



HAL
open science

Approches de complexes carbéniques hétérosubstitués originaux

J. Vignolle

► **To cite this version:**

J. Vignolle. Approches de complexes carbéniques hétérosubstitués originaux. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00192093

HAL Id: tel-00192093

<https://theses.hal.science/tel-00192093>

Submitted on 15 Jan 2008

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

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

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : CHIMIE MOLECULAIRE

par

Joan VIGNOLLE

*Approches de complexes carbéniques
hétérosubstitués originaux*

Soutenue le 21 Décembre 2006 devant la Commission d'Examen :

MM.	P. Le Floch	Directeur de Recherche C.N.R.S. à l'Ecole Polytechnique	Rapporteur
	J. C. Fiaud	Professeur à l'Université de Paris-Sud	Rapporteur
	R. Chauvin	Professeur à l'Université de Toulouse	Président
	F. Mathey	Professeur à l'Université de Californie (Riverside, USA)	
	D. Bourissou	Directeur de Recherche C.N.R.S. à Toulouse	
	G. Bertrand	Professeur à l'Université de Californie (Riverside, USA)	

A ma famille,
A mes amis

Remerciements

En premier lieu j'aimerais tout particulièrement remercier Messieurs Pascal LeFloch et Jean-Claude Fiaud pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs ainsi que pour la riche discussion scientifique qui a suivie l'oral. Merci également à Rémi Chauvin d'avoir présider ce jury, qui plus est dans la bonne humeur. Je tiens aussi à remercier François Mathey, qui malgré son indisponibilité le jour de la soutenance m'a donné un regard critique sur mon mémoire.

Je remercie bien évidemment mes directeurs de thèse Guy Bertrand et Didier Bourissou qui m'ont toujours aidé et soutenu pour mener à bien mon projet scientifique. Je remercie tout particulièrement Guy pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de Riverside où j'ai passé une année très enrichissante. Merci pour ton enthousiasme sans cesse renouvelé, ta créativité et ta passion contagieuse pour la chimie. Un grand merci à Didier qui m'a fait confiance dès mon arrivée au laboratoire lors d'un stage de licence. Merci pour ta disponibilité malgré ton emploi du temps de ministre !, pour toutes les discussions échangées et pour m'avoir donné un regard critique et constructif sur mon travail, cela m'a beaucoup aidé pour progresser.

J'aimerais remercier également les différents permanents de Toulouse : Blanca et ma tutrice de monitorat Rinoi (si si c'est bien toi) pour leur gentillesse quotidienne et leurs conseils avisés, Antoine pour sa disponibilité et bien sûr Tsuyoshi San (on n'a plus le droit de fumer dans le bâtiment à partir du 1^{er} février !) pour nos nombreuses discussions et ton amitié.

Un grand merci aux permanents de Riverside, Michèle « merci pour le code en français » et Yves connu pour ses filtrations interminables de dications (« Maoying style »).

Je suis très reconnaissant aux deux cristallographes Heinz de Toulouse et Bruno dit « Pedro » de Riverside d'avoir souvent trouvé le bon crystal grâce à leur « science du monocystal ». Merci également à Laurent pour tous les calculs effectués sur le carbène inversé et à Christian, pour ta bonne humeur et les masses de dernières minutes.

Merci aux différents personnels administratifs et techniques et tout spécialement Maryse, toujours disponible, d'une gentillesse à toute épreuve, merci beaucoup pour ton aide, Olivier toujours prêt à rendre service et Pierre.

Je remercie aussi l'ensemble des étudiants

De Riverside : JB « Jeanden » mon roommate, apprenti surfeur (allez c'est bientôt fini !), Rudy « Mister joke », Vince « sex, beer and chemistry », Yutaka San « Can bé », Carsten et sa science de la paillasse, Matt « elles sont bonnes les tartelettes au citron ! », Jason « Arrête les carottes ! », Alan, Maoying « it's pure enough for a carbene » et Linda « ma petite stagiaire méritante ».

De Toulouse : les anciens qui sont maintenant partis : Xav qui m'a formé à la paillasse, David « je t'attends pour la prochaine session ! », Christelle « je comprends pas, ça se reprotone toujours ! » et bien sûr Manue « l'ex californienne » dont j'ai repris la partie diazo.

Mag, ma labmate préférée et sa chansonnette que je connais par coeur « Joan...la vaisselle...la vaisselle...Joan ». Merci pour ton aide pour le pot and so on. Gad « cool man, change rien », Seb B. « monsieur monocystal », Steph « le cowboy », Seb M. « monsieur carbodiphosphorane », Jérôme « au fait, elle est où ta paillasse ? », Céline « c'est normal, ça change de couleur ? », Omar « vive la catalyse », Ali « baba cool », Fabien et ses carbènes siliconés, Aimée « il est passé où le produit ? », Magnus « badbington !! », Sylvie, Olivier, Stéphanie ; les nouveaux que j'ai découverts à mon retour : Colin « el mexicano », Aurélie « attention, ça c'est de l'acide triflique... ! », Marie « la relève PB », Pascal ; la nanoparticule team : Isabelle, Delphine, Jérôme.

J'ai également une pensée pour ceux de ma promo : Delph, Sonia, Plamen, Nelly...

Enfin, je terminerai par remercier celle qui a toujours été là, qui m'a soutenu, encouragé et surtout supporté pendant ces quelques années : Véro.

Que ceux que j'ai oublié veulent bien me pardonner.

Résumé

Les complexes carbéniques ont connu un essor considérable ces dernières années. **L'introduction générale** présente les différentes facettes de ces complexes aux propriétés aussi diverses qu'uniques. D'abord utilisés comme réactifs stoechiométriques, les complexes carbéniques sont devenus des catalyseurs de choix dans de nombreuses réactions. Dans ce contexte, nous présenterons différentes approches pour la synthèse de complexes carbéniques hétérosubstitués.

Le premier chapitre présente la synthèse et la chimie de coordination d'aminoarylcabènes possédant un squelette biphenyle ou binaphtyle. Dans les complexes obtenus, la géométrie du squelette biaryle est différente de celle rencontrée dans les complexes de phosphines biarylées. En fait, les différences observées proviennent de l'hybridation sp^2 ou sp^3 du site donneur (phosphine ou carbène). Cette topologie particulière entraîne des modes de coordination originaux et différents de ceux mis en jeu dans les complexes de phosphines analogues. Des essais préliminaires en catalyse d' α -arylation de cétones ont donné des résultats encourageants pour le couplage de chlorure d'aryle à température ambiante.

Le deuxième chapitre présente la synthèse de complexes mixtes aminocarbène/phosphine par insertion d'un fragment métallique dans la liaison P-C d'un C-aminoylure. Appliquée à des C-(amino)ylures cycliques basés sur le squelette biphenyle, cette méthodologie permet d'accéder à des complexes hétéroditopiques carbène/phosphine, analogues des complexes de BIPHEP et BINAP.

La synthèse et la coordination d' α -diazophosphines est décrite dans **le troisième chapitre**. Les complexes d' α -diazodiphosphines ne sont pas stables et se réarrangent en complexes de C-chlorodiphosphinométhanides. L'étude expérimentale et théorique de la dissociation de C-pyridinodiphosphinométhanides révèlent la formation transitoire de métalladiphosphinocarbènes. Les calculs DFT réalisés sur ce composé, montrent une structure électronique inversée tout à fait originale. Celle-ci est favorisée par des interactions transannulaires PdC dont la symétrie est opposée à celle rencontrée dans les complexes de Fischer (donation $\sigma_{Pd \rightarrow C}$ et rétrodonation $\pi_{C \rightarrow Pd}$).

Mots clé : carbène / complexe carbénique / biaryle / ligand bidentate / hétéroditopique / ylure / métalladiphosphinocarbène

Collaboration

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été effectués pendant deux ans au « Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse (dirigé par Guy Bertrand et Antoine Baceiredo), et pendant un an au « UCR-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory » à l'Université de Californie à Riverside (U.S.A.) (dirigé par Guy Bertrand).

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon sec et séchés selon les méthodes appropriées :

- Le dichlorométhane sur pentoxyde de phosphore
- Le pentane, l'acétonitrile et le chloroforme sur hydrure de calcium
- Le tétrahydrofurane, l'éther éthylique et le toluène sur sodium

Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh).

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

^1H , ^{13}C : Bruker AC80, WM250, DPX300, Avance 300 et AMX400 ; Varian Inova 300 et Inova 500.

^{19}F : Bruker AC200 et Varian Inova 300

^{31}P : Bruker AC200, Avance 300, AMX 400 et Varian Inova 300

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^1H , l'acide trifluoroacétique pour le ^{19}F , l'acide phosphorique pour le ^{31}P . Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), l (large).

Infra-rouge :

Appareil Perkin-Elmer 1600

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées au « Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » par Heinz Gornitzka sur un diffractomètre Bruker-AXS CCD-1000, et à l'Université de Californie à Riverside par Bruno Donnadiou sur un diffractomètre Bruker SMART 1000 CCD.

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant les méthodes d'ionisation chimique (IC-NH₃), d'impact électronique (IE) ou de bombardement d'atomes lourds (FAB) avec des spectromètres Hewlett Packard 5989A et Ribermag R10 10E.

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été réalisées par Laurent Marron (Enseignant-chercheur au Laboratoire de Nanaophysique, Magnétisme et Optoélectronique à Toulouse) avec le logiciel de calcul Gaussian 98.¹ Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3PW91² et la base 6-31G(d,p) pour les atomes de carbone, hydrogène et azote. Pour les atomes de phosphore et de palladium, une fonction de polarisation a été ajoutée (f pour Pd et d pour P).

La densité électronique a été analysée par la technique NBO³ (Natural Bonding Analysis).

Références :

1. Gaussian 98, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
 2. Frisch, M. J. et al. *Gaussian 98*, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**
 3. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
-

Abréviations :

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IR : Infra Rouge

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

RX : Rayons X

IE : Impact Electronique

IC : Ionisation Chimique

Tf : Température de fusion

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

SOMO : Orbitale Moléculaire Simplement Occupée

DMF : DiMéthylFormamide

Et₂O : Ether diéthylique

Bu₂O : Ether dibutylique

THF : TetraHydroFurane

NHC : Carbène N-Hétérocyclique

COD : CycloOctaDiène

NBD : NorBornaDiène

Cp* : pentaméthylcyclopentadiényle

LDA : DiisopropylAmidure de Lithium

LiHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de lithium

TMPLi : Lithien de la TetraMéthylPipéridine

Ar : Aryle

*t*Bu : tertibutyle

Cy : Cyclohexyle

Mes : Mésityle

Mes* : Supermésityle : 2,4,6-tri*tert*butylphényle

Me : Méthyle

Ph : Phényle

*i*Pr : isopropyle

TfO : triflate : trifluorométhanesulfonate

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

<u>I. Introduction bibliographique</u>	2
I.1 Les complexes de Fischer.....	4
I.2 Les complexes de Schrock.....	5
I.3 Vers un nouvel essor des complexes carbéniques.....	7
I.4 Une diversité structurale limitée.....	10
I.5 Vers de nouveaux carbènes stables.....	11
<u>II. Objectifs</u>	13
<i>Références</i>	<i>16</i>

CHAPITRE 1 :	
SYNTHESE ET COMPLEXATION D'AMINO(BIARYL)CARBENES	20

<u>I. Introduction bibliographique</u>	21
I.1 Les aminoarylcarbènes.....	21
I.2 Les aminophosphinocarbènes.....	22
I.3 Les aminoalkylcarbènes.....	23
I.4 Objectifs.....	25
<u>II. Résultats et discussion</u>	27
II.1 Essai de synthèse d'un biphénylcarbène.....	27
II.1.1 Synthèse du biphényliminium 1	27
II.1.2 Déprotonation du biphényliminium.....	28
II.2 Essai de synthèse d'un binaphtylcarbène.....	29
II.2.1 Synthèse de l'iminium 4	29
II.2.2 Déprotonation de l'iminium 4	29
II.3 Synthèse de l'analogue carbénique de la phosphine de Buchwald Gc	30
II.3.1 Synthèse de l'iminium 6	30
II.3.2 Synthèse du carbène correspondant.....	31
II.3.3 Complexation sur $[PdCl(allyl)]_2$	32
II.3.4 Génération du complexe cationique.....	34
II.3.5 Essai en catalyse.....	37
II.4 Synthèse de l'analogue carbénique de la MOP	38
II.4.1 Synthèse de l'iminium 10	38

II.4.2 Génération du carbène	39
II.4.3 Synthèse du complexe correspondant	40
II.4.4 Synthèse du complexe cationique 13	42
II.4.5 Réaction avec le THF	43
<u>III. Conclusion et perspectives</u>	45
<i>Références</i>	47
<i>Partie expérimentale</i>	50
<hr/>	
CHAPITRE 2 :	
LES C-(AMINO)YLURES: DES PRECURSEURS DE LIGANDS	66
BIDENTATES POUR LES METAUX DE TRANSITION	
<hr/>	
<u>I. Introduction bibliographique</u>	67
I.1 Structure des ylures.....	68
I.2 Réactivité des ylures en chimie organique.....	70
I.3 Réactivité des ylures en chimie organométallique.....	71
I.4 Les C-(amino)ylures de phosphonium: des ylures déstabilisés.....	73
<u>II. Résultats et discussion</u>	75
II.1 Faisabilité de la réaction.....	75
II.2 Rétrosynthèse.....	77
II.3 Un phosphonium accessible en deux étapes?.....	77
II.3.1 Choix et synthèse du dérivé bromé T	77
II.3.2 Lithiation de 3 et tentative de piégeage avec la diisopropylformamide.....	79
II.4 Rétrosynthèse du phosphonium S	80
II.4.1 Synthèse de l'aldéhyde phosphoré V	80
II.4.2 Réaction avec le LDA.....	82
II.4.3 Mécanisme de formation du phosphonium cyclique 10	82
II.4.4 Comment faire un iminium à partir d'un aldéhyde et d'un nucléophile neutre?...	83
II.4.5 Mécanisme de formation de l'acétal aminé W	85
II.4.6 Synthèse du phosphonium 13	86
II.4.7 Synthèse de l'ylure.....	87
II.4.8 Réaction de l'ylure 15 avec les métaux de transition.....	88
<u>III. Conclusion et perspectives</u>	92
<i>Références</i>	94
<i>Partie expérimentale</i>	97

CHAPITRE 3 : METALLADIPHOSPHINOCARBENES: VERS DES "COMPLEXES	109
DE FISCHER INVERSES"	

<u>I. Introduction bibliographique</u>	110
<u>II Résultats et discussion</u>	113
II.1 Stratégie de synthèse.....	113
II.2 Faisabilité de la première étape.....	115
II.3 Complexation d'une α -diazophosphine.....	116
II.3.1 Synthèse du complexe diazoïque 2	116
II.3.2 Essai de décomposition de 2	118
II.4 Chimie de coordination d' α,α' diazodiphosphines.....	119
II.4.1 Essai de synthèse du complexe diazoïque 2	119
II.4.2 Synthèse des diphosphinodiazométhanes 8	120
II.4.3 Coordination de l' α -diazophosphine 8	121
II.4.4 Mécanismes proposés.....	122
II.5 Réactivité du complexe 9	124
II.5.1 Avec les abstracteurs de chlorure.....	124
II.5.2 Avec pyridine/NaBPh ₄	125
II.5.3 Avec PMe ₃ / NaBPh ₄	126
II.6 Etude de la dissociation de 14b	127
II.6.1 Echange pyridine/DMAP (expérimental).....	127
II.6.2 Echange pyridine/DMAP (théorique).....	128
II.7 Etude théorique du palladadiphosphinocarbène.....	129
II.7.1 Structure du palladadiphosphinocarbène.....	129
II.7.2 Analyse des orbitales frontières de ¹ XIII'.....	130
II.7.3 Analyse NBO.....	131
<u>III. Conclusion et perspectives</u>	132
<i>Références</i>	134
<i>Partie expérimentale</i>	137
ANNEXES	149

Introduction générale

L'importance des complexes carbéniques a été reconnue par le prix Nobel de chimie 2005 qui a récompensé les travaux de Chauvin, Grubbs et Schrock sur l'utilisation de ces complexes en catalyse. A travers cette introduction générale, nous tenterons de montrer qu'avant de devenir de performants catalyseurs, les complexes carbéniques ont d'abord permis de développer l'utilisation des carbènes transitoires en chimie organique.

Nous verrons ensuite de quelle manière la synthèse des premiers carbènes stables a donné un nouvel essor à ces complexes en rendant possible leur utilisation en catalyse.

Enfin, dans ce contexte général, nous présenterons les approches envisagées pour accéder à de nouveaux complexes carbéniques hétérosubstitués.

I Introduction bibliographique

Les carbènes ont longtemps été considérés comme des curiosités de laboratoire en raison de leur fugacité et de leur singulière réactivité. Ces deux aspects sont étroitement liés à leur configuration électronique à seulement six électrons de valence. Depuis le début du XX^{ème} siècle et les travaux pionniers de Staudinger¹, les carbènes sont généralement obtenus par décomposition de précurseurs diazoïques. Ils présentent une réactivité originale à fort potentiel synthétique comme les réactions de cyclopropanation des oléfines ou d'insertion dans les liaisons C-H (figure 1).

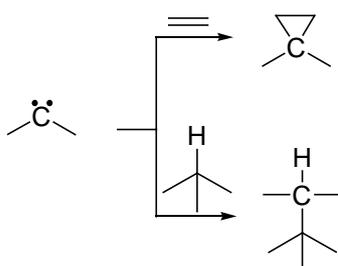


Figure 1: exemples de réactions typiques des carbènes

Cependant, en raison du caractère hautement réactif de ces espèces, ces réactions souffrent généralement d'un manque de sélectivité. Leur utilisation en synthèse organique a pu se développer grâce à des formes plus ou moins stabilisées, sous forme de complexes métalliques. Dans les années 50, en étudiant la décomposition de dérivés diazoïques par les

sels de cuivre, Yates² propose la formation d'un complexe carbénique agissant comme un agent de transfert de « l'entité carbène » (figure 2).

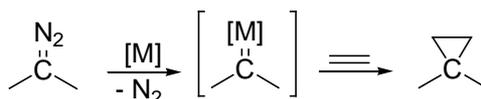


Figure 2: transfert du "carbène"

Le fragment métallique joue un rôle essentiel puisqu'il va d'une part activer le précurseur diazoïque pour générer le « carbène » dans des conditions douces et d'autre part le transférer sur un substrat donné. Même sous forme complexée, le « carbène » garde la réactivité typique des carbènes transitoires dont l'insertion C-H. De nos jours, cette méthodologie est toujours très utilisée d'autant que des versions asymétriques ont vu le jour grâce à l'utilisation de ligands chiraux sur le centre métallique.³

Une autre avancée décisive a été réalisée en 1964 avec la synthèse du premier complexe carbénique stable par Fischer.⁴ Ce dernier est obtenu en deux étapes par action de phényllithium sur $\text{W}(\text{CO})_6$ suivi du piégeage de l'anion acyle par un agent alkylant puissant comme le tétrafluoroborate de triméthylxonium (figure 3).

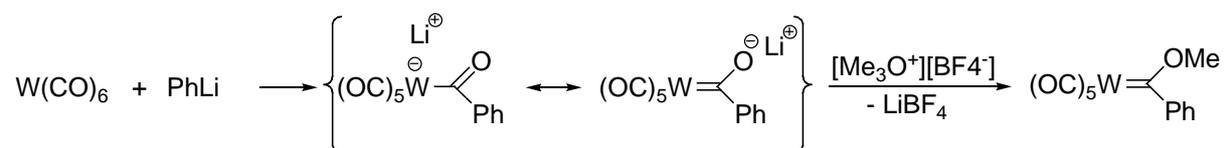


Figure 3: synthèse d'un complexe de Fischer

En 1975, Schrock effectue la synthèse du premier complexe de méthylidène neutre.⁵ Ce dernier est obtenu par l'abstraction d'un groupement méthyle du complexe Cp_2TaMe_3 , suivi de la déprotonation du complexe cationique $\text{Cp}_2\text{TaMe}_2^+$ à l'aide d'un ylure de phosphonium (figure 4).

