme d'aiguilles jaune paille.

Rdt : 85 %, PF : 140°C.

RMN ¹H, δ 1,48 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,42 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C3 et C6) ; 7,58 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C4 et C5) ; 8,38 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 2H, H sur C1 et C8).

RMN ¹³C, δ 31,5 (CMe₃) ; 35,0 (CMe₃) ; 118,9, 122,9 et 126,3 (CH arom de CR₂) ; 121 (C=CCl₂) ; 134,8, 136,8 et 137,8 (C arom de CR₂) ; 150,3 (CCl₂).

MS (IE, 70 eV, m/z, %) : 358 (M, 47) ; 343 (M – Me, 100) ; 57 (*t*-Bu, 20).

Données physiques et cristallographiques de **38**

Formule	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	359,31
Dimension du cristal (mm ³)	0,2 x 0,3 x 0,3
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/c
a ; b ; c (Å)	11.8722(10) ; 11.2529(10) ; 28.538(3)
α ; β ; γ (°)	90 ; 91,643(2) ; 90
Volume (Å ³)	3811,0(6)
Groupement formulaire Z	8
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,252
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,341
F(000)	1520
Correction d'absorption	Semi-empirique
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	7801/0/445
Domaine hkl	-12≤h≤14, -13≤k≤14, -30≤l≤35
Domaine θ (°)	1,72 à 26,39
Réflexions mesurées	21834
Réflexions indépendantes	7801 (R _{int} = 0,0490)
R final [I>2σ (I)]	R ₁ = 0,0486, wR ₂ = 0,1106
R (toutes les données)	R ₁ = 0,0993, wR ₂ = 0,1330
Δρ finale (min/max) (e/Å ³)	1,471/ -0,602

Synthèse de $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$ 39

4,3 ml (7 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution de dichlorofulvène **38** (2,5 g, 7 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration vert foncé. Après 15 min d'agitation à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, le lithien formé est additionné goutte à goutte à une solution de SbCl_3 (0,79 g, 3,5 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à la même température. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante ; la solution se colore alors en orange foncé. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans un mélange pentane/ Et_2O (50/50). Après élimination des sels par filtration, 2,07 g d'un précipité jaune de $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$ **39** sont obtenus après concentration.

Rdt : 83 %, PF : $250\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H , δ 1,09 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,31 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,31 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7\text{ Hz}$, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,37 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7\text{ Hz}$, 2H, H sur C3 ou C6) ; 7,51 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7\text{ Hz}$, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C8 ou C1) ; 7,51 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C5 ou C4) ; 7,52 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C4 ou C5) ; 8,64 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7\text{ Hz}$, $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C1 ou C8).

RMN ^{13}C δ 31,2 et 31,5 (CMe_3) ; 34,8 et 35,0 (CMe_3) ; 119,0, 119,7, 120,9, 124,7, 126,5 et 126,9 (CH arom de CR_2) ; 138,3, 138,4, 138,5, 142,4, 149,6 et 150,3 ($\text{C}=\text{CCl}$ et C arom de CR_2) ; 150,8 (CCl).

MS (IE, 70 eV, *m/z*, %) : 804 (M, 1) ; 646 (M - SbCl , 3) ; 631 (M - $\text{SbCl} - \text{Me}$, 2) ; 611 (M - $\text{SbCl} - \text{Cl}$, 20) ; 576 (M - $\text{SbCl} - 2\text{Cl}$, 18) ; 481 (M - CClCR_2 , 12) ; 310 ($\text{CR}_2 + \text{Cl} - 1$, 26) ; 273 ($\text{CR}_2 - 3$, 26) ; 193 (SbCl_2 , 60) ; 158 (SbCl , 10) ; 123 (Sb, 20) ; 57 (*t*-Bu, 100).

Action du n-butyllithium sur $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$

0.9 ml (1.5 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SbCl}$ **39** (1,18 g, 1,5 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration verte ; après quelque minutes la couleur devient marron. Après 1 h d'agitation à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis retour jusqu'à la température ambiante une analyse de RMN en proton montre la formation des 3 dérivés $\text{R}_2\text{C}=\text{CHCl}$ **40**,

(R₂C=CCl)₂ **41** et **42** dans les proportions relatives 45/35/20. Après élimination du THF sous pression réduite, 30 ml de pentane sont ajoutés et les sels éliminés par filtration. Une cristallisation à -20 °C permet d'isoler 0,6 g de produit **41**. Après élimination de tout le dérivé **41**, la solution est concentrée. Une recristallisation à -20 °C permet alors d'obtenir 0,35 g de dérivé **40**. Le dérivé **42** n'a pas pu être isolé.

RMN ¹H pour **42**

RMN ¹H, δ 1,11 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,22 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,25 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,40 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H sur C3 ou C6) ; 7,48 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C4 ou C5) ; 7,43 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 2H, H sur C5 ou C4) ; 7,85 (d, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H sur C1 ou C8) ; 8,49 (d, ⁴J_{HH} = 1,5 Hz, 2H, H sur C8 ou C1).

Les dérivés **40** et **41** ont pu être obtenus par une synthèse indépendante.

Synthèse de R₂C=CHCl **40**

1,52 ml (2,4 mmol) d'une solution de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de R₂C=CCl₂ (0,87 g, 2,4 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à -78 °C. Après 15 min d'agitation à -78 °C, quelques gouttes de méthanol sont ajoutées, puis le mélange est laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane. Après élimination des sels par filtration, 0,8 g d'un précipité du dérivé R₂C=CHCl **40** est obtenu par recristallisation à -20 °C. Le dérivé obtenu présente les mêmes caractéristiques physicochimiques que celui obtenu dans l'action de *n*-BuLi sur **38**.

Rdt : 90 %, PF : 195 °C.

RMN ¹H, δ 1,28 (s, 9H, *t*-Bu) ; 1,31 (s, 9H, *t*-Bu) ; 7,12 (CHCl) ; 7,28 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H sur C6 ou C3) ; 7,34 (dd, ³J_{HH} = 8,0 Hz, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H sur C3 ou C6) ; 7,46 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 1H, H sur C4 ou C5) ; 7,48 (d, ³J_{HH} = 8,0 Hz, 1H, H sur C5 ou C4) ; 7,49 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H sur C1 ou C8) ; 8,37 (d, ⁴J_{HH} = 1,7 Hz, 1H, H sur C8 ou C1).

RMN ¹³C, δ 31,2 et 31,5 (CMe₃) ; 34,9 et 35,0 (CMe₃) ; 116,2 (CHCl) ; 116,7, 119,0, 119,2, 123,2, 126,1 et 126,4 (CH arom de CR₂) ; 136,2, 136,6, 137,2, 137,8, 138,2 et 138,6 (C=CHCl et C arom de CR₂) ; 150,0 et 150,3 (C2 et C7 de CR₂).

MS (IE, 70 eV, m/z, %) : 324 (M, 50) ; 309 (M - Me, 100) ; 57 (*t*-Bu, 48).

Synthèse de $R_2C=C(Cl)-C(Cl)=CR_2$ **41**

1,02 ml (1,6 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de $R_2C=CCl_2$ (1,17 g, 3,2 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Après 15 min d'agitation à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, puis retour à la température ambiante, les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane. Après élimination des sels par filtration, 0,67 g d'un précipité du dérivé **41** est obtenu. Le dérivé obtenu présente les mêmes caractéristiques physicochimiques que le dérivé **41** obtenu dans l'action de n-BuLi sur $R_2C=C(Cl)-C(Cl)=CR_2$.

Rdt : 35 %, PF : $225\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H , δ 0,85 (s, 18H, *t*-Bu) ; 1,26 (s, 18H, *t*-Bu) ; 7,21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C6 ou C3) ; 7,33 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C3 ou C6) ; 7,48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C4 ou C5) ; 7,50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C5 ou C4) ; 7,60 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C1 ou C8) ; 8,68 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,5\text{ Hz}$, 2H, H sur C8 ou C1).

RMN ^{13}C , δ 30,9 et 31,5 (CMe_3) ; 34,6 et 35,0 (CMe_3) ; 118,7, 119,1, 121,8, 124,8, 125,7 et 126,4 (CH arom de CR_2) ; 138,2, 138,3, 138,6, 138,8, 149,3 et 149,8 ($\text{C}=\text{CCl}_2$ et C arom de CR_2) ; 150,5 (CCl_2).

MS (IE, 70 eV, m/z, %) : 646 (M, 1) ; 611 (M - Cl, 20) ; 576 (M - 2Cl, 24) ; 324 ($\text{CR}_2 + \text{Cl} - 2 + \text{Me}$, 45) ; 309 ($\text{CR}_2 + \text{Cl} - 2$, 100) ; 277 ($\text{CR}_2 + 1$, 35) ; 121 (Sb, 4) ; 57 (*t*-Bu, 75).

Synthèse de ArPCl_2

ArPCl_2 a été préparé selon la méthode décrite par Yoshifuji ^{11f} à partir de ArBr (30,00 g, 92,3 mmol), n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) (60,5 ml, 96,9 mmol) et PCl_3 (16,9 ml, 230,7 mmol). Il est utilisé sans purification étant donnée la pureté du brut réactionnel. Notons seulement la présence de très faibles quantités de ArPClBr et de ArPBr_2 dus à des échanges d'halogène, mais qui ne sont pas gênants pour la suite des réactions.

Rdt calculé par RMN : 95%

RMN ^{31}P δ : 150,2 ppm.

Synthèse de ArP=CCl₂ 49

ArP=CCl₂ a été préparé selon la méthode décrite par Bickelhaupt²⁵. A une solution de ArP₂Cl₂ (15,00 g, 43,2 mmol), de chloroforme (5,20 g, 43,2 mmol) et de 70 ml de THF refroidie à -110 °C est additionnée goutte à goutte une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) (67,5 ml, 108,0 mmol). Le mélange réactionnel de couleur marron est maintenu sous agitation pendant 30 min à -100 °C puis progressivement ramené à température ambiante. Après élimination des solvants sous vide et des sels par filtration, ArP=CCl₂ est recristallisé dans un mélange méthanol/pentane (50/50) sous la forme d'une poudre blanche (10.0 g).

Rdt : 64%.

RMN ³¹P δ : 232,4 ppm.

Synthèse de [ArP=C(Cl)]₃Sb 51

A une solution incolore de 0,82 g (2,29 mmol) de ArP=CCl₂ dans 20 ml de THF à -78 °C est ajouté goutte à goutte 1,5 ml (2,40 mmol) de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane). Une coloration marron apparaît et le milieu réactionnel est agité à cette température pendant 30 min. Le lithien obtenu est alors additionné à un excès de SbF₃ (0,82 g, 4,58 mmol) en solution dans 20 ml de THF à -78 °C. L'agitation est maintenue à cette température pendant 20 min. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel prend une teinte brun-rouge. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane pour conduire à une suspension jaune. Après élimination des sels par filtration, la solution est concentrée sous pression réduite pour conduire à 0,71 g d'une poudre jaune clair de **51**.

Rdt : 86 %, PF : 215-217 °C.

RMN ¹H, δ (80,13 MHz) : 1,32 (s, 27H, *p-t*-Bu) ; 1,48 (s, 54H, *o-t*-Bu) ; 7,39 (s, 6H, H arom).

RMN ¹³C, δ 50,32 MHz : 31,4 et 33,1 (*o*- et *p*-C(CH₃)₃) ; 35,1 (*p*-C(CH₃)₃) ; 37,9 (*o*-C(CH₃)₃) ; 122,0 (m-C) ; 136,2 (d, ¹J_{CP} = 71,3 Hz, *ipso*-C) ; 150,6 (*p*-C) ; 153,4 (*o*-C) ; 170,5 (dt, ¹J_{CP} = 96,3 Hz, ³J_{CP} = 15,0 Hz, C(Cl)=P).

RMN ³¹P δ : 299,2 ppm.

SM (IC/NH₃, m/z, %) : 1127 (M + N₂H₇, 20) ; 1093 (M + 1, 40) ; 1092 (M, 90) ; 769 (M – ArP=C(Cl), 100).

Synthèse de [ArP=C(Cl)]₂SbCl 53

A une solution incolore de 1,02 g (2,85 mmol) de ArP=CCl₂ dans 20 ml de THF à -78 °C est ajouté goutte à goutte 1,78 ml (2,85 mmol) de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane). Une coloration marron apparaît et le milieu réactionnel est agité à cette température pendant 30 min. Le lithien obtenu est alors additionné à une solution de SbCl₃ (0,21 g, 0,95 mmol) en solution dans 20 ml de THF à -78 °C. L'agitation est maintenue à cette température pendant 20 min. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel prend une teinte brun-rouge. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris au pentane pour conduire à une suspension jaune. Après élimination des sels par filtration, la solution est concentrée sous pression réduite pour conduire à 0,63 g d'une poudre jaune. L'analyse de

RMN ^{31}P montre la formation de 3 produits dans les proportions relatives 85/5/10. Le produit principal est **53**. Il se forme environ 5 % du dérivé trisubstitué **51** et 10 % d'un dérivé qui pourrait être le composé monosubstitué $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{-SbCl}_2$. Les trois dérivés présentent une solubilité comparable dans divers solvants et il n'a pas été possible d'isoler une bonne quantité de **53**. Seuls quelques cristaux pour une étude par rayons X ont pu être obtenus.

Rdt : 55 %,

RMN ^1H δ (80,13 MHz) : 1,29 (s, 27H, *p-t*-Bu) ; 1,36 (s, 54H, *o-t*-Bu) ; 7,34 (s, 6H, H arom).

RMN ^{31}P δ 300,3 ppm.

SM (IC/ NH_3 , m/z, %) : 1092 (M, 90) ; 769 (M - $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})$, 100).

Données physiques et cristallographiques de **53**

Formule	$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Sb} \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{1/2}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	841,94
Dimension du cristal (mm^3)	0,1 x 0,2 x 0,1
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10,781(10) ; 11,706(11) ; 18,404(16)
α ; β ; γ ($^\circ$)	84.529(18) ; 77.837(19) ; 80.99(2)
Volume (Å^3)	2238,0(3)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,250
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,893
F(000)	878
Correction d'absorption	Aucune
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	3445/437/485
Domaine hkl	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 16$
Domaine θ ($^\circ$)	5,1 à 18,85
Réflexions mesurées	6176
Réflexions indépendantes	3445 ($R_{\text{int}} = 0,2291$)
R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0958, wR_2 = 0,1869$
R (toutes les données)	$R_1 = 0,2280, wR_2 = 0,2403$

Synthèse du 2,6-bis(2,4,6-triisopropylphényl)iodobenzène DtpI

Ce composé a été préparé selon la procédure utilisée par Shah à partir de 69,71 g (0,35 mol) de bromomésitylène, 9,58 g (0,39 mol) de magnésium et 32,93 g (0,09 mol) de 2,6-dibromo-4-méthyl iodobenzène.

Rdt : 58 %, PF : 208-210 °C.

RMN ¹H, δ (200,13 MHz) : 1,08, 1,20 et 1,30 (3d, ³J_{HH}= 6,0 Hz, 36 H, CHMeMe'); 2,50 (sept, 4H, o-CHMeMe'); 2,94 (sept, 2H, p-CHMeMe'); 7,04 (s, 4H, arom H deTip); 7,37 (syst multiplet, 3H, arom H de Ph).

Conditions de mesurage des structures

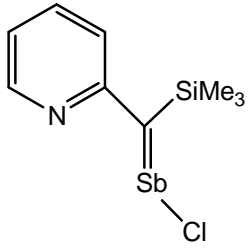
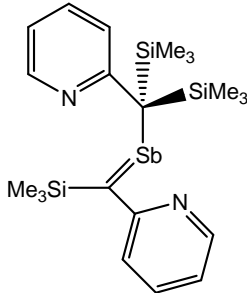
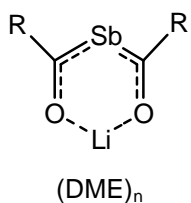
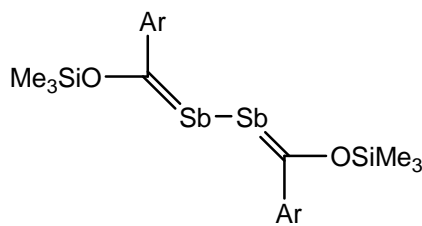
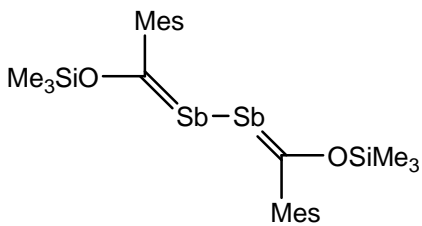
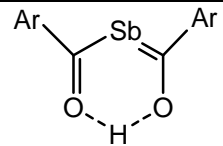
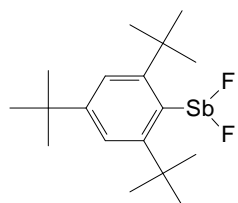
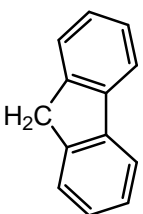
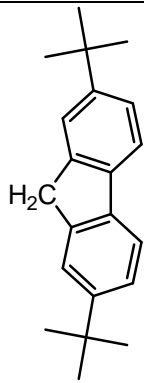
Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker AXS 1000 à basse température en utilisant un cristal couvert d'huile, avec une radiation Mo-Kα (λ = 0,71073 Å). La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELX-97) ²⁶ et affinées en utilisant la méthode des moindres carrés sur F¹² au moyen de SHELX-97 ²⁷.

Bibliographie

- 1) A. Decken, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3741.
- 2) L. Weber, L. Pumpenmeier, H.-G. Stammler, B. Neumann., *Dalton Trans.* **2004**, 659.
- 3) P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, V. A. Tolhurst, A. H White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 575.
- 4) a) C. Jones, L. M. Engelhardt, P. C. Junk, D. S. Hutchings, W. C Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1560.
b) P. C. Andrews, P. J. Nichols, C. L. Raston, B. A. Roberts, *Organometallics* **1999**, *18*, 4247.
c) P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1183.
d) P. C. Andrews, J. E. McGrady, P. J. Nichols, *Organometallics* **2004**, *23*, 446.
- 5) J. Durkin, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, J. Jones, K. M. A. Malik, J. F. Nixon, G. Parry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3277.
- 6) P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 492.
- 7) C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1541.
- 8) (a) K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372.
(b) L. L. Lohr, A. C. Scheiner, *J. Mol. Struct.* **1984**, *109*, 195.
- 9) H. Bürger, R. Eujen, G. Becker, O. Mundt, M. Westerhausen, G. Witthaver, *J. Mol. Struct.* **1983**, *98*, 265.
- 10) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463
- 11) (a) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4411.
(b) G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2748.
(c) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, 1425.
(d) J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3378.
(e) H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 1047.

- (f) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- 12) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357.
- 13) S. Shah, S. C. Burdette, S. Swavey, F. L. Urbach, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **1997**, *16*, 3395.
- 14) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211.
- 15) A. L. Carpino, H. G. Chao, J. H. Tien, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4302.
- 16) P. M. Petrar, G. Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, H. Ranaivonjatovo, H. Gornitzka, J. Escudié, *Chem. Commun.* **2007**, 4149.
- 17) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- 18) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3639.
- 19) (a) L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, G. Cretiu Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 307.
(b) M. Bouslikhane, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1531.
- 20) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1998**, 811.
- 21) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics*, **2007**, 1542.
- 22) L. Baiget, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, **2004**, Toulouse. France.
- 23) A. F. Kaplan, B. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 518.
- 24) Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *20*, 5449.
- 25) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677.
- 26) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- 27) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Liste des produits

Composé	Numéro	Composé	Numéro	Composé	Numéro
$R_2C=SbAr$	1	$R_2C=Sb[Fe]$ [Fe] = Cp*(CO) ₂ Fe	2	$(R_2C=Sb)_2[Fe]$ [Fe] = Cp*(CO) ₂ Fe	3
	4		5		6
	7		8		
	9	DtpSbCl ₂	10	Dtp ₂ SbCl	11
DtpSbF ₂	12	Dtp ₂ SbF	13		14
Ar ₂ SbF	15		16		17

Composé	Numéro	Composé	Numéro	Composé	Numéro
	18		19	$R_2CHSiMe_3$	20
$[R_2C(SiMe_3)]_2SbF$	21	$R_2CHSiPh_3$	22	$[R_2C(SiPh_3)]_2SbF$	23
$R_2C-Sb=CR_2$ SiMe ₃	24		25a		25b
	25c		25d		26
$t-Bu_2Ge-C=PAR$ ArP=C-Ge t -Bu ₂	27	$t-Bu_2Ge=C=PAR$	28		29

Composé	Numéro	Composé	Numéro	Composé	Numéro
	<u>30</u>		<u>31</u>		<u>32</u>
	<u>33</u>		<u>34</u>		
	<u>35</u>		<u>36</u>	$R_2C=O$	<u>37</u>
	<u>38</u>		<u>39</u>	$R_2C=CHCl$	<u>40</u>
$[R_2C=C(Cl)]_2$	<u>41</u>		<u>42a</u>		<u>42b</u>
	<u>42</u>		<u>43</u>		
			<u>52</u>		<u>53</u>
	<u>45</u>		<u>46</u>		<u>47</u>
$ArP=CCl_2$	<u>49</u>	$[ArP=C(Cl)]_3Sb$	<u>51</u>		<u>48</u>
$ArP=CClLi$	<u>50</u>				

Chapitre III : Dérivés à double liaison étain-carbone : stannènes

Chapitre III**Dérivés à double liaison étain – carbone :
stannènes**

Les alcènes sont le fondement de la chimie organique. En raison de la présence d'une double liaison C=C, ils sont en effet les précurseurs de très nombreux dérivés grâce à des réactions d'addition en de cycloaddition sur l'insaturation.

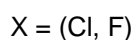
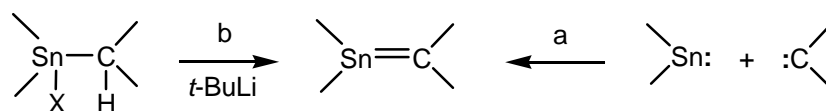
Il est donc apparu très tôt aux chercheurs l'intérêt de synthétiser des homologues « lourds » des alcènes, à savoir des dérivés dans lesquels un atome de carbone a été remplacé par un élément « lourd » du groupe 14 qui seraient les précurseurs de composés contenant un ou plusieurs atomes de silicium, de germanium ou d'étain.

Le premier silène >Si=C< (voir chapitre 1) a été préparé par Brook en 1981¹ et depuis, de nombreux autres silènes ont été obtenus. En descendant dans la classification périodique, il est de plus en plus difficile d'isoler des dérivés à double liaison M=C (M = Si, Ge, Sn) en raison notamment d'un recouvrement orbitalaire de plus en plus difficile. A ce jour en plus des silènes, quelques germènes >Ge=C< (voir chapitre 1) et stannènes >Sn=C< ont été obtenus.

Nous décrivons ci-après la synthèse des stannènes connus à ce jour.

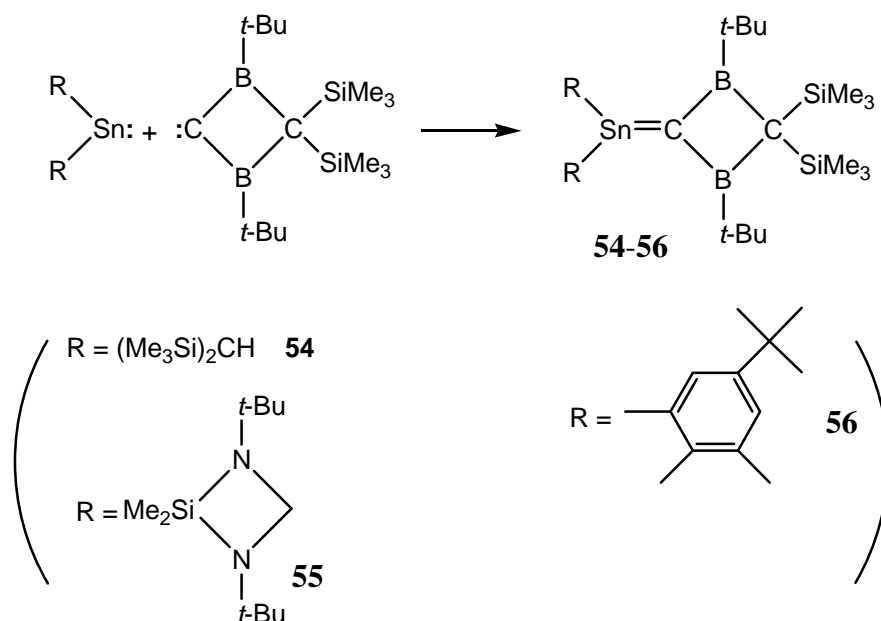
I. Bibliographie

Deux voies d'accès différentes **a** et **b** ont été mises en oeuvre pour accéder à des stannènes stables : un couplage stannylène-carbone (voie a) et une réaction de déshydrohalogénéation (voie b) d'un halogénostannane :



Voie a :

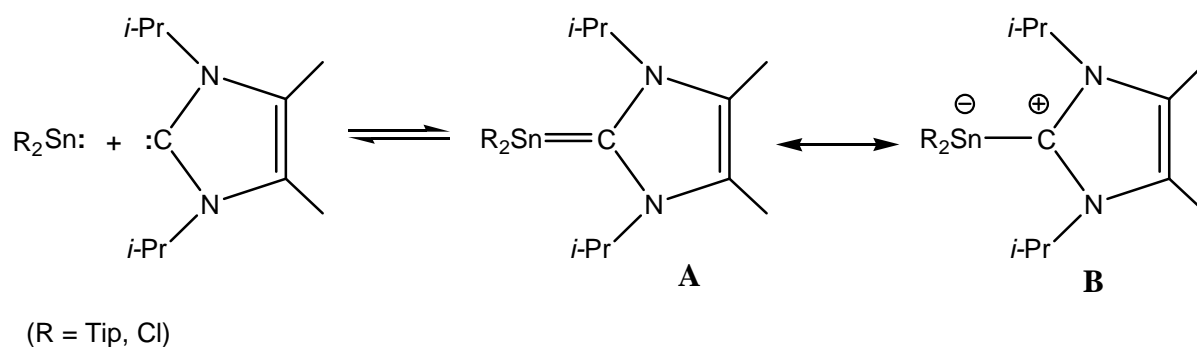
C'est en 1987 que Berndt et Meyer ² ont isolé les premiers stannènes stables **54** et **55** par un couplage stannylène-carbène. Le même carbène a été utilisé plus tard par Weidenbruch pour conduire au stannène **56** présentant un environnement quasiment plan autour des atomes de carbone et d'étain de la double liaison ³. **56** est le premier stannène dont la planéité approche celle calculée théoriquement pour le composé parent $H_2Sn=CH_2$ ⁴. La double liaison Sn=C de 2,032(5) Å est largement raccourcie par rapport à une simple liaison (généralement 2,15 à 2,20 Å ⁵ soit à peu près 7 %.



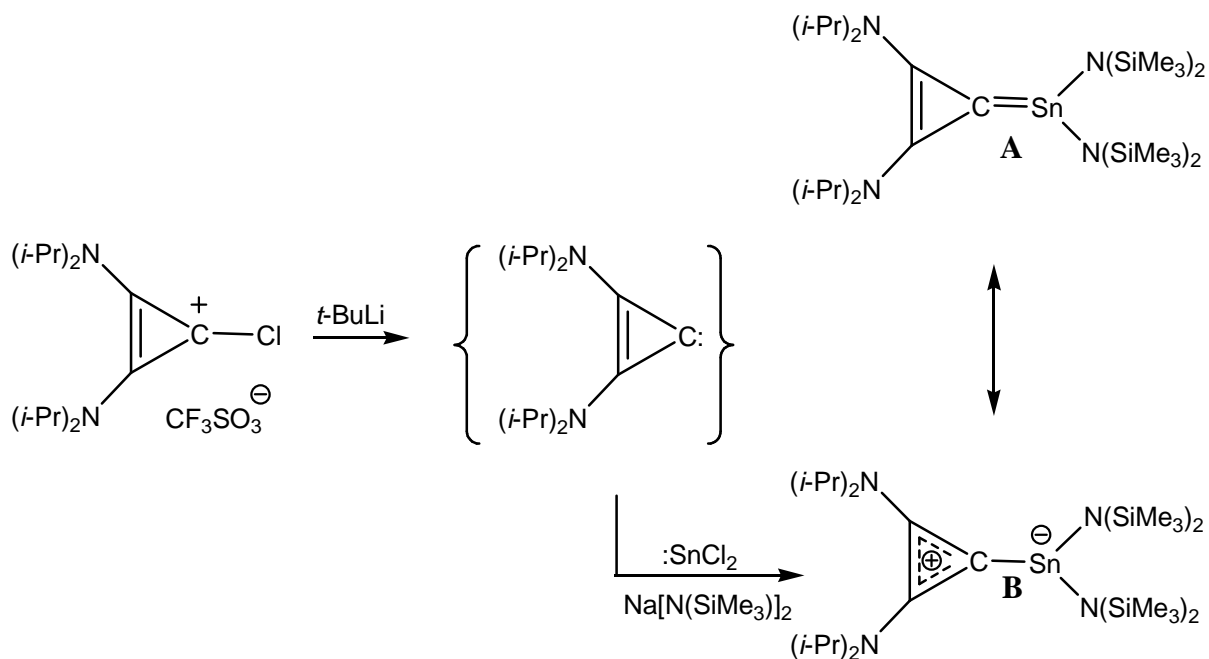
D'une manière générale, les stannènes **54-56** présentent un raccourcissement notable de la double liaison par rapport à une simple liaison. Même si la géométrie de l'étain est quasiment plane dans toutes les structures, on observe des angles de torsion qui indiquent une diminution du recouvrement des orbitales p par rapport aux silènes et aux germènes et probablement un caractère polaire de la liaison Sn-C.

