

Université
de Toulouse

RÉSUMÉ THÈSE



En vue de l'obtention des

DOCTORATS DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE et DE L'UNIVERSITÉ BABE -BOLYAI dans le cadre d'une procédure de co-tutelle

Délivrés par *l'Université Toulouse III Paul Sabatier et l'Université Babe -Bolyai*
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire*

Présentée et soutenue par *Lucian-Cristian Pop*
Le 12 novembre 2010

**Titre : N,N'- and N,O-chelated pnictogenium cations (P, As, Sb) and germynes:
syntheses, structural studies and reactivity**
**Pnictogénium cations (P, As, Sb) et germylènes à ligands N,N' et
N,O-chélatants: synthèse, étude structurale et réactivité**

JURY

M. I. Mangalagiu, Professeur à l'Université Al.I.Cuza, Iași, Rapporteur
M. J. Moreau, Professeur à l'Université de Montpellier, Montpellier, Rapporteur
M. M. Drăbanu, Professeur à l'Université Babe -Bolyai, Cluj-Napoca, Examineur
M. P. L. Fabre, Professeur à l'Université de Toulouse III, Toulouse, Examineur
Mme. L. Silaghi-Dumitrescu, Professeur à l'Université Babe -Bolyai, Cluj-Napoca,
Directrice de thèse
Mme. A. Castel, Chargée de Recherche au C.N.R.S., Toulouse, Directrice de thèse

Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée UMR-CNRS 5069,
Université Paul Sabatier, Bat 2R1 - 118 route de Narbonne - 31062 Toulouse cedex 9,
Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Babe -Bolyai University, 1, Kogalniceanu Str,
400084, Cluj-Napoca, Romania

Directeur(s) de Thèse : Mme. L. Silaghi-Dumitrescu, Mme. A. Castel

"Nothing in life is to be feared. It is only to be understood."
"Be less curious about people and more curious about ideas."

Marie Skłodowska Curie - Polish - French physicist and chemist

"Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the world."

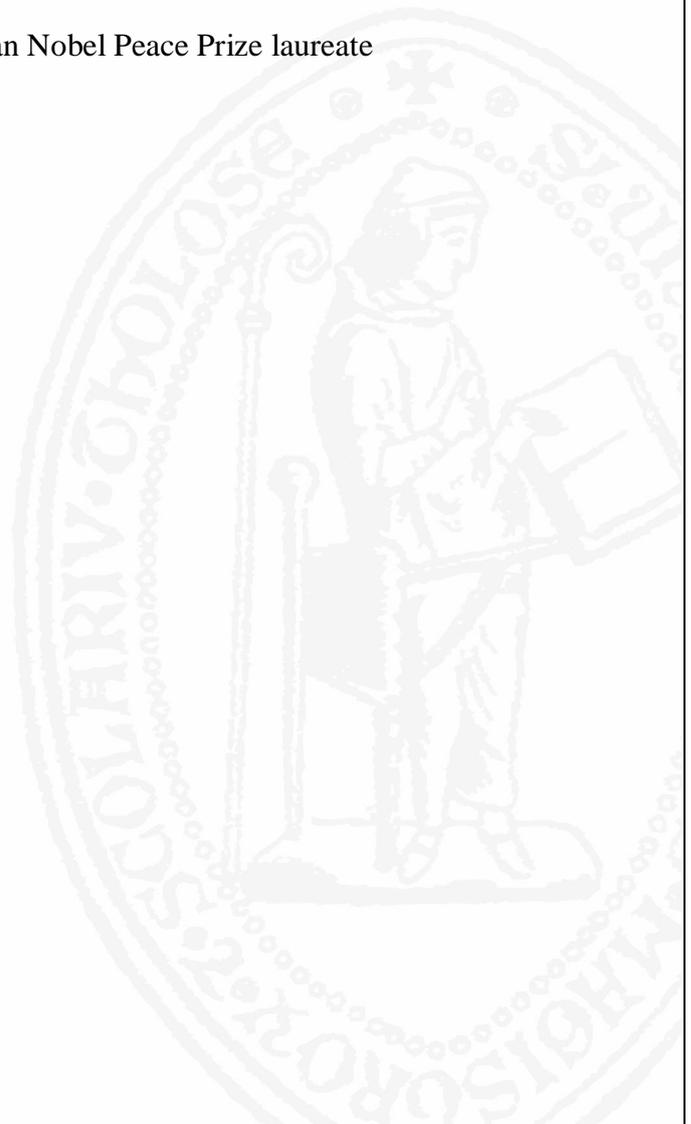
Louis Pasteur - French chemist and microbiologist

"The difficulty lies, not in the new ideas, but in escaping the old ones, which ramify, for those brought up as most of us have been, into every corner of our minds."

John Maynard Keynes - British economist

"Peace is our gift to each other."

Elie Wiesel – Romanian-born Jewish-American Nobel Peace Prize laureate



Sommaire

Introduction générale	5
Généralités et technique	9
Symboles et abréviations	10

CHAPITRE I

Pnictogénium cations: synthèses et études spectroscopiques

Resume	12
Introduction	15
1.1 Synthèse des complexes de P, As et Sb	20
1.1.1 Synthèse des ligands précurseurs	20
1.1.2 Synthèse des complexes de tropolone de P et As	21
1.1.3 Synthèse des complexes de aminotroponimate et aminotroponate de P, As et Sb	23
1.2 Caractérisation spectroscopique des complexes de aminotroponimate et aminotroponate de P, As et Sb	27
1.2.1 Caractérisation par RMN	28
1.2.1.1 ¹ H RMN	28
1.2.1.2 ¹³ C RMN	32
1.2.2 Etude par spectrométrie de masse	35
1.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	35
1.3 Computational studies	39
Conclusion	44
Partie expérimentale	45
Caractérisation structurale	56
Details on Computations	59
Bibliographie	60