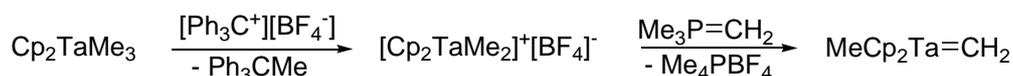


Figure 4: synthèse d'un complexe de Schrock

Il existe des différences importantes en terme de structure et de réactivité entre les complexes dits de Fischer et ceux de Schrock appelés aussi complexes d'alkylidènes.

I.1 Les complexes de Fischer

Les complexes de Fischer proviennent de l'interaction d'un carbène singulet, généralement substitué par un hétéroatome, avec un fragment métallique à bas degré d'oxydation.⁶ D'un point de vue orbitalaire, la liaison métal-carbone est la résultante de deux interactions :

- la donation de l'orbitale n_σ , doublement occupée du carbène vers l'orbitale d_{z^2} vacante du métal
- la rétrodonation d'une orbitale de symétrie adéquate du métal vers l'orbitale vacante de type p du centre carbénique (figure 5).

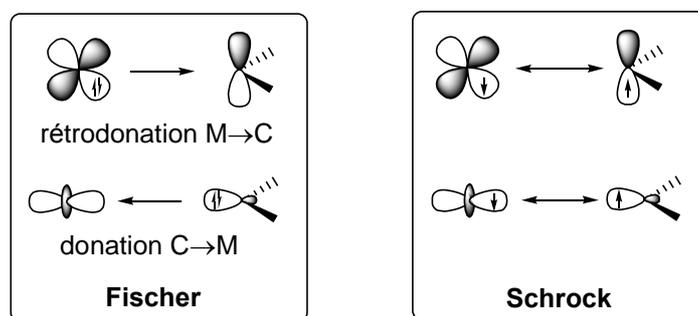


Figure 5: différences entre complexes de Fischer et de Schrock

La longueur de cette liaison dépend de la contribution relative des deux formes limites (figure 6) **A** (prédominance de la rétrodonation du métal vers le centre carbénique) et **A'** (prédominance de l'interaction de l'hétéroatome avec le centre carbénique). Enfin, la HO du système est centrée sur le métal tandis que la BV est centrée sur le carbone.

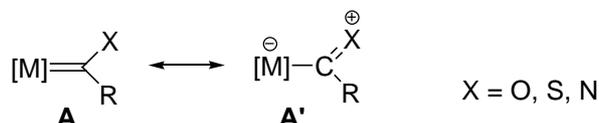


Figure 6: deux formes limites pour les complexes de Fischer

L'électrophilie du centre carbénique a d'ailleurs été mise à profit par Fischer pour accéder à de nouveaux complexes carbéniques par un mécanisme d'addition nucléophile/élimination (figure 7).⁷

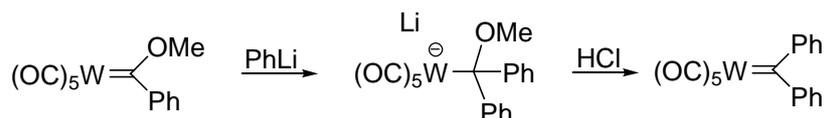


Figure 7

Ces complexes de Fischer possèdent une partie de la réactivité des carbènes transitoires puisqu'ils sont par exemple capables de faire la cyclopropanation des oléfines. Par contre, ils semblent trop stabilisés pour être impliqués dans les réactions d'insertion C-H, contrairement aux complexes de Schrock. Enfin, l'application synthétique la plus répandue est l'annulation qui permet d'accéder à des systèmes cycliques complexes (figure 8).⁸

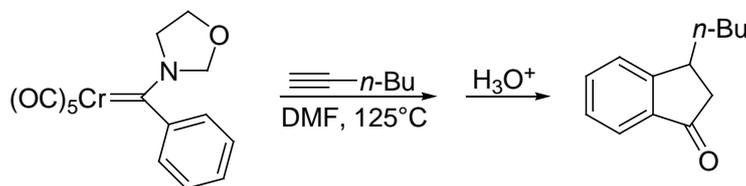


Figure 8: exemple d'annulation

I.2 Les complexes de Schrock

Les complexes de Schrock proviennent de l'interaction d'un carbène et d'un fragment métallique à haut degré d'oxydation, tous deux à l'état triplet (figure 5). La liaison métal-carbone est covalente et possède un caractère double prononcé.⁹ Elle est polarisée $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$, ce qui confère au carbone carbénique un fort caractère nucléophile. Par exemple, ces complexes d'alkylidènes réagissent avec les cétones, comme le font les ylures, pour conduire aux alcènes correspondants. La métathèse des oléfines est une des réactions les plus utilisées qui, en version intramoléculaire, permet de fermer un cycle de taille diverse. L'exemple suivant illustre l'intérêt de ces deux réactions dans la séquence tandem oléfination/métathèse (figure 9).¹⁰

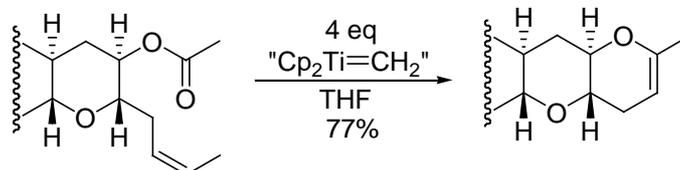


Figure 9: séquence oléfination/métathèse

La singularité et la versatilité de la réaction de métathèse a permis des avancées prodigieuses dans tous les domaines de la chimie, aussi bien pour la synthèse des polymères¹¹ (ROMP) que pour la synthèse totale de molécules d'intérêt biologique (RCM).¹² Le prix Nobel 2005 a d'ailleurs récompensé les contributions importantes de Chauvin, Grubbs et Schrock à la découverte et au développement de cette réaction.¹³ Chauvin a notamment proposé le mécanisme de cette réaction qui fait intervenir un intermédiaire de type métallacyclobutane (figure 10).¹⁴ Ce composé évolue alors par cycloréversion [2+2] pour conduire aux produits de métathèse.

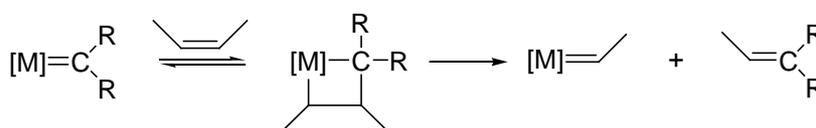


Figure 10: la réaction de métathèse

Signalons enfin que malgré des différences structurales importantes, la catégorisation Fischer/Schrock est assez artificielle et il existe en fait un véritable continuum entre ces deux types de complexes.¹⁵

L'association d'un fragment métallique à un carbène a finalement permis de maîtriser la réactivité des carbènes et d'utiliser ces derniers en tant que véritables synthons en synthèse organique. D'une manière générale, le métal permet de stabiliser le carbène puis de le transférer sélectivement sur un substrat donné. En outre, la combinaison d'un carbène et d'un fragment métallique donne accès à de nouvelles propriétés qui n'existent pas dans les deux éléments pris séparément (métathèse). Examinons maintenant ce qu'a apporté la synthèse de carbènes stables à la chimie des métaux de transition.

I.3 Vers un nouvel essor des complexes carbéniques

Le premier carbène stable à avoir été synthétisé est le phosphinosilylcarbène **B**, obtenu par photolyse ou thermolyse du précurseur diazoïque correspondant (figure 11).¹⁶ Ce carbène singulet est stabilisé par la présence de deux hétéroatomes qui ont des effets électroniques complémentaires. D'un côté, le groupement phosphino qui est mésomère donneur, interagit avec l'orbitale p vide du centre carbénique et de l'autre côté, le groupement silyl stabilise la charge négative portée par le carbone.

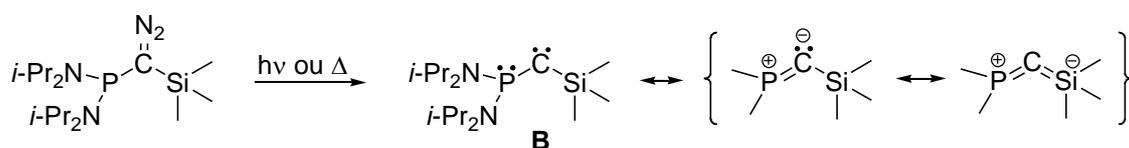


Figure 11: synthèse du phosphinosilylcarbène **B**

Ces carbènes possèdent la réactivité typique des carbènes transitoires (insertion C-H, cyclopropanation...). Par contre, ce type de carbène n'a jamais pu être complexé sur des métaux de transition. D'un point de vue théorique, il semblerait que la complexation induise une fermeture importante de l'angle PCSi dont le coût énergétique ne serait pas compensé par la formation de la liaison M-C.¹⁷

Avec la synthèse du premier diaminocarbène stable en 1991 par Arduengo¹⁸, la chimie des complexes carbéniques va connaître une véritable révolution. Ces carbènes sont généralement obtenus par déprotonation des acides conjugués correspondants à l'aide d'une base forte (figure 12). Leur mode de stabilisation implique l'interaction des deux atomes d'azote (π -donneurs) avec l'orbitale p vacante du centre carbénique (3 centres, 4 électrons). En outre, de par leur effet inductif attracteur, les atomes d'azote stabilisent l'orbitale n_{σ} . C'est la combinaison de ces deux effets qui est à l'origine de la stabilité de ces carbènes.

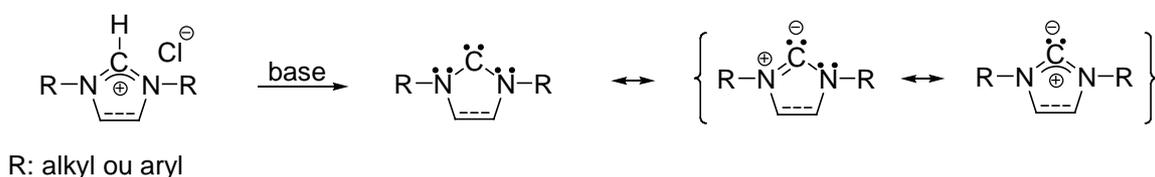


Figure 12: synthèse des diaminocarbènes

A la différence des phosphinosilylcarbènes, les diaminocarbènes ne possèdent pas la réactivité des carbènes transitoires. Ceci est la conséquence directe de la forte interaction des deux atomes d'azote avec le centre carbénique qui perturbe fortement sa structure électronique et rend sa BV inaccessible. On notera cependant qu'à défaut de pouvoir s'insérer dans les liaisons C-H, les diaminocarbènes s'insèrent dans les liaisons polarisées de type X-H (X = O, N).¹⁹

Enfin, parce que leur BV est très haute en énergie, ces carbènes ne sont pas du tout électrophiles. Par contre, ce sont de puissants nucléophiles, utilisés dans les réactions catalysées habituellement par les nucléophiles : trans-estérification²⁰, condensation benzoïne²¹, catalyseurs de polymérisation²²...

De par leurs propriétés électroniques, les diaminocarbènes et plus précisément les carbènes N-hétérocycliques (NHC) ont trouvé naturellement leur place en tant que ligands des métaux de transition et ont été complexés sur tous les métaux de transition. La méthode généralement utilisée pour quantifier les effets électroniques (σ -donneur / π -accepteur) d'un ligand, consiste à analyser par IR les bandes d'élongation associées aux vibreurs CO d'un complexe $LM(CO)_n$ où L est le ligand d'intérêt puis à les comparer à celles d'autres complexes de type $L'M(CO)_n$. Il a été ainsi montré que les NHC sont plus σ -donneurs et moins π -accepteurs que les phosphines.²³ L'absence de caractère π -accepteur est en accord avec les données obtenues à l'état solide qui montrent que la liaison $M-C_{\text{carbène}}$ est simple. Aussi, les complexes de NHC sont mieux représentés par la forme métalla-iminium **C** (figure 13). Cependant, le formalisme souvent utilisé pour représenter ces complexes est **C'**. Par la suite, ce formalisme sera étendu aux complexes de monoaminocarbènes.

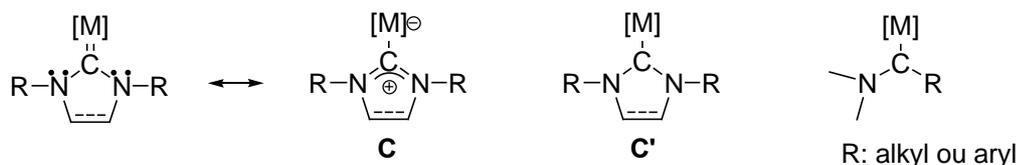


Figure 13: quel formalisme pour les complexes d'aminocarbènes ?

Enfin, des études théoriques ont montré qu'il n'existait que peu de rétrodonation du métal vers le centre carbénique même dans le cas des métaux d^{10} .²⁴

En ce qui concerne la force de la liaison $M-C_{\text{carbène}}$, une étude thermochimique réalisée par Nolan, a montré que les NHC sont plus fortement liés au métal que ne le sont les

phosphines.²⁵ Le catalyseur de métathèse 2^{ème} génération **D**, développé par Grubbs, tire précisément profit des différentes propriétés des NHC (figure 14). Tout d'abord, la plus grande stabilité du complexe de NHC par rapport à celui de phosphine permet la synthèse de **D** par simple substitution d'une phosphine par le NHC.²⁶ L'étude de ce complexe à l'état solide révèle que la liaison Ru-C_{NHC} (2.069 Å) est plus longue de 0.23Å que la liaison Ru-C_{benzyl} (1.841 Å) en accord d'une part avec l'absence de rétrodonation vers le NHC et d'autre part avec le caractère double de la liaison M-C_{benzylidène}.

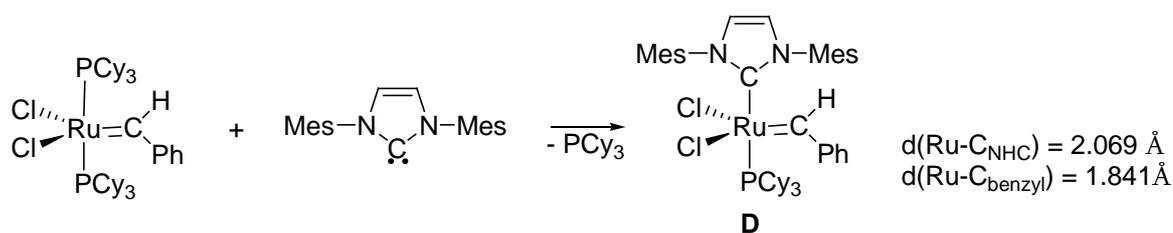


Figure 14: catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération

Les deux carbènes ont un rôle tout à fait différent : le benzylidène est très réactif et est transféré lors de la réaction de métathèse tandis que le NHC reste spectateur (d'un point de vue de la réaction) car fortement lié au métal. Par contre, de part ses propriétés électroniques spécifiques, il induit une activité catalytique bien supérieure à celle des phosphines. En outre, ce catalyseur combine une activité catalytique proche de celle obtenue avec les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène²⁷ tout en conservant une bonne tolérance aux groupements fonctionnels.

Depuis quelques années, les NHC sont devenus des ligands de choix dans de nombreux processus catalytiques²⁸ où ils tendent à remplacer avantageusement les phosphines. En effet, grâce à leurs propriétés électroniques (fort σ -donneurs, faible π -accepteurs), ils augmentent la densité électronique sur le métal et favorisent l'addition oxydante de substrats peu réactifs. Enfin, parce qu'ils sont fortement liés au métal, ils confèrent au catalyseur une activité et une robustesse incomparables. On citera leur utilisation dans les réactions de couplage de Heck²⁹, Suzuki³⁰, Sonogashira³¹, Kumada³², Stille³³ mais aussi pour l'arylation d'amines³⁴ ou l'hydrosilylation des cétones.³⁵

Bien que les complexes de diaminocarbènes soient connus depuis plus de 30 ans,³⁶ c'est bien la disponibilité des carbènes stables qui a donné un nouvel essor aux complexes carbéniques. Pour la première fois, un carbène joue le rôle de ligand fortement lié au métal et

non celui de réactif stabilisé par un métal comme c'est le cas dans les complexes de Fischer et de Schrock. Enfin, du fait de leurs propriétés électroniques uniques, les complexes de NHC surpassent les complexes de phosphine en terme d'activité catalytique et de robustesse. Cependant, à la différence des phosphines dont la diversité structurale est *a priori* illimitée, la structure des NHC est intrinsèquement peu modifiable.

I.4 Une diversité structurale limitée

Les propriétés électroniques des NHC ne peuvent être modifiées qu'en jouant sur le caractère insaturé ou saturé du cycle à 5 chaînons ou en faisant varier la taille de l'hétérocycle (figure 15). En outre, l'incorporation d'hétéroéléments comme le phosphore³⁷ ou le bore³⁸ a permis de moduler dans une certaine mesure les propriétés électroniques de ces carbènes.^{38b}

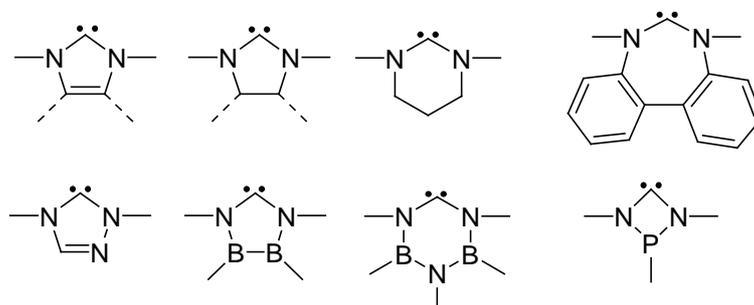


Figure 15: diversité structurale limitée des NHC

Finalement, il apparaît que ces modifications ont une influence relativement faible sur la structure électronique des NHC qui restent globalement très σ -donneurs et non π -accepteurs. Ceci peut s'interpréter en considérant que ces variations concernent la partie « arrière » du carbène et donc se répercutent faiblement sur le métal. Il en va de même si l'on veut placer un élément de chiralité sur le carbène (figure 16). Plusieurs exemples ont été décrits³⁹ et bien que certains modèles donnent des résultats encourageants^{39a}, il est possible que la chiralité se retrouve trop éloignée du centre métallique.