Un couplage a également été réalisé à partir d'un carbène de type imidazolylidène en présence d'un stannylène substitué ou de $SnCl_2$ ⁶. Dans le cas du dérivé comportant deux Tip sur l'atome d'étain, l'étude par diffraction des rayons X révèle une longue double liaison Sn=C (2,379 Å) avec un squelette non plan. La liaison est probablement fortement polarisée et mieux décrite par la forme limite **B** que par la molécule à double liaison **A**, à savoir Sn^- et C^+ ce qui est l'inverse de la polarité attendue en tenant compte des électronégativités respectives

de l'étain (~ 1,90) et du carbone (~ 2,5).



En 1997, Schumann et al. ont fait réagir un carbène transitoire avec un stannylène ⁷ :



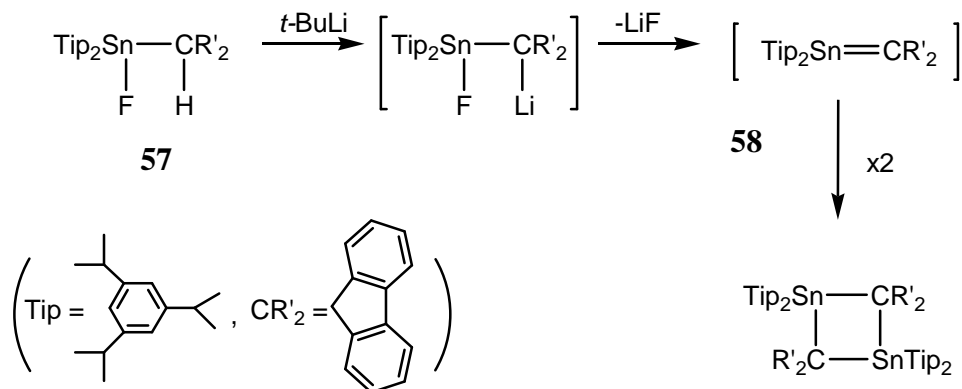
La structure obtenue est probablement mieux décrite par la forme limite **B** que la structure de la double liaison **A**.

En effet, la molécule n'est pas plane et la distance Sn-C est de 2,30 Å, ce qui est plus proche de la longueur attendue pour une liaison simple.

Voie b :

Une voie efficace pour conduire aux dérivés doublement liés >M=M'< est la déshydrohalogénéation des précurseurs □-halogénés >M(X)-M'(H)< correspondants. Ainsi,

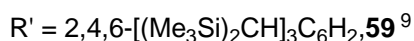
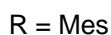
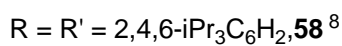
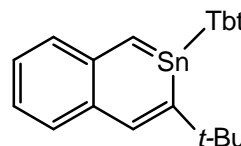
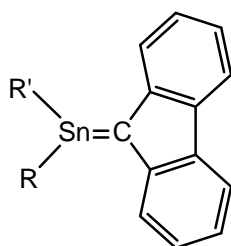
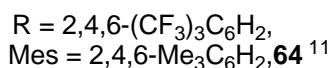
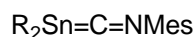
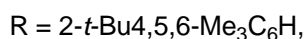
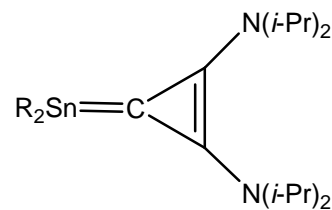
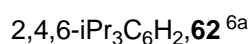
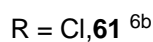
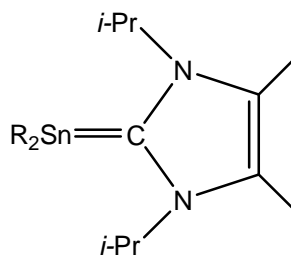
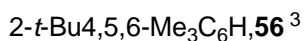
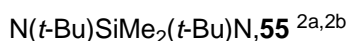
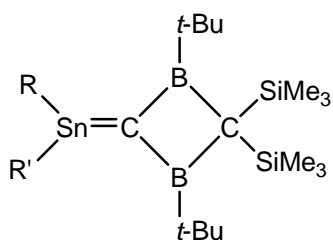
l'action d'un organolithien sur le fluorostannane **57** conduit à un nouveau stannène **58**, stable à basse température. A température ambiante, il se convertit lentement en un dimère tête-queue ⁸:



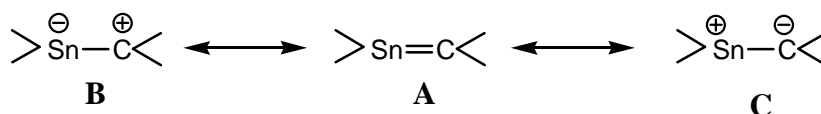
Cette synthèse a été suivie par RMN de l'étain 119 à basse température. Le lithien intermédiaire rouge sang a pu ainsi être caractérisé. On observe vers -3 °C le stannène violet qui se dimérise ensuite entre 0 et 20 °C. Le stannène présente un déplacement chimique à 288,0 ppm en RMN ¹¹⁹Sn.

Tout récemment, Tokitoh a utilisé le même mode opératoire pour préparer le stannène **59** avec le même groupe fluorénylidène. Grâce à un encombrement stérique supérieur sur l'étain, ce stannène s'est révélé parfaitement stable.

L'ensemble des dérivés obtenus à ce jour est présenté dans le schéma suivant.



En fonction des groupements sur l'étain et le carbone, on peut à priori avoir les trois formules limites A, B et C.



La réactivité chimique des stannènes a été relativement peu étudiée. Quelques études ponctuelles ont été réalisées à partir de stannènes stables avec les réactifs protoniques^{2a,8,9}, la benzophénone¹³, le 2,3-diméthylbutadiène⁹, l'iodure de méthyle^{8b} et la réduction par LiAlH₄^{8b}. A partir du stannène transitoire Me₂Sn=C(SiMe₃)₂¹⁴ des études ont été faites avec des alcènes, diènes, azotures et phényllithium.

En fait très souvent les stannènes préparés jusqu'ici contenaient des hétéroéléments (bore) ou possédaient des liaisons Sn–N très réactives susceptibles de réagir également. Le

stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}'_2$ présente la seule double liaison $\text{Sn}=\text{C}$ comme le principal site réactionnel, mais en raison de sa dimérisation facile, l'étude de sa réactivité est difficile.

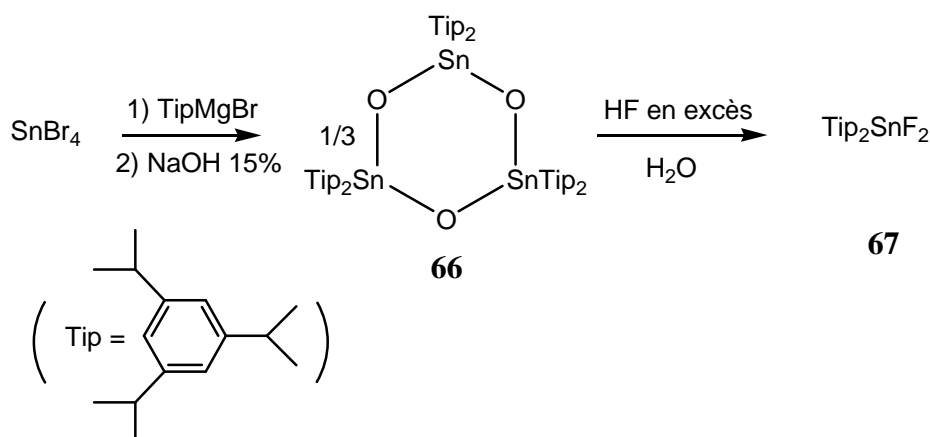
Le groupe fluorénylidène présente l'avantage de favoriser la cristallisation et de présenter une conjugaison avec la double liaison $\text{Sn}=\text{C}$ susceptible d'apporter un surcroît de stabilisation. Comme nous l'avons vu, Tokitoh, en encombrant fortement l'étain a obtenu un stannène stable.

Nous avons envisagé de faire la démarche inverse, à savoir de garder sur l'étain les 2 groupes Tip mais d'encombrer davantage le côté carbone en utilisant un groupe fluorénylidène substitué par des groupes *tert*-butyles.

II. Synthèse des précurseurs du stannène

A. Synthèse de Tip_2SnF_2

La première étape de la synthèse est la préparation du difluorostannane Tip_2SnF_2 **67**. Ce dernier est obtenu par traitement du trisannoxane-cyclique **66**¹⁵ par l'acide fluorhydrique aqueux selon un procédé décrit par Anselme et al.⁸ :



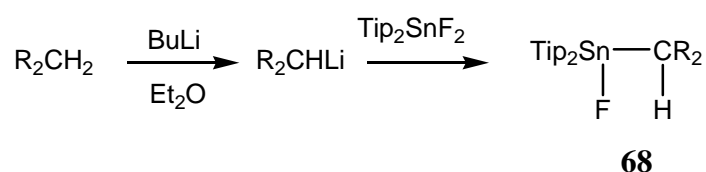
Il est également possible d'utiliser SnCl_4 . Le produit intermédiaire est alors constitué d'un mélange d'halogénures $\text{Tip}_2\text{SnClBr}$ et $\text{Tip}_2\text{SnBr}_2$ qui sont tous transformés en oxyde par traitement avec $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$.

67 est facilement identifié en RMN du fluor notamment grâce aux satellites de l'étain : ainsi, on observe un signal à -182,9 ppm ($^1\text{J}_{\text{Sn-F}}^{117} = 2774 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{Sn-F}}^{119} = 2893 \text{ Hz}$). **67** résonne

à -16,7 ppm en RMN de l'étain 119 sous la forme d'un triplet avec une constante $^1J_{\text{SnF}}$ de 2893 Hz.

Le 2,7-di-*tert*-butylfluorène H_2CR_2 a été synthétisé comme décrit précédemment à partir du fluorène et de *t*-BuCl, en présence de FeCl_3 ou d' AlCl_3 .

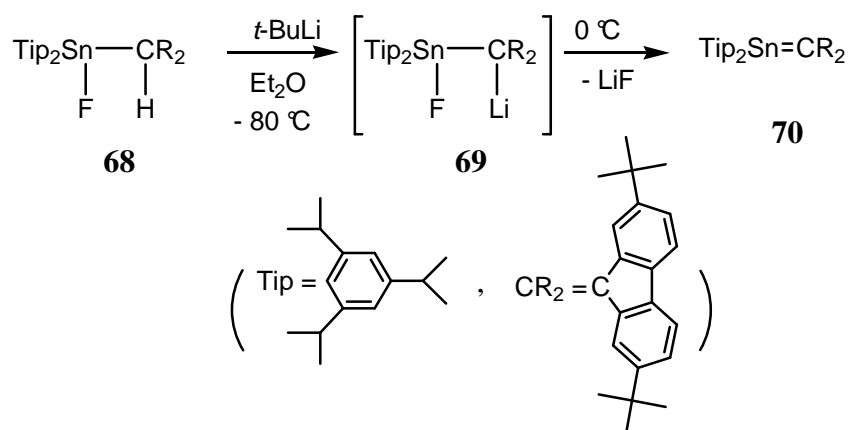
B. Synthèse de $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{CHR}_2$ **68**



68 a été obtenu par action du 2,7-di-*tert*-butylfluorényllithium sur Tip_2SnF_2 . Le 2,7-*t*-Bu₂fluorényl(fluoro)stannane **68** est identifié par ses caractéristiques de RMN de l'étain ($\delta^{119}\text{Sn} = -22,4$ ppm), du fluor ($\delta^{19}\text{F} = -184,6$ ppm), avec des satellites correspondant au couplage avec les étains 117 (2320,9 Hz) et 119 (2428,0 Hz) et en proton ($\delta_{\text{CH}} = 4,96$ ppm); ce dernier signal est un singulet, le couplage avec le fluor à travers l'étain étant très faible ou nul.

III. Synthèse de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$

Le stannène est obtenu par la réaction de déshydrofluoration attendue : l'action de *t*-BuLi à -80 °C sur **68** conduit au lithien intermédiaire **69** de couleur rouge. Au fur et à mesure que la température du mélange réactionnel monte, on observe que celui-ci devient violet. A température ambiante, il présente une couleur d'un violet extrêmement intense.

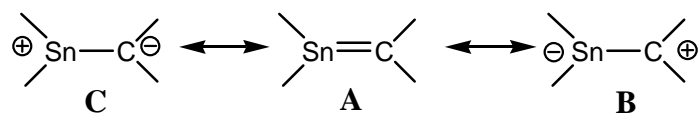


Le stannène **70** est cristallisé dans Et₂O/pentane (30/70) et s'est révélé extrêmement stable thermiquement ; il est retrouvé inchangé après trois mois à la température ambiante en tube scellé et également après chauffage à 120 °C pendant 15 h ; il n'est décomposé qu'après chauffage à 150 °C pendant 20 h conduisant à plusieurs dérivés qui n'ont jusqu'ici pu être identifiés ($\delta^{19}\text{Sn}$: - 3,1 ppm (45%) ; - 57,0 ppm (10%) ; - 75,0 ppm (25%) ; -102,11 ppm (10%) ; -103,6 ppm (10%).

Le stannène **70** présente donc une stabilité thermique extrêmement importante par rapport à son isologue dans lequel les 2 groupes *tert*-butyles en position 2,7 sont remplacés par deux hydrogènes, même si les *tert*-butyles sont relativement loin de la double liaison. En effet comme nous l'avons dit précédemment, le stannène sans les deux groupes *tert*-butyles se dimérise vers 0°. Ce résultat montre bien l'importance des effets stériques dans la stabilisation des espèces doublement liées.

Le stannène **70** est caractérisé par un déplacement chimique en RMN ¹¹⁹Sn à 277 ppm. Cette valeur est comparable à celle des stannènes obtenus précédemment à savoir 288 ppm pour **58**⁸ et 270 ppm pour **59**⁹. Il semble donc que la présence des groupes *tert*-butyles n'ait que très peu d'influence sur le déplacement chimique. Un déplacement chimique à champ beaucoup plus faible est observé pour les stannènes **54** (835 ppm²), **55** (647 ppm²), **62** (710 ppm¹¹) et **56** (374 ppm³). Ceci est sans doute lié à la présence d'un atome d'étain beaucoup plus positif dû à une contribution notable de la forme **C**.

Par contre le stannène **61**^{6b} et le stannène **63** obtenu par Schumann⁷ présentent un déplacement chimique à champ beaucoup plus fort -59,4 ppm et -44,69 ppm respectivement. Schumann postule une meilleure description de la structure par la forme limite **B**.

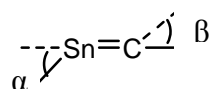


Un signal à 146,9 ppm est observé pour le C sp^2 de **70** (133,85 ppm dans **58**^{8a} et 144,9 ppm dans **59**⁹).

Le stannène **70** a été caractérisé par diffraction de RX (Fig 1); il présente une double liaison Sn1-C1 de 2,003(5) Å soit environ 7% plus courte qu'une simple liaison Sn-C classique qui est d'environ 2,14 Å⁵ comme c'est le cas pour la liaison Sn-C(Tip) [Sn-C22 = 2,138(4) Å et Sn-C37 = 2,156(4)Å]. Il s'agit de la plus courte double liaison Sn=C jamais observée, légèrement plus courte que celle du stannapentafulvène de Tokitoh qui est de 2,016 Å. Elle est très proche de la valeur calculée pour H₂Sn=CH₂ (1,98 Å) et se rapproche de celles observées avec **54** (2,025 Å), ² **56** (2,032 Å), ³ **60** (2,032 Å)³ et **59** (2,016 Å)⁹ qui peuvent être considérés comme de véritables stannènes. Par contre les distances Sn=C dans **61** (2,29 Å), ^{6b} **62** (2,379 Å), ^{6a} **63** (2,303 Å)⁷ et **64** (2,397 Å)¹¹ sont plus longues que les simples liaisons Sn-C, ce qui fait penser que ces dérivés sont davantage des complexes stannylène-carbène que de véritables stannènes.

Rappelons que le raccourcissement entre simple et double liaison est l'un des indices pour vérifier si l'on a une véritable double liaison. Ainsi entre alcane (1,54 Å) et alcène (1,34 Å) on a 13%. Entre le germane Mes₂Ge(H)-CHR₂ et le germène Mes₂Ge=CR₂ (1,80 Å) on a environ 10%. En descendant dans la classification périodique, le pourcentage de raccourcissement devient moins important comme attendu, notamment pour des questions de recouvrements orbitales qui se font moins bien.

L'angle entre les 2 plans C22-Sn1-C37 et le groupe fluorénylidène C1-C13-C2 est de 10 ° ce qui fait que le squelette est pratiquement plan, presque autant que celui du germène Mes₂Ge=CR'₂ sans les groupes *tert*-butyles en positions 2,7 (5.9 °)¹⁶. De plus les atomes d'étain et de carbone sp^2 sont complètement plans, la somme des angles sur ces éléments étant de 360°. Il s'agit du plus faible twisting observé pour un dérivé à double liaison Sn=C; un angle beaucoup plus grand a été rapporté dans le stannène **59** (28,5 °)⁹. Selon la nature des substituants sur l'étain et le carbone, l'angle de twist varie de 11,9 ° à 61 °^{2, 3} pour les stannènes **59**, **55**, **56** et **60**. Remarquons cependant que dans le stannène **59** qui présente un twisting de 11,9 ° proche de celui de notre stannène, les atomes d'étain et de carbone ne sont pas plans et présentent des angles α et β respectivement de 13,2° et 9,7°.



Toutes les données physicochimiques (important raccourcissement de la distance Sn-C, planéité totale des atomes d'étain et de carbone et squelette C₂Sn=CC₂ pratiquement plan) font que ce stannène peut être considéré comme un véritable hétéroalcène, donc un homologue supérieur d'un alcène.

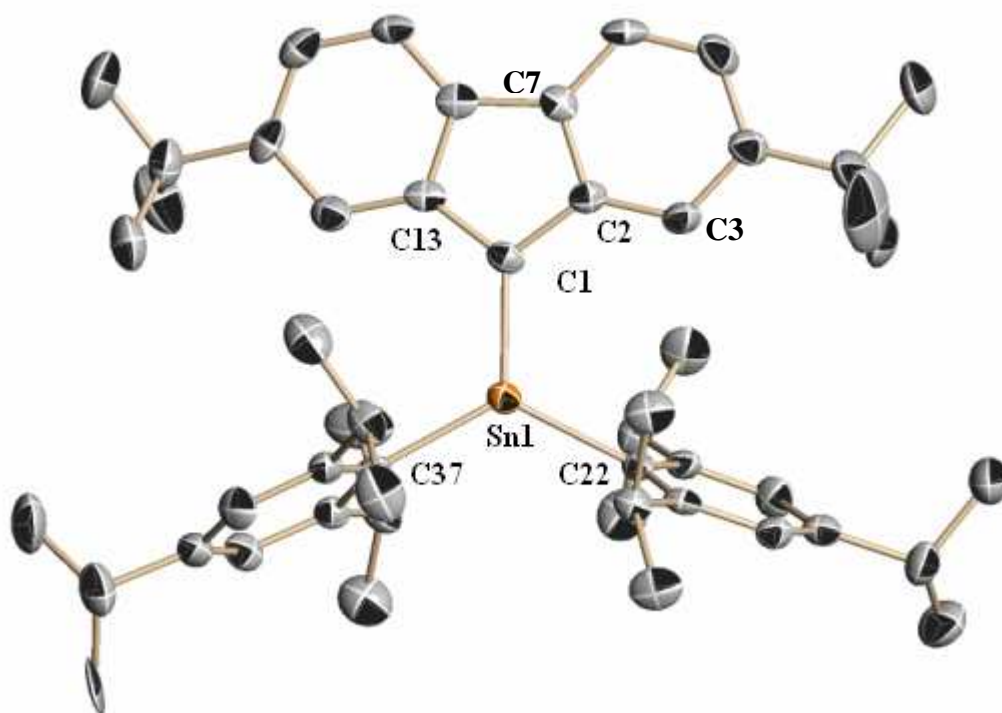
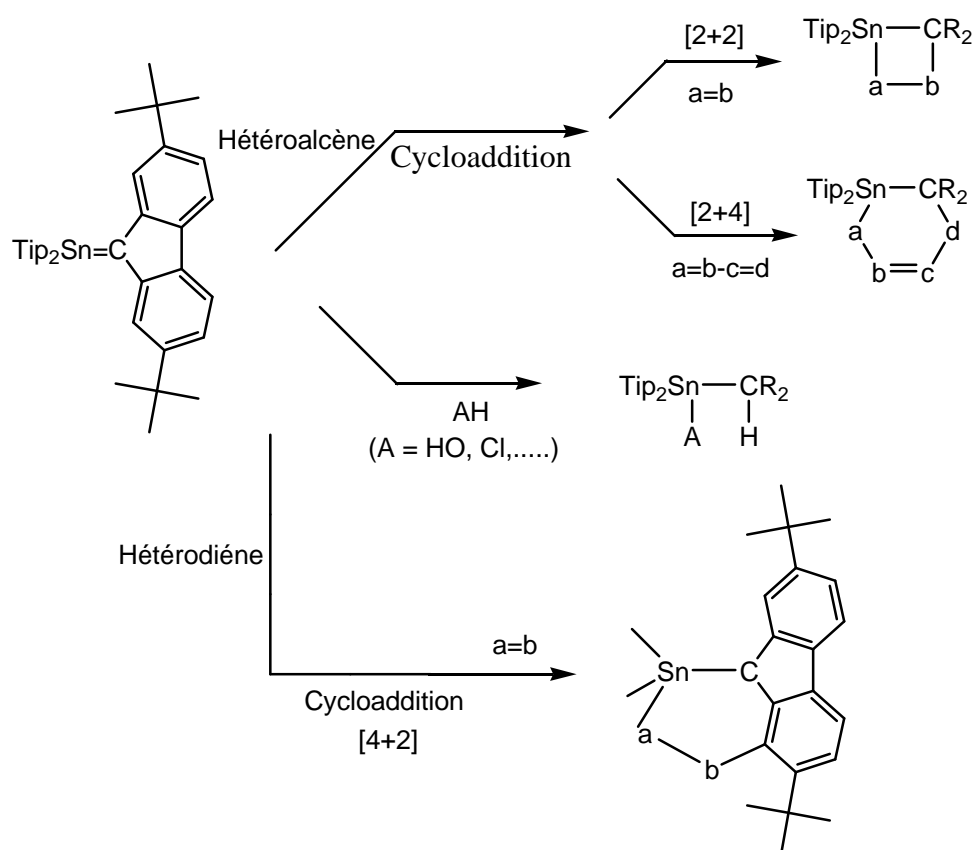


Fig 1. Structure moléculaire du stannène **70**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

Sn1-C1 2.003(5), Sn1-C22 2.138(4), Sn1-C37 2.156(4), C1-C2 1.457(6), C1-C13 1.464(6), C2-C3 1.392(6), C2-C7 1.423(6), C22-Sn1-C37 124.69(17), C22-Sn1-C1 119.04(18), C37-Sn1-C1 116.27(18).

IV. Etude de la réactivité du stannène 70

Le stannène, dû à sa structure, pourrait présenter une réactivité très variée. En raison de la polarité de la double liaison $\text{Sn}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$, il peut en théorie donner des dérivés d'addition avec les réactifs possédant un H faiblement acide; il peut également donner plusieurs types de réactions de cycloaddition ([2+2], [2+3], [2+4]) entre la double liaison $\text{Sn}=\text{C}$ et divers dérivés insaturés. Il pourrait aussi, éventuellement, se comporter comme un diène en raison de la présence du groupe fluorénylidène conjugué avec la double liaison $\text{Sn}=\text{C}$, l'entité $\text{Sn}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ étant de plus dans une position cisoïde favorable.



Nous avons donc entrepris l'étude de la réactivité du stannène pour examiner ces différentes possibilités.

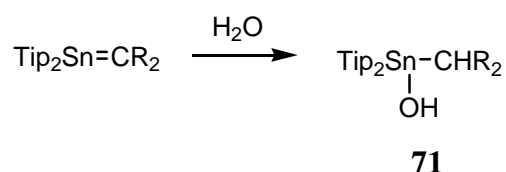
Nous décrirons successivement l'action de l'eau, d'aldéhydes et de cétones saturés, d'aldéhydes et de cétones α -éthyléniques, de cétone possédant des H en α du CO, de cumulènes, de diènes et d'acétyléniques.

Comme le stannène est obtenu de façon pratiquement quantitative, nous avons étudié sa réactivité sur des solutions brutes contenant LiF. Ce dernier n'est pas gênant pour les diverses réactions étudiées.

Le stannène étant d'un violet intense, il est très facile de voir s'il réagit, la couleur du mélange réactionnel devenant en général jaune.

1. Hydrolyse du stannène

L'action de l'eau sur une solution violette de stannène conduit immédiatement à sa décoloration. L'analyse de RMN montre la formation de l'hydroxystannane **71** :



Comme attendu, l'oxygène est lié à l'étain, en raison de la polarité $\text{Sn}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ et de la force de la liaison Sn-O. De semblables réactions d'hydrolyse très faciles et quantitatives ont également lieu avec toutes les espèces doublement liées $\text{M}=\text{C}$ ou $\text{M}=\text{M}'$.

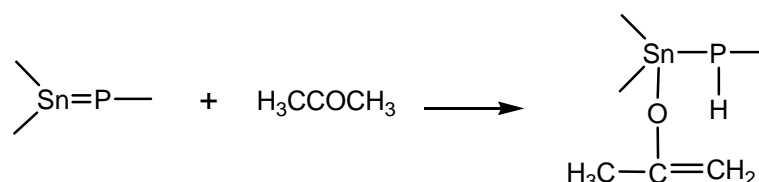
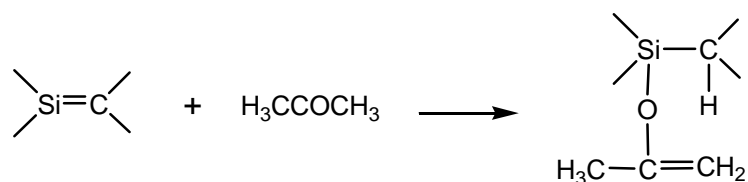
2. Dérivé carbonylé énolysable: obtention de **72**

Avec l'acétone, deux types de réactions sont à priori possibles :

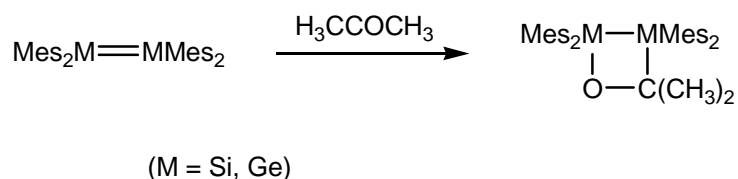
- une cycloaddition [2+2] avec le groupe carbonyle,
- une ène-réaction.

En fonction de la nature des dérivés doublement liés $\text{M}=\text{M}'$, les 2 types de réactions ont été observés :

avec les composés possédant une double liaison polarisée, seule la ène-réaction a lieu. C'est le cas par exemple avec les silènes $\text{Si}=\text{C}$ et les phosphastannènes $>\text{Sn}=\text{P}-$:

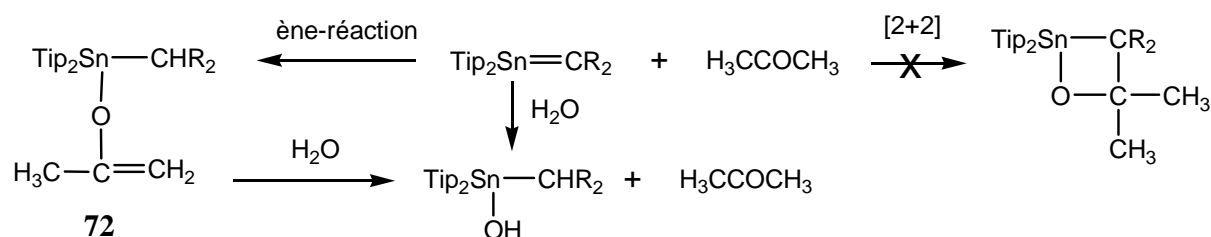


par contre la cycloaddition [2+2] est observée généralement avec les dérivés doublement liés symétriques possédant une double liaison non polarisée: c'est le cas des digermènes et des disilènes substitués par des groupes Mes :



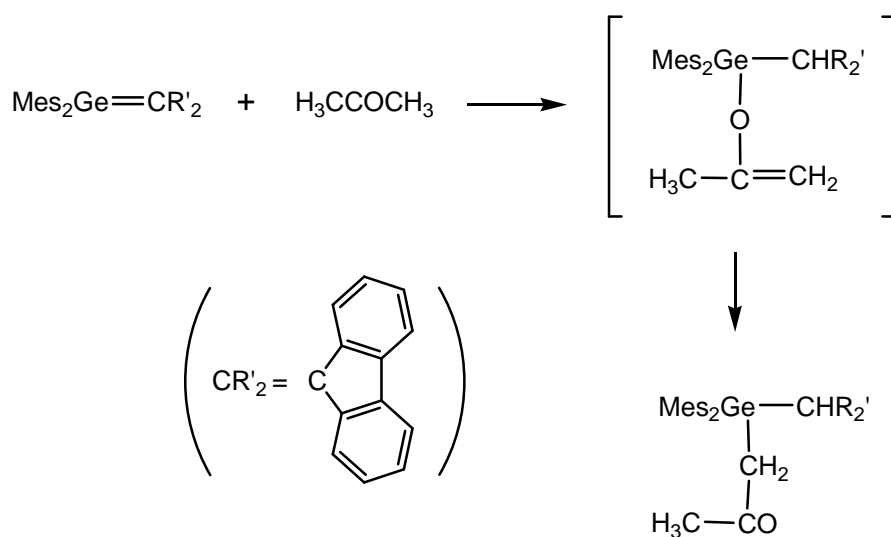
Notons que dans les disilènes substitués par des groupes *t*-Bu, les 2 réactions ont lieu simultanément.