CHAPITRE II

Pnictogénium cations: réactivité

Resume	64
Introduction	67

2.1 Réactions d'échange d'ions halogénures	67
2.2 Réactions d'oxydation avec du diméthylsulfoxyde, le soufre et le sélénium	73
2.3 Réaction de cycloaddition avec <i>o</i> -quinone	84
2.4 Complexation de métaux de transition	87
Conclusion	94
Partie expérimentale	95
Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	111
Bibliographie	116

CHAPITRE III

Bis(pnictogénium)cations pontés et bis-germylènes: synthèses, études spectroscopiques et réactivité

Resume	118
Introduction	121
3.1 Bis(pnictogénium)cations pontés (P, As, Sb)	122
3.1.1 Synthèse des ligands précurseurs	122
3.1.2 Synthèse du sel dilithié ligands	123
3.1.3 Synthèse de bis-cations de P, As et Sb	128
3.2 Bis-germylènes	133
3.2.1 Synthèse de mono germylènes et bis-germylènes	135
3.2.2 Calculs théoriques	137
3.2.3 Réactivité chimique des germylènes	142
3.2.3.1 Réactions d'oxydation avec du soufre et du sélénium	142
3.2.3.2 Réaction de cycloaddition avec une <i>o</i> -quinone	148
3.2.3.3 Réaction de complexation	149
Conclusion	154
Partie expérimentale	155
Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	185
Bibliographie	188
Conclusion générales	192
Liste des produits	196

Introduction générale

De manière similaire au développement extraordinaire de la chimie des carbènes, la chimie des phosphénium cations (analogues phosphorés des carbènes) a connu un essor important aussi bien en raison des enjeux fondamentaux qu'au niveau des applications. Toutefois malgré des avancées significatives, ces phosphénium cations restent des espèces très réactives dont la stabilisation est toujours d'actualité. Leur stabilité dépend essentiellement de la délocalisation de la charge positive soit en utilisant des hétéroatomes (N, S) soit en incluant l'élément du groupe 15 dans un système π -conjugué. Parmi les nombreuses structures qui ont été étudiées, les structures analogues des carbènes d'Arduengo qui présentent deux liaisons E₁₅-N covalentes et l'élément du groupe 15 inclus dans un cycle à 5 chaînons sont les plus nombreuses. Plus récemment, les premières tentatives de stabilisation par complexation intramoléculaire ont été décrites dans la littérature. Les auteurs ont utilisé principalement des ligands N,N'-chélatants présentant un groupement imino et amino comme les amidinates et les β -dicétiminates. C'est cette dernière approche que nous avons choisie avec comme ligand le fragment aminotroponimate ou amonotroponate qui offre en plus la possibilité de délocalisation électronique sur un système π -conjugué.

Le premier chapitre décrit la mise au point des synthèses de ces nouveaux pnictogénium cations (phosphénium, arsénium et stibénium). Deux voies sont envisagées: une réaction de substitution nucléophile par l'aminolithien correspondant et une réaction de déshydrochloration en présence d'une base. Une étude physicochimique approfondie (RMN multinoyaux, spectrométrie de masse) de toutes ces espèces ainsi que la détermination de leurs structures par diffraction des rayons X seront effectuées. Des études théoriques viendront en complément pour la détermination de leurs structures électroniques et en particulier pour la position du doublet libre de ces pnictogénium cations.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons divers tests de réactivité comme des réactions d'échange de contre-ions avec des triflates et des réactions

d'oxydation avec le DMSO, le soufre et le sélénium. Nous tenterons également des réactions de cycloaddition avec différents diènes et hétérodiènes (*o*-quinone). Il serait également intéressant d'évaluer le pouvoir σ -donneur du doublet libre de ces espèces dans des réactions de complexation avec des métaux de transition.

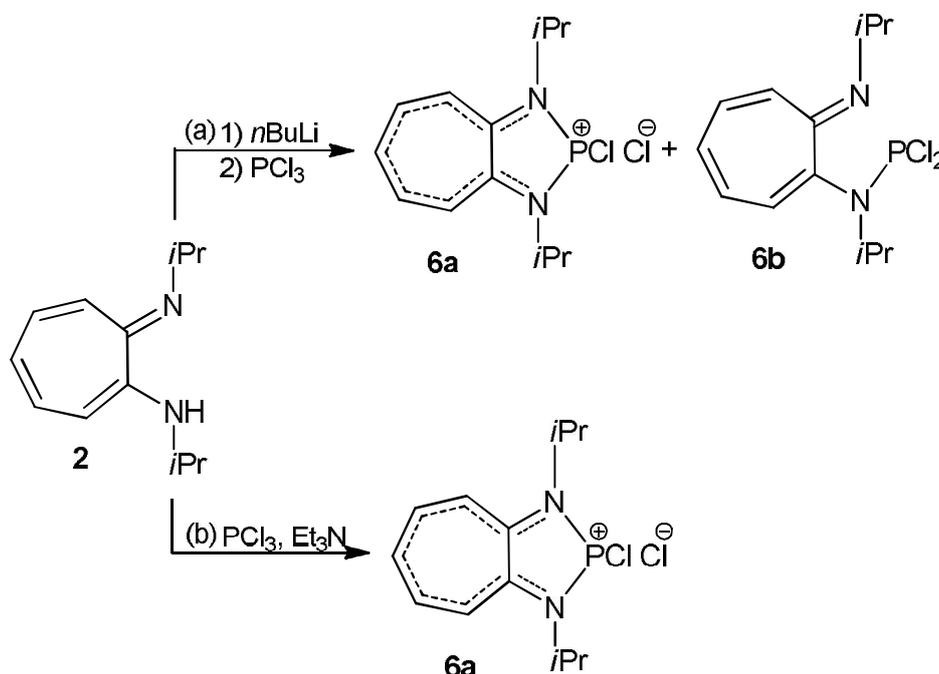
Le troisième chapitre portera sur la synthèse et la caractérisation de bis(pnictogénium) cations pontés avec une extension aux composés divalents du germanium. Nous essayerons d'évaluer l'influence de la nature du ligand (N,N- ou N,O-chélatant) et de la longueur du pont carboné sur la stabilisation de ces nouvelles espèces. L'étude de leur réactivité et en particulier celles des bis-germylènes sera menée en parallèle avec celle des monogermylènes correspondants. Pour cela, nous envisageons des réactions d'oxydation, de cycloaddition et de complexation.