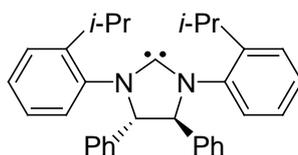


Figure 16: exemple d'NHC chiral

I.5 Vers de nouveaux carbènes stables

La substitution du centre carbénique par deux hétéroatomes semblant nécessaire, la diversité des carbènes stables est restée longtemps limitée. Cependant, en 2000, la synthèse du phosphino-trifluorométhylcarbène a été réalisée au laboratoire à partir du précurseur diazoïque correspondant (figure 17).⁴⁰

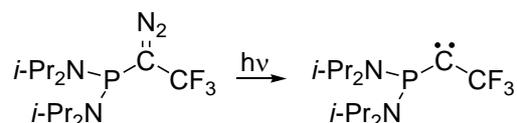


Figure 17: synthèse du phosphino(trifluorométhyl)carbène

Bien que sa stabilité soit modeste (il dimérise au dessus de -30°C), la preuve est faite qu'un seul hétéroatome est nécessaire à la stabilisation du centre carbénique. Le remplacement du groupe trifluorométhyl par un groupement plus encombrant comme le 2,6-bistrifluorométhylphényl a permis d'accroître considérablement la stabilité du carbène puisque ce dernier est stable à température ambiante. Une étude à l'état solide a révélé que ce carbène adopte une structure cumulénique **E'** où les liaisons P-C_{carbène} (1.54 Å) et C_{carbène}-C_{aryl} (1.39 Å) sont courtes et l'angle PC_{carbène}C_{aryl} très ouvert (162°) (figure 18).⁴⁰

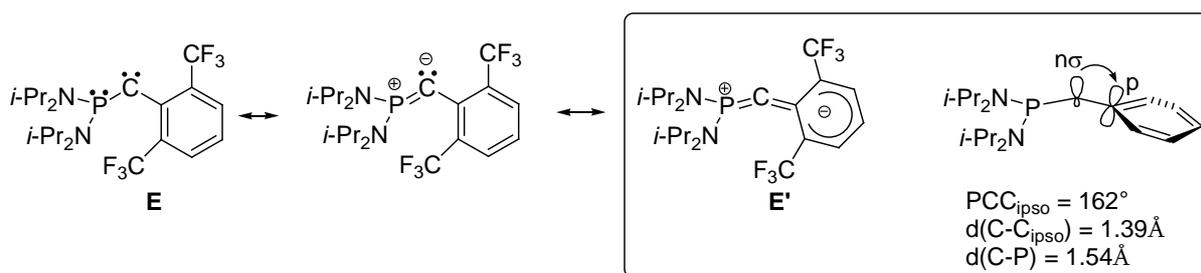


Figure 18: mode de stabilisation de **E**

Ces observations sont le résultat de la donation de la paire libre du phosphore vers l'orbitale p vide du carbène d'une part et de la rétrodonation de l'anion porté par le carbone vers le système π^* du groupement aromatique d'autre part. Comme le phosphinosilylcarbène, le mode de stabilisation de ce carbène est de type donneur-accepteur. Dans ces exemples, l'électronéutralité du carbène est préservée par les effets opposés +M de l'atome de phosphore et $-I$ ou $-I/-M$ de l'autre groupement. La question s'est alors posée de savoir si un groupement possédant à la fois un effet donneur et accepteur pouvait conduire à l'obtention

de carbènes stables. De part ces effets +M et -I, l'azote a été considéré comme le candidat idéal. La synthèse d'un aminocarbène substitué par un groupement super-mésityl a alors été réalisée au laboratoire (figure 19).⁴¹

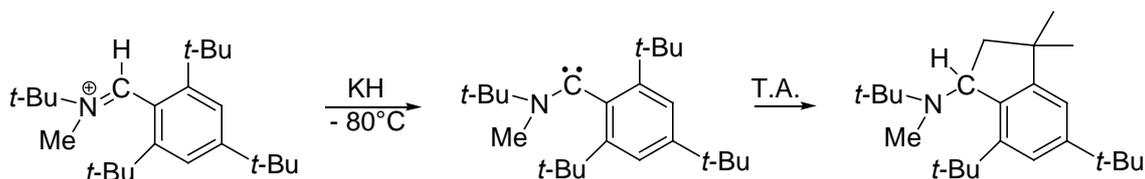


Figure 19: synthèse du premier aminoarylcarbène "stable"

Ce carbène est parfaitement stable à basse température mais se réarrange à température ambiante par insertion du centre carbénique dans une liaison C-H d'un *t*-Bu. Le remplacement des groupements *t*-Bu par des groupements trifluorométhyles, dont les liaisons C-F sont inertes vis à vis des réactions d'insertion, a permis la synthèse d'un monoaminocarbène parfaitement stable à température ambiante (figure 20).

Les études à l'état solide ont montré que la liaison N-C_{carbène} (1.28 Å) est plus courte que dans le cas des diaminocarbènes (1.37 Å), démontrant que l'interaction d'un seul groupement amino avec le centre carbénique est plus forte. Comme dans le cas du phosphinocarbène **E**, le groupement aryle est perpendiculaire au plan NC_{carbène}C_{aryle}. Mais à la différence de ce dernier, il n'y a pas d'interaction de l'orbitale n_σ du centre carbénique avec le système π* du groupement aromatique comme l'atteste la liaison C_{carbène}-C_{aryle} plutôt longue (1.45 Å). Ceci vient de l'angle NC_{carbène}C_{aryle} très fermé (121°), qui ne permet pas un bon recouvrement des orbitales concernées. Par comparaison, la valeur de l'angle PC_{carbène}C_{aryle} est de 162° dans le phosphinocarbène **E**.

Puisque le groupement aryle de **F** n'interagit pas avec le centre carbénique, il peut être considéré comme spectateur et ce carbène est donc du type donneur-spectateur.

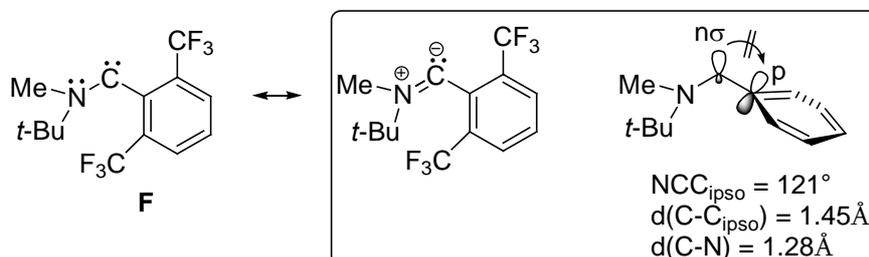


Figure 20: mode de stabilisation de **F**

Cet exemple montre qu'un seul groupement électriquement actif est nécessaire à la stabilisation d'un carbène du moment que le groupement spectateur possède un encombrement stérique suffisant. Signalons que des phosphinoarylcarbènes de type donneur-spectateur ont également été synthétisés.⁴² Désormais, divers carbènes α -substitués sont donc accessibles. Trois familles ont émergé de ce concept : les aminoarylcarbènes⁴⁰, les aminophosphinocarbènes⁴³ et les aminoalkylcarbènes.⁴⁴

II Objectifs

L'introduction du premier chapitre vise à présenter en détail ces trois familles d'aminocarbènes à substituant spectateur, leur utilisation en tant que ligands des métaux de transition et leurs éventuelles applications en catalyse. Malgré des propriétés électroniques comparables à celles des NHC, nous verrons qu'à ce jour, un seul aminoarylcarbène a été complexé sur un fragment métallique.⁴⁵

Nous chercherons alors à développer de nouveaux modèles d'aminocarbènes afin d'étudier leur chimie de coordination en vue de futures applications en catalyse. Pour cela, nous nous intéresserons à la synthèse de différents modèles incorporant un squelette biphenyle ou binaphtyle (figure 21). Incorporés sur des phosphines, ces squelettes ont montré une riche chimie de coordination associée à de spectaculaires résultats en catalyse.⁴⁶ En outre, en utilisant un squelette binaphtyle, il serait envisageable d'accéder à des aminoarylcarbènes à chiralité axiale, analogues de la MOP développée par Hayashi.⁴⁷ Enfin, nous discuterons les effets induits par le remplacement formel phosphine/carbène sur la chimie de coordination de ces ligands.

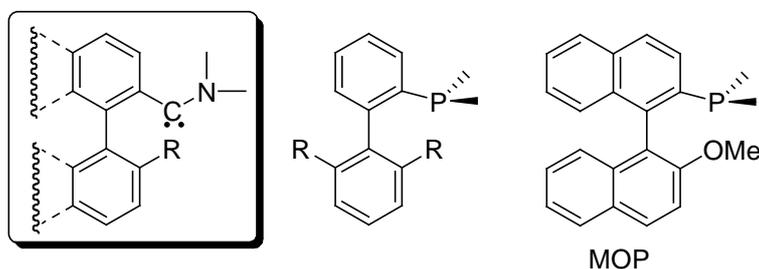


Figure 21

En prolongement des résultats obtenus dans cette première partie, le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse de complexes bidentates mixtes phosphine/aminocarbène, basés également sur le squelette biphenyle. Ces complexes seront obtenus, non pas par complexation du carbène libre mais par insertion d'un fragment métallique dans la liaison ylore d'un C-aminoylure (figure 22). Aussi, dans l'introduction de ce chapitre, nous présenterons les ylures et leur réactivité en chimie organique et organométallique. Nous verrons alors que les C-aminoylures sont des ylures déstabilisés et que leur réactivité vis à vis des métaux de transition est une conséquence de leur structure électronique particulière.

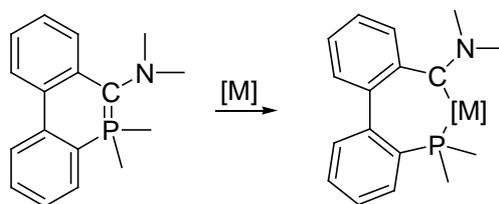


Figure 22

A la différence des deux premiers chapitres, le troisième chapitre sera consacré aux complexes de phosphinocarbènes. Bien que le phosphore soit isoélectronique de l'azote, nous verrons que les complexes de phosphinocarbènes ont été très peu étudiés, contrairement aux complexes d'aminocarbènes.

Nous ferons tout d'abord un état des lieux sur la synthèse de ces complexes et montrerons les différents modes de coordination décrits et envisageables pour les phosphinocarbènes. L'accès aux complexes de phosphinocarbènes sera alors envisagé par génération du centre carbénique dans la sphère de coordination du métal, à partir des complexes d' α -diazophosphine (figure 23).

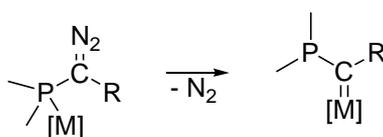


Figure 23

Nous verrons ensuite que les complexes d' α -diazodiphosphine ne sont pas stables et se réarrangent en complexes de C-chlorodiphosphinométhanides (figure 24a).

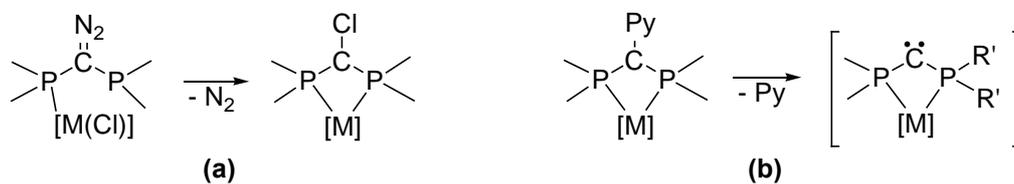


Figure 24

En étudiant la dissociation de ce type de composés en solution (figure 24b), nous montrerons expérimentalement et théoriquement que l'intermédiaire de cette réaction est vraisemblablement un métalladiphosphinocarbène. Des calculs DFT permettront de mettre en évidence la géométrie originale et la structure électronique « inversée » de ce métalladiphosphinocarbène, qui met en jeu des interactions transannulaires unusuelles (donation $\pi_{\text{C} \rightarrow \text{Pd}}$ et rétrodonation $\sigma_{\text{Pd} \rightarrow \text{C}}$).

Références bibliographiques

1. H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem Ges* **1912**, 45, 501.
2. P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5376.
3. M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911.
4. E. O. Fischer, A. Maasbol, *Angew. Chem. Int. Ed* **1964**, 3, 580.
5. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6577.
6. (a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr* **1951**, 18, C79. (b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc* **1953**, 2939.
7. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2127.
8. A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5915.
9. (a) T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1576. (b) S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1428.
10. K. C. Nicolaou, M. D. D. Postema, C. F. Clairbone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1565.
11. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158.
12. A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012.
13. Y. Chauvin, *Angew Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3741.
14. J. -L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.
15. M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 121.
16. (a) A. Igau, H. Grützmaier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463. (b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39. (c) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998.
17. W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10115.
18. A. J. III Arduengo, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
19. (a) R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267. (b) Y. J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5757.
20. G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3583.
21. (a) J. S. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, 43, 1326. (b) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534.
22. (a) G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3046. (b) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3587.
23. W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed* **1997**, 36, 2162.

24. (a) J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963. (b) M-T Lee, C-H Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976. (c) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755.
25. (a) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *46*, 181. (b) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322. (c) J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.
26. (a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett* **1999**, *40*, 2247. (b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416. (c) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787. (d) J. Hang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674. (e) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
27. R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141.
28. W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1290.
29. (a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371. (b) C. L. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511. (c) M. V. Bakler, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 111.
30. (a) A. Fürstner, A. Leitner, *Synthesis* **2001**, *2*, 290. (b) C. W. K. Gstottmayr, V. P. W. Bohm, E. Herdwek, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1363.
31. (a) S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmiyh, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 635. (b) C. L. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1020.
32. (a) V. P. W. Bohm, C. W. K. Gstottmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3387. (b) V. P. W. Bohm, T. Weskamp, C. W. K. Gstottmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1602.
33. G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 119.
34. M. S. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2229. (b) R. S. Stauffer, S. W. Lee, J. P. Stambuli, S. I Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423.
35. I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, R. Mignani, P. Branlard, B. Tinant, J. P. Declercq, *Science* **2002**, 298, 204.

36. (a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Comm.* **1971**, 400. (b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton* **1973**, 514.
37. E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.
38. (a) K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (b) C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182.
39. (a) T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225. (b) V. César, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619.
40. C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834.
41. S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourrissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901.
42. E. Despagnet, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourrissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2835.
43. N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceirado, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806.
44. (a) V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670. (b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705. (c) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236.
45. X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourrissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342.
46. (a) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685. (b) S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871. (c) X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653.
47. T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354.

Chapitre 1

Synthèse et complexation d'amino(biaryl)carbènes

I Introduction bibliographique

Comme déjà mentionné lors de l'introduction générale, ces dernières années ont été marquées par l'émergence d'un nouveau type de carbène : les aminocarbènes à substituants spectateurs. Ces derniers se répartissent en trois grandes familles: les aminoarylcarbènes, les aminophosphinocarbènes, et les aminoalkylcarbènes.

I.1 Les aminoarylcarbènes

Leur mode de stabilisation a été présenté dans le chapitre précédent. Nous allons voir que leur chimie de coordination a été très peu étudiée. Le carbène **Fb** a pu être complexé sur le dimère de chloro(norbornadiène)rhodium.^{1b} Cependant, étant donné la faible stabilité de ce complexe, il n'a pu être entièrement caractérisé. Il semble que ce soit l'encombrement stérique important de **Fb** qui soit à l'origine de la faible stabilité de ce complexe. Suite à ce constat, l'aminoanthrylcarbène **Fc** bénéficiant d'un encombrement stérique moindre a été synthétisé au laboratoire et le complexe correspondant $[\text{Rh}(\text{COD})\text{ClF}\mathbf{c}]$ étudié par diffraction des rayons X (figure 1).¹

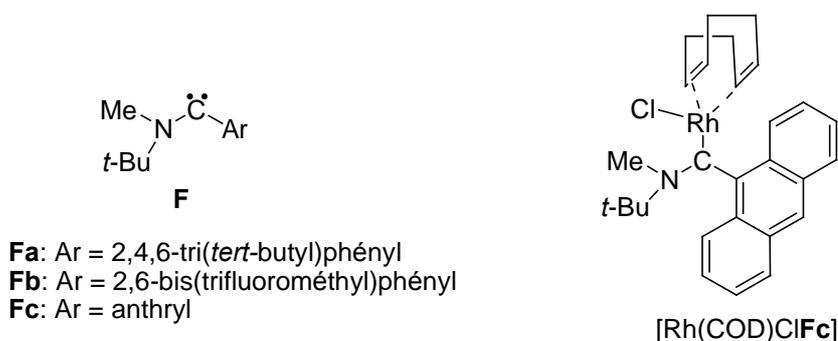


Figure 1

La distance $\text{C}_{\text{carbène}}\text{-Rh}$ (2.04 Å), caractéristique d'une liaison simple, se situe dans la limite supérieure des distances déjà connues (2.00-2.06 Å). Ceci indique la rétrodonation négligeable du métal vers le centre carbénique. L'influence *trans* du carbène sur la liaison éthylénique du COD est comparable à celle trouvée dans les complexes de diaminocarbènes : en effet, les liaisons $\text{Rh-C}_{\text{trans}}$ sont en moyenne plus longues de 10 pm que les liaisons Rh-C_{cis} ($\text{Rh-C}_{\text{trans}}$ 2.23 Å ; Rh-C_{cis} 2.13 Å) et cette différence de longueur est tout à fait comparable à celle trouvée dans les complexes analogues de diaminocarbènes.² Les aminoarylcarbènes sont

donc des ligands très σ donateurs et faiblement π -accepteurs. Bien que ces travaux aient permis pour la première fois de comparer l'effet électronique d'un aminoarylcabène à celui des diaminocarbènes, il n'en reste pas moins que le complexe formé est assez fragile, surtout vis à vis de l'hydrolyse. Aussi, leur utilisation en catalyse semble plutôt limitée même si Fürstner a démontré l'efficacité de complexes aminoarylcabène/Pd dans les réactions d'aminoarylation et de Suzuki.³ Notons que ces complexes ne sont pas obtenus par coordination du carbène libre sur un fragment métallique mais par addition oxydante d'un C-chloroiminium (figure 2).

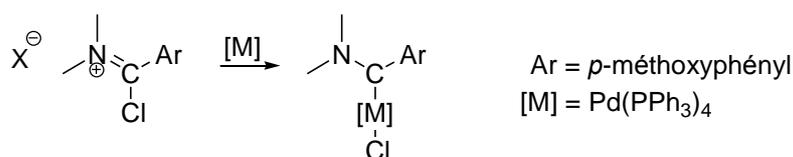


Figure 2: addition oxydante de C-chloroiminium sur un centre métallique

Des travaux ont également été réalisés sur la synthèse d'aminoarylcabènes cycliques par analogie avec le développement des NHC en catalyse. Bien que les iminiums précurseurs soient facilement accessibles, leur déprotonation avec des bases même très encombrées n'a pas permis leur formation (figure 3). Il semblerait que le caractère électrophile de ces iminiums soit prépondérant par rapport à l'acidité du proton iminium.⁴

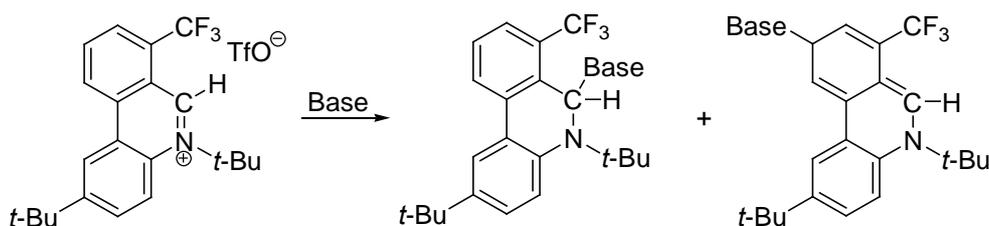


Figure 3: action de bases sur un sel de phénanthridinium

I.2 Les aminophosphinocarbènes

Des études structurales à l'état solide ont permis de préciser le mode de stabilisation de ces espèces. Tout d'abord, l'environnement plan local autour de l'atome d'azote ainsi que la liaison courte CN (1.296 Å) démontrent la donation du doublet libre de l'atome d'azote dans l'orbitale vacante du centre carbénique. Ensuite, on constate que la liaison C-P (1.856 Å) est caractéristique d'une liaison simple et que l'atome de phosphore est pyramidal ($\Sigma_P =$

304.5°) (figure 1). Ces éléments indiquent qu'à la différence de l'atome d'azote, l'atome de phosphore ne participe pas électroniquement à la stabilisation du centre carbénique. Ce carbène est donc bien du type donneur/spectateur.

Il présente une réactivité assez riche, notamment vis à vis des électrophiles (figure 4).⁵ Suivant la nature de ces derniers, ils peuvent réagir sélectivement sur le centre carbénique ou la phosphine dont le doublet libre est toujours disponible.