En fait avec le stannène **70**, seule la ène-réaction a été observée pour conduire au vinylstannyléther **72**.



Le dérivé **72** a été caractérisé en RMN ^{119}Sn par un signal à -96 ppm, en RMN ^{13}C ($\text{OC}=\text{CH}_2$ $\delta = 160.2$ et 86.5 ppm respectivement) et par RMN ^1H ($=\text{CH}_2$: 3.83 et 3.88 ppm). Ce vinylstannyléther est facilement hydrolysé pour conduire à l'hydroxystannane **71** (également obtenu par action de l'eau sur le stannène) et à l'acétone.

Notons que dans le cas du germène analogue $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}'_2$ la première étape de la réaction avec l'acétone est une ène-réaction conduisant à la formation de vinylgermyléther qui subit ensuite le réarrangement de Lutsenko conduisant à une cétone germaniée ¹⁶:



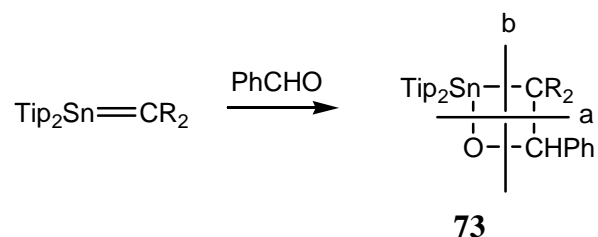
Dans le cas du vinylstannyléther, un tel réarrangement ne se produit pas, ce dernier dérivé étant stable. On peut penser que l'encombrement stérique plus important en raison de la présence de deux groupes *tert*-butyles sur le fluorényle, est l'une des raisons. Pour des problèmes de longueurs de liaison, il est également beaucoup plus difficile au dérivé de l'étain de former un pseudo-cycle à 4 chaînons qui est normalement l'intermédiaire dans ce type de réarrangement.

3. Benzaldéhyde : obtention des cycles à 4 chaînons **73** et à 6 chaînons **74**

Par addition du benzaldéhyde à une solution de stannène **70** à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nous avons obtenu une décoloration très rapide du stannène dès $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'analyse de la réaction montre qu'il s'est formé un dérivé cyclique à 4 chaînons **73** par une réaction de cycloaddition [2+2]. L'intégration en RMN ^1H montre qu'il y a un benzaldéhyde pour un stannène. Un singulet extrêmement large (de 1,20 à 1,40 ppm) est observé pour les méthyles des groupes isopropyles, au lieu des doublets attendus. Ceci est lié à un phénomène de rotation lente des groupes Tip, à l'échelle de temps de la RMN. On peut penser que la forme de ce signal montre qu'on est très près de la coalescence à cette température.

En RMN ^{13}C , on observe un signal à 81,5 ppm caractéristique d'un carbone lié à un oxygène avec des satellites dus au couplage avec les étains 117 (80,0 Hz) et 119 (86,1 Hz). Comme la valeur des constantes de couplage montre qu'il s'agit d'un couplage ^2J , on peut en déduire, comme attendu, que l'oxygène est lié à l'étain ; cette régiosélectivité est bien sûr liée à de nombreux facteurs : la force de la liaison Sn-O, la première étape étant probablement une attaque nucléophile de l'oxygène sur l'étain et la nature des charges relatives $\text{Sn}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ et $\text{PhHC}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$.

Le spectre de masse, où le pic moléculaire est présent, apporte une preuve supplémentaire avec les 2 coupures a et b donnant respectivement les fragments $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ et $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{O}$, ce dernier prouvant la régiosélectivité de la réaction.



Enfin la preuve définitive de la structure est donnée par une analyse structurale par rayons X (fig 2).

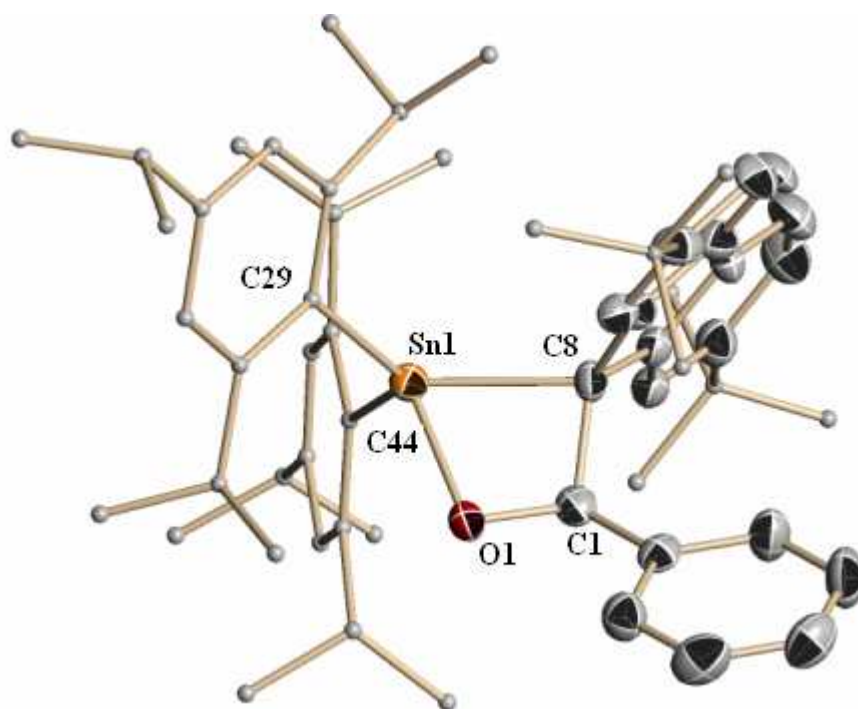
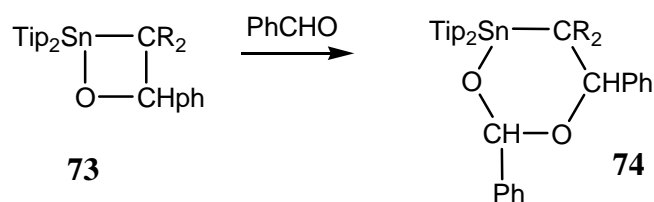


Fig 2. Structure moléculaire de l'oxastannétane **73**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°). La molécule de solvant (1/2 THF) a été omise.

Sn1-C8 2.223(5), Sn1-O1 2.038(3), O1-C1 1.419(6), C(1)-C(8) 1.559(7), Sn1-C29 2.168(5), Sn1-C44 2.182(5), C29-Sn1-C44 123.98(18), C29-Sn1-C8 119.80(18), C44-Sn1-C8 112.94(18), O1-Sn1-C8 68.43 (16), Sn1-C8-C1 83.8(3), C8-C1-O1 107.4(4), C1-O1-Sn1 94.5(3).

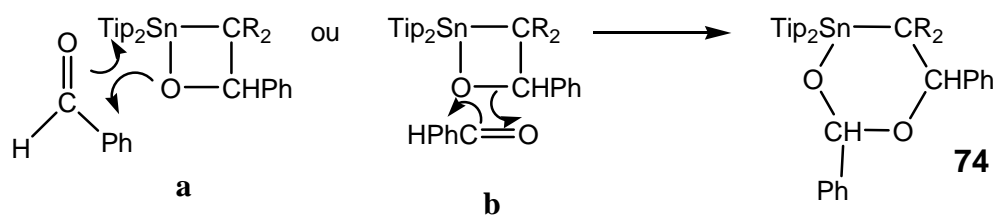
La liaison Sn-C⁸ (2,223(5) Å) est légèrement plus longue que la liaison standard (2,14 – 2,15 Å)⁵ pour des raisons d'encombrement stérique. Par contre les liaisons Sn-C(Tip) (2,168(5) et 2,182(5) Å) sont pratiquement dans la norme, de même que la liaison Sn-O. De façon surprenante, la somme des angles sur l'étain avec les trois carbones est proche de 360° (351,72°).

L'addition d'un second équivalent de PhCHO conduit au cycle à 6 chaînons **74**.



Nous avons envisagé 2 mécanismes pour la formation du cycle à 6 chaînons **74** :

- voie a : insertion du benzaldéhyde dans la liaison Sn-O,
- voie b : insertion du benzaldéhyde dans la liaison C-O.



La voie **a** est certainement plus favorable que la voie **b** car la liaison Sn-O est nettement plus réactive et plus fragile que la liaison C-O.

Le dérivé **74** peut aussi être obtenu directement à partir du stannène en ajoutant dès le départ 2 équivalents de benzaldéhyde.

L'hétérocycle **74** a été également caractérisé par une étude structurale par rayons X (fig 3).

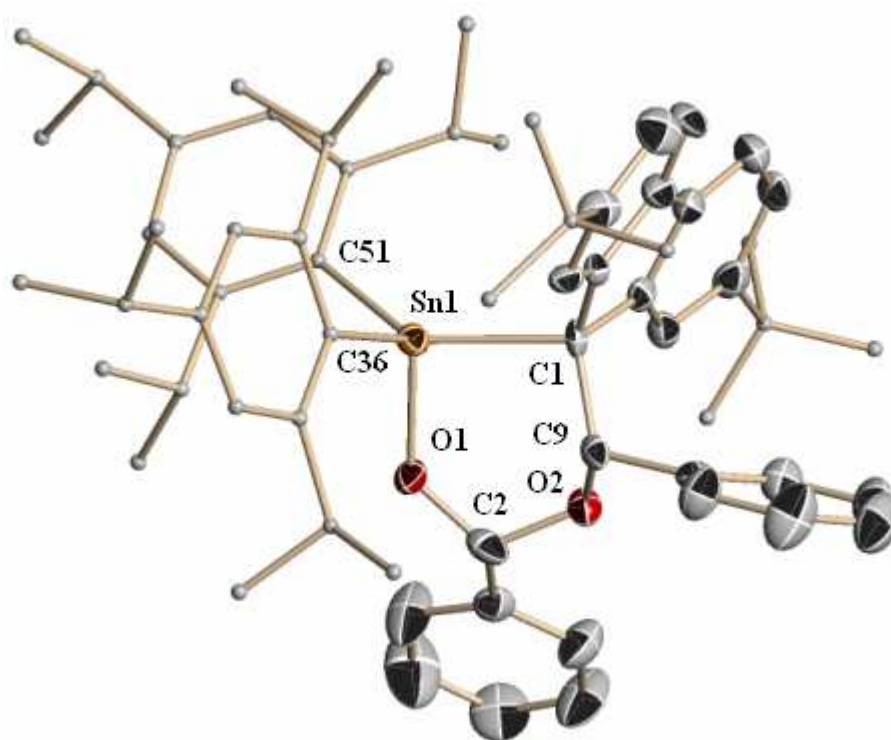


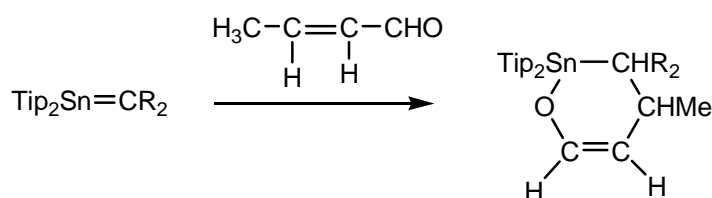
Fig 3. Structure moléculaire du cycle à 6 chaînons **74**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire. Sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°). La molécule de pentane a été omise.

Sn1-C1 2.217(5), Sn1-O1 2.003 (4), O1-C2 1.383(7), C2-O2 1.424(6), O2-C9 1.436(6), C1-C9 1.551(7), Sn1-C36 2.176(6), Sn1-C51 2.150(5), C36-Sn1-C51 103.8(2), C36-Sn1-C1 109.06(19), C51-Sn1-C1 134.5(2), O1-Sn1-C1 95.84(18).

La longueur de la liaisons Sn1C1 (2.217 Å) est comme précédemment plus longue que la liaison Sn-C standard en raison de l'encombrement stérique. Le cycle à 6 chaînons dioxastannalane se présente sous une forme enveloppe, les 4 atomes O1,Sn,C1 et C9, étant pratiquement dans un plan

4. Aldéhydes α -éthyléniques : obtention de **75**

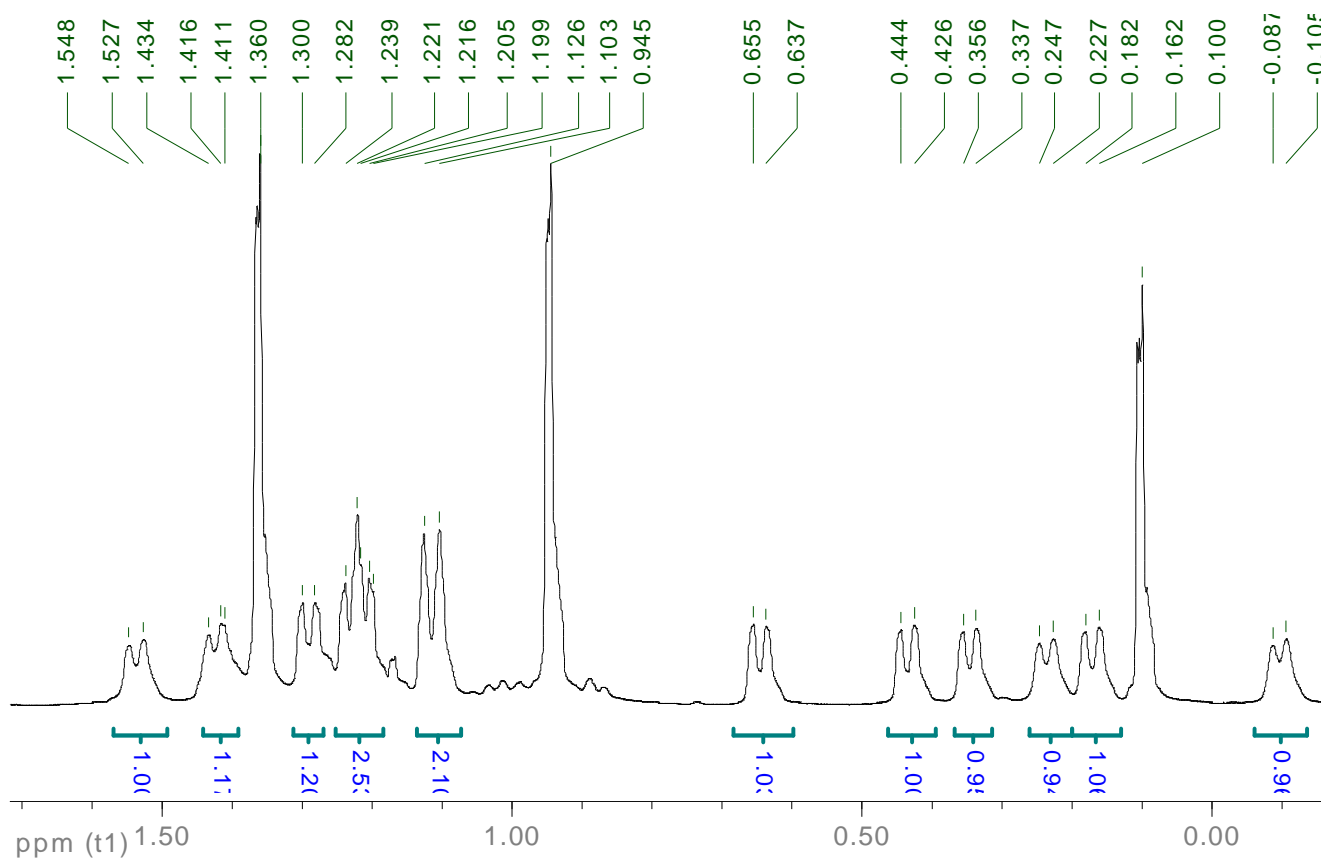
Par addition du crotonaldéhyde à une solution de stannène **70** à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nous avons observé une réaction de cycloaddition [2+4] exclusive conduisant au cycle à 6 chaînons **75**, **75** a été caractérisé par RMN ^{119}Sn , ^1H et ^{13}C .



Sur le spectre de RMN en proton entre $-0,5$ et $1,7$ ppm, en plus du doublet attendu pour le méthyle de l'entité crotonaldéhyde on observe **12 doublets** pour les **12 méthyles** des isopropyles (en raison du couplage avec le CH de ce groupe), pour les **12 méthyles** des isopropyles.

Tous les **méthyles** sont inéquivalents : les 2 méthyles d'un même groupe isopropyle sont diastéréotopes ainsi que les 2 groupes **Tip**. Comme la rotation de chaque groupe **Tip** autour de la liaison SnC est lente à l'échelle de temps de la RMN, les 2 groupes iPr ortho sur chaque Tip ont un environnement différent et apparaissent donc à des déplacements chimiques différents. Cette rotation lente est bien sûr liée à l'encombrement stérique très important qui permet la stabilisation de la molécule.

Spectre de RMN ^1H de **75** entre -0,5 et 1,9 ppm



75 a été caractérisé par une structure aux rayons X (fig 4).

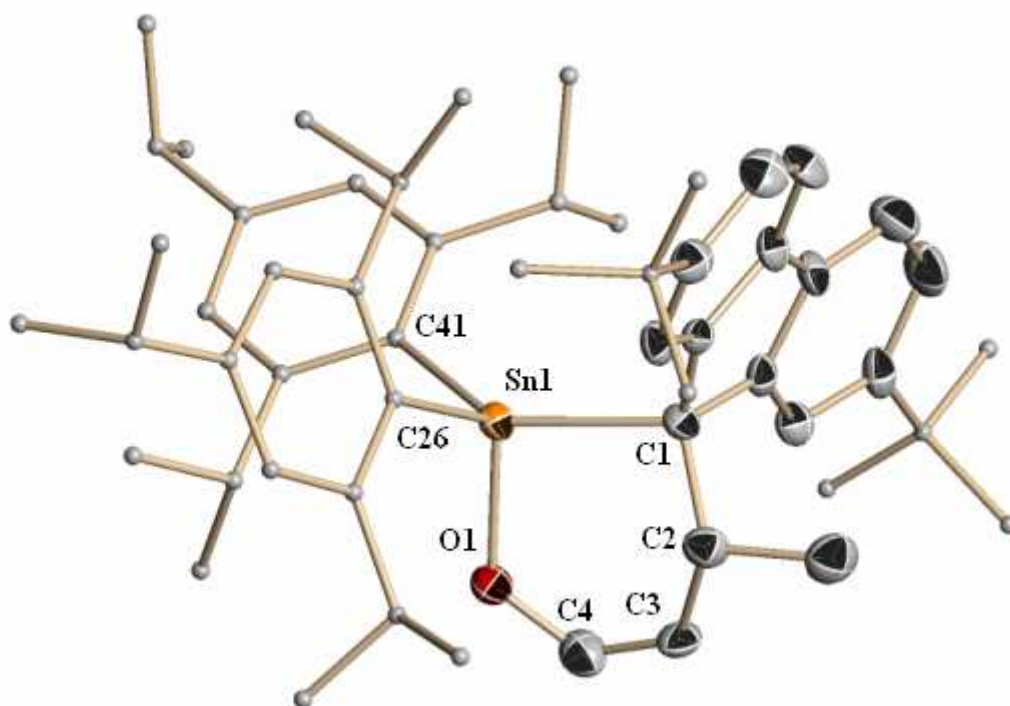


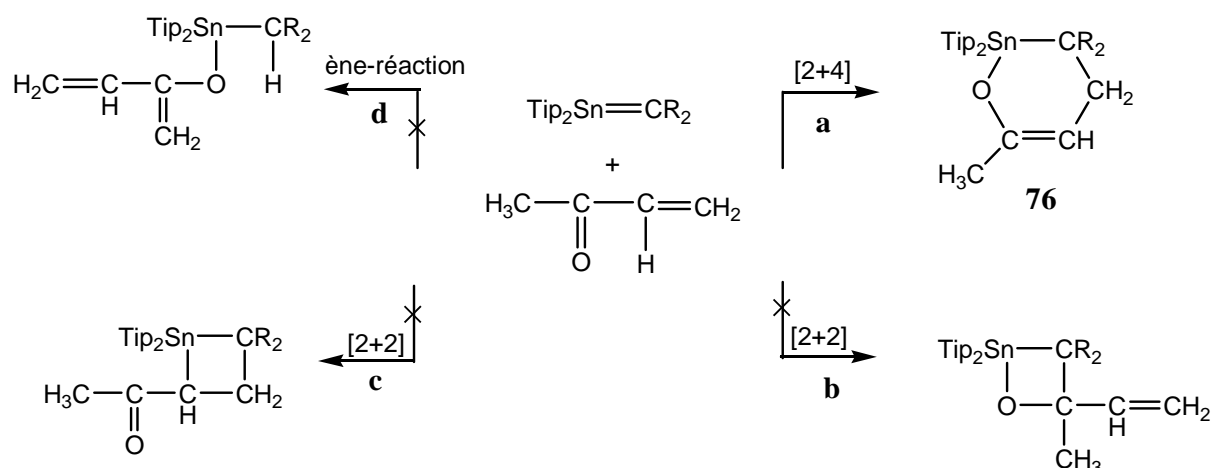
Fig 4. Structure moléculaire du cycle à 6 chaînons **75**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

Sn1–C1 2.220(4), Sn1–O1 2.027(3), O1–C4 1.329(6), C4–C3 1.339(7), C3–C2 1.514(7), C2–C1 1.560(6), Sn1–C41 2.166(4), Sn1–C26 2.164(5), C41–Sn1–C26 103.57(18), C41–Sn1–C1 119.07(19), C26–Sn1–C1 134.89(18), O1–Sn1–C1 96.53(15).

5. Méthyl vinyl cétone : obtention du cycle à 6 chaînons **76**

Avec la méthylvinylcétone, plusieurs réactions étaient possibles :

- une cycloaddition [2+4] comme dans le cas du crotonaldéhyde (a),
- une cycloaddition [2+2] sur le groupe carbonyle (b),
- une cycloaddition [2+2] sur la double liaison C=C qui apparaissait cependant très peu probable (c),
- une ène-réaction comme dans le cas de l'acétone (d) :



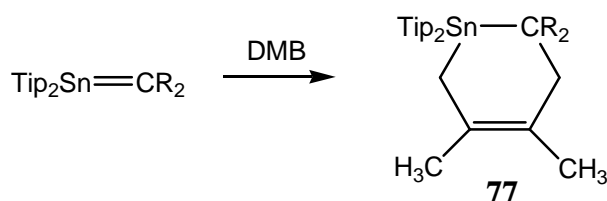
En fait par addition de la méthylvinylcétone à une solution de stannène **70** à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nous avons observé uniquement une réaction de cycloaddition [2+4] (a) conduisant au cycle à 6 chaînons **76**.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans la réaction entre le germène $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ et les aldéhydes et cétones α -éthyléniques, qui conduit également à des cycloaddition [2+4].

Nous n'avons pas observé de ène-réaction, alors qu'il y a le motif $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$, comme dans l'acétone. La réaction de cycloaddition est donc plus rapide que la ène-réaction.

6. 2,3-Diméthylbutadiène

Le stannène **70** réagit de façon quantitative avec le 2,3-diméthylbutadiène pour conduire, par une réaction de type Diels–Alder, au cycloadduit à 6 chaînons correspondant **77**.



Nous n'avons pas observé de π -réaction avec les groupes méthyles, type de réaction qui a souvent lieu à partir des silènes.

77 a été caractérisé par ses données physicochimiques, notamment de RMN, et grâce à une étude structurale par rayons X qui montre des longueurs et angles de liaison classiques.

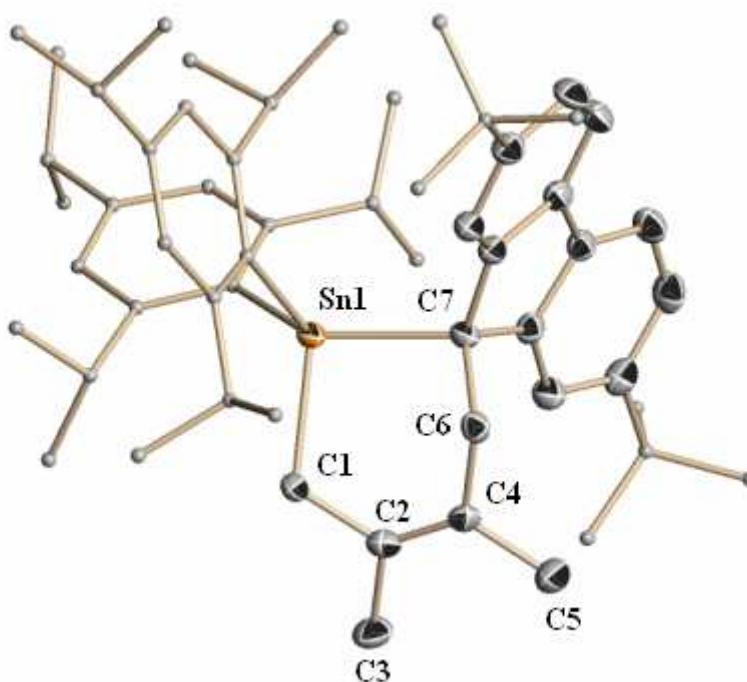
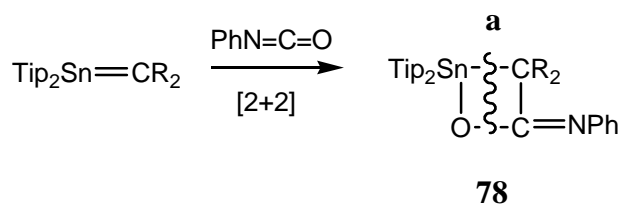


Fig 5. Structure moléculaire du cycle à 6 chaînons **77**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire les molécules de solvant éther ont également été enlevées; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

Sn1-C7 2.228(2), Sn1-C1 2.190(2), C1-C2 1.504(3), C2-C4 1.339(3), C2-C3 1.515(3), C4-C5 1.506(3), C4-C6 1.523(3), C6-C7 1.564(3).

7. Phénylisocyanate : obtention de **78**

Avec le phénylisocyanate PhNCO deux réactions de cycloaddition [2+2] sont à priori possibles : avec la double liaison C=O ou avec la double liaison C=N. En fait, nous avons observé une réaction totalement régio- et chimiosélective, avec la cycloaddition [2+2] entre les doubles liaisons Sn=C et C=O et formation de l'oxastannétane **78**.



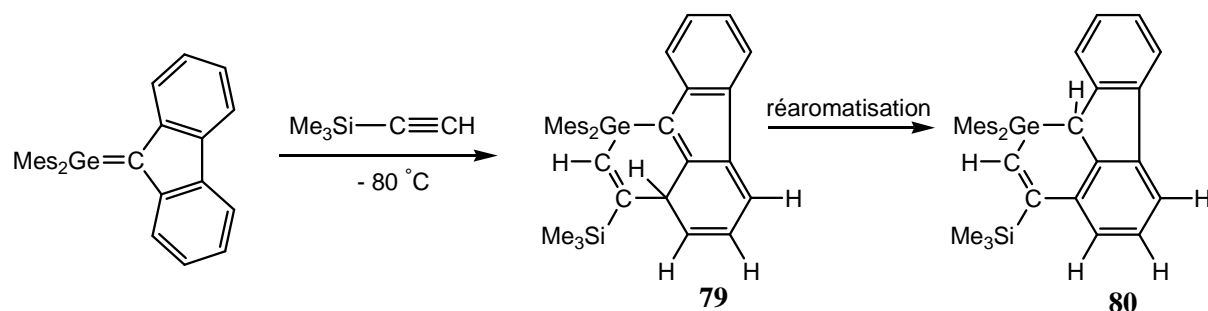
78 a été caractérisé par RMN ^{13}C et ^{119}Sn et IR.

L'un des arguments en faveur de la structure **78** est apporté par la spectrométrie de masse où l'on voit, suite à une coupure selon **a**, des fragments correspondants à $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ et $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{O}$.