Chapitre I

Après un bref rappel bibliographique sur les espèces di-coordinées cationiques du groupe 15 (phosphénium, arsénium et stibénium), ce chapitre décrit un nouveau type de stabilisation par des substituants N-chélatants présentant des groupements amino et imino/ou cétone. Notre choix s'est porté sur les groupements aminotroponimate et aminotroponate qui offrent en plus la possibilité de conjugaison avec un système π -délocalisé.

Deux voies de synthèse ont été utilisées à partir du trichloropnictogène (ECl_3 , $E = P, As, Sb$):

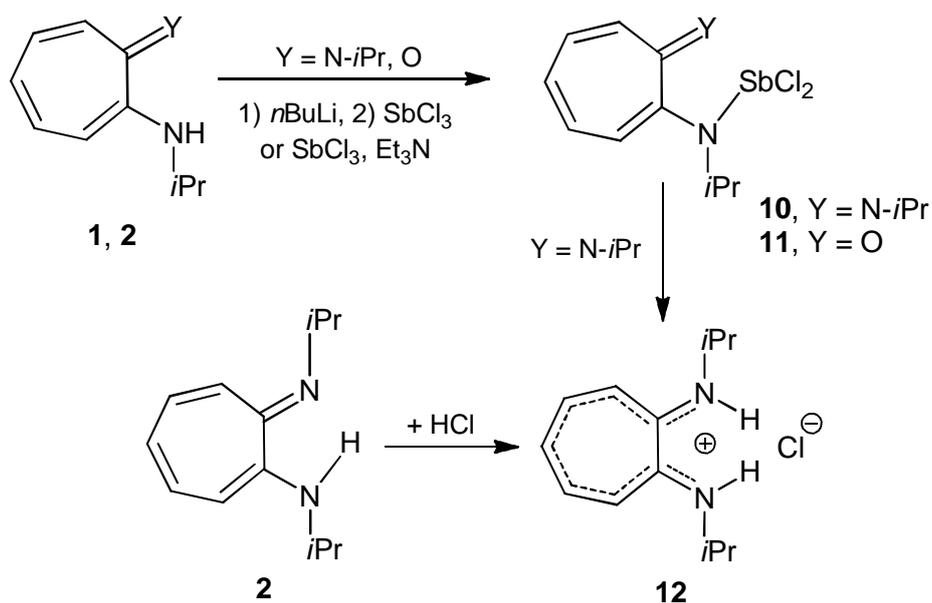
- une réaction de déshydrochloration en présence d'une amine
- une réaction de substitution nucléophile par le composé aminolithié.



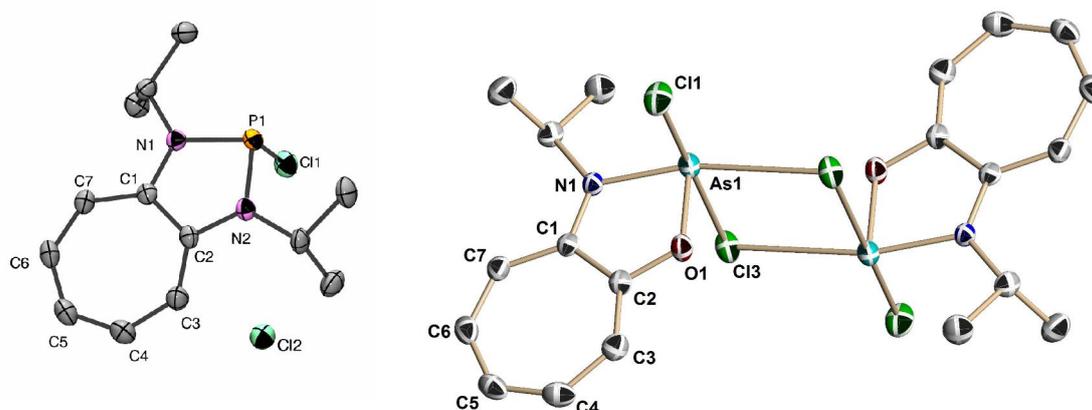
Ces réactions conduisent à la formation de dichloropnictogènes ou de chloropnictogéniums par rupture spontanée d'une liaison élément-chlore dans des pourcentages variables suivant la voie utilisée. Par exemple, la formation exclusive de chlorophosphénium a été obtenue en présence de triéthylamine. L'étude par RMN (^{31}P , 1H et ^{13}C) montre un fort déplacement vers les champs faibles des protons du cycle à

7 chaînons par rapport aux signaux des ligands de départ en accord avec une délocalisation de la charge positive portée sur le système insaturé.

Ce caractère dissociatif de la liaison E-Cl dépend également de la nature du ligand et de l'élément du groupe 15. Il faut également noter que la stabilité des pnictogénium cations diminue dans le sens phosphore antimoine. De plus, les stibéniums sont beaucoup moins solubles et donc plus difficiles à isoler. Ils évoluent très rapidement vers la formation de sels.



Dans le cas du phosphore, l'étude de leur structure par diffraction des rayons X a confirmé l'existence de formes totalement dissociées; aucune interaction phosphore/chlore n'a été observée. Par contre, un dimère d'association a été mis en évidence dans le cas de l'arsenic et de l'aminotroponate comme substituant.



Des calculs DFT ont été réalisés à partir des données cristallographiques des chlorophosphéniums et chloroarséniums pour les deux ligands (N/N, aminotroponimate et N/O, aminotroponate).

La localisation de la charge positive a été calculée à partir des valeurs NICS et de la fonction de Fukui. Ces calculs montrent que la délocalisation de la charge positive sur le cycle à 7 chaînons est la même pour tous les composés, par contre on note quelques différences sur l'hétérocycle à 5 chaînons. La délocalisation semble moins importante dans le cas de système N/O que dans le système N/N.