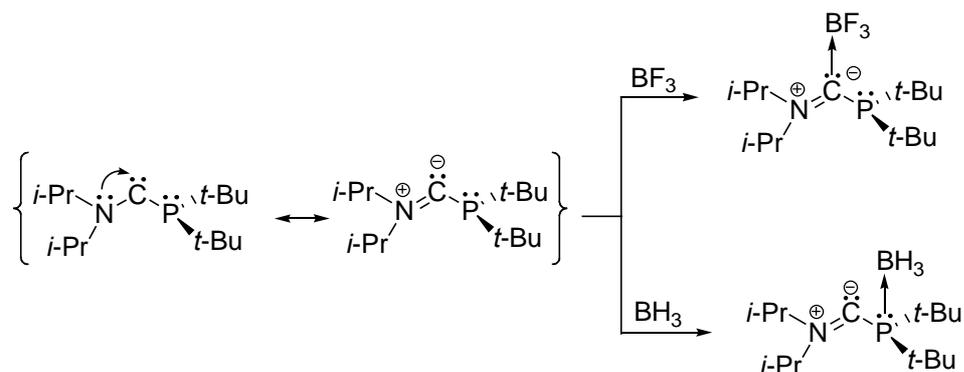


Figure 4: aminophosphinocarbène: une molécule bifonctionnelle

Les aminophosphinocarbènes peuvent également se complexer sur des métaux de transition : ils agissent alors comme des ligands bidentates à 4 électrons (figure 5). Notons que ces complexes ont été utilisés avec succès dans la réaction d'arylamination.⁶

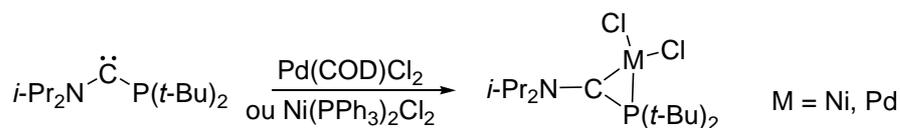
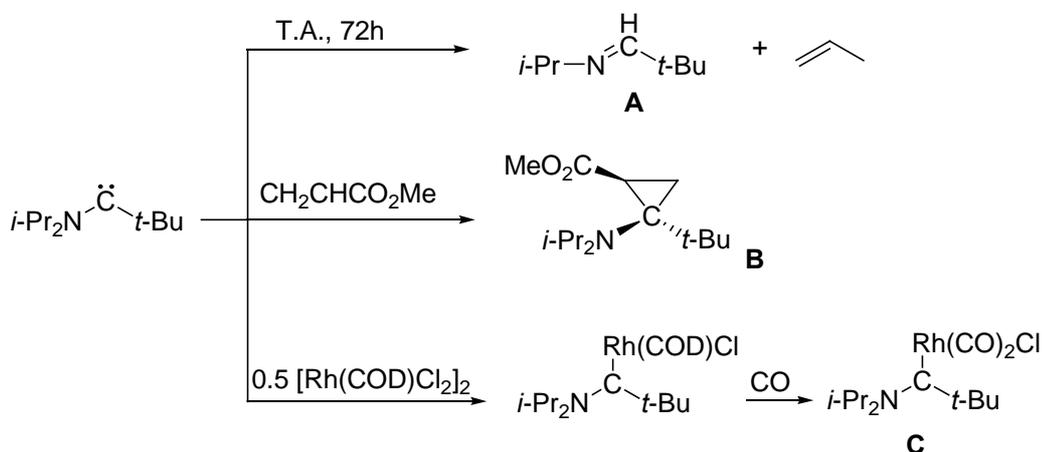


Figure 5: aminophosphinocarbènes: des ligands bidentates

I.3 Les aminoalkylcarbènes

Le premier aminoalkylcarbène à avoir été synthétisé est l'aminotert-butylcarbène (figure 6).⁷ Bien évidemment, seul l'atome d'azote participe à la stabilisation du centre carbénique, le groupement *tert*-butyle restant spectateur. Ce carbène est parfaitement stable à l'état solide mais se réarrange en solution en imine **A** et propène. Contrairement aux diaminocarbènes, ce carbène réagit avec l'acrylate de méthyle pour conduire au cyclopropane correspondant **B** (figure 6).

Figure 6: réactivité de l'amino(*tert*-butyl)carbène

Ce carbène a pu également être complexé sur les métaux de transition et la synthèse du complexe carbonylé **C** (figure 3) a permis de comparer ses propriétés électroniques avec celles des diaminocarbènes. Il ressort de cette étude que ce carbène est fortement σ donneur et faiblement π -accepteur à l'instar des diaminocarbènes.

Très récemment, une nouvelle étape a été franchie avec la synthèse d'aminoalkylcarbènes cycliques (CAAC) **Da** et **Db** (figure 7).⁸

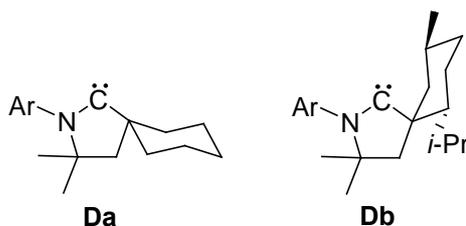


Figure 7: aminoalkylcarbènes cycliques (CAAC)

La synthèse du complexe carbonylé $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Db})]$ a permis de comparer leurs propriétés électroniques avec celles des carbènes existants. L'analyse des bandes de vibration CO a démontré que ces carbènes font partie des plus donneurs. Ils sont également peu π -accepteurs comme les NHC. Des essais en catalyse avec les complexes de palladium $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{C}(\text{ID})]$ ont permis d'effectuer pour la première fois l' α -arylation de cétones avec des chlorures d'aryle à température ambiante.^{8a}

En outre, la structure rigide du carbène **Db** a permis l'isolation d'un complexe cationique de palladium à 14 électrons **E** (figure 8).^{8b}

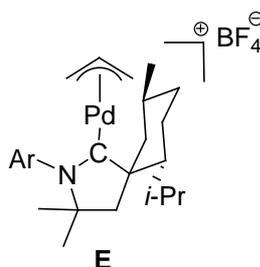
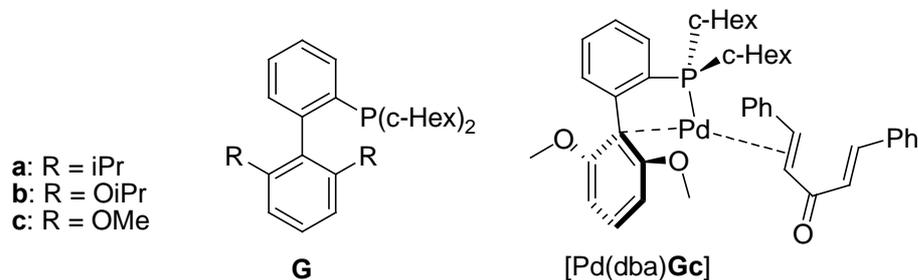


Figure 8: complexe de palladium cationique à 14 e-

Il faut souligner ici que les diaminocarbènes (NHC compris) n'avaient jamais pu déboucher sur la stabilisation de telles espèces déficientes en électrons. On comprend dès lors l'intérêt de développer des aminocarbènes à substituants spectateurs puisque d'une part le substituant amino permet de stabiliser le carbène en lui conférant des propriétés proches de celles des NHC, et d'autre part le substituant en α du centre carbénique peut jouer un rôle de protection efficace au niveau du carbène ou du complexe métallique. Enfin, de la chiralité peut également être introduite dans une position plus proche que cela ne peut être fait avec les diaminocarbènes.

I.4 Objectifs

Comparativement aux aminophosphino ou aminoalkylcarbènes, les aminoarylcarbènes ont été peu étudiés. Aussi, nous nous sommes proposés de développer de nouveaux aminoarylcarbènes. Le succès récent des phosphines biphénylées **G** en catalyse (figure 8), nous a stimulé dans notre démarche. Buchwald a notamment développé des complexes de type $[\text{Pd}(\text{dba})\mathbf{G}]$ comme précurseurs catalytiques pour les réactions de couplage⁹ C-C, C-N et C-O. L'étude par diffraction des rayons X du complexe $[\text{Pd}(\text{dba})\mathbf{Gc}]$ a révélé une interaction entre le carbone *ipso* du biphényle et le métal (figure 9).^{9a,b}

Figure 9: interaction $C_{\text{aryl}}/\text{Pd}$ dans les complexes de **G/Pd**

Notons que ce type d'interaction $C_{\text{aryl}}/\text{Pd}$ a été décrit pour des complexes analogues de biphenylphosphines/ Pd^0 ou Pd^{II} ainsi que pour des complexes de binaphtylphosphine/ Pd^{II} .^{10,11,12} L'activité de ces phosphines, pour le couplage de substrats peu réactifs comme les chlorures d'aryl, proviendrait précisément de l'interaction $C_{\text{aryl}}/\text{Pd}$. Celle-ci aurait pour conséquence d'une part d'augmenter la densité électronique sur le métal, facilitant ainsi l'addition oxydante qui est l'étape limitante dans le cas des substrats peu réactifs. D'autre part, cette interaction permettrait de stabiliser les intermédiaires insaturés formés lors du cycle catalytique.

Aussi, il nous est apparu intéressant de développer des aminocarbènes **H** substitués par un groupement biphenyle (figure 10) d'autant que des différences structurales peuvent être *a priori* anticipées. En effet, un complexe d'aminoarylcarbène ayant déjà été caractérisé à l'état solide, nous pouvons prévoir que l'orientation du phényle adjacent au centre carbénique sera perpendiculaire au plan $\text{MC}_{\text{carbène}}\text{C}2$ (**H**_[M] figure 10).

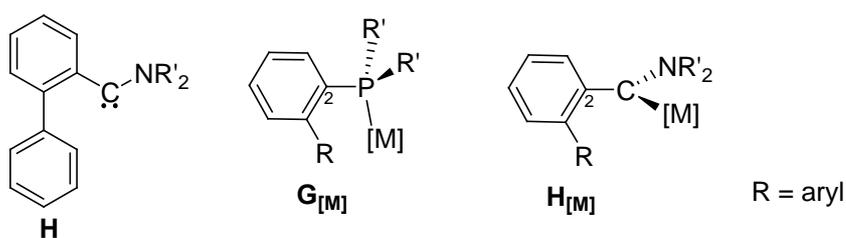


Figure 10: l'orientation du phényle dépend de l'hybridation du site en position 2

Au contraire, dans les complexes de phosphines **G**_[M], le phényle en α de l'atome de phosphore est coplanaire au plan $\text{MPC}1$ (figure 10). Nous verrons que ces différences, liées à l'hybridation sp^2 ou sp^3 des sites donneurs, se répercutent sur l'ensemble du motif biphenyle et conduisent à des modes de coordination différents. Enfin, nous présenterons les résultats préliminaires obtenus en α -arylation de cétones avec un complexe de type **H**_[M].

Nous nous intéresserons également à l'élaboration d'un modèle plus sophistiqué à chiralité axiale **I**, basé sur le motif binaphtyle (figure 11). Bien que l'analogie de tels carbènes avec la MOP développée par Hayashi soit évidente (figure 11), nous verrons que là encore, les différences phosphine/carbène influencent considérablement le mode de coordination du squelette binaphtyle dans les complexes correspondants. La comparaison avec le complexe [Pd(allyl)MOP] cationique, adoptant un mode de coordination η^2 (pour l'aryl), sera alors effectuée (figure 11).^{12a}

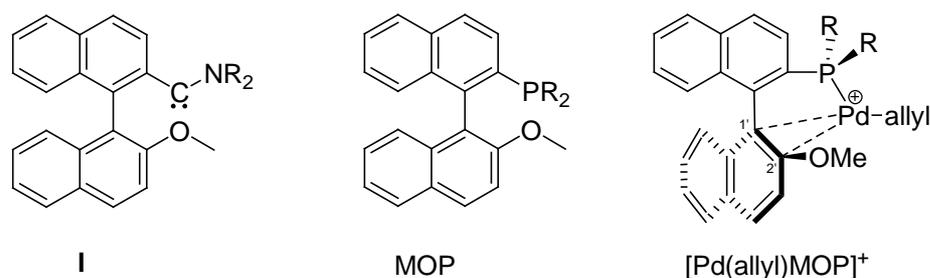


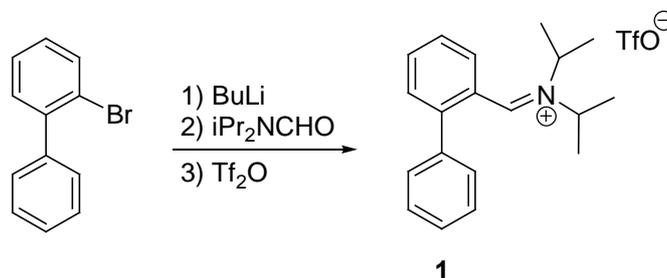
Figure 11: analogie MOP/I

II Résultats et discussion

II.1 Essai de synthèse d'un biphénylcarbène

II.1.1 Synthèse du biphényliminium **1**

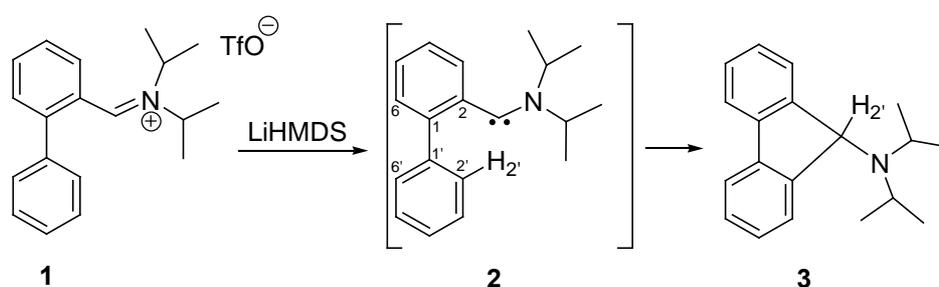
Pour débiter notre étude sur la synthèse et la complexation d'aminobiphényl carbènes, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse d'un iminium précurseur le plus simple possible : le biphényliminium **1**. Ce composé a été synthétisé *one pot* à partir de 2-bromobiphényle commercial en suivant la stratégie décrite par Alder (figure 12).¹³ Ainsi, la lithiation du 2-bromobiphényle par *n*-BuLi dans Et₂O suivi du piégeage par le diisopropylformamide conduit à l'alcoolate correspondant qui n'est pas isolé et qui est immédiatement piégé par l'anhydride triflique. Après traitement, l'iminium **1** est isolé sous forme de poudre blanche avec un rendement de 58%.

Figure 12: synthèse *one pot* de l'iminium **1**

II.1.2 Déprotonation du biphényliminium

La déprotonation de **1** a été effectuée à -80°C dans le THF à l'aide de LiHMDS (figure 13). La solution prend instantanément une couleur jaune. L'analyse RMN du ^{13}C à -80°C ne révèle pas la présence du carbène attendu mais celle de l'aminofluorène **3**, identifié par comparaison avec les données de la littérature.¹⁴

D'un point de vu mécanistique, la déprotonation du $\text{H}_{2'}$ (figure 13) par LiHMDS semble peu probable étant donné les différences de pKa entre ces deux espèces et la rapidité de la réaction à -80°C . La déprotonation s'effectue plus vraisemblablement sur le proton acide de l'iminium pour conduire transitoirement à la formation du carbène **2**. Ce dernier s'insérerait alors dans la liaison $\text{C}-\text{H}_{2'}$. Notons qu'à notre connaissance aucune insertion de ce type n'a été décrite alors que les insertions de carbènes dans les liaisons CH sp^3 sont bien connues¹⁵. Dans le cas présent, cette insertion est sans doute favorisée par la proximité spatiale du $\text{H}_{2'}$.

Figure 13: insertion du centre carbénique dans la liaison $\text{C}-\text{H}_{2'}$

Afin de prévenir cette réaction d'insertion, il suffit *a priori* d'éloigner suffisamment $\text{H}_{2'}$ du centre carbénique. Ceci pourrait être accompli en augmentant la valeur de l'angle de torsion $\text{C}2\text{C}1\text{C}1'\text{C}2'$ (figure 13) par l'introduction de substituants sur les positions 6 et 6'. Ainsi, nous avons décidé de synthétiser un binaphtyl iminium et d'étudier sa déprotonation

en anticipant qu'un angle de torsion plus important serait obtenu avec ce modèle. Typiquement cette différence est de l'ordre de 25° entre les complexes de biphénylphosphines et binaphtylphosphines 2-2'-disubstituées.

II.2 Essai de synthèse d'un binaphtylcarbène

II.2.1 Synthèse de l'iminium **4**

La synthèse de cet iminium a été effectuée à partir du 2-bromo-1,1'-binaphthyl¹⁶ par la même voie que précédemment avec un rendement de 54% (figure 14).

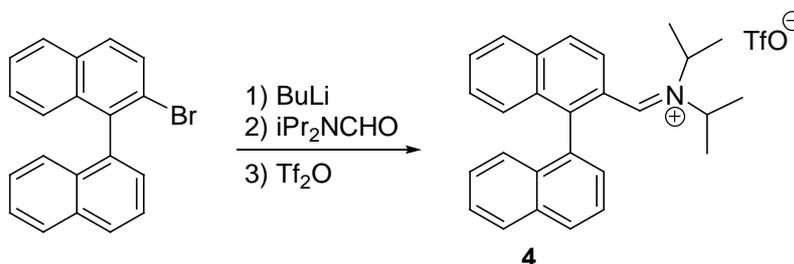


Figure 14: synthèse du binaphtyl iminium **4**

II.2.2 Déprotonation de l'iminium **4**

La déprotonation de l'iminium **4** a été réalisée avec LiHMDS dans le THF à -80°C (figure 15). Malgré le suivi de la réaction à basse température par RMN du ^{13}C , le carbène n'a pu être observé.

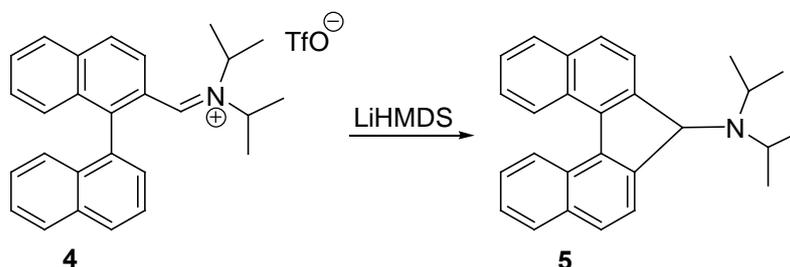


Figure 15: déprotonation de **4**

Ici encore, la réaction est très propre. En RMN du ^{13}C , on dénombre 12 CH aromatiques soit un de moins que dans l'iminium précurseur **4**. Le CH aromatique «manquant» se retrouve à

68.5 ppm en RMN du ^{13}C et 4.71 ppm en RMN du ^1H et intègre bien pour un proton. Il n'y a pas de doute, par analogie avec le produit **3**, ce signal doit correspondre au CHN du produit d'insertion **5**. Cependant, à la différence de **3**, les CH-iPr sont inéquivalents. Alors, qu'en est-il ? En fait, il faut se rappeler que l'iminium **4** est chiral du fait de l'atropoisométrie intrinsèque liée au squelette binaphtyle. Ainsi, le produit résultant de la déprotonation par LiHMDS doit être chiral et les CH-iPr diastéréotopes. **5** est donc bien le produit d'insertion suspecté au départ.

Finalement, il apparaît qu'un angle de torsion plus important ne permet pas d'éviter l'insertion du carbène dans la liaison CH aromatique adjacente, celle-ci restant suffisamment proche spatialement. Pour isoler de tels carbènes, il faut donc introduire un groupement inerte vis à vis des réactions d'insertion. Le groupement méthoxy semble parfaitement remplir cette condition. En plus, ce modèle biphénylé donnerait accès à l'analogue carbénique **7** du prototype des phosphines de Buchwald Gc (figure 16).⁹ Enfin, l'extrapolation en série binaphtyle pourrait permettre d'accéder à des carbènes à chiralité axiale comme **11**, analogue de la MOP.