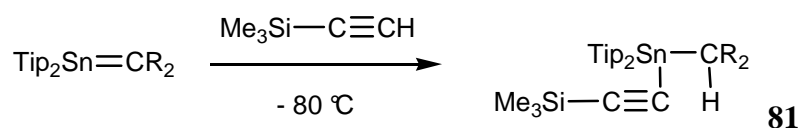
Une réaction de cycloaddition similaire, par la double liaison C=O, a été observée entre PhNCO et le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ ¹⁷.

8. Dérivés acétyléniques : obtention des stannanes **81** et **82**

Avec le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}'_2$ qui n'a pas de groupe *t*-Bu en position 2,7 une réaction de cycloaddition [4+2] avait été observée avec le triméthylsilylacétylène puisque dans ce cas le germène se comportait comme un germadiène conduisant à l'intermédiaire **79** puis par réaromatisation à l'hétérocycles **80**.

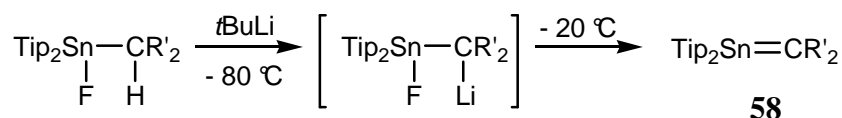


Par addition du triméthylsilylacétylène à une solution de stannène **70** à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nous avons observé une réaction avec le CH peu acide de l'alcyne conduisant au stannane **81**.

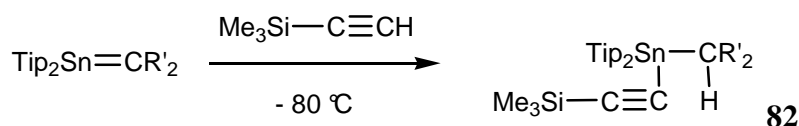


Ce dernier a été caractérisé par RMN ^{119}Sn avec un signal à $-200,9$ ppm, par RMN ^{13}C avec deux signaux à $116,3$ et $116,6$ ppm pour les carbones acétyléniques et par RMN ^1H qui indique la présence d'un proton lié au groupe fluorène.

Pensant que cette différence de réactivité entre le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2'$ et le stannène pouvait être due à la présence de groupes *tert*-butyles sur le cycle fluorénylidène, nous avons effectué la même réaction à partir du stannène transitoire $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2'$. Ce dernier a été préparé par la même méthode que $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$, à savoir une réaction de déshydrofluoration par *t*-BuLi du fluorostannane correspondant selon un processus déjà décrit⁸ :



Dés que le mélange réactionnel a complètement viré du rouge, couleur du lithien, au violet intense, couleur du stannène, la réaction est effectuée avant que **58** se dimérise. En fait, avec ce stannène **58** qui n'a pas de groupe *t*-Bu en position 2,7; la même réaction a été observée, à savoir une réaction avec l'hydrogène mobile.



Donc le stannène ne se comporte pas comme un hétérodiène contrairement au germène analogue. Il est pour le moment difficile d'en comprendre les raisons. Des calculs théoriques sont en cours pour déterminer les facteurs responsables de cette différence.

Conclusion

Nous avons pu obtenir, grâce à un encombrement stérique important à la fois côtés étain et carbone, un stannène dont les caractéristiques physicochimiques montrent qu'il s'agit d'un véritable hétéroalcène.

La présence de deux groupes *tert*-butyles sur le groupe fluorénylidène permet la stabilisation sans gêner la réactivité, qui apparaît très importante. Ainsi des cycloadditions [2+2] et [2+4] sont observées avec des aldéhydes ou cétones, aldéhydes et cétones α -éthyléniques, diènes et cumulènes.

Nous poursuivons actuellement étude de la réactivité de ce dernier est actuellement en cours.

Partie expérimentale

Synthèse de Tip₂SnF₂ **67**

67 est facilement identifiable en RMN du fluor, notamment grâce aux satellites de l'étain¹¹⁷ et ¹¹⁹ : ainsi, on observe un signal à -182,9 ppm ($^1J(^{117}\text{SnF}) = 2774 \text{ Hz}$, $^1J(^{119}\text{SnF}) = 2893 \text{ Hz}$). **67** résonne à -16,7 ppm en RMN de l'étain 119 sous la forme d'un triplet avec une constante $^1J_{\text{SnF}}$ de 2893 Hz.

RMN ¹⁹F, δ -182,9 ppm (s, $^1J_{\text{Sn-F}}^{117} = 2774,3$, $^1J_{\text{Sn-F}}^{119} = 2843,0 \text{ Hz}$)

RMN ¹¹⁹Sn, δ -16,7 ppm (t, $^1J_{\text{Sn-F}}^{119} = 2893,0 \text{ Hz}$)

Synthèse du fluoro(fluorényl)stannane Tip₂SnF-CHR₂ **68**

A une solution de 2,7-di-*tert*-butylfluorène (1,70 g, 6,11 mmol) dans 10 ml de THF, refroidie à -78 °C, sont ajoutés 3,8 ml (6,11 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane); le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration rouge. Après agitation à -78 °C pendant 15 min, le lithien formé est additionné goutte à goutte à une solution de Tip₂SnF₂ (3,44 g, 6,11 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à la même température. La solution précédemment incolore se teinte en marron. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir graduellement jusqu'à la température ambiante ; la solution devient alors blanche. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans du pentane. Après élimination des sels par filtration et évaporation d'une partie du solvant, 3,76 g du fluoro(fluorényl)stannane précurseur **68** sont obtenus sous la forme d'une poudre blanche par cristallisation à -20 °C

Rdt : 75%, PF : 153 °C

RMN ¹H, δ 0,75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 12H, *o*-CHMeMe'); 0,84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 12H, *o*-CHMeMe'); 1,07 (s, 18H, *t*-Bu); 1,11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 12H, *p*-CHMe₂); 2,41 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 4H, *o*-CHMeMe'); 2,77 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 2H, *p*-CHMe₂); 4,69 (s, 1H, CHR₂) ;

6,87 (s, 4H, H arom de Tip); 7,25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, 2H, H sur C3 et C6); 7,35 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz, 2H, H sur C1 et C8); 7,68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2H, H sur C4 et C5).

RMN ^{13}C , δ 23,9 (*p*-CHMeMe'); 24,7 et 24,8 (*o*-CHMeMe'); 31,5 (CMe₃); 34,1 ($J^{117/119}_{\text{SnC}} = 5,7$ Hz, *p*-CHMe₂); 34,7 (CMe₃); 37,9 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3,3$ Hz, $^3J^{117/119}_{\text{SnC}} = 35,2$ Hz, *o*-CHMe₂); 50,4 ($^1J_{\text{SnC}} = 152,5$ Hz, CHR₂); 122,2 ($^3J_{\text{SnC}} = 57,4$ Hz, *m*-C de Tip); 119,6, 121,1 et 123,7 (arom CH); 154,7 ($^2J^{117}_{\text{SnC}} = 51,3$ Hz, $^2J^{119}_{\text{SnC}} = 53,6$ Hz, *o*-C de Tip); 137,9 ($J_{\text{SnC}} = 24,9$ Hz), 140,3, 144,0, 149,1 ($J^{117/119}_{\text{SnC}} = 13,1$ Hz) et 151,1 ($J^{117/119}_{\text{SnC}} = 11,9$ Hz) (C arom).

RMN ^{19}F , δ -184,6 ppm (s, $^1J^{117}_{\text{Sn-F}} = 2320,9$, $^1J^{119}_{\text{Sn-F}} = 2428,0$ Hz)

RMN ^{119}Sn , δ -22,4 ppm (d, $^1J^{119}_{\text{Sn-F}} = 2428,0$ Hz)

SM (IE, 70 eV, m/z, %): 803 (M – F, 2); 561 (M – Tip – *t*-Bu + 1, 7); 545 (Tip₂SnF, 100); 525 (Tip₂Sn – 1, 12); 321 (TipSn – 2, 12); 277 (CHR₂, 60), 262 (CHR₂ – Me, 40).

Synthèse du stannène Tip₂Sn=CR₂ 70

A une solution incolore de Tip₂SnF-CHR₂ (1,35 g, 1,64 mmol) dans 10 ml d'Et₂O, refroidie à -78 °C, est ajouté 1,1 ml (1,64 mmol) d'une solution de *t*-BuLi (1,5 M dans l'hexane); le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration jaune à -78 °C. On réchauffant progressivement la couleur devient rouge vers -50 °C, puis violette vers -10 °C. Une analyse de RMN montre la formation quantitative du stannène. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans le pentane à -20 °C pour donner des cristaux violets de stannène; 1,05 g de **70** est obtenu.

Rdt : 78%, PF : 140 °C

RMN ^1H (C₆D₆) δ 1,22 (s, 18H, *t*-Bu); 1,25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 24H, *o*-CHMe₂); 1,27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 12H, *p*-CHMe₂); 2,71 (sept, 2H, *p*-CHMe₂); 2,82 (sept, 4H, *o*-CHMe₂); 7,15 (s, 4H, H arom de Tip); 7,25 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, H sur C3 et C6); 7,58 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, H sur C1 et C8); 7,88 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, H sur C4 et C5);

RMN ^{13}C (C₆D₆) δ : 23,8, 24,4 et 25,5 (*o*- et *p*-CHMe₂ et *p*-CHMe₂); 31,4 (CMe₃); 43,0 (*o*-CHMe₂); 117,8, 118,6 et 119,4 (arom CH de CR₂); 122,5 (*m*-C de Tip); 154,6 (*o*-C de Tip); 131,3, 143,6, 145,7, 146,5 et 152,0 (C arom); 146,9 (Sn=C);

RMN ^{119}Sn (C₆D₆) δ 277,4 ppm;

SM (EI, 70 eV, m/z, %) : 802 (M, 1); 745 (M – *t*-Bu, 0.5); 599 (M – Tip, 2); 543 (M – Tip – *t*-Bu + 1, 33); 525 (Tip₂Sn – 1, 21); 482 (Tip₂Sn – *i*Pr – 1, 1); 321 (TipSn – 2, 16); 276 (CR₂, 100).

L'étude de la réactivité du stannène a été faite en situ à partir de solutions brutes de stannène préparé à partir de 1,00 g à 2,00 g de fluoro(fluorényl)stannane **68** dans Et₂O. La présence de LiF ne s'est pas avérée gênante lors des réactions.

Hydrolyse de Tip₂Sn=CR₂ : formation de Tip₂Sn(OH)CHR₂ **71**

A une solution violette du stannène Tip₂Sn=CR₂ préparé à partir de 1,30 g (1,64 mmol) de **68** dans 20 ml d'Et₂O, sont ajoutés quelques gouttes d'eau; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après élimination des sels par filtration et concentration des solvants, 0,80 g de **71** est obtenu sous la forme de cristaux blancs.

Rdt : 75%, PF : 160 °C

RMN ¹H, δ 0,85, 0,93 et 1,19 (3d, ³J_{HH} = 6 Hz, 3 x 12H, CHMeMe'); 1,15 (s, 18H, *t*-Bu); 2,68 – 2,90 (m, 6H, CHMeMe'); 4,86 (s, ²J¹¹⁹Sn-H = 105,0 Hz, 1H, CHR₂); 6,94 (s, ⁴J¹¹⁹Sn-H = 24,0 Hz, 4H, H arom de Tip); 7,33 (dd, ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz, 2H, H sur C3 et C6); 7,39 (s large, 2H, H sur C1 et C8); 7,75 (d, ³J_{HH} = 6 Hz, 2H, H sur C4 et C5)

RMN ¹³C, δ 24,0, 24,4, 24,8 (*o*- et *p*-CHMeMe'); 30,7 (CMe₃); 34,3 (*p*-CHMeMe'); 34,8 (CMe₃); 37,6 (³J¹¹⁹Sn-C = 35,6 Hz, *o*-CHMeMe'); 49,5 (CHR₂); 119,3, 121,3 et 123,3 (CH arom de CR₂); 122,1 (m-CH de Tip); 137,7, 141,7, 144,6, 148,7 et 150,6 (C arom de CR₂, *ipso*- et *p*-C de Tip); 154,8 (²J¹¹⁹Sn-C = 49,8 Hz, *o*-C de Tip) ;

RMN ¹¹⁹Sn, δ -61,1 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %): 803 (M – OH, 3); 599 (M – Tip – 1, 5); 543 (Tip₂SnOH, 55); 525 (Tip₂Sn – 1, 25); 321 (TipSn – 2, 27); 277 (CHR₂, 100).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec l'acétone : formation du vinylstannyléther **72**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{SnCR}_2$ obtenu à partir de 1,00 g (1,24 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,06 g (1,24 mmol) d'acétone ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min puis retour graduel à la température ambiante, la solution devient alors jaune. La solution est concentrée sous vide et les sels de lithium sont éliminés par filtration ; 0,65 g de **72** sont obtenus sous la forme de cristaux blancs par cristallisation dans le pentane.

Rdt 61%, PF : $172\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H δ 0,70, 0,86 et 1,24 (3d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 36 H, CHMeMe'); 1,19 (s, 18H, $t\text{-Bu}$); 1,92 (s, 3H, OCMe); 2,55 (s large, 30 Hz, 2H, $p\text{-CHMeMe}'$); 2,82 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 4H, $o\text{-CHMeMe}'$); 3,83 (d, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 2,2\text{ Hz}$, 1H, H trans/Me de $\text{CHH}'=\text{COMe}$); 3,88 (d, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 2,2\text{ Hz}$, 1H, H cis/Me de $\text{CHH}'=\text{COMe}$); 4,86 (s, $^2\text{J}^{117}\text{Sn-H} = 126,0\text{ Hz}$, $^2\text{J}^{119}\text{Sn-H} = 135,0\text{ Hz}$, 1H, CHR_2); 6,87 (s, 4H, H arom de Tip); 7,28 (s large, 2H, H arom de CR_2); 7,55 (s large, 2H, H arom de CR_2); 7,75 - 7,79 (m, 2H, H arom de CR_2);

RMN ^{13}C δ 22,8, 23,1, 23,6, 28,7, 30,5, 36,7 et 37,4 ($o\text{-}$ et $p\text{-CHMeMe}'$ et OCMe) ; 30,7 (CMe_3); 33,7 (CMe_3); 45,3 (CHCR_2); 86,5 ($\text{CH}_2=\text{CO}$); 118,0, 120,8 et 121,3 (CH arom); 121,8 (m-CH de Tip); 136,4, 140,7, 147,4, 148,9, 152,7 et 153,0 (C arom); 160,3 ($=\text{C-O}$);

RMN ^{119}Sn δ -96,3 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 803 (M – $\text{OC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, 10) ; 583 (M – $\text{CHR}_2 - \text{OC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, 55); 543 ($\text{Tip}_2\text{SnO} + 1$, 12); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 45); 482 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - i\text{Pr} - 1$, 3); 321 ($\text{TipSn} - 2$, 70); 277 (CHR_2 , 100).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec 1 éq de benzaldéhyde : formation du cycle à 4 chaînons oxastannétane **73**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ préparé à partir de 1,00 g (1,24 mmol) de $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{CHR}_2$ **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,13 g (1,24 mmol) de benzaldéhyde; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron clair. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min on laisse revenir le mélange réactionnel graduellement jusqu'à la température ambiante ; la solution devient alors orange-marron. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans du pentane. Après élimination des sels par filtration et évaporation des solvants, 0,83 g de cycle à 4 chaînons **73** est obtenu sous la forme de cristaux marrons par recristallisation dans le pentane à $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Rdt : 75%, PF : $145\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ 1,20 – 1,40 (s très large en raison d'une coalescence, 24H, CHMeMe'); 1,26, 1,27, 1,36 et 1,37 (4d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 4 x 3H, CHMeMe'); 0,95 (s, 9H, *t*-Bu); 1,15 (s, 9H, *t*-Bu) ; 2,71 – 2,98 (m, 2H, *o*- CHMeMe'); 2,89 et 2,99 (2 sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 2 x 1H, *p*- CHMeMe'); 3,27 – 3,55 (m, 2H, *o*- CHMeMe'); 6,68 (s, 1H, OCH); 6,79 – 6,95 (m, 7H); 7,05 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 1H); 7,15 – 7,25 (m, 3H); 7,28 – 7,33 (m, 2H); 7,58 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,0\text{ Hz}$, 1H) et 7,70 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0,5\text{ Hz}$, 1H, H arom).

RMN ^{13}C , δ 23,9, 24,0, 24,1, 25,8, 26,4 et 34,5 (*o*- et *p*- CHMeMe' et CHMeMe'); 31,4 et 31,6 (CMe_3); 34,6 et 34,8 (CMe_3); 78,9 (CR_2); 81,5 ($^2\text{J}_{117\text{Sn-C}} = 80,0\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{119\text{Sn-C}} = 86,1\text{ Hz}$, OCH); 118,6, 118,9, 119,6 ($\text{J}_{\text{SnC}} = 24,2\text{ Hz}$), 122,2, 122,3, 122,5, 122,8 et 122,9 (*m*-C de Tip et CH arom de CR_2); 124,5 et 126,9 (*o*- et *m*-CH de Ph); 125,4 (*p*-CH de Ph); 135,5, 136,0, 137,9, 139,3, 144,9, 145,4, 145,8 et 147,5 ($\text{J}_{\text{SnC}} = 16,6\text{ Hz}$); 148,6 ($\text{J}_{\text{SnC}} = 21,1\text{ Hz}$); 150,8 ($\text{J}_{\text{SnC}} = 13,6\text{ Hz}$) et 151,1 ($\text{J}_{\text{SnC}} = 13,6\text{ Hz}$) (C arom);

RMN ^{119}Sn , δ 16,0 ppm;

SM (FAB): 908 (M, 8); 803 (M – PhCHO + 1, 50); 543 ($\text{Tip}_2\text{SnO} + 1$, 70); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 82); 321 ($\text{TipSn} - 2$, 100); 276 (CR_2 , 40).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec 2 éq de benzaldéhyde : formation du cycle à 6 chaînons **74**

A une solution du cycle à 4 chaînons **73** (0,51 g, 0,55 mmol) dans 5 ml de pentane, refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,05 g (0,55 mmol) de benzaldéhyde. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min le mélange marron est laissé revenir graduellement jusqu'à la température ambiante; les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans du pentane. Après filtration 0,40 g de cycle à 6 chaînons **74** est obtenu sous la forme de cristaux marron par recristallisation à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dans le pentane.

Rdt 80%, PF : $135\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ 0,71 – 1,80 (m, 36H, CHMeMe'); 1,72 – 3,51 (m, 6H, CHMeMe'), 6,52 – 8,14 (m, 20H, H arom);

RMN ^{13}C , δ 22,6, 22,8, 23,0, 23,4, 23,7, 23,9, 24,0, 24,1, 24,4, 24,7, 24,9, 25,7, 31,0, 31,4, 34,0, 34,2, 34,3 et 36,6 (CHMeMe'); 31,2 et 31,4 (CMe_3); 34,5 et 34,9 (CMe_3); 65,6 (CR_2); 83,8 (OCHPh); 101,4 (OCO), 118,0, 119,7, 121,7, 122,9, 123,3, 123,7, 124,1, 124,6, 125,5, 125,6, 125,9, 126,1, 126,1, 126,6, 126,9 et 127,1 (CH arom); 136,4, 137,2, 137,8, 138,4, 141,0, 142,7, 143,2, 144,3, 146,6, 147,6, 148,7, 150,4, 150,5, 152,8, 154,7 et 155,4 (C arom);

RMN ^{119}Sn -84.8 ppm;

SM (FAB): 907 (M – PhCHO – 1, 100); 863 (M – PhCHO – iPr – 2, 53); 802 (M – 2PhCHO, 50); 647 (M – CR_2 – PhCH – 1, 48); 525 (Tip_2Sn – 1, 82).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec le crotonaldéhyde : formation de **75**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ préparé à partir de 1,31 g (1,64 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,11g (1,64 mmol) de crotonaldéhyde ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min puis retour jusqu'à la température ambiante la solution devient alors marron. Celle-ci est concentrée, les sels de lithium sont éliminés, puis elle est refroidie à $-20\text{ }^\circ\text{C}$. 1,25 g de cycle à 6 chaînons **75** est obtenu sous la forme d'aiguilles marron clair après cristallisation dans Et_2O .

Rdt : 95%, PF : $237\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ -0,10, 0,17, 0,24, 0,35, 0,44, 0,65, 1,10, 1,13, 1,20, 1,22, 1,29, 1,43 et 1,54 (13d, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = de 5,2 à 6,8 Hz, 39H, CHMeMe' et $=\text{CHMe}$) 0,95 (s, 9H, *t*-Bu); 1,36 (s, 9, *t*-Bu); 2,71, 2,84 et 3,11 (3 sept, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 5,8 Hz, 3 x 1H, CHMeMe'); 3,20 – 3,31 (m, 1H, CHMeMe'); 3,82 – 4,03 (m, 2H, CHMeMe'); 4,41 – 4,44 (m, 1H, $=\text{CH}-\text{CHMe}$); 6,71 (s, $^4\text{J}_{\text{SnH}}$ = 12,0 Hz, 2H, H arom de Tip); 6,88 (s, 2H, Tip), 6,94 (s, 1H, H arom de CR_2); 7,12 – 7,30 (m, 2H, H arom de CR_2); 7,42, 7,72 et 7,79 (3dd, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 8,2 Hz et $^4\text{J}_{\text{HH}}$ = 1,5 Hz, 3 x 1H, H arom de CR_2); 8,22 (s, CHO , 1H);

RMN ^{13}C , δ 22,7, 22,8, 23,2, 23,3, 23,8, 23,9, 24,0, 24,1, 24,9, 25,0, 25,6, 26,2, 34,1, 34,3, 34,5, 34,9, 35,5, 36,9, 39,8 et 41,9 (o- et p- CHMeMe' et CHMeCR_2); 31,2 et 31,7 (CMe_3); 34,9 (CMe_3); 60,2 (CR_2); 106,1 ($\text{OCH}=\text{CH}$); 118,7, 118,9, 121,3, 121,5, 122,0, 122,5, 122,7, 123,1, 123,3 et 123,6 (CH arom); 137,2, 138,6, 141,1, 144,2, 147,4, 148,1, 148,6, 149,3, 150,2, 150,3, 152,4, 153,9, 154,9 et 155,0 (C arom); 148,7 ($\text{OCH}=\text{CH}$);

RMN ^{119}Sn , δ -52.7 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 802 (M – crotonaldéhyde, 2); 669 (M – Tip, 3); 611 (M – Tip – *t*Bu – 1, 5); 597 (M – Tip – *t*Bu – Me, 4); 543 ($\text{Tip}_2\text{SnO} + 1$, 35); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 34); 322 ($\text{TipSn} - 1$, 100); 57 (*t*-Bu, 67).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec la méthyl vinyl cétone : formation de **76**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ préparé à partir de 1,30 g (1,64 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,11 g (1,64 mmol) de méthyl vinyl cétone ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min puis retour graduel jusqu'à la température ambiante; la solution devient alors jaune. Celle-ci est concentrée les sels sont éliminés; par cristallisation, à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dans Et_2O , 0,9 g de cycle à 6 chaînons **76** est obtenu sous la forme d'aiguilles jaune marron.

Rdt : 70%, PF : $213\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H δ -0,05 (s large, 3H), 0,32 (s large, 6H), 0,54 (s large, 3H), 0,67 (s large, 3H) et 0,79 – 1,55 (m, 41H, CHMeMe' , CH_2 et $t\text{-Bu}$); 2,01 (s, 3H, OCMe); 2,69 – 2,95 (m, 3H), 3,10 – 3,29, 3,45 – 3,67 et 3,80 – 3,92 (3m, 3 x 1H, CHMeMe'); 4,63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 1H, CHCH_2); 6,74 (s large, 2H); 6,85 – 7,05 (m, 2H); 7,15 – 7,50 (m, 3H); 7,69 – 7,90 (m, 2H) et 8,10 (s large, 1H) (H arom de Tip et de CR_2);

RMN ^{13}C δ 22,8, 23,9, 24,7, 25,7, 31,2, 31,5, 34,3 (o- et p- CHMe_2 , CHMeR_2 et OCMe); 23,9 (CMe_3); 33,2 (CMe_3); 54,1 (CH_2CR_2); 92,8 ($\text{CH}=\text{CMe}$, $^2J_{\text{SnC}} = 46,8\text{ Hz}$); 118,9, 121,1, 121,9, 122,2, 122,5, 123,3 et 123,6 (s large, CH arom); 148,5, 149,0, 150,3 ($^2J_{\text{SnC}} = 11,3\text{ Hz}$), 154,0, 155,4 et 156,4 (C arom et OCMe).

RMN ^{119}Sn δ -57,5 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 872 (M, 5); 802 (M – méthyl vinyl cétone, 10); 595 (M – CR_2 , 4); 543 ($\text{Tip}_2\text{SnO} + 1$, 15); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 45); 322 ($\text{TipSn} - 1$, 100); 57 ($t\text{-Bu}$, 67).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec le 2,3-diméthylbutadiène : formation de **77**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ préparé à partir de 1,00 g (1,24 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,08 g (1,24 mmol) de 2,3-diméthylbutadiène; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration marron. Le mélange est agité à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante; la solution devient alors jaune. Celle ci est concentrée et les sels sont éliminés par filtration. 0,98 g de cycle à 6 chaînons **77** est obtenu sous la forme de cristaux marron par cristallisation dans 5 ml de pentane.

Rdt : 98%, PF : $165\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H δ -0,05 – 1,32 (m, 58H, CHMeMe' , 2CH_2 et $t\text{-Bu}$); 1,40 (s, 3H, SnCH_2Me); 1,95 (s, 3H, CCH_2Me); 2,14 – 2,95 (m, 6H, CHMeMe'); 6,60 – 6,86 (m, 4H); 7,16 – 7,20 (m, 3H); 7,62 – 7,70 (m, 3H) (H arom de Tip et de CR_2);

RMN ^{13}C δ 1,1, 22,4, 24,3, 24,5, 24,8, 31,3, 31,5 et 34,7 (*o*- et *p*- CHMeMe' et CH_2CMe); 31,6 (CMe_3 , $^5\text{J}_{\text{SnC}} = 46,8\text{ Hz}$); 34,7 (CMe_3); 43,4 [$^2\text{J}_{\text{SnC}} = 25,7\text{ Hz}$, (CH_2Sn) ou (CH_2CR_2)]; 52,8 ($^1\text{J}_{\text{SnC}}^{117} = 286,8\text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{SnC}}^{119} = 301,9\text{ Hz}$, CR_2); 119,3, 121,3, 121,7, 122,0, 122,6, 122,9 et 123,4 (CH arom); 128,0 ($^3\text{J}_{\text{SnC}} = 24,1\text{ Hz}$, $\text{CR}_2\text{CH}_2\text{CMe}$); 128,2 ($^2\text{J}_{\text{SnC}} = 39,2\text{ Hz}$, SnCH_2CMe); 144,2, 148,5, 149,3, 154,1 et 154,4 (C arom),

RMN ^{119}Sn δ -90,8 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %) : 885 (M + 1, 7); 802 (M – DMB, 4); 527 ($\text{Tip}_2\text{Sn} + 1$, 30); 321 ($\text{TipSn} - 2$, 50); 276 (CR_2 , 80); 263 ($\text{CR}_2 - \text{Me} + 2$, 35); 84 (DMB + 2, 85); 57 ($t\text{-Bu}$, 77); 43 (iPr, 100)

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec PhNCO : formation de **78**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ préparé à partir de 1,00 g (1,24 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,145 g (1,24 mmol) de PhNCO ; le milieu réactionnel prend une coloration marron. Le mélange est agité à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante; la solution reste alors marron. Celle ci est concentrée et les sels éliminés par filtration. 0,98 g de cycle à 4 chaînons **78** est obtenu sous la forme de cristaux marron par cristallisation dans 5 ml de pentane.

Rdt : 86%, PF : $155\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ 0,68, 0,95 (2d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 24H, *o*-CHMeMe'); 1,12 et 1,13 (2d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 4 x 3H, *p*-CHMeMe'); 1,07 (s, 18H, *t*-Bu); 2,64 et 2,66 (2 sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,0\text{ Hz}$, 6H, *o*-CHMeMe' et *p*-CHMeMe'); 6,96 (s, 4H, H de Tip); 7,15 – 7,22 (m, 3H de Ph); 7,28 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$, 2H, H sur C3); 7,66 – 7,70 (m, 2H de Ph); 7,68 (s large, 2H, H sur C1) et 8,84 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, 2H, H sur C4).

RMN ^{13}C , δ 24,2, 25,0, 34,2 et 40,1 (CHMeMe' et *o*- et *p*-CHMeMe'); 31,2 (CMe_3); 34,5 (CMe_3); 79,1 (CR_2); 122,8 ($^3\text{J}_{\text{SnC}} = 56,2\text{ Hz}$, *m*-C de Tip); 119,7, 120,4 et 128,7 (CH arom de CR_2); 123,8 (*m*-CH de Ph); 124,0 (*p*-CH de Ph); 124,3 ($^5\text{J}_{\text{SnC}} = 16,0\text{ Hz}$, *o*-CH de Ph); 137,4 (C12 et C13 arom de CR_2); 140,5 ($^1\text{J}_{\text{SnC}} = 275,4\text{ Hz}$, C-ipso de Tip); 143,7 (C-ipso de Ph); 145,7 ($^2\text{J}_{\text{SnC}} = 34,2\text{ Hz}$, C10 et C11 arom de CR_2); 148,9 et 151,7 (*p*-C de Tip et *C*-*t*Bu); 154,4 ($^2\text{J}_{\text{SnC}} = 51,7\text{ Hz}$, *o*-*i*Pr).