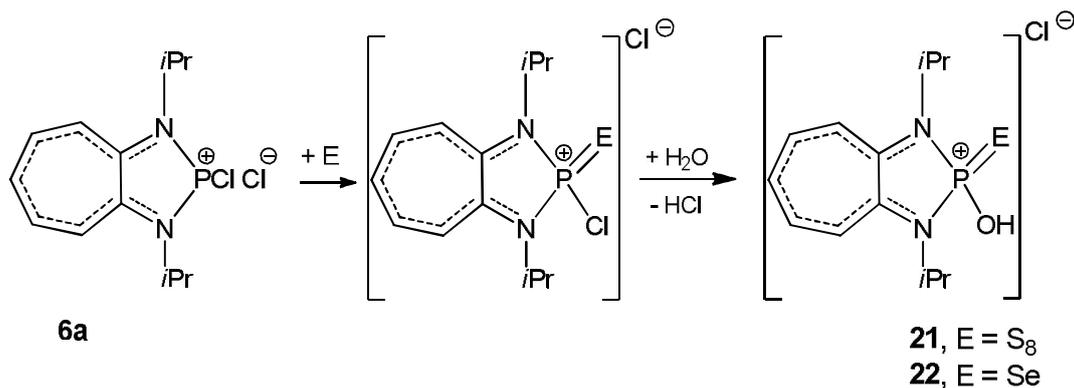
Nous avons également calculé les diagrammes moléculaires. Dans tous les cas, la HOMO est localisée sur le système bicyclique et les hétéroatomes (N ou O, Cl) et la LUMO un peu plus sur le cycle à 7 chaînons et moins sur l'hétérocycle. La paire libre du phosphore réside dans les orbitales HOMO-1 situées à 0.79 et 0.76 eV de la HOMO alors que pour l'arsenic elle se situe dans l'orbitale HOMO-4 plus éloignée de la HOMO correspondante (2.04 et 2.05 eV). Ces résultats semblent montrer que les phosphéniums soient plus aptes à se comporter comme des ligands vis-à-vis des métaux de transition que leurs analogues arséniés.

Chapitre II

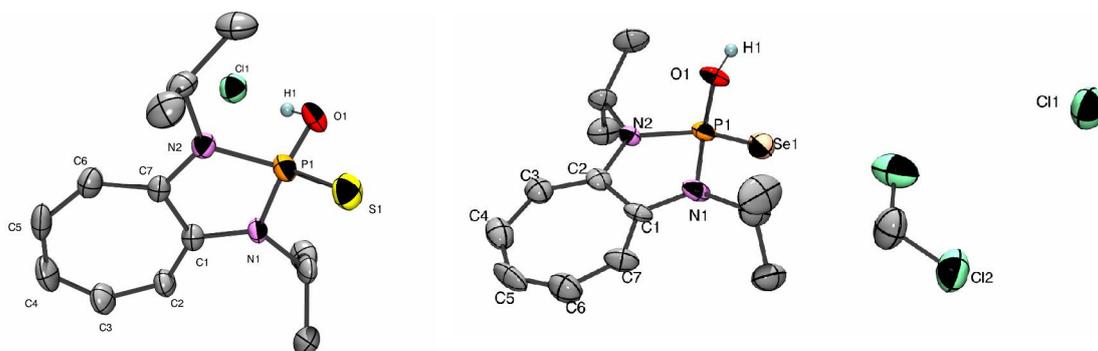
Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse des premiers pnictogénium cations stabilisés par des substituents aminotroponimate et aminotroponate. Leur étude physicochimique et structurale a montré l'existence de structures très originales. Ces composés peuvent être considérés soit comme des pnictogénium cations stabilisés par N-chélation ou des composés du groupe 15 à ligand cationique.

Dans le but d'obtenir plus d'information sur leur structure, nous avons réalisé des réactions caractéristiques comme des réactions d'oxydation, de cycloaddition et de complexation avec des métaux de transition.

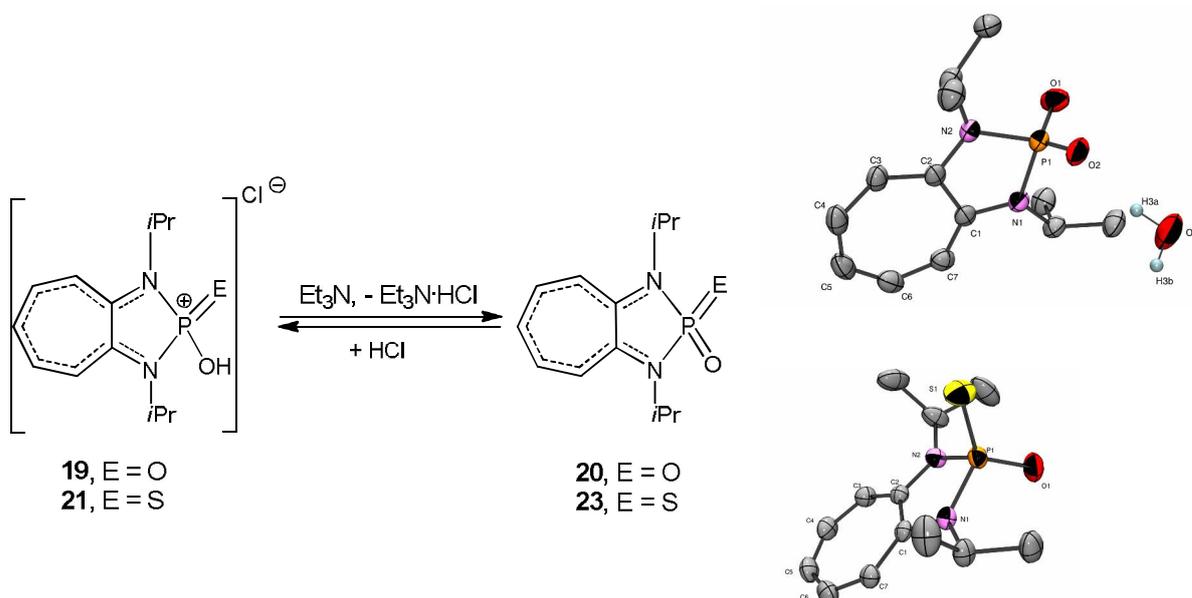
Les phosphéniums se sont révélés les plus réactifs. Leurs réactions d'oxydation avec le DMSO, le soufre et le sélénium conduisent très facilement aux composés hydroxylés correspondants stables et isolables dans le cas du soufre et du sélénium.