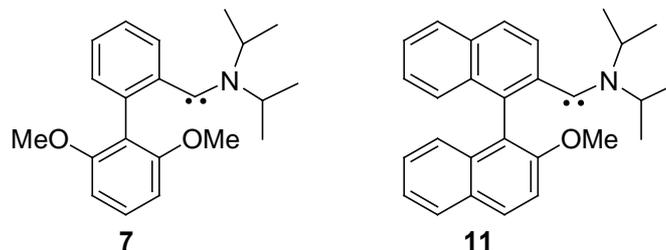


Figure 16: cibles choisies

II.3 Synthèse de l'analogue carbénique de la phosphine de Buchwald Gc

II.3.1 Synthèse de l'iminium **6**

L'iminium précurseur **6** a été synthétisé comme précédemment à partir 2'-bromo-2,6-diméthoxy biphenyl¹⁷ et obtenu avec un rendement de 69%. Il a été entièrement caractérisé par RMN multinoyaux; on notera simplement l'équivalence des deux groupes méthoxy aussi bien en RMN du ^1H (à 3.73 ppm) que du ^{13}C (à 57.2 ppm) indiquant la libre rotation autour de la liaison biphényle.

II.3.2 Synthèse du carbène correspondant

La déprotonation de cet iminium s'est révélée délicate et de nombreuses bases ont été testées: LiHMDS, *t*-BuOK, LDA, KH, BuLi. Dans la majorité des cas (LiHMDS, *t*-BuOK, BuLi), c'est le produit d'addition de la base sur l'iminium qui a été obtenu. Avec le LDA, c'est le produit de réduction de l'iminium en amine qui a été obtenu. Enfin, aucune réaction avec KH n'a été observée à une échelle de temps raisonnable, probablement à cause de la très faible solubilité des deux réactifs dans le THF. Finalement, TMPLi s'est avérée la seule base capable de déprotoner l'iminium **6**, générant le carbène **7** proprement (figure 17). La caractérisation RMN de ce carbène a été effectuée à température ambiante démontrant sa remarquable stabilité.

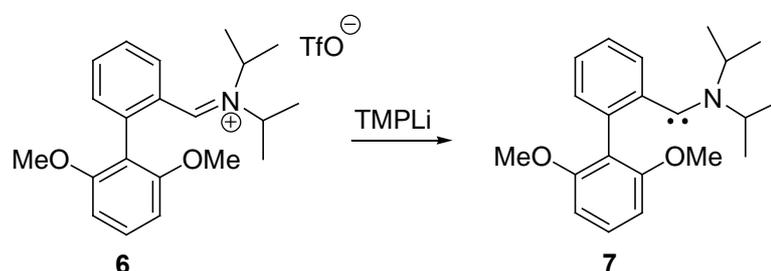


Figure 17: synthèse du carbène **7**

En RMN du ^{13}C , le centre carbénique apparaît à 305 ppm, dans la zone des autres aminoarylcabènes décrits.¹⁸ Les deux $\text{CH}_i\text{-Pr}$ ne sont pas équivalents du fait du caractère double de la liaison $\text{C}_{\text{carbène}}\text{-N}$. Il est intéressant de noter que les deux groupements méthoxy ne sont plus équivalents (55.4 et 56.7 ppm en RMN du ^{13}C) comme dans l'iminium précurseur **6** suggérant que la rotation autour de la liaison biphenyle est maintenant bloquée. Comment peut-on expliquer ces différences?

- hypothèse a : un méthoxy interagit intramoléculairement avec l'orbitale vacante du centre carbénique tandis que l'autre reste spectateur (figure 18).
- hypothèse b : le cation métallique (Li^+) est chélaté entre le centre carbénique et un groupement méthoxy (figure 18).

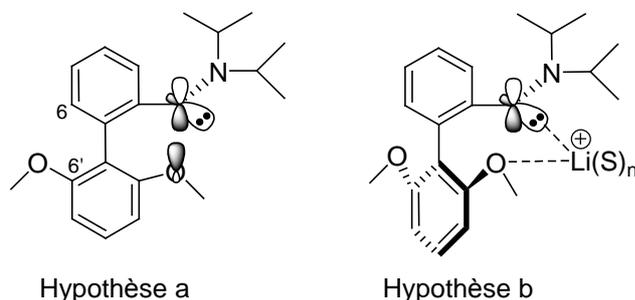


Figure 18: comment expliquer la stabilité de 7 ?

Ces deux hypothèses ont l'avantage de rendre compte de la stabilité remarquable de ce carbène, aucune dégradation significative n'ayant été observée après un jour à température ambiante. Du fait des contraintes géométriques liés au squelette biphenyle, une stabilisation intramoléculaire de l'orbitale vacante du centre carbénique par donation d'un doublet libre du groupement méthoxy semble peu probable. En effet, la coplanarité des deux groupements phényle est défavorisée par la gêne stérique provoquée par la présence du proton sur la position 6 et celle du méthoxy sur la position 6' (figure 18). De plus, si une telle interaction existait dans le carbène, elle devrait exister à plus forte raison dans l'iminium qui est plus électrophile. Or, ce n'est pas le cas puisque nous avons constaté la libre rotation autour de la liaison biphenyle (équivalence des deux groupements méthoxy) et que le déplacement chimique du carbone iminium est cohérent avec celui d'autres iminiums ne possédant pas d'interaction. L'hypothèse b semble donc plus raisonnable et rendrait compte aussi de la faible solubilité du carbène dans les solvants apolaires comme le pentane. Cette hypothèse pourrait être confirmée en regardant l'influence de la nature du cation métallique sur le déplacement chimique du centre carbénique. Ceci supposerait alors d'utiliser des bases comme TMPNa ou TMPK.¹⁹

L'introduction de groupements méthoxy sur le squelette biphenyle a donc permis d'accéder au premier carbène biphenyle 7. Ce dernier étant finalement l'analogue carbénique du prototype des phosphines de Buchwald **Gc**, étudions maintenant sa chimie de coordination.

II.3.3 Complexation sur [PdCl(allyl)]₂

Nous avons choisi le complexe [PdCl(allyl)]₂ comme précurseur métallique pour plusieurs raisons: d'abord, il présente une réactivité certaine de part la présence de ponts

chlore labiles. Ensuite, son encombrement stérique réduit doit permettre de complexer des ligands encombrants. Enfin, en vue de futures applications en catalyse, il a été démontré que les complexes de PdCl(allyl) sont des précurseurs de l'espèce active dans les réactions de couplage.²⁰

Pour cette réaction de complexation, le carbène a été généré *in situ* à -80°C et 0.5 éq. de $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ ont été ajoutés en solution dans le THF (figure 19). Après traitement, le complexe carbénique correspondant **8** est obtenu avec un rendement de 63%. Il faut souligner ici la remarquable stabilité de ce complexe à l'air dans des solvants non distillés, par rapport à celle du premier complexe d'aminoarylcarbènes (en Rh^{I}), très sensible à l'hydrolyse.

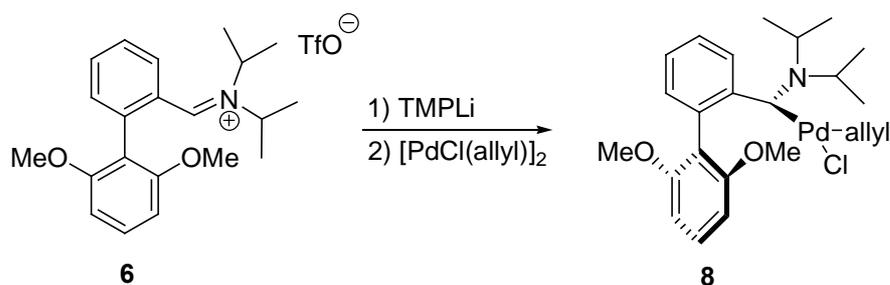


Figure 19: synthèse du complexe **8**

En RMN du ^{13}C , le centre carbénique apparaît à 254 ppm, soit blindé de 50 ppm par rapport au carbène "libre". Les deux groupements méthoxy ne sont pas équivalents (56.3 et 57.8 ppm en RMN du ^{13}C) montrant que la rotation autour de la liaison biphenyle est toujours bloquée. Les CH_2 du fragment allyl résonnent à 51.4 et 71.6 ppm indiquant une structure dissymétrique qui résulte de la présence en trans de chaque CH_2 de deux ligands aux propriétés électroniques différentes (Cl et carbène).

Ce complexe a été cristallisé dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -30°C . Des monocristaux ont permis de mener une étude par diffraction des rayons X (figure 20).

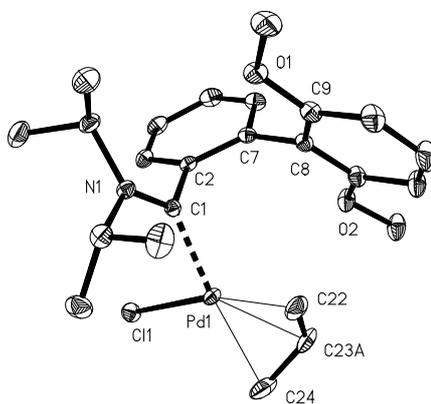
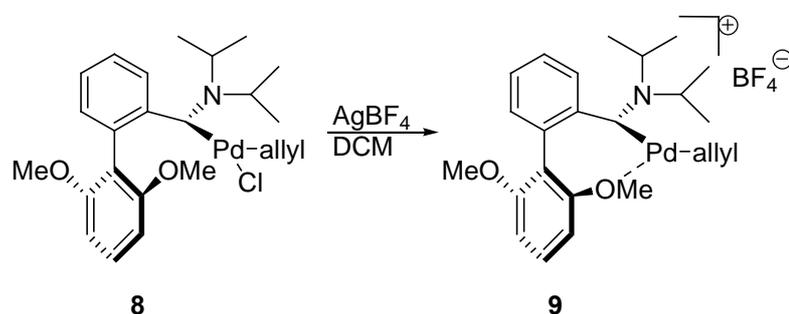


Figure 20: structure du complexe **8**

Comme attendu, la structure RX révèle que la liaison C1-N1 (1,31 Å) est plus courte que dans les complexes de diaminocarbènes, ce qui est dû à la présence d'un seul atome d'azote. La longueur de la liaison Pd-C1 (2,03 Å) est dans la région typique pour ce type de liaison puisque comprise entre 1.86 et 2.05 Å.³ La liaison située en trans du carbène (2.21 Å) est plus longue que celle située en trans du chlore (2.11 Å), reflétant l'influence trans plus importante du carbène par rapport à celle du chlore. Le phényl adjacent au centre carbénique est pratiquement perpendiculaire au plan¹ PdC1C2 (angle dièdre PdC1C2C7 de 87°). Il en résulte que le phényl substitué par les groupements méthoxy est forcé de s'éloigner du palladium. Cette géométrie crée un environnement différent pour chaque groupement méthoxy en bloquant la rotation autour de la liaison C7-C8 du biphényle (angle de torsion de 72°). En effet, un méthoxy se retrouve du même côté que le palladium tandis que l'autre se retrouve côté Ni-Pr₂. Notons que cette inéquivalence des deux groupements méthoxy est en accord avec les données RMN en solution.

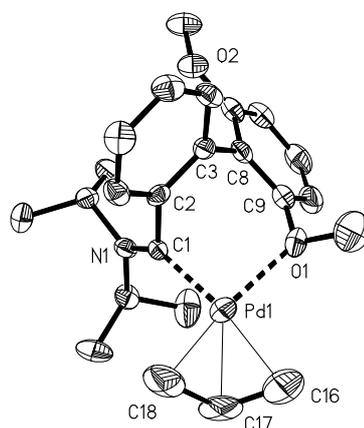
Bien que la géométrie du squelette biphényle dans ce complexe ait été prévisible (Cf figure 10 introduction), on peut se demander comment ce ligand va se comporter si un site vacant est créé sur le métal. Est-il assez proche pour interagir avec le métal? Si oui, quel type d'interaction sera mis en jeu? Une interaction C_{aryl}/Pd, comme celle décrite pour les complexes de phosphines biphénylées, ne serait effective que dans le cas où le phényl adjacent au centre carbénique pivote d'un angle proche de 90°. Aussi, la coordination d'un groupement méthoxy pourrait être favorisée, puisque entraînant moins de contrainte géométrique.

II.3.4 Génération du complexe cationique

Figure 21: synthèse du complexe cationique **9**

Nous avons traité le complexe neutre **8** par AgBF_4 dans le CH_2Cl_2 (figure 21). Il se forme immédiatement un précipité d' AgCl . Il semble donc que le chlorure ait bien été arraché. D'abord, la RMN du ^{13}C indique qu'il s'agit d'un mélange (1 : 0.4) de deux produits très similaires qui sont tous deux des complexes carbéniques avec un signal caractéristique à 246 ppm et 250 ppm. Les données RMN de ces deux composés étant quasi identiques, nous présenterons uniquement les caractéristiques de l'isomère majoritaire. La dissymétrie du fragment allyl est préservée, les CH_2 résonnant à 50.7 et 77.6 ppm. Notons que ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans le complexe neutre **8** (51.4 et 71.6 ppm). L'information clé provient du déplacement chimique des groupements méthoxy. En effet, un des deux méthoxy apparaît à 71.6 ppm, déblindé de 15 ppm par rapport au complexe neutre, tandis que l'autre reste à 57 ppm. Il semble donc qu'un groupement méthoxy soit coordonné au palladium.

La structure a été confirmée par une étude par diffraction aux rayons X. Le complexe **9** existe en fait sous forme de deux diastéréoisomères, présents tous deux dans la même maille. Cependant, à cause du désordre associé au CH_{allyl} , ils ne peuvent être distingués. Cette diastéréoisométrie s'explique d'une part par l'atropoisométrie créée par la différenciation des deux groupements méthoxy (l'un est coordonné au métal, l'autre non) et d'autre part par la configuration up/down du fragment allylique. Ces données à l'état solide sont en accord avec la présence des deux produits similaires identifiés par RMN.

Figure 22 : structure du complexe **9**

Nous constatons que l'atome de chlore a été effectivement remplacé par la coordination d'un groupement méthoxy conduisant au complexe de palladium cationique **9**. Notons que la coordination du méthoxy diminue la valeur de l'angle de torsion du biphenyle de 72 à 66°. Enfin, l'interaction Pd/O1 (2.21 Å) est typique de ce type d'interactions (2.20-2.22 Å dans des complexes de Pd/*o*-méthoxyphénylphosphine).²¹

A la différence des phosphines biphenylées **G** qui préfèrent interagir avec le métal par coordination d'un carbone du cycle aromatique, l'aminobiphénylcarbène **7** se comporte comme un ligand bidentate C_{carbène}/O. C'est la différence d'hybridation sp³/sp² entre l'atome de phosphore et le centre carbénique qui est responsable des différences observées. En effet, tandis que le phényl en α du centre phosphoré est coplanaire au plan PdPC1, celui se trouvant en α du centre carbénique se retrouve perpendiculaire au plan PdC_{carbène}C1 (figure 20). Ce sont les différences d'orientation de ce phényl qui sont à l'origine de la position du phényl substitué par les groupements méthoxy. Ainsi, dans le complexe **G**_{C[Pd]}, le phényl se retrouve en face du palladium, en bonne position pour une interaction C_{aryl}/Pd tandis que dans le complexe **9**, ce phényl s'éloigne du métal. Le méthoxy est alors le groupement le plus proche qui peut interagir avec le fragment métallique.

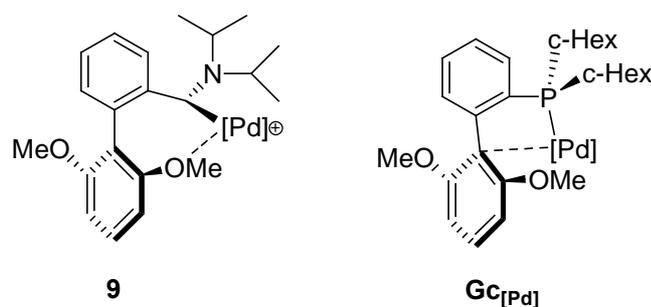


Figure 23: des modes de coordination différents

Disposant maintenant de complexes carbéniques, un essai en catalyse a été effectué. Cependant, étant donné la faible stabilité du complexe cationique **9** en solution, seul le complexe neutre **8** a été testé.

II.3.5 Essai en catalyse

L' α -arylation de cétones a été choisie essentiellement pour sa simplicité de mise en oeuvre (figure 24). De plus, les conversions peuvent être déterminées aisément par RMN du ^1H .

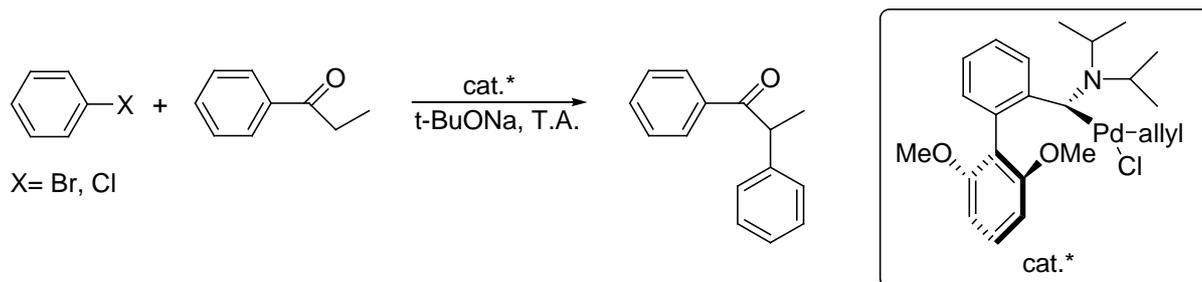


Figure 24: l' α -arylation de cétone catalysée par **8**

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1 :

	PhX (1éq.)	PhCOEt	tBuONa	cat.	température	temps	conversion (%)
1	PhBr	1éq.	1,1 éq.	2% mol	TA	15h	100
2	PhCl	1éq.	1,1 éq.	2% mol	TA	15h	30
3	PhBr	1éq.	1,1 éq.	0,1% mol	TA	14h	30
4	PhCl	1éq.	1,1 éq.	1% mol	60°C	14h	0
5	o-MePhBr	1éq.	1,1 éq.	1% mol	TA	12h	0
6	o-MePhCl	1éq.	1,1 éq.	1% mol	TA	12h	0

Tableau 1 : résultats obtenus pour l' α -arylation de la propiophénone

Ces résultats préliminaires montrent que le bromobenzène et le chlorobenzène peuvent être couplés avec la propiophénone à température ambiante avec respectivement 100 et 30% de conversion en utilisant 2% molaire de catalyseur.

Si la quantité de catalyseur est diminuée de 2 à 0.1%, on n'observe plus que 30% de conversion pour le couplage du bromobenzène.

Si on tente d'augmenter l'activité catalytique par chauffage à 60°C, aucun produit de couplage n'est observé, ce qui provient sans doute de la destruction de l'espèce active dans ces conditions.

Enfin, l'*ortho*-bromotoluène et l'*ortho*-chlorotoluène, substrats plus encombrés, ne peuvent être couplés dans les conditions utilisées.

Finalement, ces résultats peuvent être considérés comme plutôt encourageants, notamment en ce qui concerne le couplage du chlorobenzène et de la propiophénone à température ambiante. Cela démontre que les aminoarylcabènes, en dépit de la présence d'un seul atome d'azote, se comportent comme des ligands fortement donneurs. Cela confirme également les résultats récents obtenus par Fürstner dans les réactions d'arylation et de Suzuki.³ Par contre, on remarquera leur manque de robustesse au cours du cycle catalytique, ce qui est sans doute plus lié à leur structure acyclique qu'à leurs propriétés électroniques, par analogie avec les observations faites sur les complexes de diaminoarbènes acycliques en catalyse.²²

Dans cette première partie, nous avons vu qu'il est possible de synthétiser un aminobiphényl carbène ainsi que le complexe correspondant de PdCl(allyl). Nous avons également montré que ce carbène peut se comporter comme un ligand bidentate C/O dans le complexe cationique **9**. Enfin, nous avons mis en évidence ses propriétés catalytiques intéressantes dans la réaction d' α -arylation de cétones. Intéressons nous maintenant à la synthèse d'un aminobinaphtyl carbène à chiralité axiale dont le mode de coordination pourrait être différent de **9** à cause de l'angle de torsion plus important du squelette binaphtyle.