RMN ^{119}Sn , δ – 100,8 ppm;

SM (FAB): 922 (M + 1, 20); 801 ($\text{Tip}_2\text{SnCR}_2 - 1$, 1); 717 (M – Tip – 1, 1); 677 (M – Tip – *i*Pr + 2, 1); 660 (M – Tip – 1 – *t*Bu, 1); 543 ($\text{Tip}_2\text{SnO} + 1$, 3); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 50); 514 (M – 2Tip – 1, 3); 379 ($\text{PhN}=\text{C}=\text{CR}_2$); 321 (TipSn – 2, 18); 203 (Tip, 4); 57 (*t*-Bu, 100).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ avec le triméthylsilylacétylène : formation de **81**

A une solution violette du stannène $\text{Tip}_2\text{SnCR}_2$ obtenu à partir de 1,00 g (1,24 mmol) de **68** dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,12 g (1,24 mmol) de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 50 min puis retour à la température ambiante, la solution devient orange foncé puis jaune. La solution est concentrée et les sels éliminés par filtration. Après 24 h à $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 0,81 g de **81** est obtenu sous la forme de cristaux jaune marron.

Rdt : 80%, PF : $180\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ 0,01 (s, 9H, Me_3Si); 0,75 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *o*- CHMeMe'); 0,79 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *o*- CHMeMe'); 1,07 (s, 18H, *t*-Bu); 1,11 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *p*- CHMe_2); 2,70 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 4H, *o*- CHMeMe'); 3,41 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 2H, *p*- CHMe_2); 4,63 (s, $^2\text{J}^{119}\text{Sn-H} = 103\text{ Hz}$, 1H, CHR_2); 6,84 (s, $^4\text{J}^{119}\text{Sn-H} = 24\text{ Hz}$, 4H, H arom de Tip); 7,21 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C3 et C6); 7,35 (s, 2H, H sur C1 et C8); 7,67 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0\text{ Hz}$, 2H, H sur C4 et C5);

RMN ^{13}C , δ 0,2 (Me_3Si); 24,0 (*p*- CHMe_2); 24,3 et 24,8 (*o*- CHMeMe'); 31,6 (CMe_3); 34,2 (*p*- CHMe_2); 34,7 (CMe_3); 38,0 (*o*- CHMe_2); 46,1 (CHR_2); 116,3 (CSi); 116,6 (CSn); 122,2 ($^3\text{J}^{119}\text{SnC} = 53,5\text{ Hz}$ *m*-CH de Tip); 119,0, 121,4 et 123,0 (CH arom); 154,5 ($^2\text{J}^{119}\text{SnC} = 53,6\text{ Hz}$, *o*-C de Tip); 137,8, 139,4, 145,7, 148,4 et 149,9 (C arom);

RMN ^{119}Sn , δ -200,9 ppm;

SM (IE, 70 eV, m/z, %): 803 (M – $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$, 12); 623 ($\text{Tip}_2\text{SnC}\equiv\text{CSiMe}_3$, 50); 525 ($\text{Tip}_2\text{Sn} - 1$, 6); 419 ($\text{TipSnC}\equiv\text{CSiMe}_3 - 1$, 3); 321 ($\text{TipSn} - 2$, 40); 277 ($\text{CHR}_2 - 1$, 100), 263 ($\text{CHR}_2 - \text{Me} + 1$, 35).

Réaction de $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}'_2$ avec le triméthylsilylacétylène : formation de **82**

A une solution du stannène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}'_2$ (1,00 g, 1,45 mmol) dans 15 ml d' Et_2O , refroidie à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, est ajouté 0,14 g (1,45 mmol) de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$. Après agitation à $-50\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 50 min la solution devient orange foncé. Les solvants sont éliminés sous vide et les sels éliminés par filtration. 5 ml d' Et_2O sont ajoutés et la solution refroidie à $-20\text{ }^\circ\text{C}$; 0,9 g de **82** est obtenu sous la forme de cristaux jaune marron.

Rdt : 90%, PF : $170\text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H , δ 0,27 (s, 9H, Me_3Si); 0,84 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *o*- CHMeMe'); 0,88 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *o*- CHMeMe'); 1,24 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 12H, *p*- CHMe_2); 2,59 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 4H, *o*- CHMeMe'); 2,86 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 2H, *p*- CHMe_2); 4,82 (s, $^2\text{J}^{119}\text{Sn-H} = 118\text{ Hz}$, $^2\text{J}^{117}\text{Sn-H} = 112\text{ Hz}$, 1H, CHR_2); 6,95 (s, $^4\text{J}^{119}\text{Sn-H} = 23\text{ Hz}$, 4H, H arom de Tip); 7,25 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, 2H, H sur C3 et C6); 7,37 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, 2H, H sur C2 et C7); 7,87 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, 2H, H sur C1 et C8); 7,97 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, 2H, H sur C4 et C5);

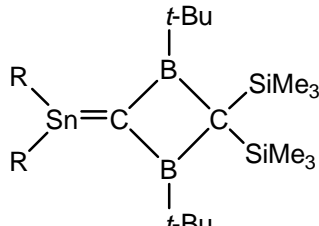
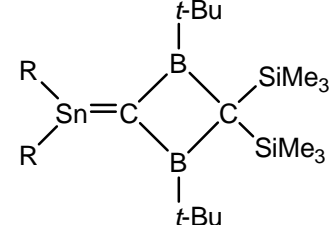
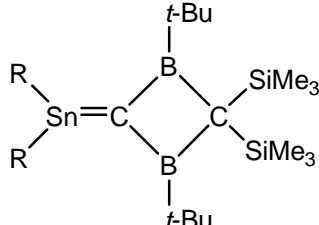
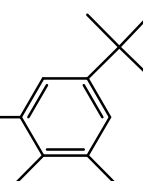
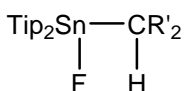
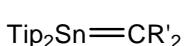
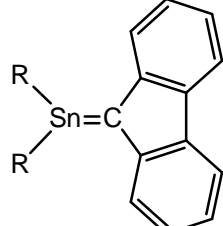
RMN ^{13}C , δ 0,04 (Me_3Si); 23,9 (*p*- CHMe_2); 24,4 et 24,8 (*o*- CHMeMe'); 34,3 (*p*- CHMe_2); 37,9 ($^3\text{J}^{119}\text{SnC} = 35,6\text{ Hz}$, *o*- CHMeMe'); 44,7 (CHR_2); 117,7 (CSi); 118,6 (CSn); 122,1 ($^3\text{J}^{119}\text{SnC} = 54,0\text{ Hz}$, *m*-CH de Tip); 119,7, 124,7, 125,5 et 126,3 (autre CH arom); 138,5 (*ipso*-C de Tip), 140,4 ($\text{J}^{119}\text{SnC} = 23,6\text{ Hz}$ et $145,5\text{ J}^{119}\text{SnC} = 23,6\text{ Hz}$); 150,3 ($^4\text{J}^{119}\text{SnC} = 11,6\text{ Hz}$, *p*-C de Tip); et 154,9 ($^2\text{J}^{119}\text{SnC} = 48,0\text{ Hz}$, *o*-C de Tip);

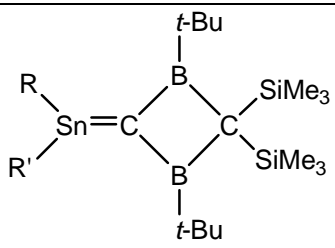
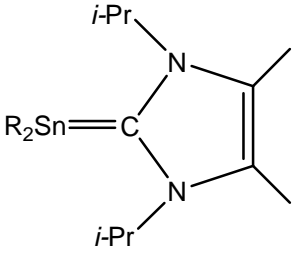
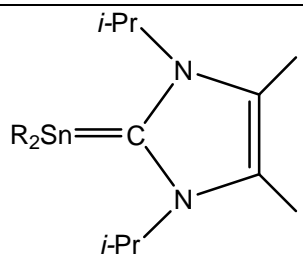
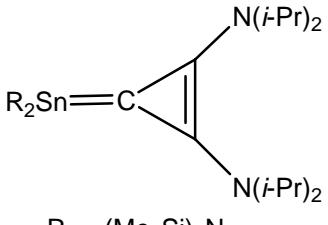
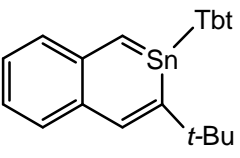
Bibliographie

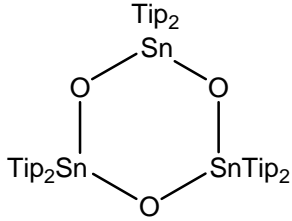
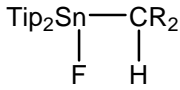
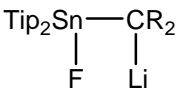
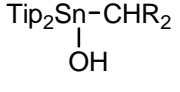
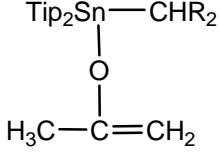
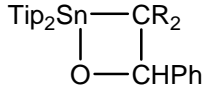
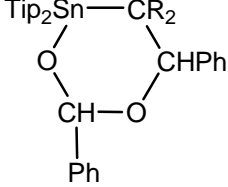
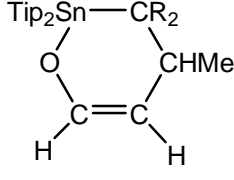
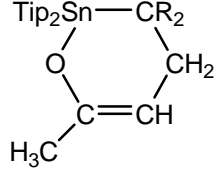
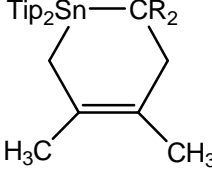
- 1) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- 2) (a) A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1011.
(b) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 546.
- 3) M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 255.
- 4) (a) K. D. Dobbs, J. W. Hehre, *Organometallics* **1986**, 5, 2057.
(b) T. L. Windus, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9559.
(c) H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667.
- 5) (a) M. Charissse, S. Roller, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 23.
(b) A. Samuel-Lewis, P. J. Smith, J. H. Aupeas, D. Hampson, D. C. Povey, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 131.
(c) L. N. Bochkarev, O. V. Grachev, S. F. Zillsov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 299.
(d) C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, C3.
(e) M. Weidenbruch, K. Schäfers, J. Schlaefke, K. Peters, H. G. Von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 343.
(f) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.
- 6) (a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157.
(b) N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 245.
- 7) H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehardt Hahn, M. Jamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2232.

- 8) (a) G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics* **1992**, *11*, 2748–2750; (b) G. Anselme, J.-P. Declercq, A. Dubourg, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 49–56.
- 9) Y. Mizuhata, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2005**, 5876.
- 10) M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, A. Berndt, D. Scheschkewitz, *Heteroatom. Chem.* **1999**, *10*, 554.
- 11) H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437.
- 12) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050.
- 13) A. Kandri Rodi, G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Chem. Heterocyclic Compounds* **1999**, 1098.
- 14) (a) N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93;
(b) N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2571;
(c) N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 292;
(d) N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 304.
- 15) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- 16) M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics* **1991**, *10*, 1771.
- 17)
- 18) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- 19) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Liste des produits

Composé	Numéro	Composé	Numéro
 <p>R = (Me₃Si)₂CH</p>	54		55
 <p>R = </p>	56		57
			58
 <p>R = 2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂</p>	59		

Composé	Numéro	Composé	Numéro
 <p>R = 2-<i>t</i>-Bu-4,5,6-Me₃C₆H, R' = Si(SiMe₃)₃</p>	60	 <p>R = Cl</p>	61
 <p>R = 2,4,6-<i>i</i>Pr₃C₆H₂</p>	62	 <p>R = (Me₃Si)₂N</p>	63
<p>R₂Sn=C=NMe_s R = 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂</p>	64	 <p>Tbt = [2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂</p>	65

Composé	Numéro	Composé	Numéro
	66	Tip_2SnF_2	67
	68		69
$\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$	70		71
	72		73
	74		75
	76		77

Composé	Numéro	Composé	Numéro
$\begin{array}{c} \text{Tip}_2\text{Sn}-\text{CR}_2 \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{NPh} \end{array}$	<u>78</u>		<u>79</u>
	<u>80</u>	$\begin{array}{c} \text{Tip}_2\text{Sn}-\text{CR}''_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \left(\text{CR}''_2 = \text{CR}_2, \text{CR}'_2 \right) \end{array}$	<u>81</u> – <u>82</u>

Détermination structurale de 74, 77, 78, 79 et 81

Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker AXS 1000 à basse température en utilisant un cristal couvert d'huile, avec une radiation Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELX-97)¹⁸ et affinées en utilisant la méthode des moindres carrés sur F¹² au moyen de SHELX-97¹⁹.

Données physiques et cristallographiques de **70**, **73**, **74**, **75** et **77**

	70	73	74	75	77
Formule	C ₅₁ H ₇₀ Sn	C ₆₀ H ₈₀ O _{1.5} Sn	C ₇₀ H ₉₄ O ₂ Sn	C ₅₅ H ₇₆ OSn	C ₆₅ H ₉₆ O ₂ Sn
Masse molaire (g.mol⁻¹)	801,76	943,93	1086,14	871,85	1028,11
Dimension du cristal (mm³)	0,1x0,4x0,5	0,2x0,2x0,2	0,2x0,2x0,3	0,2x0,2x0,3	0,30 x0,04x0,04
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Orthorhombique	Triclinique
Groupe spatial	P2 ₁ /c	C2/c	P- 1	Pbca	P-1
a	14,817(1)	23,109(2)	12,508(1)	11,073(1)	11,4065(2)
b	26,652(2)	12,996(1)	13,686(1)	25,256(1)	13,3398(3)
c (Å)	12,457(1) (2)	35,439(2)	21,076(2)	35,368(2)	20,3537(4)
α	90	90	71.094(2)	90	72,1360(10)
β	110,920(2)	91,618(1)	75.049(2)	90	78,1170(10)
γ (°)	90	90	68.321(2)	90	82,6900(10)
Volume (Å³)	4595,1(6)	10638,8(12)	3132.4(6)	9891,3(9)	2877,71(10)
Groupement formulaire Z	4	4	2	8	2
Densité (calc) (Mg/m³)	1,159	1,179	1,152	1,171	1,187
Coefficient d'absorption (mm⁻¹)	0,587	0,519	0,449	0,552	0,485
F(000)	1704	4016	1160	3712	1104
Correction d'absorption	Semi-empirique	Semi-empirique	Semi-empirique	Semi-empirique	Semi-empirique
Température (K)	173(2)K	173(2)K	173(2)K	173(2)K	173(2)K

Chapitre III : Dérivés à double liaison étain – carbone : stannènes

Données/contraintes/ paramètres	6530/105/554	7564/81/642	8863/64/720	7025/60/558	11659/390/750
	70	73	74	75	77
Domaine hkl	-16≤h≤16, -29≤k≤29, -13≤l≤12	-25≤h≤20, -13≤k≤14, -39≤l≤38	-13≤h≤13, -15≤k≤12, -23≤l≤23	-11≤h≤12, -28≤k≤18, -36≤l≤39	-14≤h≤14, -16≤k≤16, -24≤l≤25
Domaine θ (°)	5,10 à 23,26	5,10 à 23,26	5,11 à 23,26	5,12 à 23,26	5,12 à 26,37
Réflexions mesurées	20354	23239	13999	42206	28842
Réflexions indépendantes	6530 (R _{int} = 0,0909)	7564 (R _{int} = 0,0838)	8863 (R _{int} = 0,0682)	7025 (R _{int} = 0,1236)	11659 (R _{int} = 0,0371)
R final [I>2σ (I)]	R ₁ = 0,0485, wR ₂ = 0,0777	R ₁ = 0,0567, wR ₂ = 0,0931	R ₁ = 0,0625, wR ₂ = 0,1059	R ₁ = 0,051, wR ₂ = 0,0764	R ₁ = 0,0323, wR ₂ = 0,0732
R (toutes les données)	R ₁ = 0,0947, wR ₂ = 0,0884	R ₁ = 0,0955, wR ₂ = 0,1032	R ₁ = 0,1153, wR ₂ = 0,1221	R ₁ = 0,1017 wR ₂ = 0,0884	R ₁ = 0,0474 wR ₂ = 0,0795
Δρ finale (min/max) (e/Å³)	0,523/ -0,362	0,621 / -0,664	0,996 / -0,909	0,474 / -0,662	0,676 / -0,488

Chapitre IV :

Précurseurs de stannaallènes et de phosphastannaallènes

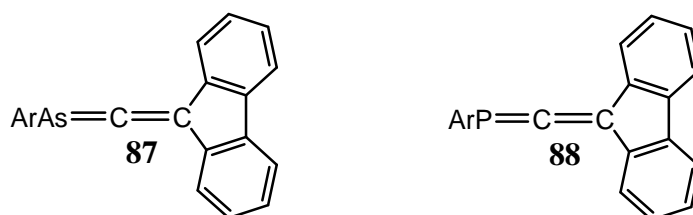
Chapitre IV**Précurseurs de stannaallènes et de phosphastannaallènes**

Dans ce chapitre sont décrites la préparation et la caractérisation de plusieurs précurseurs de stannaallènes $>Sn=C=C<$ et de phosphastannaallènes $>Sn=C=P->$, ainsi que la mise en évidence d'un stannaallène transitoire.

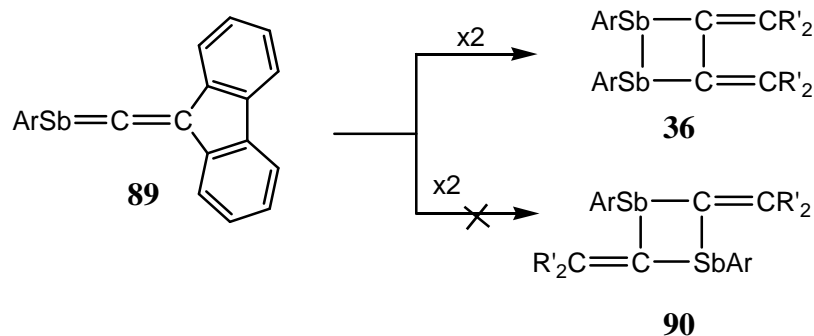
I. Essais de synthèse de stannaallènes $>Sn=C=CR_2$

A. Bibliographie

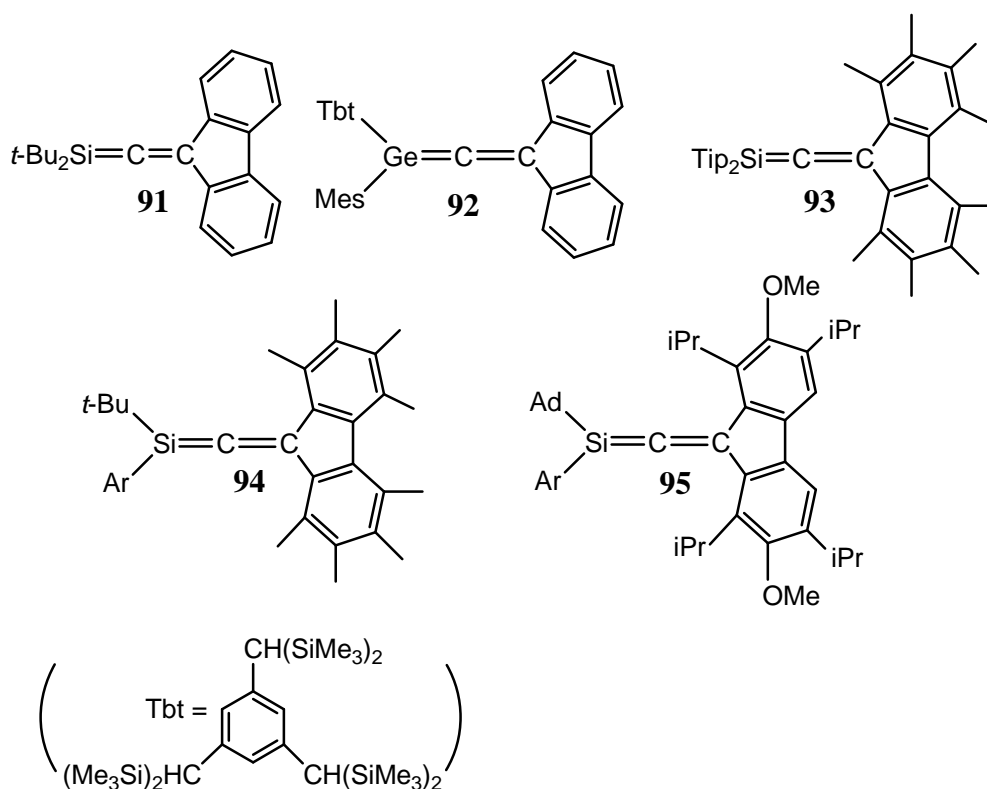
Comme nous l'avons dit précédemment, plusieurs phosphallènes et un arsaallène ont été décrits dans la littérature (voir chapitre 1). Ces dérivés ont été stabilisés grâce à un encombrement stérique important, notamment sur le phosphore et l'arsenic : dans le cas de ce dernier élément, le seul arsaallène isolé **87**¹ possédait le carbone inclus dans le cycle fluorénylidène, une conjugaison entre la double liaison C=C et le groupe fluorénylidène apportant un surcroît de stabilisation. Un phosphallène isologue **88**² a également été synthétisé.



Nous avons également vu dans le chapitre 2 que les tentatives de synthèse du stibaallène isologue **89** n'avaient pas conduit au dérivé cible stable, mais à son dimère tête-tête **36**, ce qui avait permis de prouver le passage par le stibaallène³ l'obtention du dimère tête-queue **90** ne nous aurait permis de prouver le passage par le stibaallène.



Dans le domaine du groupe 14, plusieurs silaallènes et germaallènes ont été rapportés dans la littérature, et notamment plusieurs analogues des phospho-, arsa- et stiba-allènes **88**, **87** et **89**, à savoir des dérivés possédant l'atome de carbone sp^2 inclus dans un cycle fluorénylidène substitué ou pas ; c'est aussi le cas de **91**⁴ et de **92**⁵, avec le groupe CR'_2 et de **93**⁶, **94**⁶, **95**⁷ avec des groupes Me, iPr ou OMe sur le cycle fluorénylidène.



Afin d'effectuer une double comparaison à la fois entre éléments des groupes 14 et 15 appartenant à une même rangée (Sn et Sb) et entre éléments du groupe 14 (Si, Ge et Sn), nous avons envisagé de préparer un stannaallène analogue, dans lequel le carbone serait inclus dans le cycle fluorénylidène. Comme des essais précédents avaient montré que ce groupe

fluorénylidène n'était pas suffisamment encombrant pour stabiliser un stannaallène⁸, nous avons envisagé de le substituer par des groupes *tert*-butyles en position 2,7.

Nous avons choisi pour la préparation du stannaallène la même méthode de synthèse que celle utilisée pour le stibaallène. Notons que ce type de méthode s'était révélé très satisfaisant pour accéder à un germaallène⁵.

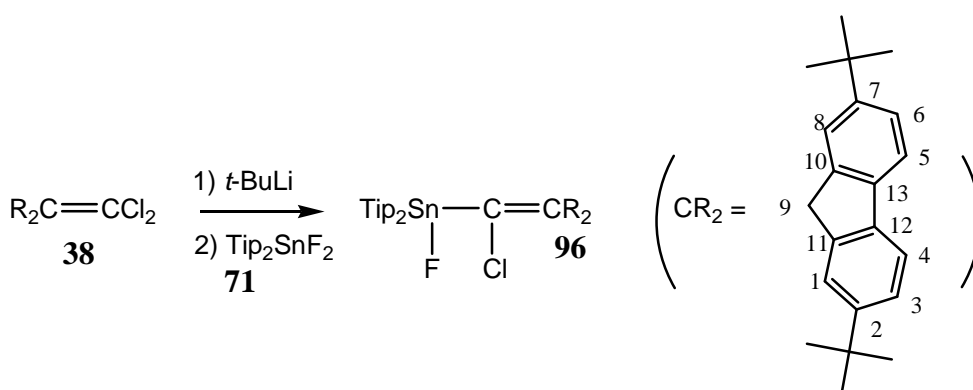
B. Synthèse du précurseur du stannaallène $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{-C}(\text{Cl})\text{CR}_2$

1. Synthèse de Tip_2SnF_2

La première étape de la synthèse est la préparation du difluorostannane Tip_2SnF_2 **71**. Ce dernier est obtenu par traitement du dérivé $(\text{Tip}_2\text{SnO})_3$ **70**⁹ par l'acide fluorhydrique aqueux selon un procédé décrit par Anselme et al.¹⁰ déjà donné dans le chapitre précédent.

2. Obtention du fluorostannapropène **96**

L'addition de Tip_2SnF_2 **71** à une solution du carbénoïde $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$, lui-même issu du dichloroalcène **38** par addition de *t*-BuLi, conduit à l'obtention du fluorostannapropène **96** avec un rendement de 48% :



96 est facilement caractérisé par spectroscopie de RMN. Il présente un doublet en RMN de l'étain 119 avec une constante de couplage $^1J(^{119}\text{SnF})$ de 2434,4 Hz.

En RMN du fluor, on observe un signal à -180,9 ppm ($^1J(^{117}\text{SnF}) = 2326,9$ Hz,

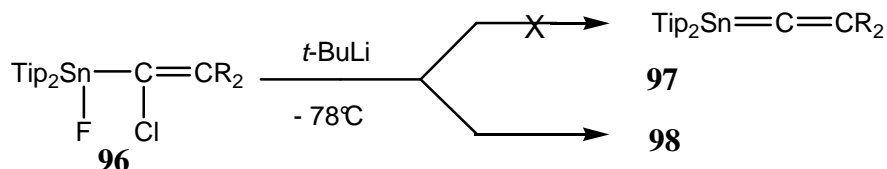
$^1J(^{119}\text{SnF}) = 2434,4\text{ Hz}$). En RMN du proton, on remarque comme attendu pour les protons du groupe fluorénylidène quatre doublets ($H_{1,4,5,8}$) et deux doublets de doublets ($H_{3,6}$), les protons opposés deux à deux (1/8, 3/6, 4/5) étant bien sûr inéquivalents en raison de la présence de deux groupes différents sur l'autre carbone de la double liaison; les deux groupes *t*-Bu donnent 2 singulets.

Similairement, en RMN du carbone, les carbones 1,3,4,5,6 et 8 sont inéquivalents mais seulement cinq signaux sont observés car 2 sont superposés. En spectrométrie de masse, le pic moléculaire n'a pas été observé, mais on peut noter cependant qu'il y a un fragment $M - 2$. On peut en outre noter la présence, bien qu'en très faible pourcentage, d'un fragment correspondant au stannaallène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{CR}_2$ **97**.

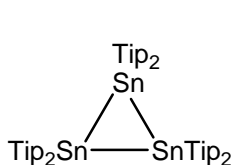
Ce dérivé **96** s'est révélé parfaitement stable à la fois thermiquement et envers l'eau ou l'oxygène.

C. Action de *t*-BuLi sur $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{-C}(\text{Cl})\text{CR}_2$

L'addition de *tert*-butyllithium à **96** ne permet pas l'obtention du stannaallène attendu **97** mais conduit au dérivé **98**, qui a été purifié par cristallisation fractionnée.

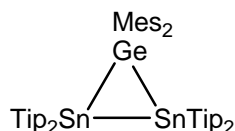


La spectrométrie de masse en ionisation chimique de **98** montre que le pic moléculaire correspond à une molécule avec 2 Tip_2Sn et un motif $\text{C}=\text{CR}_2$; en RMN de l'étain on observe, un signal très blindé à $-402,0\text{ ppm}$ avec des satellites dus à une constante de couplage $^{117}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn}$ de $4673,8\text{ Hz}$. La grande valeur de cette constante de couplage montre qu'il s'agit d'un couplage $^1J\ ^{117}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn}$ ^{11a}. Le déplacement chimique à champ très fort est une bonne indication pour un cycle à trois chaînons de l'étain. Des données similaires ont été obtenues pour **99** ⁹, **100** ^{11b} et **101** ⁸:


99

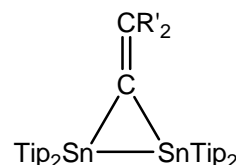
$$\delta^{119}\text{Sn} = -378,9 \text{ ppm}$$

$$J(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) : 3017 \text{ Hz}$$


100

$$\delta^{119}\text{Sn} = -361,6 \text{ ppm}$$

$$J(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) : 1440 \text{ Hz}$$


101

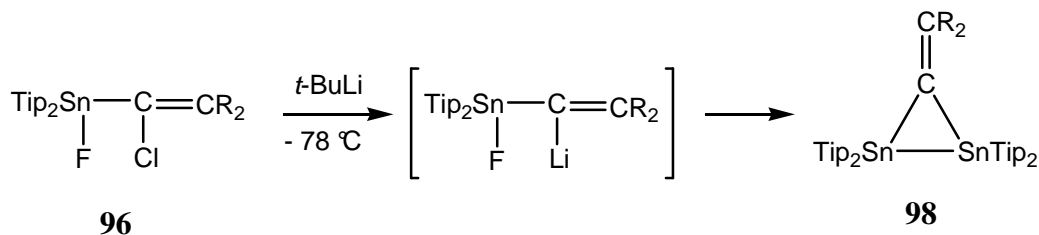
$$\delta^{119}\text{Sn} = -365,3 \text{ ppm}$$

$$J(^{117}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) : 4673,8 \text{ Hz}$$

$$\delta : -365,3$$

En RMN du proton, un seul signal est observé pour les groupes *t*-Bu prouvant qu'ils sont équivalents. Par contre, 12 signaux doublets apparaissent pour les Me des *i*Pr ; les Me d'un même groupe *i*Pr sont diastéréotopes. Pour expliquer les 12 signaux, il faut donc supposer qu'en raison d'un encombrement stérique extrêmement important, la rotation des quatre groupes Tip est très lente, rendant ces groupes inéquivalents en raison de leur position l'un par rapport à l'autre. Un phénomène similaire est observé dans le tristannirane (Tip_2Sn)₃ ou de nombreux signaux sont observés pour les groupes méthyles⁹. Le spectre de RMN ¹³C montre également comme attendu plusieurs signaux pour les méthyles et les CH des groupes *i*Pr.