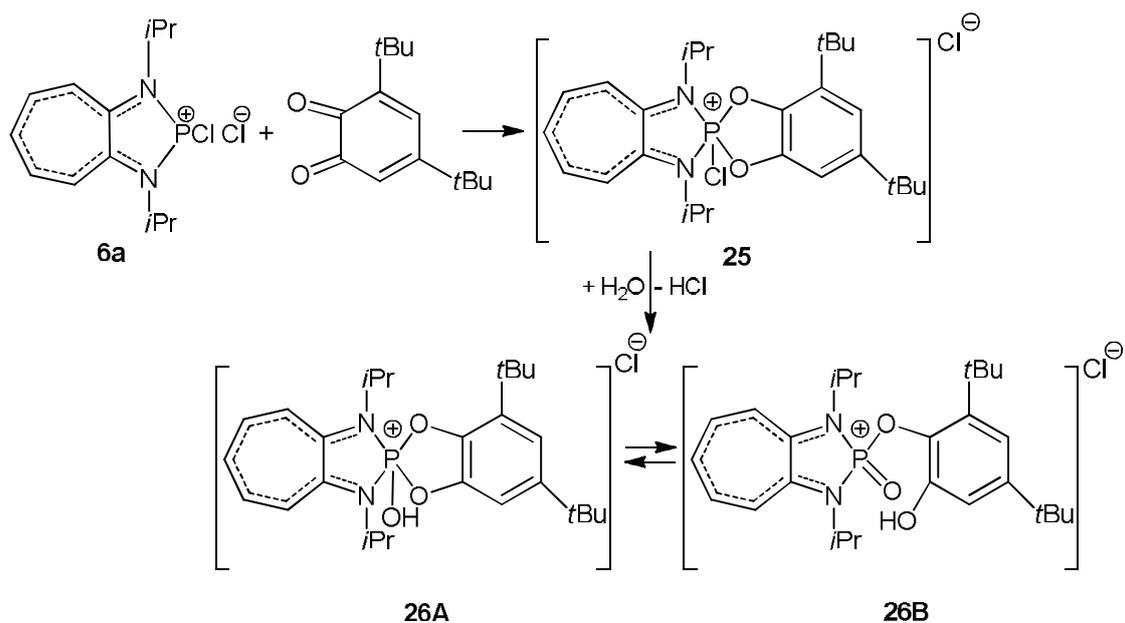
Leur étude physicochimique (RMN du 1H , ^{13}C et ^{31}P , spectrométrie de masse) ainsi que structurale a permis de mettre en évidence l'existence de formes parfaitement dissociées et la présence de double liaison $P=E$.



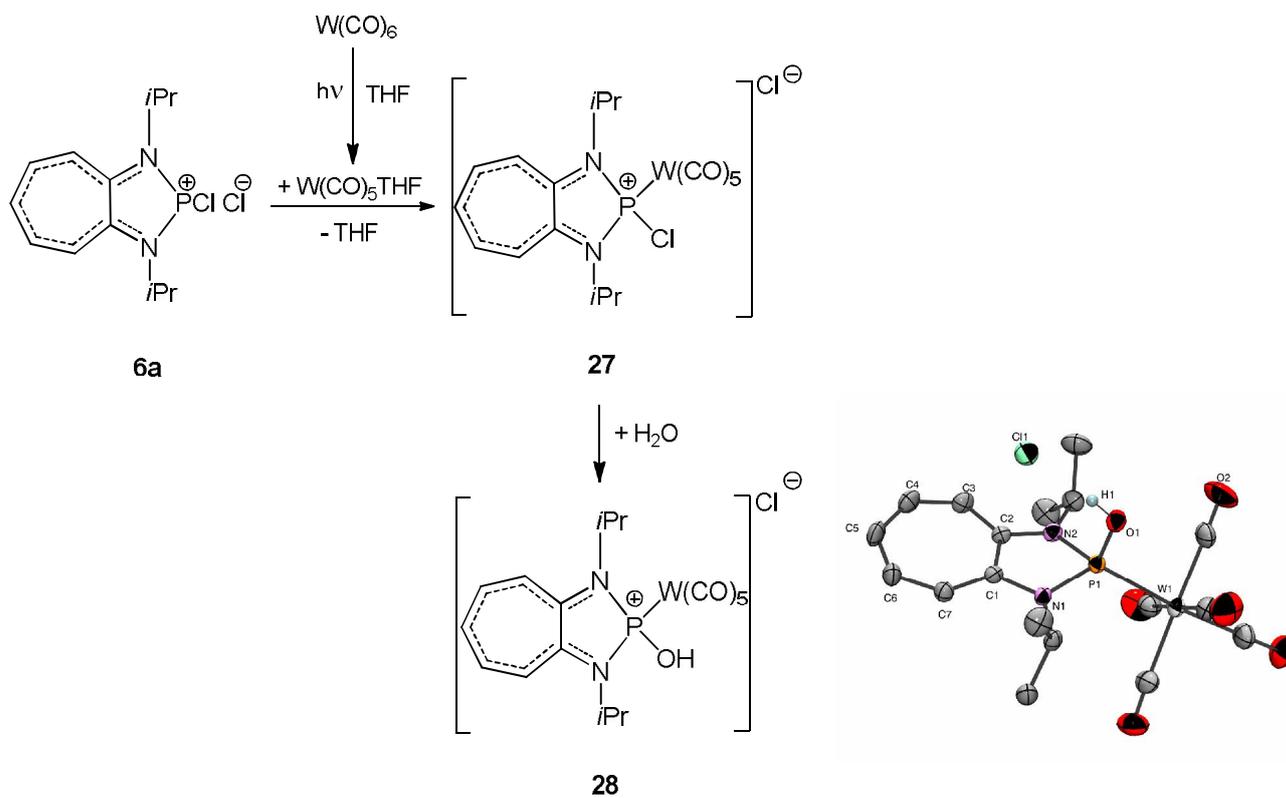
Une réaction inattendue d'élimination de HCl en présence de triéthylamine a conduit à des di-oxo et thiooxophosphoranes. Il faut noter que ce sont les premiers exemples d'aminométaphosphonate et de son équivalent soufré stabilisés par complexation intramoléculaire.