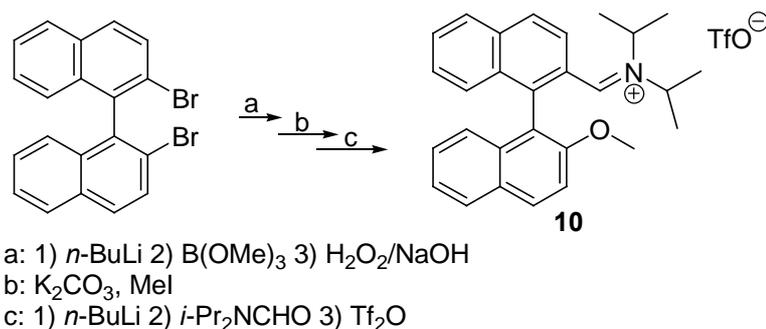
II.4 Synthèse de l'analogue carbénique de la MOP

II.4.1 Synthèse de l'iminium **10**

La synthèse de l'iminium précurseur a été réalisée en trois étapes à partir du dibromobinaphtyle racémique commercial. Tous les composés obtenus lors de cette partie sont donc racémiques.

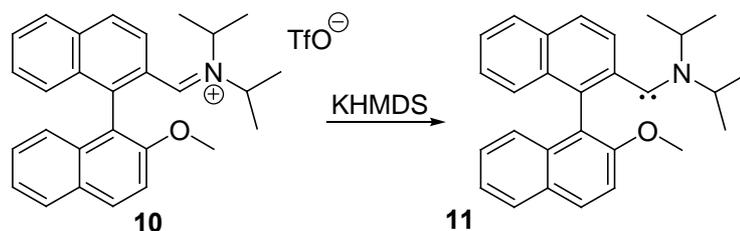
Les trois étapes étant décrites dans la littérature²³, nous décrirons cette synthèse rapidement (figure 25). La monolithiation du dérivé dibromé suivi du piégeage par le triméthoxyborane conduit à un intermédiaire de type diméthoxyborane ; celui-ci est oxydé par

un mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ en alcool (étape a). Cet alcool est ensuite méthylié et conduit au 2'-bromo-2-méthoxy-[1,1']binaphthalényl, précurseur de l'iminium **10** (étape b). L'introduction du motif iminium se fait ici encore par la méthode d'Alder (étape c) et permet d'isoler l'iminium sous forme de poudre jaune avec un rendement de 74%.

Figure 25: synthèse de l'iminium **10**

II.4.2 Génération du carbène

La déprotonation de l'iminium **10** par KHMDS dans le THF à -80°C (figure 26) conduit au carbène désiré **11** qui possède un signal caractéristique à 307 ppm. Contrairement au carbène **7**, le carbène **11** ne doit pas pouvoir bénéficier d'une stabilisation par effet chélate du cation métallique du fait de l'angle de torsion trop important imposé par le squelette binaphthyle.

Figure 26: formation du carbène **11**

D'ailleurs, ce carbène est beaucoup moins stable que son homologue biphenylé **7** puisqu'il a été caractérisé à -80°C et que son temps de demi-vie est d'environ 30 min à température ambiante. Néanmoins, cette stabilité devrait être suffisante pour accéder au complexe de palladium correspondant.

II.4.3 Synthèse du complexe correspondant

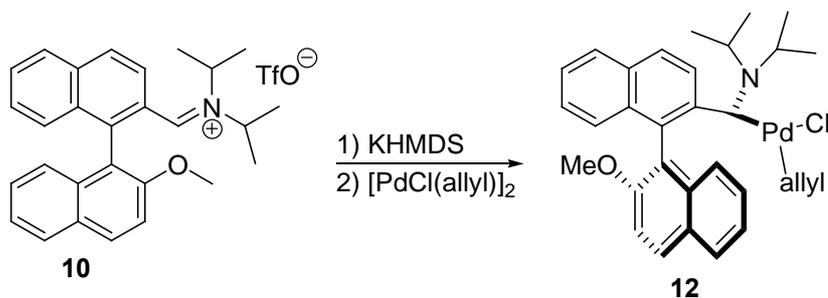
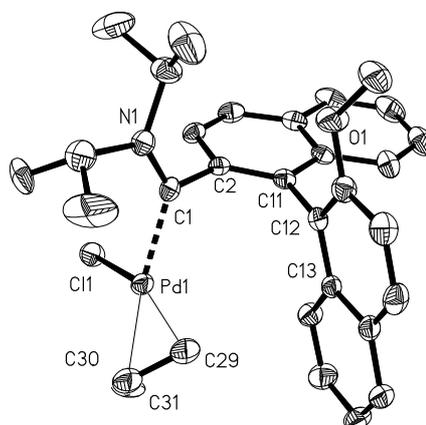


Figure 27: synthèse du complexe **12**

Comme précédemment, le carbène a été généré in situ à -80°C et 0.5 éq. de $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ ont été ajoutés à cette température (figure 27). Après traitement, le complexe carbénique **12** est obtenu sous forme d'une poudre beige avec un rendement de 47%. Il a été entièrement caractérisé par RMN multinoyaux et se présente sous forme d'un mélange 1:0.3 de deux isomères. Il s'agit plus exactement d'un mélange de deux diastéréoisomères provenant de la présence de deux éléments de chiralité dans la molécule: l'atropochiralité du squelette binaphthyle et les deux orientations "up" et "down" de l'allyl.

En RMN du ^{13}C , le centre carbénique (253 ppm) de l'isomère majoritaire ainsi que les CH_2 (50.4 et 71.1 ppm) du fragment allyl ont des déplacements chimiques similaires à ceux trouvés pour le complexe carbénique **8**. La seule différence provient du déplacement chimique en RMN du ^1H du CH_{allyl} puisqu'il résonne à 3.24 ppm (4.90 ppm dans **8**). Par contre, cette valeur est tout à fait en accord avec celle trouvée dans les complexes $[\text{PdCl}(\text{allyl})\text{MOP}]$ et ce blindage provient vraisemblablement de l'orientation du CH_{allyl} dans le cône de blindage d'un cycle aromatique du naphthyl.^{24b}

La structure RX a permis de révéler la géométrie de ce complexe (figure 28).

Figure 28 : structure du complexe **12**

Le complexe **12** se présente sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères, présents tous deux dans la même maille. Cependant, ces derniers ne peuvent être résolus du fait du désordre associé au CH_{allyl} . La liaison C1-N1 est courte (1.30 Å) et de longueur comparable à celle trouvée chez son homologue **8** (1.31 Å). Avec 2.04 Å, la liaison Pd-C1 est aussi en accord avec la longueur de liaison mesurée pour **8**. Comme attendu, le naphtyl adjacent au centre carbénique est perpendiculaire (88.6°) au plan PdC1C2. L'angle de torsion entre les deux naphtyl de 88° est plus important de 16° par rapport à celui rencontré dans **8**, ce qui reflète l'encombrement stérique introduit sur les positions 6 et 6'. On notera également que le groupement méthoxy se trouve en anti du fragment métallique (et donc en cis du groupement amino) tandis que le phényl non substitué se positionne en face du fragment métallique.

D'après les données RX, cette configuration unique ne provient pas d'une interaction d'un CH_{allyl} avec le système π d'un aryl ou d'une liaison « hydrogène » entre un $\text{CH}_i\text{-Pr}$ et le OMe. Il est donc bien difficile d'interpréter ce résultat d'autant que nous ne connaissons pas la barrière de rotation de la liaison $\text{C}_{\text{carbène}}\text{-C}_{\text{aryl}}$. Remarquons simplement que dans le cas du complexe analogue $[\text{PdCl}(\text{allyl})\text{MOP}]$, le palladium se trouve dans le même plan que le naphtyl substitué par la phosphine.²⁴ Du coup, c'est le phényl substitué par le groupement méthoxy qui se retrouve en face du fragment métallique (figure 29). Dans ce cas là, aucun problème d'orientation relatif ne se pose puisque les groupements R sur la phosphine sont équivalents.

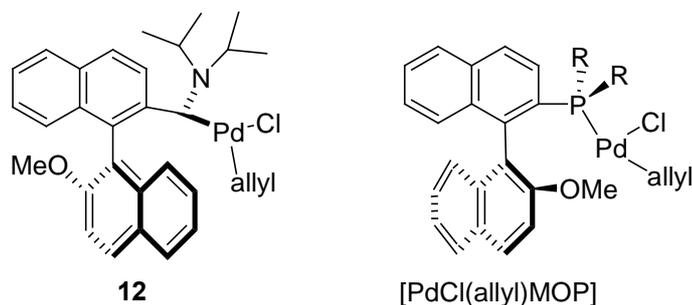
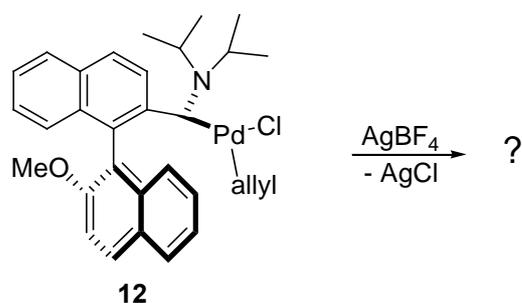


Figure 29: topologie comparée du squelette binaphtyle

Enfin, la structure de **12** permet de visualiser la position du CH_{allyl} , qui suivant son orientation up ou down va se retrouver dans le cône de blindage du cycle aromatique, expliquant le déplacement chimique observé pour le CH_{allyl} dans l'isomère majoritaire.

Quel va être le mode de coordination dans le complexe cationique correspondant ? Etant donné la position anti du groupement méthoxy par rapport au métal, un mode de coordination $\text{C}_{\text{carbène}}/\text{O}$ comme dans **9** paraît peu probable. De même, le mode de coordination typique rencontré dans les complexes de MOP/Pd, impliquant les atomes C1' et C2' semble inaccessible (figure 11). Finalement, le binaphtylcarbène peut-il se comporter comme un ligand bidentate ?

II.4.4 Synthèse du complexe cationique **13**

Figure 30: réaction de **12** avec AgBF_4

Lorsque le complexe neutre **12** est traité par AgBF_4 dans le CH_2Cl_2 (figure 30), un précipité d' AgCl se forme immédiatement. La RMN du ^{13}C indique d'abord qu'il s'agit bien d'un nouveau complexe carbénique caractérisé par un signal à 247 ppm. Pour le fragment allyl, on note le déblindage du signal d'un CH_2 de 14 ppm (il passe de 50.4 dans **12** à 63.8 ppm dans **13**) alors que l'autre n'est que peu affecté ($\Delta\delta = 4.5$ ppm). Ceci semble confirmer

que le chlorure a bien été arraché et remplacé par un autre ligand dont l'effet trans est différent. Quel est ce nouveau ligand ? Il ne s'agit pas du groupement méthoxy puisque son déplacement chimique ne varie pas en passant du complexe neutre **12** au complexe cationique **13**. Par contre, on constate que deux CH_{arom} se retrouvent fortement blindés, résonnant maintenant à 105 et 99 ppm. Par comparaison, aucun CH_{arom} dans le complexe neutre **12** ne se trouve en dessous de 125 ppm. Un tel blindage peut être expliqué par le changement partiel d'hybridation $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ intervenant lors de la coordination d'un centre sp^2 sur un fragment métallique. A l'aide d'expériences de RMN 2D (COSY, HSQC, HMBC), nous avons pu préciser la position de cette interaction en attribuant chaque couple proton/carbone du squelette binaphtyle (figure 31).

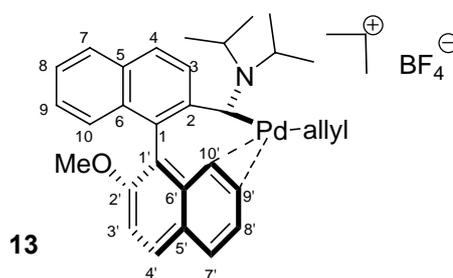


Figure 31: structure de **13** d'après les données spectroscopiques

Cette analyse détaillée a permis d'attribuer sans ambiguïté les signaux à 99 et 105 ppm respectivement à C10' et C9' révélant leur implication dans une interaction de type η^2 avec le centre métallique. Ceci apparaît tout à fait cohérent au regard de la structure obtenue pour le complexe neutre **12** où C9' et C10' se trouvaient positionnés en face du palladium à respectivement à 3.68 et 4.42 Å.

Différents systèmes de cristallisation ont été testés afin d'obtenir des monocristaux de **13** en vue d'une étude par diffraction des rayons X.

II.4.5 Réaction avec le THF

Lors d'un essai de cristallisation dans le THF, l'adduit THF **14** a été obtenu. Ce produit a été seulement caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons X étant donné qu'en solution (dans le CDCl_3 par exemple), il se transforme instantanément en complexe **12** avec libération de THF (figure 32). Dans d'autres solvants comme le THF, **14** n'est pas

soluble. L'ajout de THF à une solution du complexe **13** dans CDCl_3 ne permet pas de révéler la présence d'un équilibre entre **13** et **14**. En deçà d'une certaine quantité de THF, seul le complexe **13** est observé et au delà, **14** précipite déplaçant la réaction totalement vers sa formation.

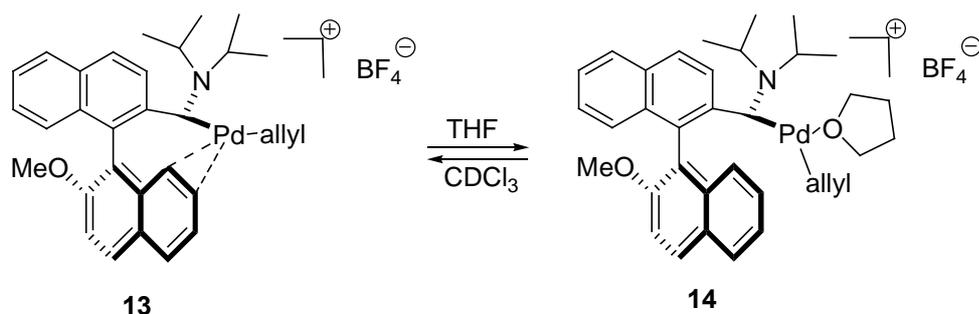


Figure 32: interconversion **13/14** en fonction du solvant

La structure de **14** (figure 33) révèle que la géométrie du binaphtyle est identique à celle de **12**, le groupement méthoxy étant toujours situé en anti du fragment métallique et l'angle de torsion pratiquement identique (85°). Il semble donc qu'il y ait eu simplement substitution formelle du ligand naphtyl par le solvant utilisé pour la cristallisation. Enfin, aucun contact entre le cation métallique et le contre-ion n'est observé.

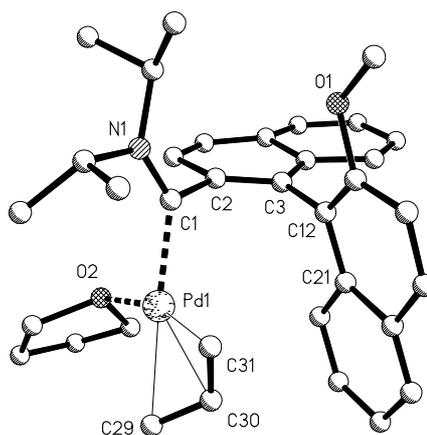


Figure 33 : structure du complexe **14**

Malgré l'utilisation de différents solvants de cristallisation, le complexe **13** n'a pu être isolé pour le moment.

L'ensemble de ces résultats montre qu'à la différence de l'aminobiphénylcarbène, l'aminobinaphtyl carbène peut se comporter comme un ligand bidentate $C_{\text{carbène}}/C_{\text{aryl}}$. Bien que la structure de **13** n'ait pu être établie, la position de cette interaction a pu être précisée par l'utilisation des différentes techniques de RMN 2D. Contrairement au complexe MOP/Pd où l'interaction C_{aryl}/Pd implique les atomes C1' et C2', dans **13**, cette interaction met en jeu les atomes C9' et C10' (figure 34).

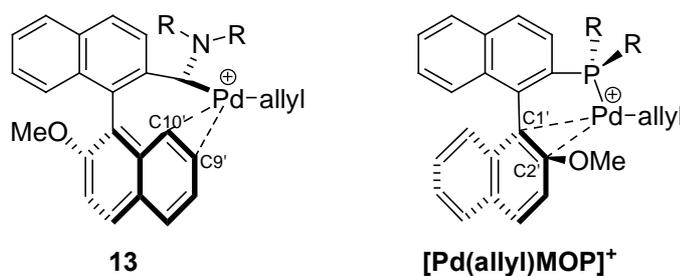


Figure 34: des modes de coordination différents

C'est la première fois qu'une interaction C_{aryl}/Pd impliquant des atomes du cycle aromatique non substitué par le groupe méthoxy est démontrée. Enfin, la réaction réversible entre le complexe cationique **13** et le THF démontre la faiblesse de cette interaction C_{aryl}/Pd et le caractère hémilabile de ce nouveau ligand.

III Conclusion et perspectives

La synthèse d'un aminobiphénylcarbène et d'un aminobinaphtylcarbène à chiralité axiale a été réalisée par déprotonation des sels d'iminium correspondants. Leur complexation sur $[Pd(allyl)Cl]_2$ a permis de mettre en évidence d'une part la remarquable stabilité de ces complexes et d'autre part la géométrie adoptée par les squelettes biphenyle et binaphtyle. Par rapport aux complexes de phosphines biaryllées, le squelette biaryle est twisté de 90° par rapport au plan de coordination ce qui est la conséquence directe de la différence d'hybridation sp^2/sp^3 entre le centre carbénique et la phosphine.

Dans les complexes cationiques **9** et **13**, la topologie des ligands biaryllés est maintenue et entraîne des modes de coordination originaux et différents de ceux rencontrés dans des complexes analogues de phosphines.

Pour **13** qui possède un squelette binaphtyle 2-2' substitué, il est remarquable de constater que la poche chirale formée se trouve juste à côté du métal, comme c'est le cas avec les ligands 8-8' substitués (figure 35).²⁵ Le transfert de chiralité vers le métal est donc direct. Cette situation est totalement différente de celle rencontrée avec les phosphines possédant un squelette binaphtyle 2-2' substitué, puisque dans ce cas là, la poche chirale se trouve à l'arrière de la molécule. L'information chirale est alors transmise via les substituants sur le phosphore. Le développement d'une version de **13** énantiomériquement pure pourrait permettre de tester ce nouveau type de ligand en catalyse asymétrique.