En fonction des données de RMN ¹¹⁹Sn, ¹H et ¹³C, de la spectrométrie de masse, de la couleur du produit (rouge) comparables à celles de **101**, il semble que l'on puisse attribuer à **98** la structure distannirane ci-dessous. Notons que le type de réaction conduisant à **101** était analogue avec pour seul changement l'absence des groupes *tert*-butyles en position 2,7 (ce dérivé **101** avait été caractérisé sans ambiguïté par rayons X).

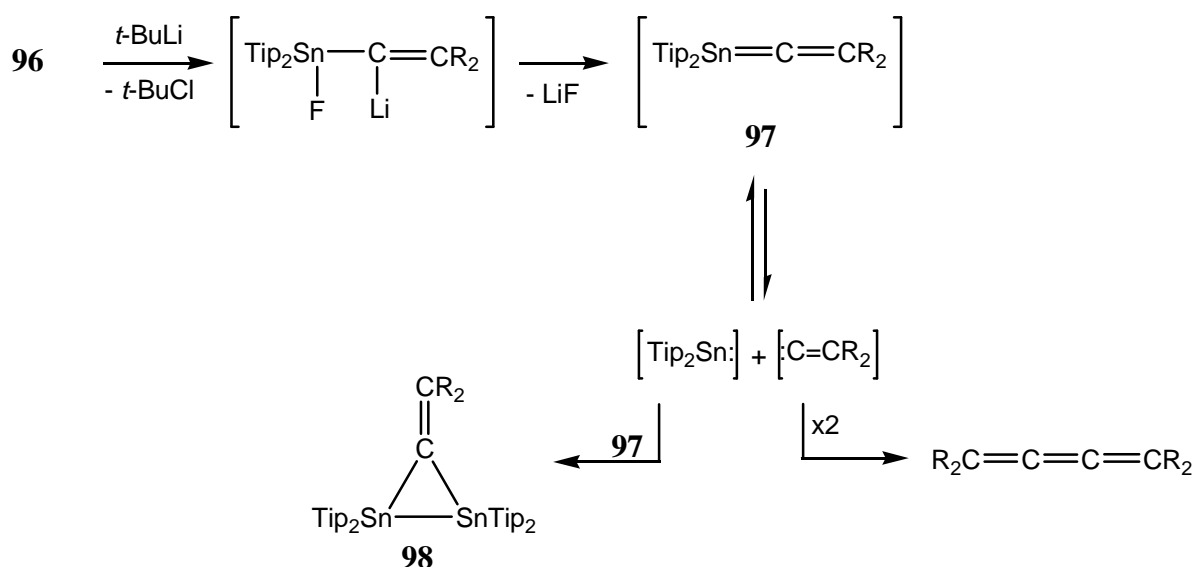

96
98

Mécanisme de formation de **98**

Le mécanisme conduisant à la formation de **98** n'est pas totalement établi. Toutefois, la voie la plus probable peut mettre en jeu le passage par le stannaallène transitoire $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{CR}_2$ **97**. Un tel processus de déshalogénéation a déjà conduit à l'obtention du germaallène $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}=\text{C}=\text{CR}_2$ ($\text{Tbt} = 2,4,6\text{-tris}[\text{bis}(\text{triméthylsilyl})\text{méthyl}]\text{phényle}$) à partir de $\text{Tbt}(\text{Mes})\text{Ge}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ et de *tert*-butyllithium⁵. Plus généralement, les composés du type $\text{E}(\text{X})-\text{C}(\text{Cl})=\text{E}'$ ($\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$) sont de bons précurseurs d'hétéroallènes¹².

Ce stannaallène, en raison de la labilité de la double liaison $\text{Sn}-\text{C}$, pourrait se comporter comme un complexe stannylène-carbène. Cela a déjà été observé dans le cas de $\text{R}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{NMes}$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-tris}(\text{trifluorométhyl})\text{phényle}$)¹³ et de divers distannènes $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ qui se dissocient en stannylène R_2Sn :

Une cycloaddition [2+1] entre le stannaallène **97** et le stannylène $\text{Tip}_2\text{Sn}:$ pourrait alors conduire à la formation de **98**. A l'appui de cette hypothèse, notons la présence en spectrométrie de masse d'un pic à 576, pouvant correspondre à $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$, qui serait le dimère du carbène $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$:



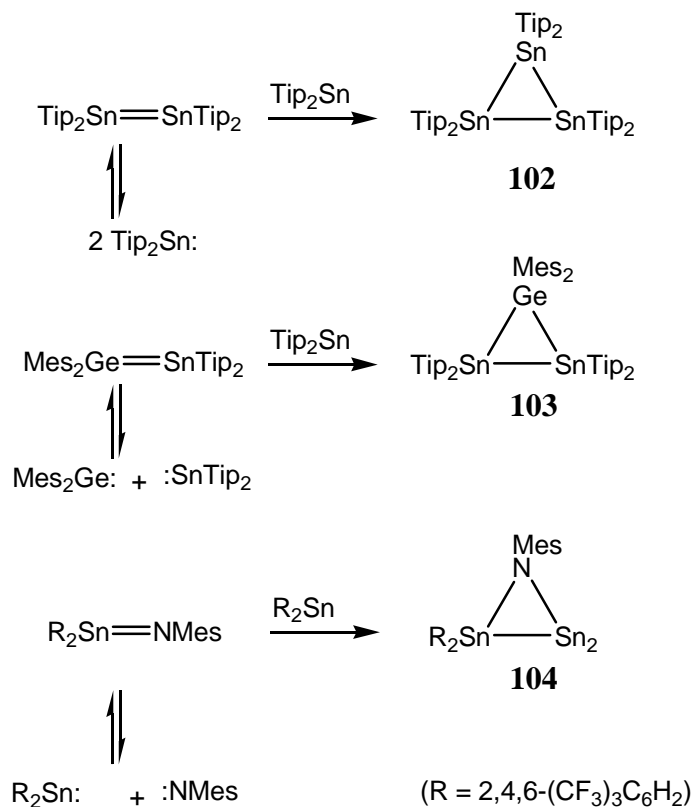
Un tel mécanisme a été postulé précédemment ⁸ dans la réaction analogue effectuée avec un groupe fluorénylidène non substitué par des *tert*-butyles.

Afin d'essayer de mettre en évidence le stannaallène ou le stannylène intermédiaires, cette réaction a été suivie par RMN de l'étain et du fluor entre -78 °C et la température ambiante. Nous avons observé en RMN ¹⁹F, dès -60°C, la disparition du signal de **96**. Il n'y a donc plus à ce moment là de fluor sur l'étain.

En RMN ¹¹⁹Sn, aucun signal nouveau susceptible de correspondre à un dérivé doublement lié de l'étain ou à un stannylène n'est observé. Le signal à -402 ppm n'apparaît qu'à température ambiante.

Donc cette étude n'a pas permis de mettre en évidence le stannaallène ou le stannylène transitoire dont la durée de vie est probablement très courte.

D'autres exemples de formation analogue de cycles à trois chaînons à partir de dérivés doublement liés de l'étain et de stannylène sont cités dans la littérature. Ainsi le tristannirane **102** a été synthétisé à partir d'un stannylène et d'un distannène ¹⁵, le distannagermirane **103** a été obtenu par une cycloaddition [2+1] similaire entre un germastannène >Sn=Ge< et un stannylène ^{11b}, et enfin l'azadistanniridine **104** a quant à elle été préparée à partir d'une stannaimine >Sn=N- et d'un stannylène ¹⁴,



Alors qu'il n'y a relativement peu de différence entre le silicium et le germanium, il y a un écart très grand entre le germanium et l'étain. Il faudrait donc sans doute un encombrement stérique beaucoup plus important pour stabiliser un stannaallène.

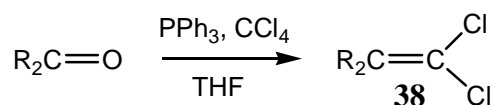
D. Stannaallènes $[R_2C=C(Cl)]_2Sn=C=CR_2$: essais de stabilisation par effet électronique et par encombrement stérique

Comme il n'a pas été possible d'obtenir le stannaallène avec des groupes Tip sur l'étain, nous avons pensé à un autre type de stabilisation, à la fois stérique et électronique. Nous avons donc toujours le carbone sp^2 de l'entité allénique inclus dans un cycle fluorénylidène, mais nous avons changé les groupements sur l'étain en utilisant un groupe insaturé permettant une conjugaison avec la double liaison $Sn=C$.

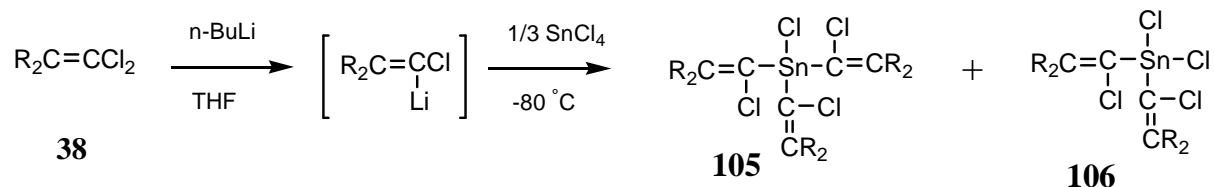
Nous avons donc envisagé de préparer le stannaallène $[R_2C=C(Cl)]_2Sn=C=CR_2$.

1. Préparation du précurseur d'allène R'_3SnCl **105**

Le dichloroalcène de départ **38** a été préparé selon la méthode décrite précédemment (voir chapitre 2) par Normant et al. à partir de la fluorénone, de la triphénylphosphine et du tétrachlorure de carbone, par une réaction de type Wittig :



Le carbénoïde issu d'une réaction d'échange lithium/chlore entre le dichloroalcène **38** et le n-butyllithium a ensuite été couplé au tétrachloroétain $SnCl_4$. Nous avons obtenu les 2 dérivés $[R_2C=C(Cl)]_3SnCl$ **105** avec un bon rendement de 83% et $[R_2C=C(Cl)]_2SnCl_2$ **106**, très largement minoritaire. Seuls quelques cristaux de ce dernier ont pu être isolés.

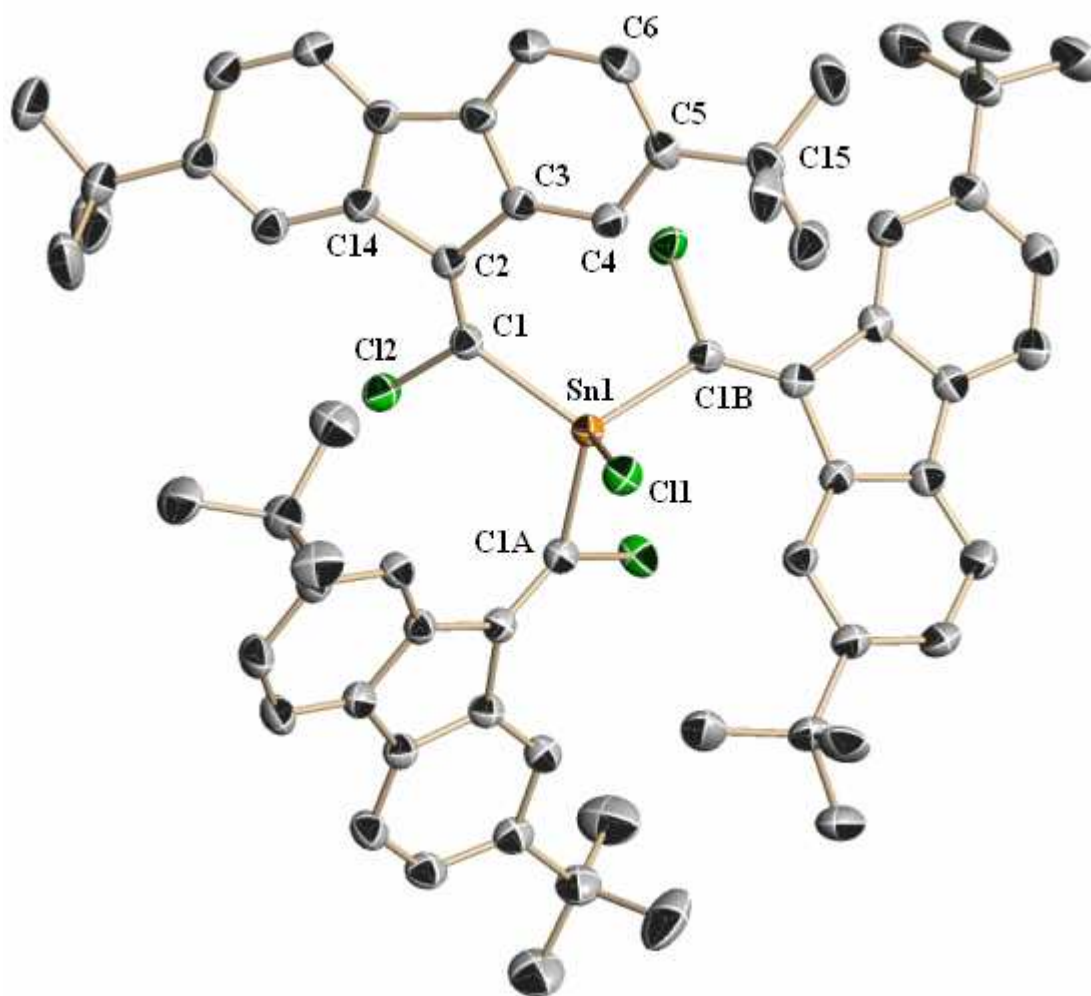


Le composé **105** a été caractérisé par spectrométrie de masse. Ainsi en FAB, nous avons observé le pic moléculaire à 1124. En spectroscopie de RMN ^{119}Sn il présente un déplacement chimique à -159,7 ppm dans une zone attendue pour un chlorostannane avec 3 groupements alkyles ; **105** a également été caractérisé par RMN du proton et du carbone 13.

Les deux cycles aromatiques du groupement fluorénylidène ne sont pas équivalents. Ainsi, on observe comme attendu en RMN du proton quatre doublets ($\text{H}_{1,4,5,8}$) et deux doublets de doublets ($\text{H}_{3,6}$), les protons opposés deux à deux (1/8, 3/6, 4/5) étant bien sûr inéquivalents en raison de la présence de deux groupes différents sur l'autre carbone de la double liaison; pour les deux groupes *t*-Bu deux singulets sont présents.

En RMN du carbone 13, le même phénomène est observé puisque six signaux distincts correspondent aux carbones 1,3,4,5,6 et 8 du groupement CR_2 .

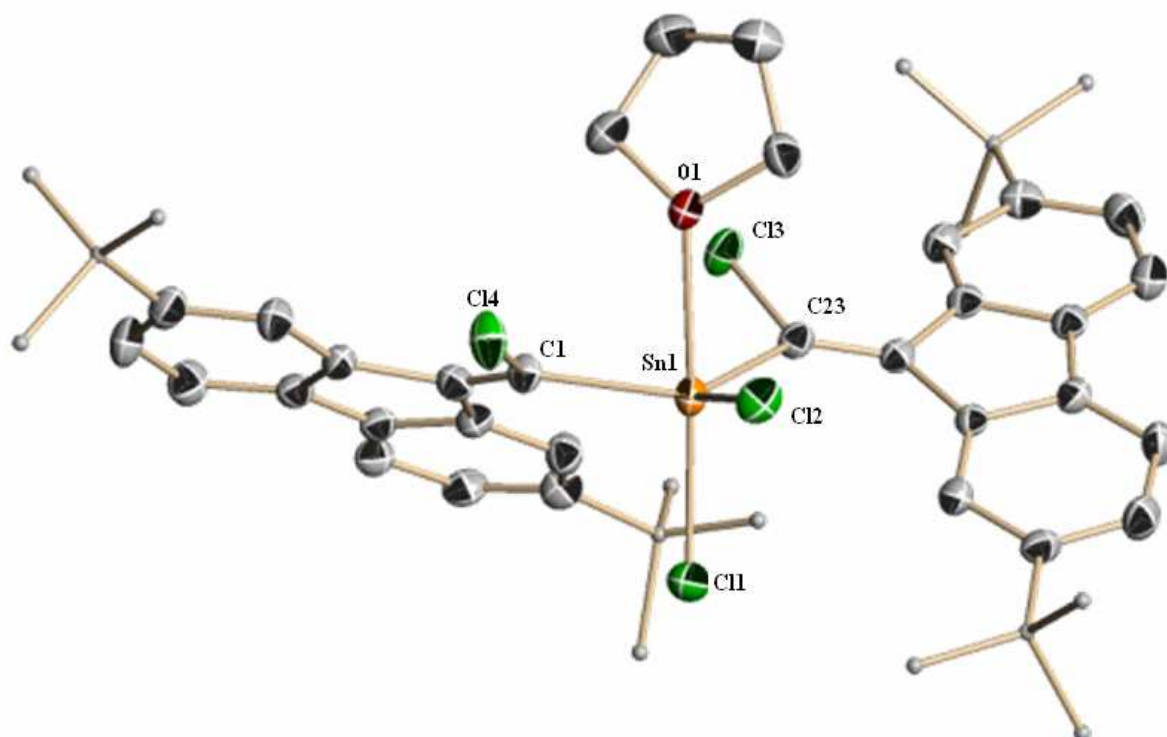
La preuve incontestable de la structure de **105** est apportée par une étude par rayons X.



Structure moléculaire de **105**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

Sn(1)-C(1)A 2.154(3), Sn(1)-C(1)B 2.154(3), Sn(1)-C(1) 2.154(3), Sn(1)-Cl(1) 2.3451(12), Cl(2)-C(1) 1.755(3), C(1)-C(2) 1.344(4), C(2)-C(3) 1.500(4), C(2)-C(14) 1.506(4), C(3)-C(4) 1.388(4), C(3)-C(8) 1.404(4), C(4)-C(5) 1.400(4), C(5)-C(6) 1.386(4), C(5)-C(15) 1.534(4)
 C(1)A-Sn(1)-C(1)B 111.26(6), C(1)A-Sn(1)-C(1) 111.26(6), C(1)B-Sn(1)-C(1) 111.26(7), C(1)A-Sn(1)-Cl(1) 107.62(7), C(1)B-Sn(1)-Cl(1) 107.62(7), C(1)-Sn(1)-Cl(1) 107.62(7), C(2)-C(1)-Cl(2) 120.6(2), C(2)-C(1)-Sn(1) 132.0(2), Cl(2)-C(1)-Sn(1) 107.35(13), C(1)-C(2)-C(3) 128.3(3)

Le dérivé **106** a également été caractérisé par RMN ^{119}Sn (-142,7 ppm) mais n'a pu être obtenu pur que sous la forme de quelques cristaux pour une étude par rayons X qui a permis de prouver sa structure.



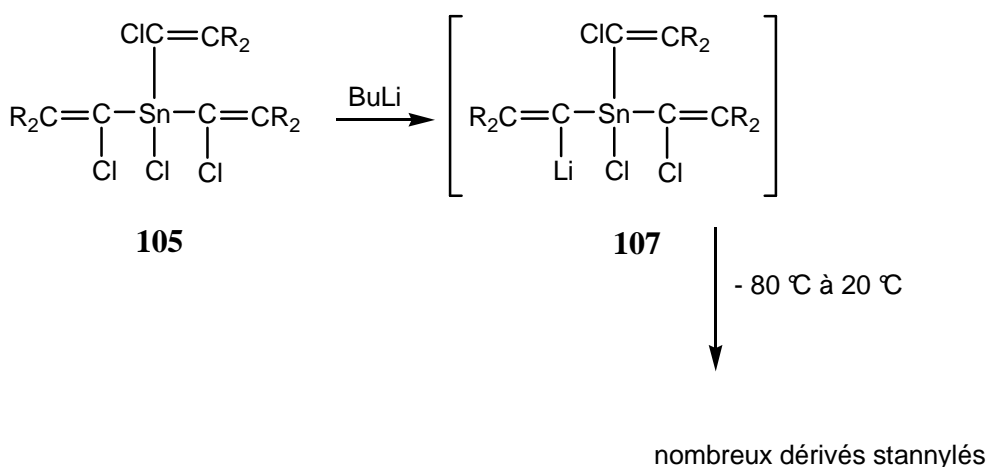
Structure moléculaire du **106**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire les molécules de solvant THF ont également été enlevées; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

Sn(1)-C(1) 2.1444, Sn(1)-C(23) 2.155(4), Sn(1)-Cl(2) 2.3251(10), Sn(1)-Cl(1) 2.3913(11), Sn(1)-O(1) 2.440(2), Cl(3)-C(23) 1.768(4), Cl(4)-C(1) 1.757(4)

C(1)-Sn(1)-C(23) 124.63(14), C(1)-Sn(1)-Cl(2) 112.27(10), C(23)-Sn(1)-Cl(2) 115.57(10), C(1)-Sn(1)-Cl(1) 97.06(10), C(23)-Sn(1)-Cl(1) 103.50(10), Cl(2)-Sn(1)-Cl(1) 96.50(4), C(1)-Sn(1)-O(1) 80.91(11), C(23)-Sn(1)-O(1) 81.26(11), Cl(2)-Sn(1)-O(1) 80.27(6), Cl(1)-Sn(1)-O(1) 175.11(7).

2. Essais de synthèse du stannaallène

Nous avons tenté d'obtenir le stannaallène attendu à partir de **105**. La première étape de cette réaction est l'obtention du dérivé lithié **107** par réaction d'échange Cl/Li à basse température.



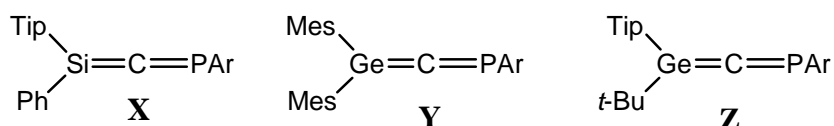
Après réchauffement à la température ambiante, l'étude de RMN ^{119}Sn montre la formation de nombreux dérivés à $\delta = -50,7$ (10%), $-100,7$ (5%), $-130,9$ (30%), $-250,0$ (5%) et le produit de départ à environ 50%. D'autres essais, en augmentant la quantité de lithien, ont conduit à des résultats similaires, la seule différence étant la diminution du produit de départ.

De nouveaux essais doivent donc être réalisés dans d'autres conditions de solvant, de lithiens, peut-être notamment en substituant l'atome d'étain par un fluor qui pourrait donner une réaction plus univoque sans alkylation de l'étain ou de réduction de la liaison Sn-Cl et de suivre la réaction à température variable en RMN du fluor et de l'étain grâce au couplage avec l'atome de fluor.

II. Essai de synthèse d'un phosphastannaallène $>Sn=C=P-$

A. Rappel bibliographique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, des dérivés analogues siliciés et germaniés ont été obtenus. Ainsi le phosphasilaallène **X**²⁰ et le phosphagermaallène **Y**^{21a} ont été caractérisés par RMN à basse température et par leur réactivité chimique et le phosphagermaallène **Z**^{21b} a été isolé.



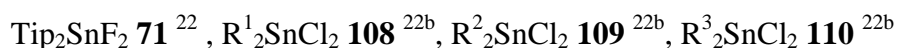
Par contre aucun dérivé allénique de l'étain de ce type n'a à ce jour été synthétisé ni même caractérisé par voie chimique ou physicochimique.

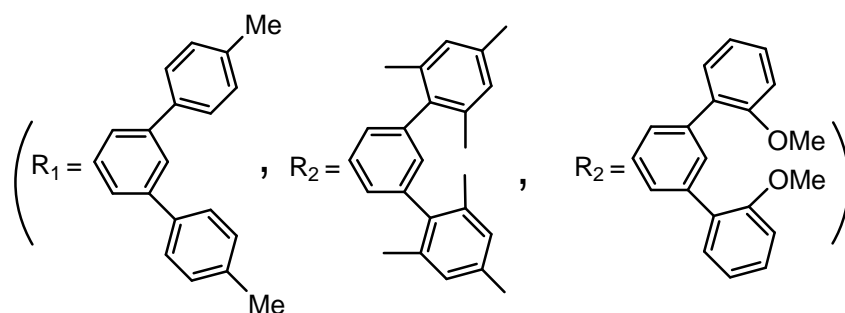
Des essais de préparation d'un phosphastannaallène ont été effectués par H. Ramdane^{22a} et L. Rigon^{22b}.

Ces auteurs avaient utilisé une voie de synthèse identique à celle qui s'était révélée fructueuse pour les analogues siliciés et germaniés, à savoir une réaction de déshalogénéation par un lithien d'un fluorostannylphosphène.

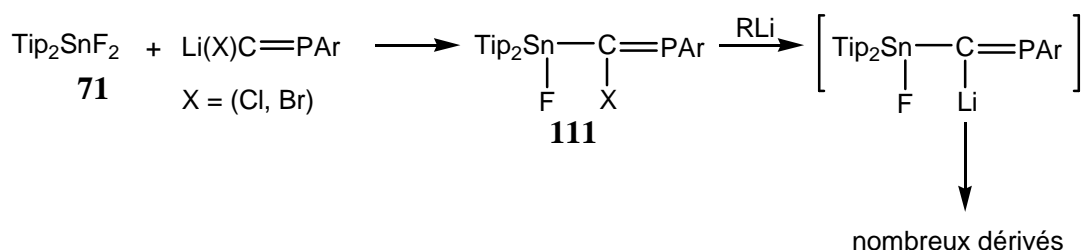
Plusieurs séries d'essais avaient été effectuées.

Dans la première série, le phosphore était substitué par le groupe supermésityle et l'étain par des aromatiques. Quatre dihalogénostannanes avaient été préparés :





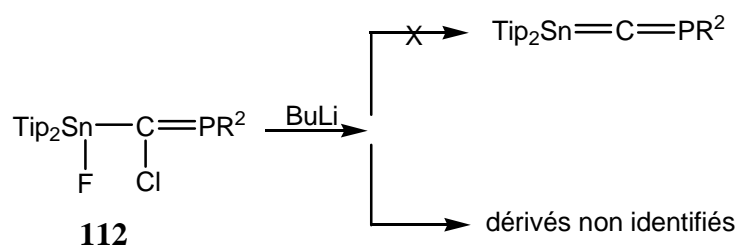
Malheureusement, en raison d'un encombrement stérique trop important, il n'avait pas été possible de faire la réaction de couplage de ces halogénostannanes **108**, **109** ou **110** avec $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$. Par contre avec **71**, le précurseur potentiel de l'hétéroallène $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{PAr}$, le stannylphosphapropène, **111**, avait pu être obtenu.



Malheureusement, l'action d'un lithien (*n*-BuLi ou *t*-BuLi) sur le dérivé chloré ou bromé n'avait pas conduit au phosphastannaallène attendu mais à de nombreux dérivés non identifiés^{22b}.

Une seconde série de précurseurs avait été tentée en utilisant le groupe Tip sur l'étain et des groupes plus encombrants sur le phosphore, notamment les groupes R^2 et R^3 ^{22b}. Seul le couplage de $\text{R}^2\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ et de Tip_2SnF_2 a pu être réalisé, l'encombrement stérique se révélant trop encombrant dans le cas de $\text{R}^3\text{P}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$.

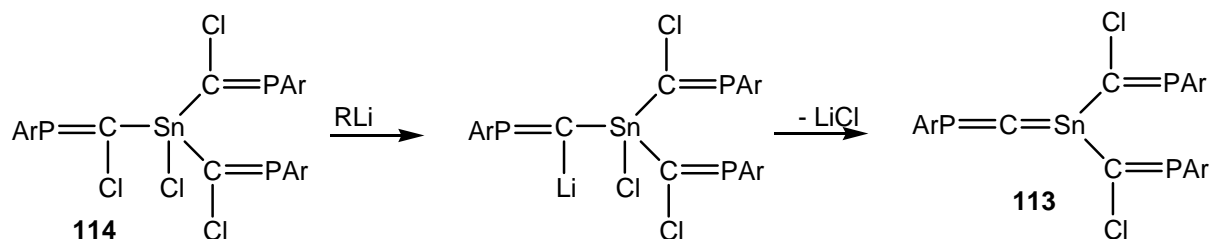
Malheureusement, les tentatives de déshalogénéation de **112** se sont là aussi révélées infructueuses, conduisant à plusieurs dérivés qui n'ont pu être identifiés^{22b}.