Les phosphéniums sont connus pour donner des réactions de cycloaddition avec des 1,3-diènes. La 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-quinone réagit très facilement en donnant le cycloadduit correspondant. Comme cela a été observé précédemment, la liaison P-Cl est très sensible à l'hydrolyse conduisant rapidement à la formation d'hydroxyphosphorane en équilibre avec la forme ester. La structure de cette dernière a pu être confirmée par diffraction des rayons X.



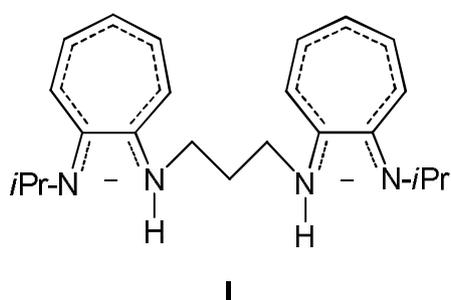
La dernière partie de ce chapitre porte sur l'aptitude de ces phosphéniums cations à former des complexes avec les métaux de transition. Les calculs DFT avaient montré que la paire libre de ce phosphénium cation résidait dans l'orbitale HOMO-1 et donc était accessible. Effectivement, le chlorophosphénium **6a** donne facilement une réaction d'échange de ligand dans le complexe $W(CO)_5THF$ conduisant à la formation transitoire du complexe **27** qui évolue rapidement vers la forme hydroxylée **28**.



Ce complexe a été caractérisé en solution par la spectroscopie de RMN multinoyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et à l'état solide par diffraction de rayons X.

Chapitre III

Dans ce dernier chapitre, nous avons développé l'étude de nouveaux systèmes chélatants: les di-aminotroponimines et di-aminotropones pontées:

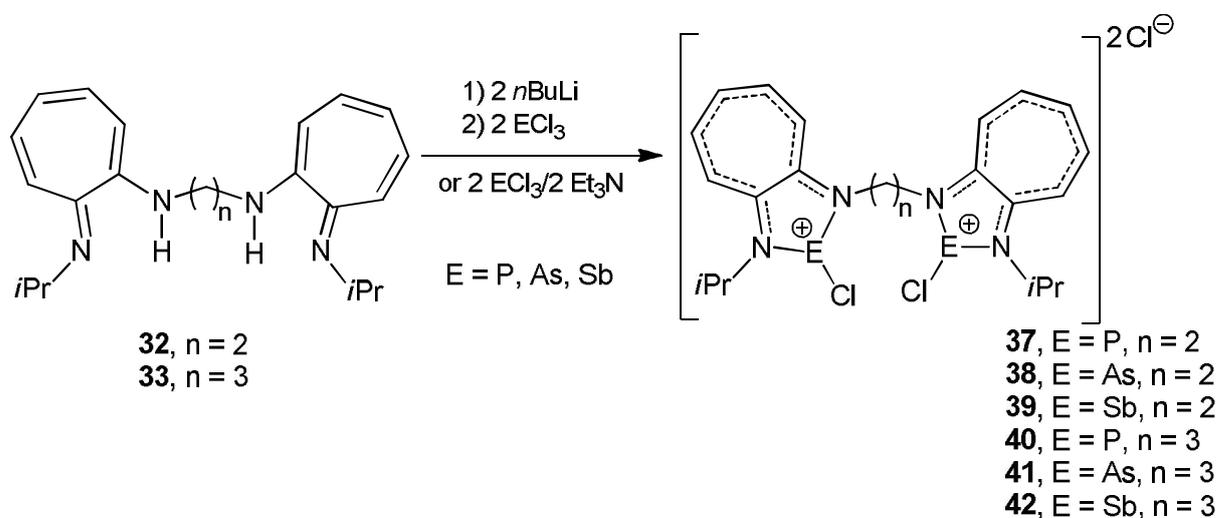


Ce nouveau ligand offre deux possibilités de coordination:

- tétrachélation d'un seul métal central
- complexation de deux métaux dans une structure pontée.

Le mode coordination dépend essentiellement de la taille des métaux ou des éléments utilisés. Nous avons testé plusieurs ligands avec des longueurs de chaîne carbonée différente.

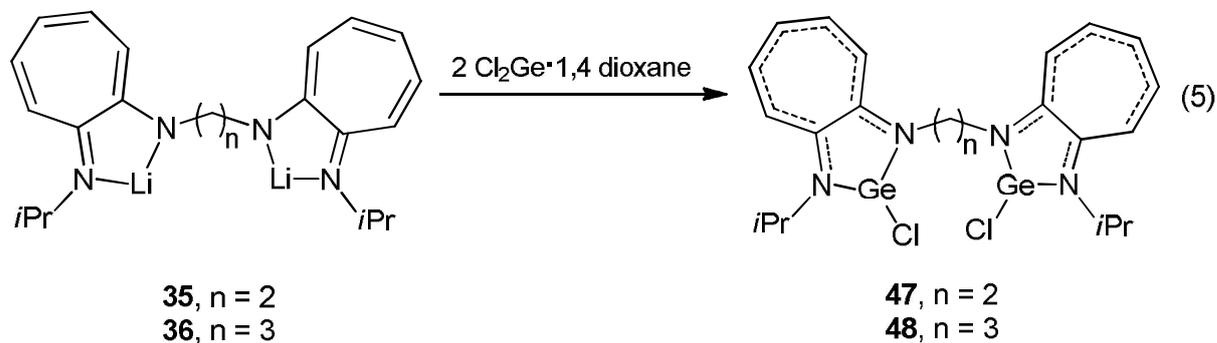
En série du groupe 15 (P, As et Sb) nous avons toujours obtenu les bis(pnictogénium)cations pontés quelle que soit la voie de synthèse utilisée.