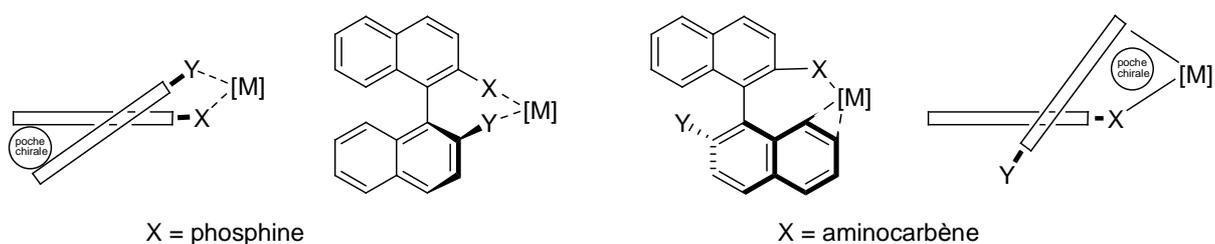


Figure 35

Enfin, un essai préliminaire du complexe **8** en catalyse d' α -arylation des cétones a donné des résultats encourageants puisqu'un chlorure d'aryl a pu être couplé à température ambiante. Néanmoins, étant donné la faible stabilité thermique de l'espèce active, il serait sans doute intéressant de développer une version cyclique de ce modèle, plus robuste (figure 35). Cependant, aucun aminoarylcarbène cyclique n'ayant été décrit à ce jour, la synthèse du complexe correspondant ne semble pas possible par complexation du carbène libre. Une alternative à la synthèse de ce type de complexe a été proposée dans l'équipe de Riverside à partir des C-chloroiminiums (figure 36). Néanmoins des problèmes de synthèse persistent pour accéder à un C-chloroiminium à squelette biphenyle.

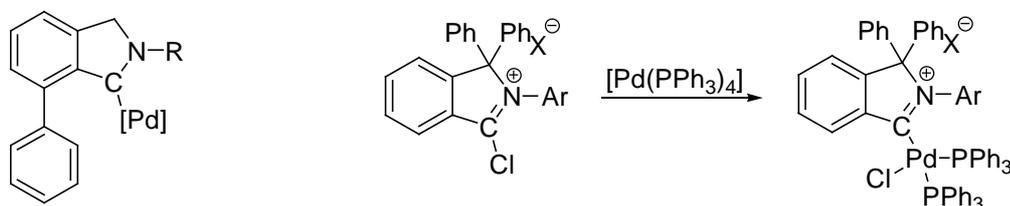


Figure 36

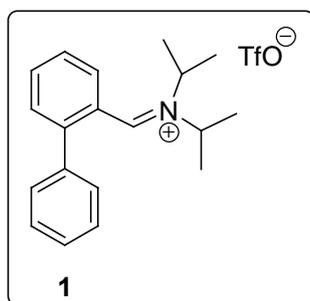
Références bibliographiques

1. (a) X. Cattoën, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342. (b) X. Cattoën, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (Toulouse) **2004**.
2. (a) D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 913. (b) W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772. (c) F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243. (d) A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173.
3. D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 833.
4. X. Cattoën, D. Bourissou, G. Bertrand, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 531.
5. (a) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceirado, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806. (b) N. Merceron, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (Toulouse) **2003**.
6. E. Teuma, C. Lyon-Saunier, H. Gornitzka, G. Mignani, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5541.
7. V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.
8. (a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5705. (b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7236.
9. (a) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4685. (b) S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1871. (c) X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653.
10. (a) S. M. Reid, R. C. Boyle, J. T. Mague, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7816. (b) U. Christmann, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2004**, 1294.
11. M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin, K. Nozaki, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3189.
12. P. Kočovský, S. Vyskočil, I. Císařová, J. Sejbal, I. Tišlerová, M. Smrčina, G. C. Llyod-Jones, S. C. Stephen, C. P. Butts, M. Murray, V. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7714. (b) P. Dotta, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *23*, 4247. (c) P. G. Kumar, P. Dotta, R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *24*, 1306. (d) P. Dotta, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *22*, 5345. (e) Y. Wang, X. Li, J. Sun, K. Ding, *Organometallics* **2003**, *22*, 1856.

13. R. W. Alder, M. E. Blake, S. Bufali, C. P. Butts, A. G. Orpen, J. Schütz, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1586.
14. F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, S. E. Seyedrezai, C. A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8178.
15. (a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463. (b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 621. (c) N. Merceron, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, **2003**. (d) S. Solé, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, **2002**.
16. B. Schilling, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 701.
17. J. M. Becht, S. Ngouela, A. Wagner, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *60*, 6853.
18. (a) S. Solé, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourrissou, G. Bertrand *Science* **2001**, *292*, 1901. (b) S. Solé, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* (Toulouse), **2002**.
19. R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241.
20. M. S. Viciu, R. F. Germaneau, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053.
21. J. F. Ma, Y. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *616*, 149.
22. W. A. Herrmann, K. Öfele, D. v. Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235.
23. J. Clayden, P. M. Kubinski, F. Sammiceli, M. Helliwella, L. Diorazio, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4387.
24. (a) T. Hayashi, *Acc.Chem. Res.*, **2000**, *33*, 354. (b) T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, M. Miki, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775.
25. P. Kočovský, S. Vyskočil, M. Smrčina, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3213. (b) S. Vyskočil, L. Meca, I. Tišlerová, I. Císařová, M. Polášek, S. R. Harutyunyan, Y. N. Belokon, R. M. J. Stead, L. Farrugia, S. C. Lockhart, W. L. Mitchell, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4633.

Partie expérimentale

Synthèse de l'iminium **1**:



A une solution de 2-bromobiphényl (5.0 g, 21.45 mmol) dans 50 mL d'Et₂O, 8.6 mL (21.45 mmol) de BuLi (2.5 M) sont ajoutés à 0°C puis la solution est agitée pendant 2h à température ambiante. 3.1 mL (21.45 mmol) de diisopropylformamide sont alors ajoutés à - 78°C et la solution est agitée pendant 15 min à cette température puis 1h à température ambiante. 3.6 mL (21.45 mmol) d'anhydride triflique sont ajoutés à - 78°C et le mélange est remonté à température ambiante puis agité pendant 1h. Le solide est récupéré par filtration, lavé avec 2x20 mL d'Et₂O puis avec 30 mL de THF. On obtient 5.2 g (58%) d'iminium **1**, sous forme de poudre blanche.

T_{fusion} : 132°C

RMN ¹⁹F (CD₃CN, 25°C) : - 78.3

RMN ¹H (CD₃CN, 25°C) :

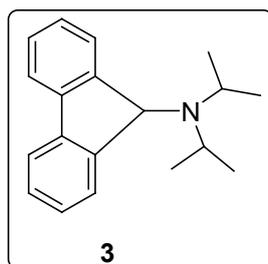
	7.34 (m, 2 H, CH _{arom})
1.34 (d, 6 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CH ₃ iPr)	7.56 (m, 3 H, CH _{arom})
1.41 (d, 6 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CH ₃ iPr)	7.69 (m, 3 H, CH _{arom})
4.43 (sept, 1 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CHiPr)	7.83 (m, 3 H, CH _{arom})
4.88 (sept, 1 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CHiPr)	

RMN ¹³C (CD₃CN, 25°C) :

19.9 (s, CH ₃ iPr)	130.5 (s, CH _{arom})
23.8 (s, CH ₃ iPr)	130.9 (s, CH _{arom})
56.5 (s, CHiPr)	131.1 (s, CH _{arom})
59.5 (s, CHiPr)	132.0 (s, CH _{arom})
127.4 (s, C _{arom})	135.4 (s, CH _{arom})
129.6 (s, CH _{arom})	139.2 (s, C _{arom})
129.8 (s, CH _{arom})	144.9 (s, C _{arom})

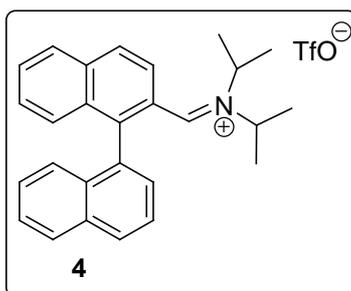
173.5 (s, CH=N)

Synthèse du composé 3 :



Un mélange 1/1 d'iminium **1** et d'LiHMDS (8.42 mmol) est refroidi à -78°C et 20 mL de THF sont ajoutés. Le mélange est remonté à température ambiante et agité pendant 30 min. Le solvant est évaporé et le solide est extrait avec 3x30 mL de pentane. On récupère 1.45 g (97%) de **3**, spectroscopiquement pur. Les données RMN sont en accord avec celles reportées dans la littérature.¹⁴

Synthèse de l'iminium 4 :



A une solution de 2-bromo-1,1'-binaphtyle (1.7 g, 5.10 mmol) dans 30 mL d' Et_2O , 2.0 mL (5.10 mmol) de BuLi (2.5 M) sont ajoutés à 0°C et la solution est agitée pendant 2h à température ambiante. 0.67 mL (5.10 mmol) de diisopropylformamide sont alors ajoutés à -78°C et la solution est agitée pendant 15 min à cette température puis 1h à température ambiante. 0.86 mL (5.10 mmol) d'anhydride triflique sont ajoutés à -78°C et le mélange est remonté à température ambiante puis agité pendant 1h. Après filtration, le solide est lavé avec 20 mL d' Et_2O . Après extraction avec 2x20 mL de CHCl_3 et évaporation du solvant, **4** est obtenu sous forme de poudre jaune. Après recristallisation dans le THF à -30°C , on obtient 1.40 g (54%) de **4** sous forme de crisraux jaunes.

T_{fusion} : 78-80°C

RMN ¹⁹F NMR (CD₃CN, 25°C): - 78.3

RMN ¹H (CD₃CN, 25°C):

0.71 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CH₃iPr)

1.08 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CH₃iPr)

1.28 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CH₃iPr)

1.45 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CH₃iPr)

4.19 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CHiPr)

5.01 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, CHiPr)

7.19 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{arom})

7.40 (t_{like}, 4 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, CH_{arom})

7.44-7.61 (m, 4 H, CH_{arom})

7.63-7.80 (m, 3 H, CH_{arom})

8.08 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, CH_{arom})

8.18 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, CH_{arom})

8.30 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{arom})

8.49 (s, 1 H, CH=N)

RMN ¹³C NMR (CD₃CN, 25°C) :

20.4 (s, CH₃iPr)

20.8 (s, CH₃iPr)

23.4 (s, CH₃iPr)

23.9 (s, CH₃iPr)

56.2 (s, CHiPr)

59.5 (s, CHiPr)

124.3 (s, CH_{arom})

126.2 (s, C_{arom})

126.7 (s, CH_{arom})

127.0 (s, CH_{arom})

128.2 (s, C_{arom})

128.9 (s, CH_{arom})

129.6 (s, CH_{arom})

130.0 (s, CH_{arom})

130.1 (s, CH_{arom})

130.5 (s, CH_{arom})

130.7 (s, CH_{arom})

131.1 (s, CH_{arom})

131.5 (s, CH_{arom})

133.6 (s, C_{arom})

133.7 (s, C_{arom})

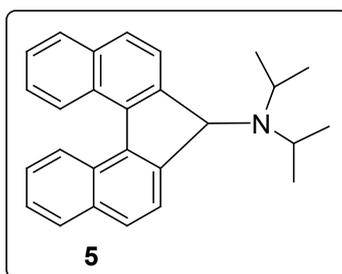
133.9 (s, C_{arom})

135.2 (s, C_{arom})

143.5 (s, C_{arom})

172.9 (s, CH=N)

Synthèse du composé 5:



Un mélange 1/1 d'iminium **4** et d'LiHMDS (0.27 mmol) est refroidi à -78°C et 2 mL de THF sont ajoutés. Le mélange est remonté à température ambiante et agité pendant 30 min. Le solvant est évaporé et le solide est extrait avec 20 mL de pentane. On récupère 94 mg (94%) de **5**, sous forme de poudre orange.

T_{fusion} : 143-144 $^{\circ}\text{C}$ (dec)

RMN ^1H (C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$) :

0.73 (large, 6 H, CH_3iPr)

1.26 (large, 6 H, CH_3iPr)

2.28 (large, 1 H, CHiPr)

3.30 (large, 1 H, CHiPr)

4.71 (s, 1 H, CHN)

7.27-7.39 (m, 4 H, CH_{arom})

7.72-7.84 (m, 6 H, CH_{arom})

8.80 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, CH_{arom})

RMN ^{13}C NMR (C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$) :

23.1 (large, CH_3iPr)

25.6 (large, CH_3iPr)

44.0 (large, CHiPr)

48.6 (large, CHiPr)

68.5 (large, CHN)

123.8 (s, CH_{arom})

125.5 (s, CH_{arom})

125.6 (s, CH_{arom})

127.7 (s, CH_{arom})

129.5 (s, CH_{arom})

129.6 (s, C_{arom})

135.6 (s, CH_{arom})

130.1 (s, CH_{arom})

130.5 (s, CH_{arom})

130.7 (s, CH_{arom})

131.1 (s, CH_{arom})

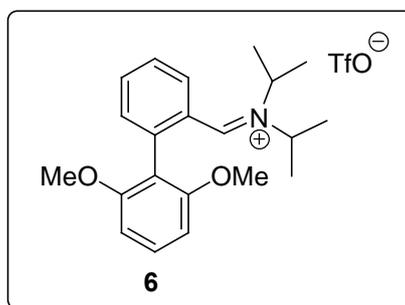
131.5 (s, C_{arom})

138.0 (s, C_{arom})

148.8 (s, C_{arom})

Masse (EI) : m/z 365.

Synthèse de l'iminium **6** :



A une solution de 2'-bromo-2,6-diméthoxybiphényl (4.0 g, 13.64 mmol) dans 80 mL d'Et₂O, 8.5 mL (13.64 mmol) de BuLi (1.6 M) sont ajoutés à 0°C et la solution est agitée pendant 2h à température ambiante. 2.0 mL (13.64 mmol) de diisopropylformamide sont alors ajoutés à -78°C et la solution est agitée pendant 15 min à cette température puis 1h à température ambiante. 2.3 mL (13.64 mmol) d'anhydride triflique sont ajoutés à -78°C et le mélange est remonté à température ambiante puis agité pendant 1h. Le solide est récupéré par filtration, lavé avec 2x20 mL d'Et₂O puis avec 20 mL de THF. On obtient 4.5 g (69%) d'iminium **6**, sous forme de poudre blanche.

T_{fusion} : 151-152°C (dec)

RMN ¹⁹F (CD₃CN, 25°C) : - 78.3

RMN ¹H (CD₃CN, 25°C) :

1.16 (d, 6 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CH ₃ iPr)	6.79 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 8.4 Hz, CH _{arom})
1.32 (d, 6 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CH ₃ iPr)	7.45 (t, 1 H, ³ J _{HH} = 8.4 Hz, CH _{arom})
3.73 (s, 6 H, OCH ₃)	7.53 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 7.5 Hz, CH _{arom})
4.31 (sept, 1 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CHiPr)	7.61 (m, 2 H, CH _{arom})
4.58 (sept, 1 H, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, CHiPr)	7.73 (m, 1 H, CH _{arom})
	8.93 (s, 1 H, CH=N)

RMN ¹³C (CD₃CN, 25°C) :

20.0 (s, CH ₃ iPr)	106.0 (s, CH _{arom})
24.1 (s, CH ₃ iPr)	115.2 (s, C _{arom})
56.0 (s, CHiPr)	128.3 (s, CH _{arom})
57.2 (s, OCH ₃)	129.0 (s, C _{arom})
59.3 (s, CHiPr)	129.2 (s, CH _{arom})
	132.8 (s, CH _{arom})

134.0 (s, CH_{arom})

158.5 (s, COCH₃)

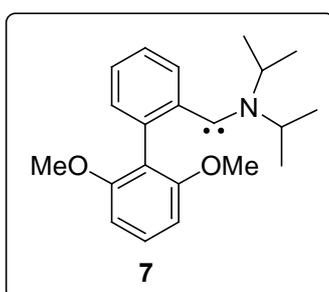
134.2 (s, CH_{arom})

173.9 (s, CH=N)

135.7 (s, C_{arom})

Masse (EI) : *m/z* 366 [M-CF₃SO₃]⁺

Synthèse du carbène 7 :



Un mélange 1/1 d'iminium **6** et de TMPLi est refroidi à -78°C et 0.75 mL de THF-*d*₈ sont ajoutés. Le mélange est remonté à température ambiante, agité pendant 30 min et analysé par RMN.

RMN ¹H (THF-*d*₈, 25°C) :

0.77 (large, 3 H, CH₃iPr)

0.97 (sous TMPH, 9 H, CH₃iPr)

3.55 (sous THF, 6 H, OCH₃)

3.84 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CHiPr)

4.08 (sept, 1 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CHiPr)

6.30 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{arom})

6.50 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{arom})

6.76 (td, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, CH_{arom})

6.88 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH_{arom})

7.05 (m, 2 H, CH_{arom})

RMN ¹³C (THF-*d*₈, 25°C):

20.5 (large, CH₃iPr)

21.9 (large, CH₃iPr)

50.7 (s, CHiPr)

55.4 (large, OCH₃)

56.7 (large, OCH₃)

57.1 (s, CHiPr)

104.3 (large, CH_{arom})

105.9 (large, CH_{arom})

115.6 (s, CH_{arom})

119.9 (s, C_{arom})

122.0 (s, CH_{arom})

123.0 (s, C_{arom})

126.9 (s, CH_{arom})

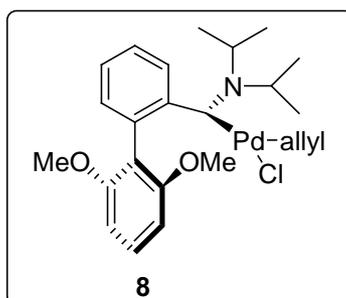
128.9 (s, CH_{arom})

131.8 (s, CH_{arom})

150.4 (s, C_{arom})
157.9 (s, COCH_3)

159.0 (s, COCH_3)
304.6 (large, C_{carbene}).

Synthèse du complexe **8**:



Un mélange 1/1 d'iminium **6** et de TMPLi (2.1 mmol) est refroidi à -78°C et 20 mL de THF sont ajoutés. Le mélange est remonté à température ambiante et agité pendant 30 min. La solution est alors refroidie à -78°C et 0.35 g (0.95 mmol) de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ dans 10 mL de THF sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la solution est agitée pendant 2h. Le solvant est évaporé et le solide lavé avec 2x20 mL d' Et_2O . Après extraction avec 10 mL de CH_2Cl_2 et évaporation du solvant, **8** est obtenu sous forme de poudre grise. Après recristallisation dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -20°C , on récupère 0.61 g (63%) de **8** sous forme de cristaux jaunes.

T_{fusion} : $174\text{-}175^\circ\text{C}$ (dec)

RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C) :

1.29 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)
1.31 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)
1.35 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)
1.88 (large, 3 H, CH_3iPr)
1.89 (large, 1 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
2.47 (large, 1 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
3.00 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
3.58 (s, 3 H, OCH_3)
3.67 (large, 3 H, OCH_3)

3.89 (large, 1 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
4.53 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)
4.62 (large, 1 H, CHiPr)
4.90 (large, 1 H, CH_{allyl})
6.58 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, CH_{arom})
6.62 (large, 1 H, CH_{arom})
7.02 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_{arom})
7.18 (large, 1 H, CH_{arom})
7.26 (m, 3 H, CH_{arom})

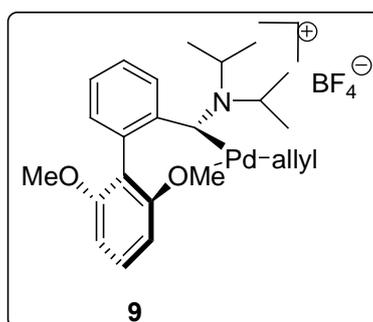
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25°C) :

22.2 (s, CH_3iPr)

22.6 (s, CH ₃ iPr)	120.0 (s, C _{arom})
23.5 (large, CH ₃ iPr)	122.7 (s, CH _{arom})
26.6 (s, CH ₃ iPr)	126.8 (s, CH _{arom})
51.4 (s, CH _{2(allyl)})	127.0 (s, CH _{arom})
56.3 (s, OCH ₃)	128.3 (s, C _{arom})
56.4 (large, CHiPr)	129.9 (s, CH _{arom})
57.8 (s, OCH ₃)	132.5 (s, CH _{arom})
59.5 (s, CHiPr)	144.6 (large, C _{arom})
71.6 (large, CH _{2(allyl)})	158.3 (s, COCH ₃)
105.4 (s, CH _{arom})	159.4 (s, COCH ₃)
105.6 (s, CH _{arom})	253.9 (large, C _{carbene})
114.9 (s, CH _{allyl})	

Masse (FAB⁺) : 472 [M-Cl]⁺

Synthèse du complexe **9**:



Un mélange 1/1 de **8** et d'AgBF₄ (0.24 mmol) est refroidi à -78°C et 5 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. La solution est filtrée et le solvant évaporé. Le solide jaune est alors lavé avec 2x5 mL de pentane. Après recristallisation dans CH₂Cl₂/Et₂O à -5°C, on obtient **9** (mélange 1/0.4 de deux diastéréoisomères) sous forme de cristaux jaunes (114 mg, 85%).