Tous ces essais de synthèse de phosphastannaallène par la voie « classique » ayant échoué, il nous a semblé judicieux d'essayer d'obtenir des phosphastannaallènes présentant une structure et un mode de stabilisation différents. Au lieu d'avoir des groupes aryles sur l'étain, nous avons envisagé d'utiliser des groupes chlorophosphavinyles $\text{ArP}=\text{CCl}$. L'intérêt de ce groupe est à priori double : il présente un très gros encombrement stérique grâce à la présence du supermésityle et il pourrait permettre une conjugaison avec la double liaison $\text{Sn}=\text{C}$ apportant un surcroît de stabilisation, même si cette conjugaison, à travers un gros atome d'étain, est plus faible qu'à travers un carbone.

Nous avons donc envisagé de préparer l'hétéroallène **113**.

Une réaction de déshalogénéation **114** par un lithien pourrait ensuite conduire à l'hétéroallène attendu :



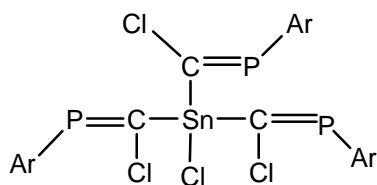
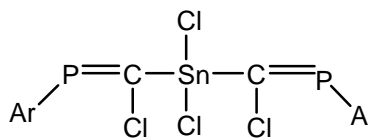
B. Réaction de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ avec SnCl_4

L'addition de 3 équivalents de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$ à SnCl_4 à basse température conduit à 4 dérivés **114**, **115**, **116** et **117** dans les proportions relatives 75, 20, 4 et 1. En augmentant à 3,5 équivalents la quantité d' $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$, les proportions sont de 90, 3, 6 et 1.

Par cristallisation fractionnée, nous avons pu isoler sous forme de quelques cristaux les 2 dérivés minoritaires **116** et **117**. Par contre **114** et **115** n'ont pu être purifiés. Ils ont cependant été identifiés par RMN ^{31}P et ^{119}Sn . Ainsi **114** présente en RMN ^{119}Sn un quartet, à -164,7 ppm dû au couplage de l'étain avec 3 atomes de phosphore et un singulet avec les satellites dûs à l'étain en RMN ^{31}P où on observe un signal à 304,7 ppm ($^2J^{117}\text{Sn-P} = 454,8$ Hz, $^2J^{119}\text{Sn-P} = 475,9$ Hz).

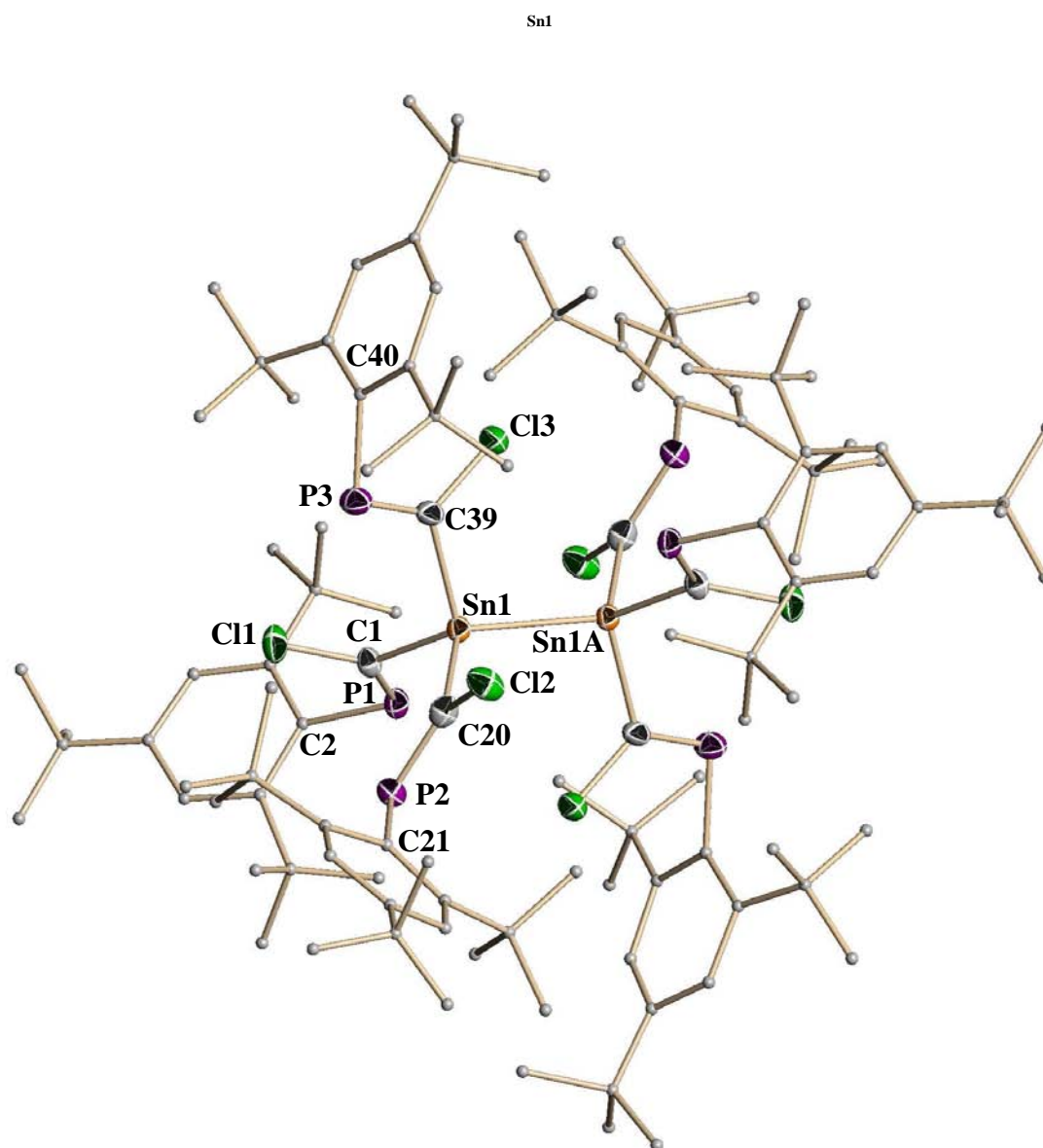
On peut donc attribuer à ce dérivé la structure R_3SnCl [$\text{R} = \text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})$] ci-dessous. Comme un seul signal est observé en RMN ^{31}P , on peut en conclure que dans les 3 cas la configuration est la même au niveau des doubles liaisons. Pour les raisons citées précédemment, à savoir l'isomère Z de $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})\text{Li}$, **114** est probablement l'isomère *E,E,E*.

Le dérivé **115** présente en RMN de l'étain un triplet à -136,6 ppm; donc l'étain couple avec 2 atomes de phosphore. En RMN ^{31}P on voit un singulet avec des satellites dus à l'étain ($^2J^{117}\text{Sn-P} = 589,9$ Hz, $^2J^{119}\text{Sn-P} = 617,8$ Hz). Nous pouvons donc penser que **115** est le dérivé disubstitué de l'étain par deux groupes $\text{ArP}=\text{C}(\text{Cl})$. Comme pour **114** l'isomère obtenu est probablement le *E,E*.

**114****115**

Pour **116**, une étude de RMN ^{31}P montre un signal à 296,5 ppm avec des couplages ^2J P-Sn et ^3J P-Sn respectivement de 342,6 Hz et 81,4 Hz.

En raison de la très faible quantité de ce produit, nous n'avons pas pu faire une RMN ^{119}Sn , mais sa structure a été prouvée sans ambiguïté par une étude aux rayons X à partir de quelques cristaux purs que nous avons pu avoir. Elle correspond au distannane $\text{R}_3\text{Sn-SnR}_3$.



Structure moléculaire du **116**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

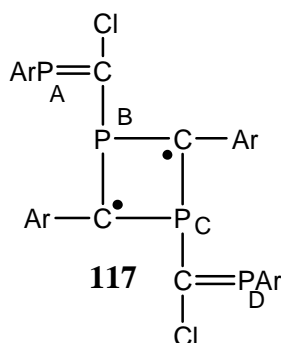
Sn(1)-C(1) 2.158(6), Sn(1)-C(20) 2.164(6), Sn(1)-C(39) 2.181(6), Sn(1)-Sn(1)A1 2.7944(8), Cl(1)-C(1) 1.726(6)

Cl(2)-C(20) 1.726(6), Cl(3)-C(39) 1.756(6), P(1)-C(1) 1.679(6), P(1)-C(2) 1.868(6), P(2)-C(20) 1.671(6), P(2)-C(21) 1.845(6), P(3)-C(39) 1.633(6), P(3)-C(40) 1.847(6), C(1)-Sn(1)-C(20) 104.6(2), C(1)-Sn(1)-C(39) 108.7(2), C(20)-Sn(1)-C(39) 106.0(2), C(1)-Sn(1)-Sn(1)A 1113.19(15), C(20)-Sn(1)-Sn(1)A 1117.23(16), C(39)-Sn(1)-Sn(1)A 1106.77(16), P(1)-C(1)-Sn(1) 119.1(3), Cl(1)-C(1)-Sn(1) 114.1(3).

On peut penser que **116** est formé par duplication du radical stannyle R_3Sn^\bullet formé au cours de la réaction.

Quelques cristaux du dérivé **117** ont été obtenus ; ce dernier présente en RMN ^{31}P deux signaux triplets à 280,8 et 8,0 ppm : le signal à 280,8 ppm correspond à un phosphore $sp^2 \lambda^3 \sigma^2$ et celui à 8,0 ppm à un phosphore $\lambda^3 \sigma^3$.

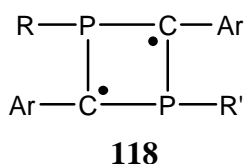
Là non plus nous n'avons pas pu effectuer la RMN ^{119}Sn , mais la structure de **117** a été déterminée par rayons X et correspond à la structure ci dessous (fig1).



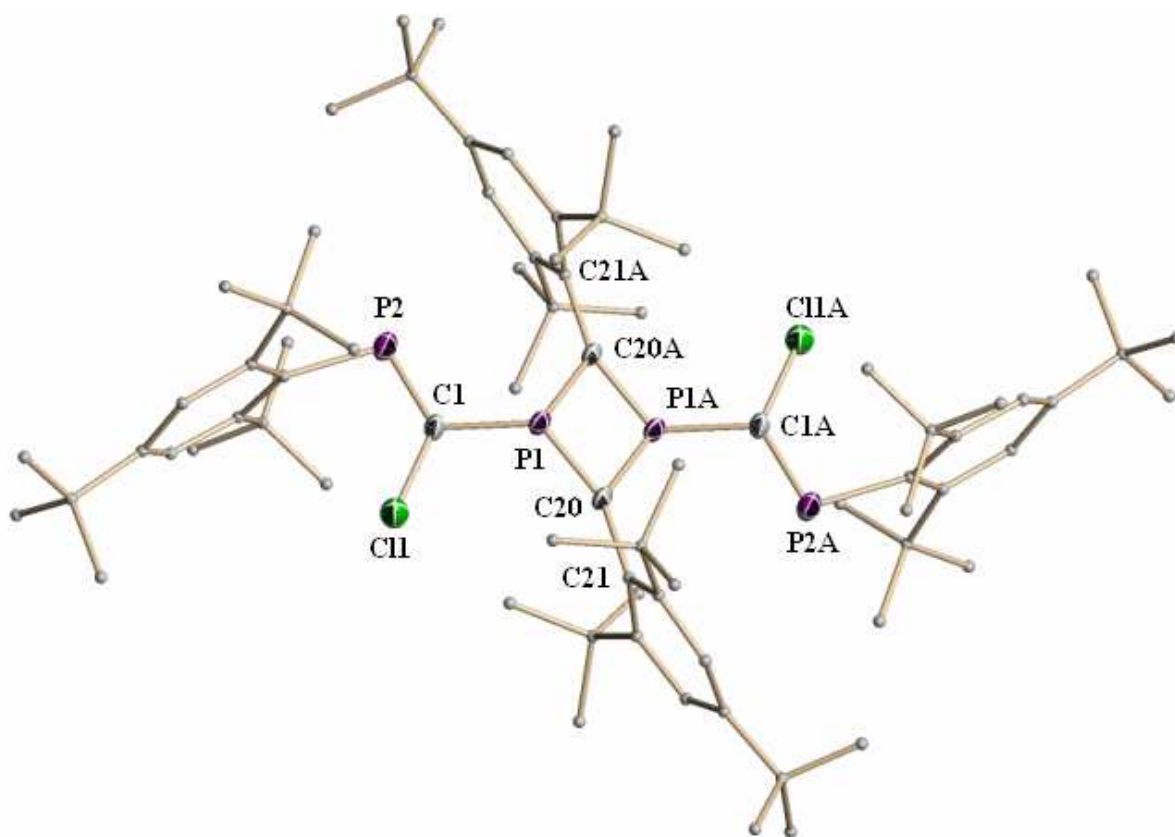
Des déplacements chimiques analogues (de -12 à $+50$ ppm²³⁻²⁶) ont été rapportés pour des diphosphacyclobutane diyls **118** avec deux radicaux alkyles sur les phosphores et des supermésityles sur le carbone.

La constante de couplage P-P est de 53,4 Hz. Comme les deux signaux résonnent sous la forme de triplets, la seule explication possible est que les couplages $^2J_{P_A P_B}$ (ou $P_C P_D$) et $^4J_{P_B P_D}$ (ou $P_A P_C$) sont égaux, ce qui peut se produire dans des dérivés symétriques de ce type.

117 est parfaitement stable puisqu'il peut être manipulé à l'air ; ceci est probablement lié à la protection stérique par les très volumineux groupes supermésityles ainsi sans doute qu'à la présence des atomes de phosphore. C'est le cas pour les systèmes de ce type qui ont déjà été préparés :



- R = *t*-Bu, R' = CH₂Ph²⁵
- R = R' = Cl²⁶
- R = *t*-Bu, R' = Me²⁴
- R = *t*-Bu, R' = C₃F₇²³
- R = R' = Me²³
- R = R' = *t*-Bu²³
- R = R' = *n*-Bu²³
- R = *t*-Bu, R' = C(O)Ph²³



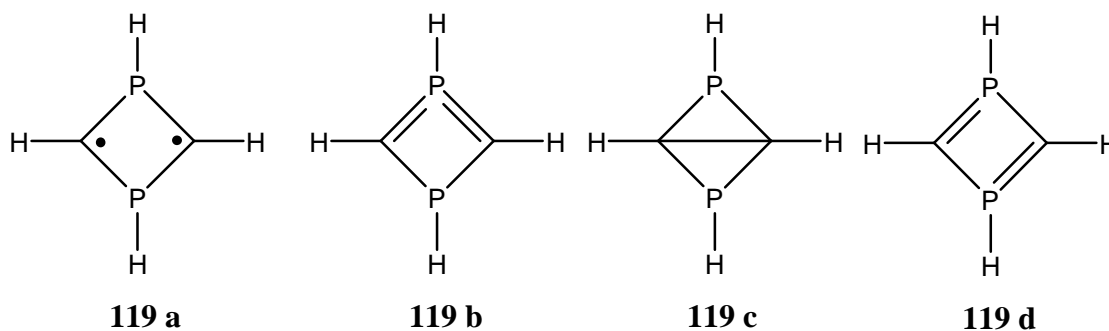
Structure moléculaire du **117**. Ellipsoïdes tracés à 50% de probabilité. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour rendre l'image plus claire; sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (°).

C(1)-P(2) 1.688(4), C(1)-Cl(1) 1.737(4), C(1)-P(1) 1.821(4), C(1)-P(1') 1.859(7), P(1)-C(20)A 1.738(4), P(1)-C(20) 1.753(4), P(1)-P(1)A 2.413(2), P(1')-C(20)A 1.664(8), P(1')-C(20) 1.799(9), P(1')-P(1')A 2.376(16), P(2)-C(2) 1.843(4), C(2)-C(7) 1.427(5), C(2)-C(3) 1.432(5), C(3)-C(4) 1.382(5), C(3)-C(8) 1.547(5), C(4)-C(5) 1.389(5), C(5)-C(6) 1.389(6), C(5)-C(12) 1.533(6), C(6)-C(7) 1.393(5), C(7)-C(16) 1.549(5), C(8)-C(10) 1.528(6), C(8)-C(11) 1.535(6), C(8)-C(9) 1.545(6), C(21)-C(20)-P(1) 126.6(2) [357,47°], P(1)A-C(20)-P(1) 87.47(17), C(21)-C(20)-P(1)A 143.4(3), C(20)A-P(1)-C(20) 92.53(17), C(20)A-P(1)-C(1) 122.98(18), C(20)-P(1)-C(1) 117.25(17)[332,76°], C(21)-C(20)-P(1') 124.2(3) [360,0°], P(1')A-C(20)-P(1') 86.6(4), C(21)-C(20)-P(1')A 149.2(4), C(20)A-P(1')-C(1) 125.1(5), C(20)A-P(1')-C(20) 93.4(4), C(20)-P(1')-C(1) 113.0(5) [331,5°].

L'étude structurale par rayons X montre des liaisons P-C intracycliques de 1,738 (4) à 1,753 (4) Å normales pour ce type de dérivés. Ainsi dans les composés **118**, ces liaisons P-C varient de 1,70 à 1,80 Å. Les liaisons P1C1 [1,821(4) Å] et C1P2 [1,688(4) Å] sont également dans la norme pour des liaisons P-C respectivement simple et double.

Notons que les carbones intracycliques sont plans ou quasiment plans (somme des angles de 357,47 et 360°) et que comme attendu les phosphores sont fortement pyramidaux (332,76 et 331,5°). Les groupes ArP=C(Cl) sur le phosphore sont en position trans par rapport au plan moyen du cycle.

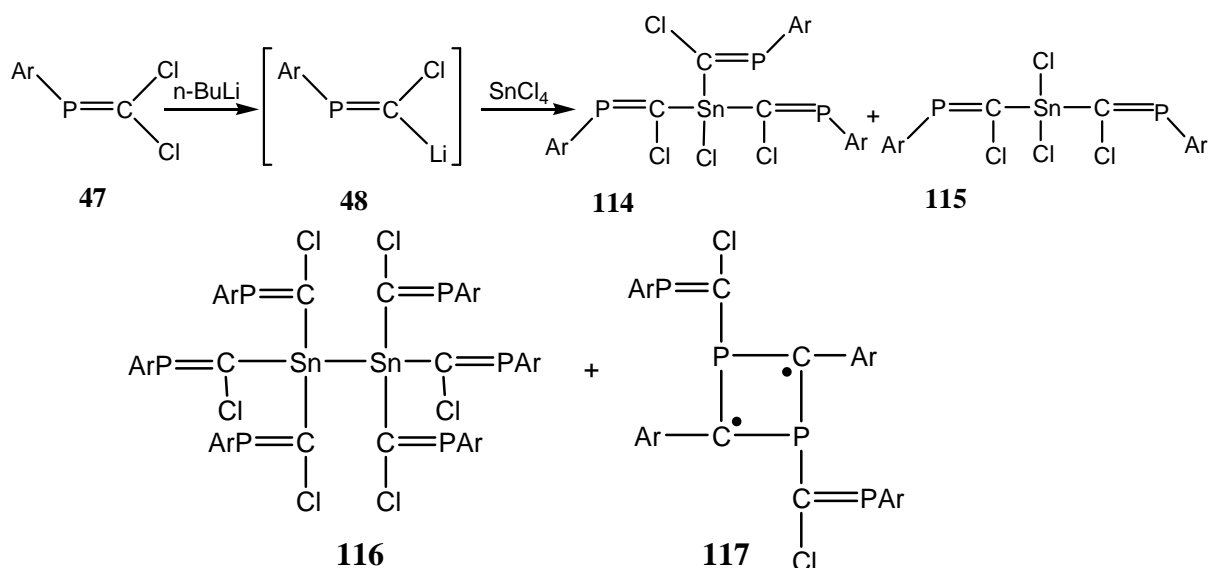
Des calculs ont été rapportés dans la littérature sur les différents isomères de valence **119** de molécules parents dans lesquels tous les groupes sont remplacés par des H.



Ces calculs prédisent que le biradical **119a** est le plus stable, légèrement plus que le phosphorane cyclique **119b**, et très nettement plus que le bicyclo[-1,1,0]butane **119c** ou que l'isomère plan **119d**.

Dans notre cas, on peut également postuler, en fonction du résultat donné par l'étude aux rayons X, que l'isomère obtenu est le diradical : phosphore pyramidal excluant la structure **d**, liaisons P-C intracycliques pratiquement égales excluant **b** et carbone intracyclique plan excluant **c**.

L'équation de la réaction est donc la suivante:



Mécanisme de formation de 114 - 117

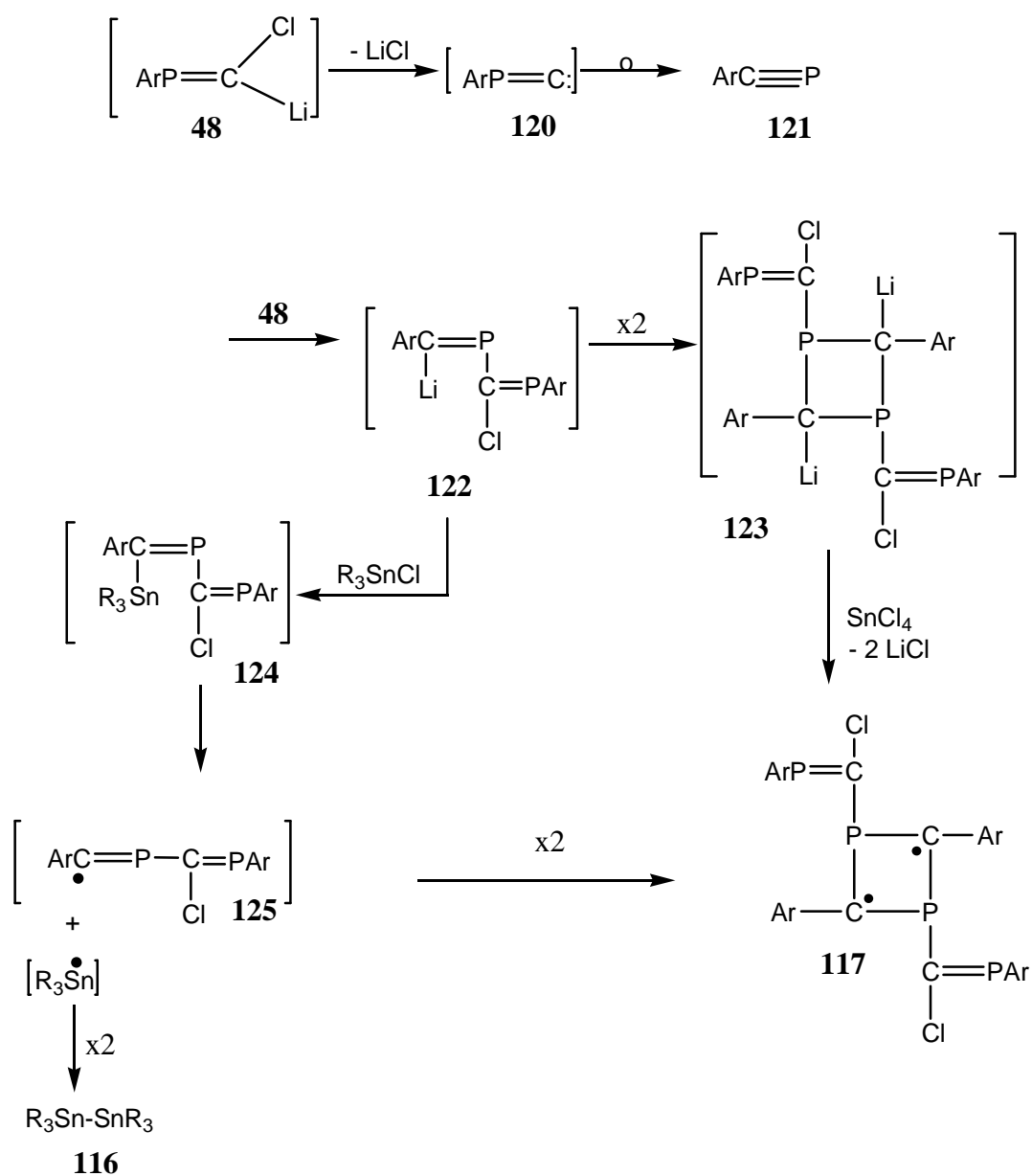
Le mécanisme de formation des dérivés R_3SnCl **114** et R_2SnCl_2 **115** est bien sûr une simple réaction de substitution.

Pour le distannane **116**, on ne peut que penser à une réaction de dimérisation d'un radical $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$, comme nous l'avons dit précédemment.

Par contre pour **117**, il s'agit d'une réaction plus complexe. Il semble cependant que nous puissions postuler le mécanisme suivant. La première étape serait probablement la formation du carbène doublement lié **120** à partir de **48**, suivi d'une transposition conduisant au phosphaalcyne **121**. Ce type de réaction est connu et a déjà été rapporté dans la littérature²⁸. **121** pourrait réagir avec le carbénoïde de départ par addition de la liaison C-Li sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{P}$ conduisant à l'intermédiaire **122** (des additions de lithien sur une triple liaison $\text{P}\equiv\text{C}$ sont également connues). A partir de là, plusieurs possibilités sont envisageables. Par exemple la réaction de **122** avec R_3SnCl présent en large excès dans le milieu pour conduire au stannane **124**. Ce dernier pourrait ensuite se décomposer dans les 2 radicaux **125** et $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$; en effet les liaisons Sn-C subissant parfois un clivage homolytique; dans le cas de **124** il serait favorisé par le très gros encombrement stérique qui devrait allonger la liaison Sn-C. $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$ pourrait ensuite se dupliquer pour conduire au distannane **116**. Il en serait de même pour **125**. On accéderait ainsi au biradical **117**.

On ne peut cependant pas exclure, même si c'est moins probable, la dimérisation de la double liaison P=C(Li) pour donner **123** suivie d'une réaction avec SnCl₄.

Malheureusement, il n'a pas été possible de purifier parfaitement le dérivé trisubstitué. Malgré l'utilisation de divers solvants. Nous n'avons donc pas pu effectuer les essais de synthèse du phosphastannaallène.



Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit plusieurs précurseurs d'espèces alléniques de l'étain, à savoir des stannaallènes $>Sn=C=C<$ et des phosphastannaallènes $>Sn=C=P-$. Nous avons caractérisé un distannirane qui pourrait provenir d'une réaction de cycloaddition du stannaallène cible $Tip_2Sn=C=CR_2$ avec le stannylène issu de sa décomposition.

Les essais de synthèse d'un deuxième stannaallène $[R_2C=C(Cl)]_2Sn=C=CR_2$, qui pourrait être stabilisé par conjugaison ont échoué, de nombreux dérivés stanniques étant formés.

Dans le cas des phosphastannaallènes $>Sn=C=P-$, un précurseur a pu être préparé, mais les tentatives pour le purifier totalement ont échoué jusqu'ici, ce qui nous a empêché d'effectuer la réaction de synthèse de l'allène.

Cette étude montre combien il est difficile d'obtenir un dérivé allénique de l'étain alors que plusieurs analogues du silicium et du germanium sont connus.

Partie expérimentale

Synthèse du fluorostannapropène $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{-C}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ **96**

A une solution de C,C-dichloro-2,7-di-*tert*-butylfulvène (1,5 g, 4,21 mmol) dans 10 ml de THF, refroidie à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sont ajoutés 2,6 ml (4,21 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane); la solution prend une coloration vert foncé. Après agitation à $-78\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min, le lithien formé est additionné goutte à goutte à une solution de Tip_2SnF_2 (2,35 g, 4,21 mmol) dans 10 ml de THF, refroidie à la même température. Le mélange réactionnel se teinte en vert foncé. Le milieu est laissé à cette température pendant 10 min puis laissé revenir graduellement jusqu'à la température ambiante ; la solution devient alors marron rouge. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans du pentane. Après élimination des sels par filtration et évaporation des solvants, 1,52 g de $\text{Tip}_2\text{Sn}(\text{F})\text{C}(\text{Cl})=\text{CR}_2$ **96** est obtenu sous la forme d'une poudre jaune.

Rdt : 48 %, PF : 200-220 $^\circ\text{C}$.