Ces composés sont assez peu solubles dans les solvants usuels et il a été impossible de les séparer du chlorhydrate de triéthylamine ou du chlorure de lithium.

Cependant ils ont été parfaitement caractérisés par voie physicochimique (RMN du ^1H , ^{13}C et ^{31}P , spectrométrie de masse).

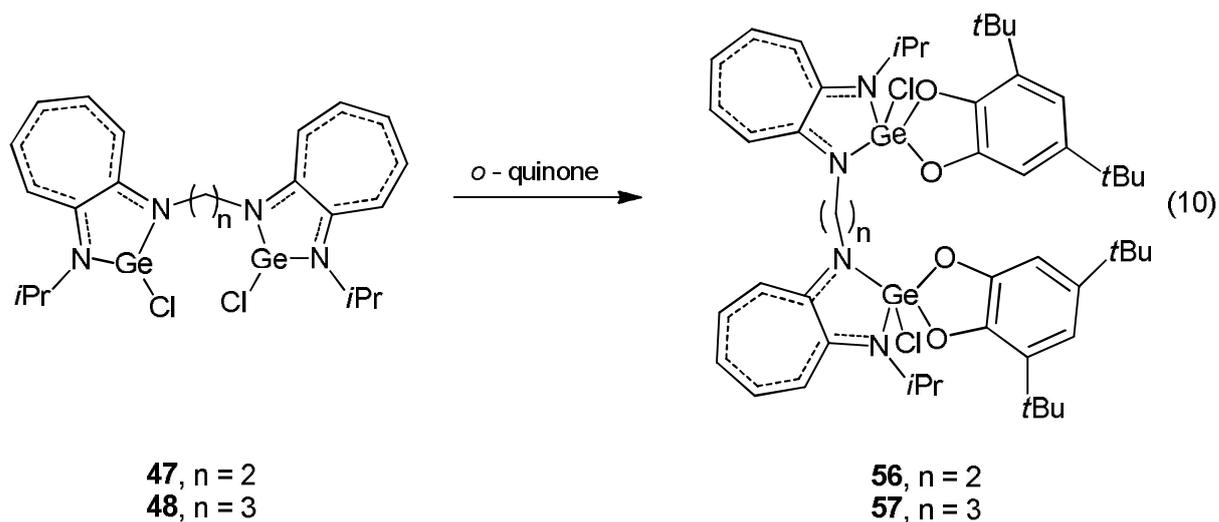
Nous avons ensuite réalisée une extension de ces réactions au germanium et pu ainsi accéder à de nouveaux germylènes.



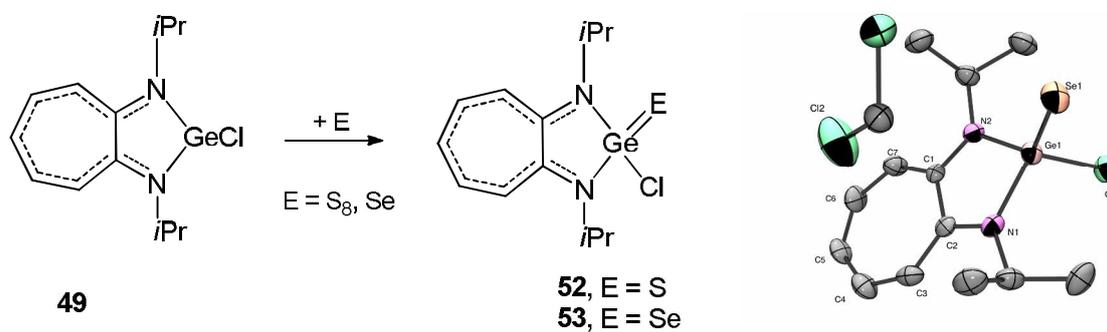
Dans ce cas également, nous avons obtenu les formes pontées qui ont pu être isolées et caractérisés. Leur étude par RMN du ^1H et du ^{13}C indique une augmentation de la conjugaison des électrons π sur les deux cycles comparativement aux ligands de départ comme cela avait été déjà observé dans le monogermylène correspondant. Des calculs DFT ont montré que la forme pseudo-Trans était légèrement plus stable que la forme pseudo-Cis.

Une étude de leur réactivité a été menée en comparaison avec celle des monogermylènes.

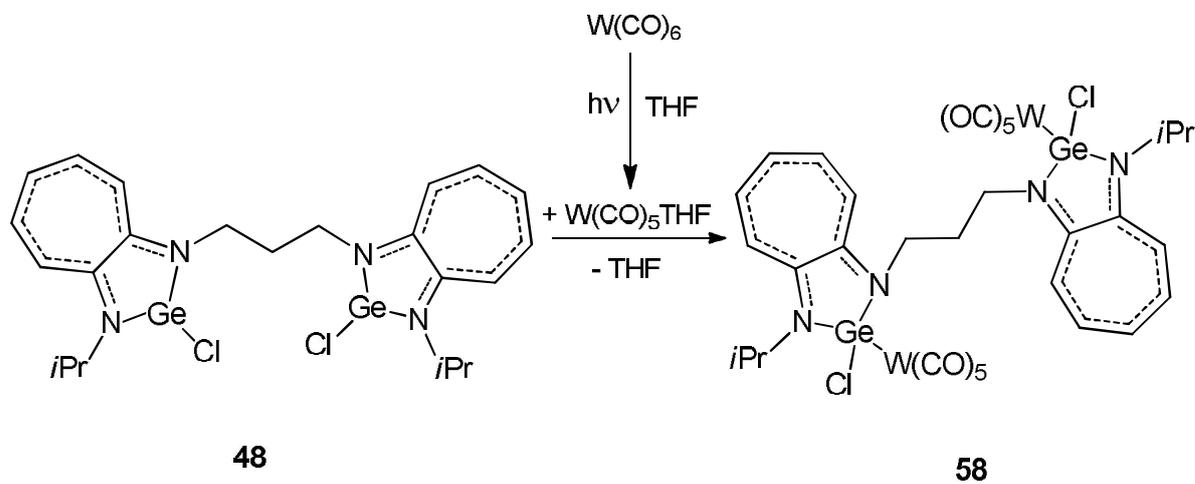
Ces espèces bien que tri-coordinées conservent leur caractère divalent comme le montrent leurs réactions de cycloaddition avec une *o*-quinone.



Par contre, ces bis-germylènes se sont montrés peu réactifs vis-à-vis d'agents oxydants comme le soufre ou le sélénium alors que les monogermylènes donnent facilement les germa-thiones ou sélénones correspondantes.



Ces bis-germylènes se sont révélés être de bons ligands vis-à-vis des métaux de transition.



Un bis-germylène complexé par le tungstène a pu être isolé et sa structure déterminée par diffraction des rayons X. Il présente une conformation de type trans avec les deux unités germaniées de part et d'autre de la chaîne carbonée.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude de nouveaux pnictogénium (phosphénium, arsénium et stibénium) cations et germylènes stabilisés par complexation intramoléculaire. Notre choix s'est porté sur des substituents N,N' et N,O chélatants comportant un système π -conjugué comme les aminotroponimate et aminotroponate.

Deux voies de synthèse ont été utilisées à partir du trichloropnictogène (ECl_3 , $E = P, As, Sb$): une réaction de déshydrochloration en présence d'une amine et une réaction de substitution nucléophile par le composé aminolithié. Ces réactions conduisent à la formation de composés dichlorés ou de chloropnictogénium cations par rupture spontanée d'une liaison élément-chlore dans des pourcentages variables suivant la voie utilisée. Ce caractère dissociatif de la liaison E-Cl dépend également de la nature du ligand et de l'élément du groupe 15. Il faut également noter que la stabilité des pnictogénium cations diminue dans le sens phosphore - antimoine.

L'étude par RMN multinoyaux (1H , ^{13}C et ^{31}P) a montré une bonne délocalisation de la charge positive sur le cycle insaturé à 7 chaînons ce qui a été confirmé par l'étude de leur structure par diffraction des rayons X et des calculs quantiques.

Ces premiers résultats semblent indiquer un certain caractère ambivalent surtout dans le cas du phosphénium cation avec un doublet libre situé dans l'orbitale HOMO-1 et un ligand cationique.

Dans le but d'obtenir plus d'information sur leur structure, nous avons réalisé des réactions caractéristiques comme des réactions d'oxydation avec le DMSO,

le soufre et le sélénium. Les phosphénium cations se sont révélés les plus réactifs et conduisent très facilement aux composés hydroxylés correspondants stables et isolables dans le cas du soufre et du sélénium.

Une réaction inattendue d'élimination de HCl en présence de triéthylamine a conduit à des dioxo- et thiooxo-phosphoranes qui constituent les premiers exemples d'aminométaphosphonate et de son équivalent soufré stabilisés par complexation intramoléculaire.

Les réactions de cycloaddition avec la 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-quinone ont permis d'accéder à de nouveaux cycloadduits. Nous avons pu montrer l'existence d'un équilibre entre l'hydroxyphosphorane obtenu après hydrolyse d'une liaison phosphore-chlore et sa forme ester. La structure de cette dernière a pu être confirmée par diffraction des rayons X.

La dernière partie de ce chapitre porte sur l'aptitude de ces phosphéniums cations à former des complexes avec les métaux de transition. Nous avons pu ainsi isoler un hydroxyphosphénium stabilisé par complexation avec le tungstène.

Nous avons développé l'étude de nouveaux systèmes chélatants: les di-amonitroponimines et di-aminotropones pontées qui offrent deux types de coordination: tétrachélation d'un seul métal central ou complexation de deux métaux dans une structure pontée. En fait, quelle que soit la méthode utilisée ou la longueur de la chaîne carbonée entre les deux fragments chélatants, seuls les bis(pnictogénium)cations pontés ont été obtenus.

Nous avons ensuite réalisée une extension de ces réactions au germanium et pu ainsi accéder à de nouveaux bis-germylènes. Dans ce cas également, nous avons obtenu les formes pontées qui ont pu être isolées et caractérisés. Des calculs DFT ont montré que la forme pseudo-*Trans* était légèrement plus stable que la forme pseudo-*Cis*.

Une étude de leur réactivité a été menée en comparaison avec celle des monogermylènes. Ces espèces bien que tri-coordinées conservent leur caractère divalent comme le montrent leurs réactions de cycloaddition avec une *o*-quinone. Par contre, ces bis-germylènes se sont montrés peu réactifs vis-à-vis d'agents oxydants comme le soufre ou le sélénium alors que les monogermylènes donnent facilement les germa-thiones ou sélénones correspondantes. Enfin, un bis-germylène complexé par

le tungstène a pu être isolé et sa structure déterminée par diffraction des rayons X. Il présente une conformation de type *trans* avec les deux unités germaniées de part et d'autre de la chaîne carbonée.

Ce travail constitue une contribution importante à la chimie des espèces di-coordinées du groupe 15 (P, As et Sb) et des germylènes. De nombreux composés ont été décrits et certains d'entre eux pour la première fois. Nous envisageons par la suite d'utiliser ces ligands aminotroponimines pour la stabilisation de phosphinidènes (RP) composés d'un grand intérêt qui n'existent pas pour l'instant à l'état libre.

Mots clés: phosphénium, arsenium, germylène, O,O' ligand, N,O ligand, N,N' ligand, chélates