RMN ^1H , δ 0,82 (s, 9H, *t*-Bu); 0,95 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 12H, *o*-CHMeMe'); 1,05 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 12H, *o*-CHMeMe'); 1,16 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 12H, *p*-CHMe₂); 1,29 (s, 9H, *t*-Bu); 2,80 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 2H, *p*-CHMe₂); 2,99 (sept, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 4H, *o*-CHMeMe'); 6,96 (s, $^4\text{J}_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 28,8$ Hz, 4H, H arom de Tip); 7,17 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 1H, H sur C3 ou C6); 7,33 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 1H, H sur C6 ou C3); 7,40 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H sur C4 ou C5); 7,49 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, H sur C5 ou C4); 7,96 (d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 1H, H sur C8 ou C1); 8,71 (d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 1H, H on C1 ou C8);

RMN ^{13}C , δ 23,8 (*p*-CHMe₂); 25,0 et 25,1 (*o*-CHMeMe'); 31,0 et 31,6 (CMe₃); 34,3 ($\text{J}^{117/119}\text{SnC} = 5,7$ Hz, *p*-CHMe₂); 34,8 et 35,0 (CMe₃); 37,9 (d, $^4\text{J}_{\text{CF}} = 3,3$ Hz, $^3\text{J}^{117/119}\text{SnC} = 35,2$ Hz, *o*-CHMe₂); 122,9 ($^3\text{J}_{\text{SnC}} = 57,4$ Hz, *m*-CH de Tip); 118,5; 118,6, 125,1, 126,0 et 126,3 (CH arom); 155,5 (*o*-C de Tip); 137,7, 138,0, 138,1, 138,5, 138,8, 147,6 et 150,0 et 151,5 (C arom);

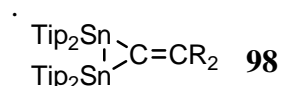
RMN ^{19}F , δ -180,9 ppm (s, $^1\text{J}^{117}\text{Sn-F} = 2326,9$, $^1\text{J}^{119}\text{Sn-F} = 2434,4$ Hz);

RMN ^{119}Sn , δ -104,9 ppm (d, $^1\text{J}^{119}\text{Sn-F} = 2434,4$ Hz);

MS (IE, 70 eV, m/z, %): 866 (M - 2, 1); 851 (M - CH₃ - 2, 2); 849 (M - F, 4); 814 (M - F - Cl, 1); 757 (M - F - Cl - *t*-Bu, 2); 544 (Tip₂SnF - 1, 60); 543 (Tip₂SnF - 2, 58); 524 (Tip₂Sn - 2, 52); 321 (TipSn - 2, 100); 279 (CR₂ + H, 60).

Action de *t*-BuLi sur Tip₂Sn(F)-C(Cl)=CR₂

Une solution de *t*-BuLi 1,5 M dans le pentane (0,58 ml, 0,88 mmol) est additionnée goutte à goutte à une solution de Tip₂Sn(F)-C(Cl)=CR₂ (0,70 g, 0,80 mmol) dans 25 ml de THF, refroidie à -78 °C. Le mélange réactionnel se colore en rouge ; il est maintenu sous agitation à cette température pendant 45 min; une analyse de RMN ¹¹⁹Sn de -70 °C à température ambiante est effectuée pour suivre l'évolution de la réaction. Après retour à la température ambiante, les solvants sont éliminés sous vide et LiF est éliminé par filtration. Une recristallisation dans le pentane à -20 °C conduit à 0,5 g de



RMN ¹¹⁹Sn, δ - 402 ppm.

MS (IC/NH₃, m/z, %) : 1372 (M + N₂H₇, 5); 1356 (M+ NH₄, 10); 1340 (M +2, 100); 1338 (M, 30); 1135 (M - Tip, 10).

Synthèse de [R₂C=C(Cl)]₃SnCl **105**

2,61 ml (4,19 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés à une solution de fulvène R₂C=CCL₂ **38** (1,50 g, 4,19 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à -78 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration violet-pourpre. Après 15 min d'agitation à -78 °C, le lithien formé est additionné goutte à goutte à une solution de SnCl₄ (0,36 g, 0,16 ml, 1,39 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à la même température. Le milieu est agité à cette température pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante ; la solution se colore alors en vert kaki. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans un mélange pentane/ether. Après élimination des sels par filtration suivie d'une recristallisation dans le pentane, deux types de cristaux sont obtenus ;

2,07 g de cristaux jaunes attribués à $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_3\text{SnCl}$ **105** et quelques uns de rouges correspondant à $[\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})]_2\text{SnCl}_2$ **106**. Ces derniers cristaux sont très largement minoritaires.

Cristaux jaunes **105** :

Rdt : 83 %, PF : 250 °C ;

RMN ^1H , δ 1,22 (s, 27H, *t*-Bu); 1,39 (s, 27H, *t*-Bu); 7,40 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 3H, H sur C6 ou C3); 7,46 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 3H, H sur C3 ou C6); 7,54 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 3H, H sur C5 ou C4); 7,57 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 3H, H sur C4 ou C5); 7,79 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 3H, H sur C8 ou C1); 8,67 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, 3H, H sur C1 ou C8);

RMN ^{13}C , δ 31,2 et 31,5 (CMe_3); 35,0 et 35,2 (CMe_3); 119,1, 119,5, 120,0, 125,2, 126,7 et 127,6 (CH arom de CR_2); 130,7 (CSn); 136,6 ($^3\text{J}_{\text{CSn}} = 21,1$ Hz), 137,9, 138,7 et 138,9 (C10 - C13 de CR_2); 150,4 (C2 ou C7 de CR_2); 150,8 (C7 ou C2 de CR_2); 151,2 (C=C(Cl));

RMN ^{119}Sn δ -159,7 ppm;

MS (FAB, 70 eV, m/z, %) : 1124 (M, 100); 836 (M - CR_2 - C, 50); 801 (M - CR_2 - C - Cl, 25); 745 (M - CR_2 - C - Cl - *t*-Bu + 1, 25); 689 (M - CR_2 - C - Cl - 2*t*-Bu + 2, 16).

Cristaux rouges **106** :

RMN ^{119}Sn δ -142,7 ppm.

Conditions de résolution des structures

Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker AXS 1000 à basse température en utilisant un cristal couvert d'huile, avec une radiation Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par les méthodes directes (SHELX-97)²⁹ et affinées en utilisant la méthode des moindres carrés sur F^{12} au moyen de SHELX-97³⁰.

Détermination structurale de **105**

Formule	C ₆₆ H ₇₂ C ₁₄ Sn
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1125,73
Dimension du cristal (mm ³)	0,20 x 0,20 x 0,20
Système cristallin	Cubique
Groupe spatial	Pa-3
a ; b ; c (Å)	22,56760(10) ; 22,56760(10) ; 22,56760(10)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90
Volume (Å ³)	11493.60(9)
Groupement formulaire Z	8
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,301
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,670
F(000)	4688
Correction d'absorption	Multiscan
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	3893/156/270
Domaine hkl	-28≤h≤18, -28≤k≤28, -27≤l≤28
Domaine θ (°)	5,11 à 26,36
Réflexions mesurées	82632
Réflexions indépendantes	3893(R _{int} = 0,0850)
R final [I>2σ (I)]	R ₁ = 0,0329, wR ₂ = 0,0683
R (toutes les données)	R ₁ = 0,0664, wR ₂ = 0,0848
Δρ finale (min/max) (e/Å ³)	0,300/ -0,351

Cristaux rouges

RMN ^{119}Sn δ -142,7 ppm

Détermination structurale de **106**

Formule	$\text{C}_{52} \text{H}_{66} \text{C}_{14} \text{O}_2 \text{Sn}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	983,54
Dimension du cristal (mm^3)	0,05 x 0,20 x 0,40
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/n
a ; b ; c (Å)	13,9786(8) ; 21,5801(12) ; 16,8127(9)
α ; β ; γ ($^\circ$)	90 ; 101,8490(10) ; 90
Volume (Å^3)	4963,6(5)
Groupement formulaire Z	4
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,316
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,768
F(000)	2048
Correction d'absorption	Semi-empirical
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	8385/231/640
Domaine hkl	$-15 \leq h \leq 16, -25 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 19$
Domaine θ ($^\circ$)	5,11 à 24,71
Réflexions mesurées	24877
Réflexions indépendantes	8385($R_{\text{int}} = 0,0562$)
R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0417, wR_2 = 0,0810$
R (toutes les données)	$R_1 = 0,0768, wR_2 = 0,0925$
$\Delta\rho$ finale (min/max) (e/Å^3)	0,500/ -0,407

Addition de ArP=C(Cl)Li à SnCl₄

1,74 ml (2,70 mmol) d'une solution de n-BuLi (1,6 M dans l'hexane) est ajouté à une solution de ArP=C(Cl)₂ (1,00 g, 2,70 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à -78 °C ; le milieu réactionnel prend immédiatement une coloration rouge. Après 15 min d'agitation à -78 °C, le lithien formé est additionné goutte à goutte à une solution de SnCl₄ (0,24 g, 0,10 ml, 0,92 mmol) dans 15 ml de THF, refroidie à la même température. Le milieu est agité à -78 °C pendant 10 min puis laissé revenir jusqu'à la température ambiante. Les solvants sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris dans un mélange pentane/ether. Après élimination des sels par filtration, 0,4 g de poudre jaune est obtenu. Une analyse de RMN ³¹P et ¹¹⁹Sn montre la formation de 4 dérivés. Les 2 dérivés principaux sont [ArP=C(Cl)]₃SnCl (60 %) et [ArP=C(Cl)]₂SnCl₂ (30 %). Deux autres dérivés minoritaires sont observés en RMN ³¹P, **116** (8 %) et **117** (2 %). Une cristallisation fractionnée dans le pentane de la poudre jaune contenant ces 4 dérivés permet d'obtenir quelques monocristaux de **116** et de **117**. Une analyse par rayons X a montré qu'il s'agit du distannane [ArP=C(Cl)]₃Sn-Sn[C(Cl)=PAr]₃ **116** et du biradical **117**.

Rdt : 83 %, PF : 250 °C ;

114

RMN ³¹P, δ 304,7 ppm (²J ¹¹⁷Sn-P = 454,8 Hz, ²J ¹¹⁹Sn-P = 475,9 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn, δ -164,7 ppm (q, ²J ¹¹⁷Sn-P = 454,8 Hz, ²J ¹¹⁹Sn-P = 475,9 Hz).

MS (FAB, 70 eV, m/z, %) : 1142 (M + NH₄, 60); 1124 (M, 25); 1090 (M - Cl + 1, 5).

115

RMN ³¹P, δ 309,7 ppm (²J ¹¹⁷Sn-P = 589,9 Hz, ²J ¹¹⁹Sn-P = 617,8 Hz).

RMN ¹¹⁹Sn, δ -136,6 ppm (t, ²J ¹¹⁷Sn-P = 589,9 Hz, ²J ¹¹⁹Sn-P = 617,8 Hz).

116

RMN ³¹P, δ 296,5 ppm (s, ²J P-Sn¹¹⁹ = 342,6 Hz, ³J P-Sn¹¹⁹ = 81,4 Hz).

117

RMN ³¹P, δ 280,8 et 8,0 ppm (2t, ²J PP = ⁴J PP = 54 Hz).

Détermination structurale de 116 et de 117Données physiques et cristallographiques de **116**

Formule	$C_{122} H_{182} Cl_{30} P_6 Sn_2$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1567,69
Dimension du cristal (mm^3)	0,20 x 0,20 x 0,10
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2(1)/n
a ; b ; c (Å)	17,3246(4) ; 27,7020(6) ; 17,4518(4)
α ; β ; γ ($^\circ$)	90 ; 112,9290(10) ; 90
Volume (Å^3)	7713,8(3)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m^3)	1,350
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,947
F(000)	3228
Correction d'absorption	None
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	10964/372/897
Domaine hkl	$-19 \leq h \leq 19, -30 \leq k \leq 28, -19 \leq l \leq 17$
Domaine θ ($^\circ$)	5,10 à 23,26
Réflexions mesurées	46493
Réflexions indépendantes	10964 ($R_{int} = 0,1283$)
R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0524, wR_2 = 0,1058$
R (toutes les données)	$R_1 = 0,1136, wR_2 = 0,1256$
$\Delta\rho$ finale (min/max) ($e/\text{Å}^3$)	1,471/ -0,602

Données physiques et cristallographiques de **117**

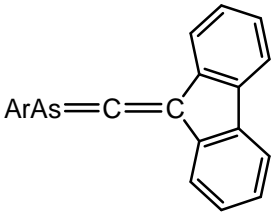
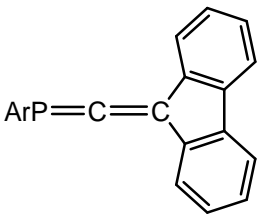
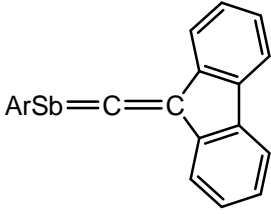
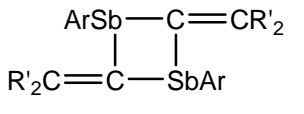
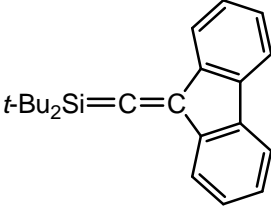
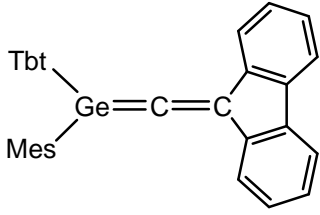
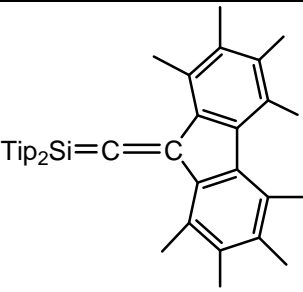
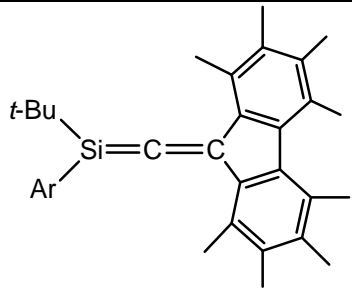
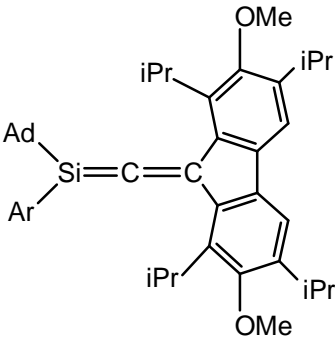
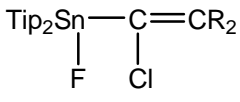
Formule	C ₄₃ H ₇₀ Cl P ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	684,38
Dimension du cristal (mm ³)	0,30 x 0,20 x 0,10
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (Å)	10,6626(5) ; 14,0410(7) ; 15,1958(8)
α ; β ; γ (°)	101,263(4) ; 105,797(3) ; 96,670(3)
Volume (Å ³)	2112,09(18)
Groupement formulaire Z	2
Densité (calc) (Mg/m ³)	1,076
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,193
F(000)	750
Correction d'absorption	Multiscan
Température (K)	173(2)K
Données / contraintes / paramètres	5982/226/514
Domaine hkl	-11≤h≤10, -15≤k≤13, -12≤l≤16
Domaine θ (°)	5,10 à 23,26
Réflexions mesurées	16399
Réflexions indépendantes	5982 (R _{int} = 0,0767)
R final [I>2σ (I)]	R ₁ = 0,0595, wR ₂ = 0,1428
R (toutes les données)	R ₁ = 0,1086, wR ₂ = 0,1664
Δρ finale (min/max) (e/Å ³)	0,354/ -0,301

Bibliographie

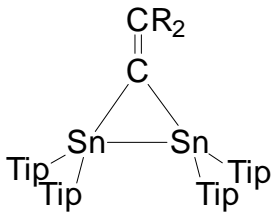
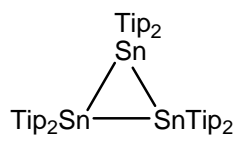
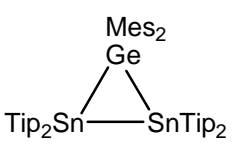
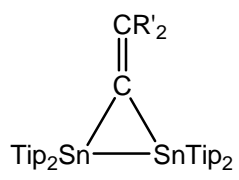
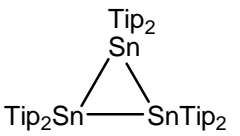
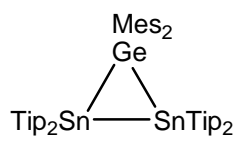
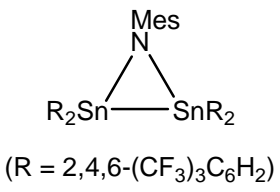
- 1) M. Bouslikhane, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1531.
- 2) M. Chentit, H. Sidorenkova, S. Choua, M. Geoffroy, Y. Ellinger, G. Bernardinleli, *J. Organometal. Chem.* **2001**, *634*, 136.
- 3) L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, G. Cretiu Nemes, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 307.
- 4) B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1998**, *17*, 2147.
- 5) N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1998**, 811.
- 6) B. E. Eichler, G. E. Miracle, D. R. Powell, R. West, *Main Group. Met. Chem.* **1999**, *22*, 147.
- 7) G. E. Miracle, J. L. Ball, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11598.
- 8) L. Baiget, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, H. Gornitzka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11793.
- 9) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390.
- 10) G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2748.
- 11) (a) B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1985**, *16*, 73.
(b) M.-A. Chaubon, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2621.
- 12) Pour des revues sur les hétéroallènes, voir:
(a) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3639.
(b) B. Eichler, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *46*, 1.
- 13) H. Grützmacher, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. S. Sheldrick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437.
- 14) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017.
- 15) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 563.
- 16) M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, T. Higuchi, K. Matsui, K. Hirotsu, J. Iyoda, *Organometallics* **1983**, *2*, 174.
- 17) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706.

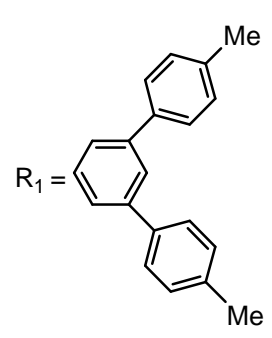
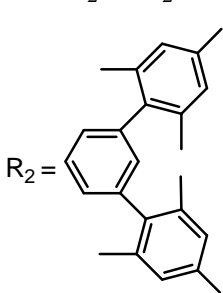
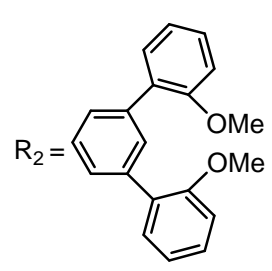
- 18) G. M. Kolleger, W. G. Stibbs, J. J. Vittal, K. M. Baines, *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 317.
- 19) M. Trommer, G. E. Miracle, B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1997**, *16*, 5737.
- 20) J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, J. Dubourg, A. Declercq, J. -P, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 774.
- 21) (a) H. Ramdane, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, S. Mathieu, N. Knouzi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3070.
(b) Y. El Harouch, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics*, **2002**, *202*, 643.
- 22) (a) H. Ramdane, thèse d'état, El Jadida, Maroc **1996**.
(b) L. Rigon, thèse d'université, Toulouse, **1999**.
- 23) S. Ito, M. Kikuchi, H. Sugiyama, M. Yoshifuji, *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 2761.
- 24) H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *421*, 3802.
- 25) M. Yoshifuji, H. Sugiyama, S. Ito, *J. Organometal. Chem.* **2005**, *690*, 2515.
- 26) E. Neicke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Niegger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555.
- 27) W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10731.
- 28) S. Ito, H. Sugiyama, M. Yoshifuji. *Chem. Commun.* **2002**, 1774.
- 29) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- 30) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Liste des produits

Composé	Numéro	Composé	Numéro
	87		<u>88</u>
	89		90
	91		92
	93		94
	95		96

N: produits nouveaux

Composé	Numéro	Composé	Numéro
$\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{C}=\text{CR}_2$	<u>97</u>		<u>98</u>
	99		100
	101		102
	103	 $(\text{R} = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)$	104

Composé	Numéro	Composé	Numéro
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{Sn}-\text{C}=\text{CR}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{C}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CR}_2 \end{array} $	<u>105</u>	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{Sn}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{C}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CR}_2 \end{array} $	<u>106</u>
$ \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CR}_2 \\ \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{Sn}-\text{C}=\text{CR}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Li} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	<u>107</u>	$ \text{R}_1^1\text{SnCl}_2 $ 	108
$ \text{R}_2^2\text{SnCl}_2 $ 	109	$ \text{R}_2^3\text{SnCl}_2 $ 	110
$ \begin{array}{c} \text{Tip}_2\text{Sn}-\text{C}=\text{PAr} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{X} \end{array} $	<u>111</u>	$ \begin{array}{c} \text{Tip}_2\text{Sn}-\text{C}=\text{PR}^2 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} $	<u>112</u>
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{ArP}=\text{C}=\text{Sn} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{C}=\text{PAr} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{C}=\text{PAr} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array} $	<u>113</u>		

Composé	Numéro	Composé	Numéro
	114		115
$R_3Sn-SnR_3$	116		117
<p> $R = t\text{-Bu}, R' = \text{CH}_2\text{Ph}^{25}$ $R = R' = \text{Cl}^{26}$ $R = t\text{-Bu}, R' = \text{Me}^{24}$ $R = t\text{-Bu}, R' = \text{C}_3\text{F}_7^{23}$ $R = R' = \text{Me}^{23}$ $R = R' = t\text{-Bu}^{23}$ $R = R' = n\text{-Bu}^{23}$ $R = t\text{-Bu}, R' = \text{C}(\text{O})\text{Ph}^{23}$ </p>	118		119 a
	119 b		119 c
	119 d	$\text{ArP}=\text{C}:$	120

Chapitre IV : Précurseurs de stannaallènes et de phosphastannaallènes

Composé	Numéro	Composé	Numéro
$\text{ArC}\equiv\text{P}$	121	$\begin{array}{c} \text{ArC}=\text{P} \\ \quad \\ \text{Li} \quad \text{C}=\text{PAr} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>122</u>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{ArP}=\text{C} \\ \\ \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Ar} \\ \quad \\ \text{Ar} \text{---} \text{C} \text{---} \text{P} \\ \quad \\ \text{Li} \quad \text{C}=\text{PAr} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>123</u>	$\begin{array}{c} \text{ArC}=\text{P} \\ \quad \\ \text{R}_3\text{Sn} \quad \text{C}=\text{PAr} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	<u>124</u>
$\begin{array}{c} \text{ArC}=\text{P} \text{---} \text{C}=\text{PAr} \\ \bullet \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	125		

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce mémoire l'étude de dérivés alcéniques et alléniques de l'antimoine et de l'étain.

Afin de synthétiser des hétéroalcènes et des hétéroallènes de l'antimoine, nous avons préparé plusieurs dihalogénostibanes de formule RSbX_2 et différents précurseurs dihalogénés. Ces études nous ont permis d'obtenir de nombreux dérivés de di- et même trisubstitution de l'antimoine. Ce résultat met en évidence les différences existant entre l'antimoine et les autres éléments du groupe 15 tels que le phosphore et l'arsenic. En effet ces réactions de di ou de trisubstitution ne sont pas vues avec ces deux éléments en raison de leur taille beaucoup plus faible.

Nous avons établi par ailleurs une méthode d'identification des produits de mono- et difluoruration de l'antimoine grâce à l'utilisation de la RMN du fluor 19.

Nous avons mis en évidence la formation d'une cycle à 4 chaînons 1,3-distibétane, dimère potentiel d'un stibène $-\text{Sb}=\text{C}<$ transitoire. La réaction de défluorosilylation du précurseur correspondant en présence d'oxygène, conduisant à la 2,7-di-*tert*-butylfluorénone, est une bonne indication du passage par le stibène $\text{R}_2\text{C}=\text{Sb}-\text{CR}_2$ intermédiaire.

Plusieurs précurseurs de stibaallènes $-\text{Sb}=\text{C}=\text{C}<$ et de phosphastibaallènes $-\text{Sb}=\text{C}=\text{P}-$ ont été préparés et caractérisés par différentes méthodes physicochimiques, y compris les rayons X, mais les hétéroallènes cibles n'ont pu jusqu'ici être obtenus.

Nous avons décrit la synthèse de plusieurs précurseurs des hétéroallènes cibles $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{Sb}-$ et $-\text{Sb}=\text{C}=\text{P}-$.

Il apparaît donc que pour obtenir un stibaallène ou un phosphastibaallène stable, il est nécessaire d'utiliser des substituants encore plus encombrants sans toutefois qu'ils ne le soient trop afin de ne pas empêcher le couplage entre les entités carbonées ou phosphorées et stibiniques.

Enfin, en ce qui concerne l'étain, Nous avons préparé un nouveau stannène, $\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$ stable jusqu'à 150 °C, l'isolation de ce dérivé montre à quel point l'encombrement stérique est important puisque le stannène analogue sans les 2 groupes *tert*-

Conclusion générale

butyles en position 2,7 se dimérise dès 0 °C. Cela montre également qu'une différence d'encombrement relativement faible, car les groupes *t*-Bu ne sont pas directement sur double liaison, a des répercussions considérables sur la stabilité. De l'espèce doublement liée.

La géométrie de ce stannène (étain et carbone plan, angle entre plans C₂Sn et CC₂ très petit (le plus faible observé à ce jour), raccourcissement important de la double liaison par rapport à une liaison simple), font que ce stannène peut être considéré comme un véritable hétéroalcène.

Grâce au fait, contrairement à la plupart des autres stannènes connus, qu'il ne comporte pas d'hétéroélément (B, N...) susceptibles de réagir, le comportement chimique de la double liaison Sn=C a pu être étudié. Ce stannène s'est révélé très réactif à la fois vis-à-vis de l'eau mais également dans de nombreuses réactions de cycloaddition [2+2] avec des aldéhydes saturés et un cumulène et [2+4] avec des aldéhydes et des cétones α -éthyléniques et le diméthylbutadiène.

Avec l'acétone, une éne-réaction a été observée.

Les tentatives de synthèse d'un stannaallène $>Sn=C=C<$ ont conduit à la caractérisation d'un distannirane stable qui a permis la mise en évidence du passage par le stannaallène transitoire $Tip_2Sn=C=CR_2$. L'obtention de ce distannirane laisse supposer la dissociation du stannaallène en stannylène $Tip_2Sn:$ et carbène $R_2C=C:$; la réaction entre le stannylène formé et le stannaallène transitoire conduisant alors au cycle à trois chaînons et la réaction entre le carbène formé conduisant à $R_2C=C=C=CR_2$.

Les essais de synthèse d'un deuxième stannaallène $[R_2C=C(Cl)]_2Sn=C=CR_2$, qui pourrait être stabilisé par conjugaison entre les doubles liaisons Sn=C et C=C ont échoué, de nombreux dérivés stannylés étant formés par action d'un lithien sur le dérivé R'_3SnCl ($R' = R_2C=CCl$).

L'action de $ArP=C(Cl)Li$ sur $SnCl_4$ conduit notamment aux 2 précurseurs potentiels de phosphastannaallène $>Sn=C=P-$, les dérivés R_3SnCl et R_2SnCl_2 ($R = ArP=CCl$). Cependant, les tentatives pour le purifier totalement ont échoué jusqu'ici, ce qui nous a empêché d'effectuer la réaction de synthèse de l'hétéroallène.

Deux autres dérivés, muniraire, ont été formés et caractérisés par une structure aux rayons X : il s'agit du distannane $[ArP=C(Cl)]_3Sn-Sn[C(Cl)=PAR]_3$ et d'un biradical stable. Le mécanisme de formation de ces dérivés a été décrit.

Conclusion générale

Cette étude montre combien il est difficile d'obtenir un dérivé allénique de l'étain alors que plusieurs analogues du phosphore, de l'arsenic du silicium et du germanium sont connus.

Ils existe donc une très grande différence entre la 4^{ème} et la 5^{ème} période, et de nouveaux groupement plus encombrants, ou un de stabilisation différent (complexation des doubles liaisons ou du doublet de l'antimoine sur un métal de transition, de l'étain par une amine, utilisation de groupes à très fort effet à la fois électronique et stérique) sont à imaginer.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in rounded, scroll-like shapes.

Remerciements

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069), de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, dirigé par le Docteur Antoine BACEIREDO.

Je remercie vivement M. J. M. SOTIROPOULOS, Chargé de Recherche au CNRS Pau et Mme. L. SILAGHI-DUMITRESCU, Professeur à l'Université de Babes-Bolyai, Roumanie, qui ont accepté de juger et de commenter ce travail en qualité de rapporteurs.

Je suis également très honoré de la participation à ce jury de M. Robert MARTINO, Professeur à l'Université Paul Sabatier je remercie également Mme Suzanne Fery- Forgues chez qui j'ai fait mes premiers pas dans la recherche.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à M. Jean ESCUDIE, Directeur de Recherche au CNRS, qui a assuré la direction scientifique de cette thèse. Je le remercie pour sa très grande disponibilité, sa patience, sa rigueur et ses compétences scientifiques. Son goût pour la recherche a permis à ce travail de progresser.

Je tiens aussi à remercier M. Henri RANAIVONJATOVO, Chargé de Recherche au CNRS, pour son aide et son soutien tout au long de ces trois années.

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Docteur Heinz GORNITZKA qui a réalisé les études par diffraction des RX.

Plusieurs autres personnes ont directement contribué à cette thèse : M. C. PRADEL et l'équipe de Mme S. RICHELME pour la spectrométrie de masse ainsi que le service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement mes collègues thésards qui ont partagé ces trois années et qui ont contribué à la bonne ambiance du laboratoire : Lise, Dumitru, Neli, Raluca, Abdel, Omar, Fatima, ainsi que Maryse, Pierre et Olivier. Et bien sur, je ne saurais oublier tous les amis et proches sans qui tout cela aurait été beaucoup moins drôle : Abyan, Chaker, George Ramouz, George Younis et sa femme.

Remerciements

Je dédie cette thèse à la mémoire de mon père et à ma grand-mère, à ma chère mère, à mon oncle qui a été et qui est un père pour moi et à sa femme Assia, ses enfants et toute ma famille
Je dédie tout particulièrement cette thèse à ma princesse nour ouyouni.