Isomère majoritaire:

RMN ¹H (CDCl₃, -20°C) :

0.84 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH₃iPr)

1.10 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH₃iPr)

1.17 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH₃iPr)

1.42 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, CH₃iPr)

2.50 (d, 1 H, ³J_{HH} = 11.8 Hz, CH_{2(allyl)})

3.45 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)
3.66 (large, 1 H, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)
3.68 (s, 3 H, OCH_3)
4.07 (large, 1 H, CHiPr)
4.12 (large, 3 H, OCH_3)
4.27 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)
4.42 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)

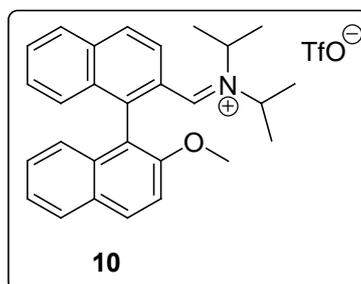
5.60 (m, 1 H, CH_{allyl})
6.77 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{arom})
6.82 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{arom})
6.86 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{arom})
7.32 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{arom})
7.40 (t_{like}, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{arom})
7.48 (t_{like}, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{arom})

RMN ^{13}C (CDCl_3 , - 20°C) :

19.5 (s, CH_3iPr)
21.5 (s, CH_3iPr)
23.3 (large, CH_3iPr)
24.9 (s, CH_3iPr)
50.7 (s, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)
53.4 (large, CHiPr)
56.1 (s, OCH_3)
60.5 (s, CHiPr)
71.6 (large, OCH_3)
77.6 (large, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)
107.7 (s, CH_{arom})
110.6 (s, CH_{arom})

117.3 (s, CH_{allyl})
118.8 (s, C_{arom})
119.7 (s, CH_{arom})
122.8 (s, C_{arom})
127.5 (s, CH_{arom})
129.0 (s, CH_{arom})
130.5 (s, CH_{arom})
132.6 (s, CH_{arom})
141.1 (large, C_{arom})
157.8 (s, COCH_3)
158.1 (s, COCH_3)
245.7 (large, $\text{C}_{\text{carbene}}$)

Synthèse de l'iminium 10 :



A une solution de 2'-bromo-2-méthoxy-1,1'-binaphthalényl (1.43 g, 3.94 mmol) dans 30 mL d' Et_2O , 1.57 mL (3.94 mmol) de BuLi (2.5 M) sont ajoutés à 0°C et la solution est agitée pendant 2h à température ambiante. 0.57 mL (3.94 mmol) de diisopropylformamide sont alors ajoutés à - 78°C et la solution est agitée pendant 15 min à cette température puis 1h à

température ambiante. 0.66 mL (3.94 mmol) d'anhydride triflique sont ajoutés à -78°C et le mélange est remonté lentement à température ambiante puis agité pendant 1h. Le solide est récupéré par filtration puis lavé avec 2x20 mL d' Et_2O . Après extraction avec 20 mL de CH_2Cl_2 , le solide est lavé avec 2x20 mL d' Et_2O . On obtient 1.6 g (74%) d'iminium **10**, sous forme de poudre jaune.

T_{fusion} : 180-182 $^{\circ}\text{C}$

RMN ^{19}F (CD_3CN , 25 $^{\circ}\text{C}$) : - 78.3

RMN ^1H (CD_3CN , 25 $^{\circ}\text{C}$) :

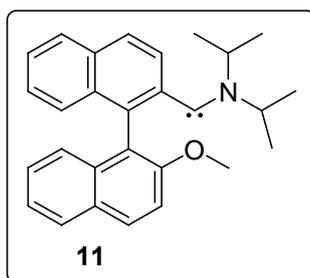
0.77 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	4.97 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)
1.10 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	6.91 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{arom})
1.24 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	7.41 (m, 4 H, CH_{arom})
1.43 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	7.60-7.77 (m, 3 H, CH_{arom})
3.79 (s, 3 H, OCH_3)	7.98-8.30 (m, 4 H, CH_{arom})
4.20 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)	8.47 (s, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$)

RMN ^{13}C (CD_3CN , 25 $^{\circ}\text{C}$) :

20.6 (s, CH_3iPr)	129.4 (s, CH_{arom})
20.7 (s, CH_3iPr)	129.5 (s, CH_{arom})
23.5 (s, CH_3iPr)	129.9 (s, CH_{arom})
23.9 (s, CH_3iPr)	130.0 (s, CH_{arom})
55.9 (s, CHiPr)	130.4 (s, C_{arom})
57.6 (s, OCH_3)	130.5 (s, CH_{arom})
59.5 (s, CHiPr)	131.0 (s, CH_{arom})
115.0 (s, CH_{arom})	133.5 (s, CH_{arom})
124.5 (s, CH_{arom})	134.6 (s, C_{arom})
125.3 (s, CH_{arom})	136.7 (s, C_{arom})
125.7 (s, CH_{arom})	140.2 (s, C_{arom})
126.5 (s, C_{arom})	156.3 (s, COCH_3)
127.9 (s, CH_{arom})	172.8 (s, $\text{CH}=\text{N}$)

Masse (EI) : m/z 396 [$\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3$] $^+$

Synthèse du carbène **11** :



Un mélange 1/1 d'iminium **10** et de KHMDS (0.15 mmol) est refroidi à -78°C et 0.75 mL de THF- d_8 sont ajoutés. La suspension est alors analysée à -78°C par RMN. On obtient un mélange 1/0.4 de deux isomères à cette température.

Isomère majoritaire :

RMN ^1H (THF- d_8 , -78°C) :

0.78 (large, 3 H, CH_3iPr)

1.08 (large, 3 H, CH_3iPr)

1.17 (large, 3 H, CH_3iPr)

3.71 (s, 3 H, OCH_3)

3.83 (large, 1 H, CHiPr)

4.24 (large, 1 H, CHiPr)

6.80-8.05 (m, 12 H, CH_{arom})

RMN ^{13}C (THF- d_8 , -78°C):

19.9 (s, CH_3iPr)

21.0 (s, CH_3iPr)

23.4 (s, CH_3iPr)

24.7 (sous THF, CH_3iPr)

49.4 (s, CHiPr)

54.6 (s, OCH_3)

58.0 (s, CHiPr)

111.9 (s, C_{arom})

113.6 (s, C_{arom})

117.0 (s, C_{arom})

120.3 (s, C_{arom})

122.8 (s, C_{arom})

123.1 (s, C_{arom})

124.8 (s, C_{arom})

125.4 (s, C_{arom})

125.8 (s, C_{arom})

127.0 (s, C_{arom})

127.3 (s, C_{arom})

127.5 (s, C_{arom})

128.0 (s, C_{arom})

129.0 (s, C_{arom})

129.1 (s, C_{arom})

130.2 (s, C_{arom})

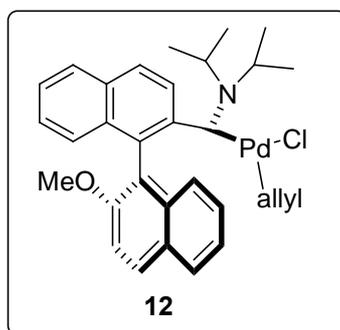
131.0 (s, C_{arom})

146.8 (s, C_{arom})

154.8 (s, COCH_3)

307.1 (large, $\text{C}_{\text{carbene}}$)

Synthèse du complexe **12**:



Un mélange 1/1 d'iminium **10** et de KHMDS (1.67 mmol) est refroidi à -78°C et 15 mL de THF sont ajoutés. Le mélange est remonté à température ambiante et agité pendant 30 min. La solution est alors refroidie à -78°C et 0.28 g (0.75 mmol) de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ dans 10 mL de THF sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la solution est agitée pendant 2h. Le solvant est évaporé et le solide lavé avec 20 mL d' Et_2O . Après extraction avec 10 mL de CH_2Cl_2 et évaporation du solvant, **12** est obtenu sous forme de poudre grise. Après recristallisation par diffusion lente d' Et_2O dans une solution de CH_2Cl_2 concentrée de **12**, on récupère 0.41 g (47%) de **12** (mélange 1/0.3 de deux diastéréoisomères) sous forme de cristaux jaunes.

T_{fusion} : $186\text{-}188^{\circ}\text{C}$ (dec)

Isomère majoritaire:

RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C) :

1.29 (1 H, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$ sous CH_3iPr de l'isomère minoritaire)

1.35 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)

1.37 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)

1.41 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)

1.46 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)

1.96 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)

2.83 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)

3.24 (large, 1 H, CH_{allyl})

3.63 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz et 2.0 Hz, $\text{CH}_{2(\text{allyl})}$)

3.68 (s, 3 H, OCH_3)

4.54 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)

4.66 (large, 1 H, CHiPr)

6.94-7.21 (m, 4 H, CH_{arom})

7.33-7.45 (m, 3 H, CH_{arom})

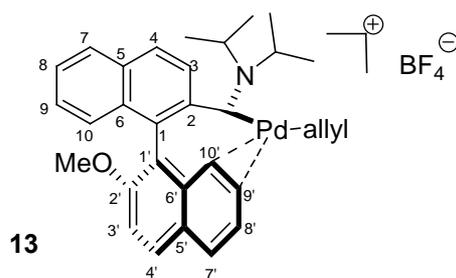
7.69 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, CH_{arom})

7.86-8.02 (m, 4 H, CH_{arom})

RMN ^{13}C (CDCl_3, 25°C) :	125.6 (s, CH_{arom})
21.7 (s, CH_3iPr)	125.7 (s, CH_{arom})
21.8 (s, CH_3iPr)	126.2 (s, CH_{arom})
22.7 (s, CH_3iPr)	126.6 (s, CH_{arom})
26.2 (s, CH_3iPr)	127.0 (s, CH_{arom})
50.4 (s, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	127.4 (s, CH_{arom})
56.6 (large, CHiPr)	127.8 (s, CH_{arom})
57.8 (s, OCH_3)	128.0 (s, CH_{arom})
59.4 (s, CHiPr)	129.3 (s, C_{arom})
71.1 (s, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	130.1 (s, CH_{arom})
115.0 (s, CH_{allyl})	132.2 (s, C_{arom})
122.2 (s, C_{arom})	133.0 (s, C_{arom})
122.4 (s, CH_{arom})	142.1 (s, C_{arom})
124.2 (s, CH_{arom})	156.1 (s, COCH_3)
125.2 (s, C_{arom})	252.6 (s, $\text{C}_{\text{carbene}}$)
125.5 (s, CH_{arom})	

Masse (FAB⁺) : 542 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Synthèse du complexe **13** :



Un mélange 1/1 de **12** et d' AgBF_4 (0.54 mmol) est refroidi à -30°C et 4 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. La solution est filtrée et le solvant évaporé. **13** est alors analysé par RMN dans CDCl_3 .

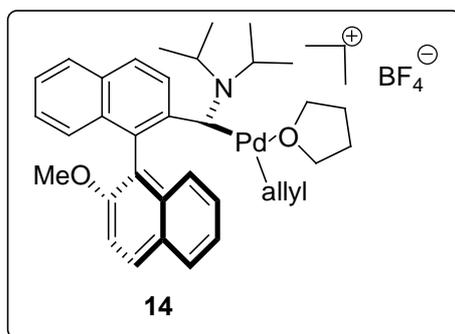
RMN ^1H (CDCl_3, 25°C) :	1.13 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)
0.15 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	1.18 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)
0.78 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3iPr)	3.05 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)

3.42 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	7.43 (m, 1 H, $H_{10'}$)
3.84 (s, 3 H, OCH_3)	7.49 (m, 1 H, H_{10})
3.85 (sept, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)	7.55 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $H_{3'}$)
4.33 (sept, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CHiPr)	7.57 (m, 1 H, H_8)
4.49 (large, 1 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	7.70 (m, 1 H, H_9)
4.92 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	7.91 (m, 1 H, H_9')
5.35 (m, 1 H, CH_{allyl})	7.97 (m, 1 H, H_7)
7.16 (d, 1 H, ${}^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_3)	8.02-8.09 (m, 3 H, H_7' , H_4' , H_4)
7.21 (m, 1 H, H_8')	

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25°C) :

20.1 (s, CH_3iPr)	121.9 (s, C_8')
21.6 (s, CH_3iPr)	123.3 (s, C_1)
22.8 (s, CH_3iPr)	125.7 (s, C_9)
23.3 (s, CH_3iPr)	126.7 (s, C_8)
53.9 (s, CHiPr)	127.4 (s, C_{10})
55.9 (s, OCH_3)	128.5 (s, C_7)
61.2 (s, CHiPr)	128.6 (s, $\text{C}_{1'}$)
63.8 (large, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	130.0 (s, C_4)
75.6 (s, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)	131.0 (s, C_4')
99.3 (s, $\text{C}_{10'}$)	132.4 (s, C_5)
112.0 (s, C_9')	132.7 (s, C_6)
114.1 (s, C_3')	135.1 (s, C_7')
115.6 (s, CH_{allyl})	137.2 (s, C_6')
118.6 (s, C_3)	140.4 (s, C_2)
120.1 (s, C_5')	155.8 (s, C_2')
	246.7 (s, $\text{C}_{\text{carbene}}$)

Synthèse du complexe **14** :



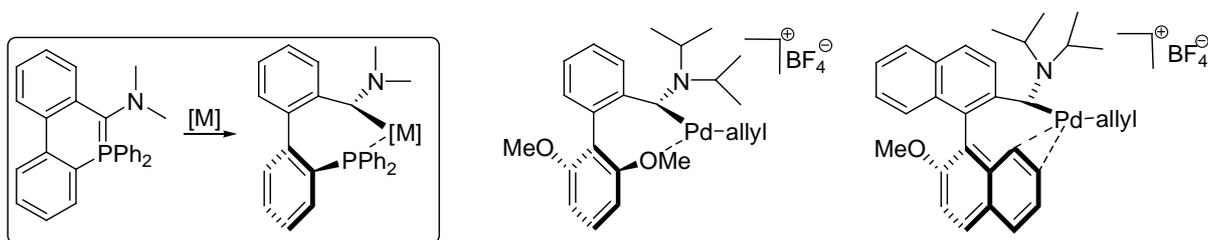
13 (0.54 mmol) est dissout dans 3 mL de THF. La solution est filtrée rapidement puis refroidie à -30°C . On obtient alors **14** sous forme de cristaux marrons (260 mg, 69 %).

T_{fusion} : 129-131°C (dec)

Chapitre 2

Les C-(amino)ylures : des précurseurs de ligands bidentates pour les métaux de transition

Dans le premier chapitre, nous avons vu que des aminoarylcarbènes substitués par un squelette biaryl pouvaient potentiellement se comporter comme des ligands bidentates mixtes $C_{\text{carbène}}/O$ et $C_{\text{carbène}}/C_{\text{aryl}}$. Ici, nous montrerons que les C-aminoylures de phosphonium basés sur le squelette biphenyle sont des précurseurs de ligands bidentates aminocarbène / phosphine pour les métaux de transition. Ainsi, l'introduction bibliographique présentera les ylures de phosphonium et leurs réactivités en chimie organique et organométallique. Ceci nous amènera naturellement vers les C-aminoylures et leur réactivité vis à vis des métaux de transition.



I Introduction bibliographique

Les ylures sont des composés présentant un carbanion en α d'un centre positif. Etant donné la grande diversité d'ylures décrite dans la littérature,¹ nous concentrerons notre propos sur les ylures de phosphonium.

La première synthèse d'un ylure de phosphore est réalisée dès la fin du XIX^{ème} siècle par Michaelis.² Cependant, ce dernier n'attribue pas la structure correcte au produit qu'il a synthétisé et ce n'est que soixante ans plus tard qu'Asknes démontrera la structure ylure de ce produit.³

En 1919, Staudinger synthétise l'ylure **A** et le caractérise (figure 1). Il reporte également la réactivité de cette espèce avec les isocyanates pour conduire à l'imino-cétène **B**.⁴

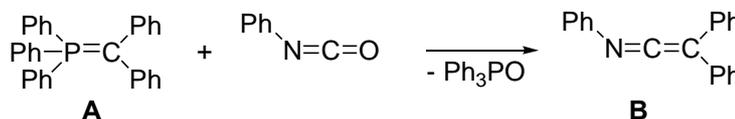


Figure 1: réactivité de l'ylure **A** avec les isocyanates

Il s'agit du premier exemple de transformation d'une liaison carbonyle en liaison double CC, réaction qui sera nommée plus tard réaction de Wittig. Cependant, à cette époque,

Staudinger ne reconnaît pas la potentialité de cette méthode pour la création de liaisons C=C. Dans les années 1940, Wittig s'intéresse à la synthèse de composés pentavalents du groupe V. Après des essais infructueux avec l'azote, ce dernier se tourne vers le phosphore. Il réalise alors avec succès la synthèse du pentaphénylphosphorane par action du phényllithium sur le sel de tétraphénylphosphonium.⁵ Wittig cherche alors à généraliser cette approche et essaie notamment de synthétiser le composé **C** à partir du sel de méthyl-triphénylphosphonium et de phényllithium (figure 2).

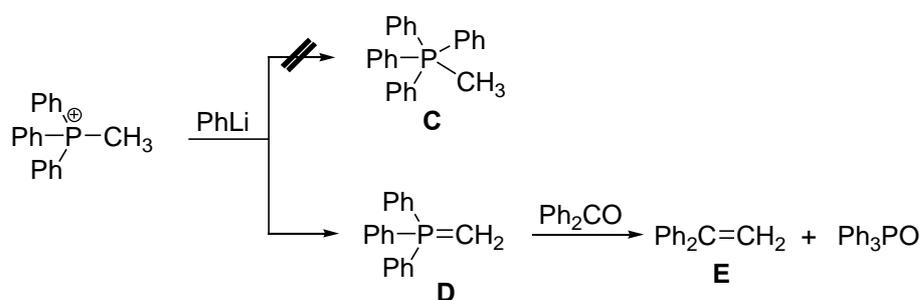


Figure 2: formation de l'ylure **D** et réaction avec la benzophénone

Cependant il n'obtient pas le produit désiré mais l'ylure **D**.⁶ Le piégeage de **D** par la benzophénone conduit à l'alcène **E** et à de l'oxyde de triphénylphosphine. Wittig prend alors conscience de l'importance de cette réaction et proposera quelques années plus tard son application à la synthèse de la vitamine A, en collaboration avec BASF.⁷ Cette réaction, qui permet de créer une liaison double CC, débouchera sur d'innombrables travaux et permettra notamment le développement de la chimie des substances naturelles. En 1979, Wittig sera d'ailleurs récompensé par le prix Nobel de chimie pour l'ensemble de ses travaux.⁸ De nos jours, la réaction de Wittig demeure un outil très puissant et irremplaçable pour créer sélectivement une liaison double CC.

I.1 Structure des ylures

La dénomination "ylure de phosphonium" fait référence à la structure **F** (figure 3).⁹ Il est également possible d'écrire une forme limite **F'** qui traduit le caractère double de la liaison PC.

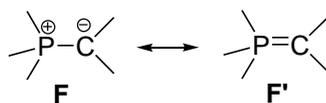


Figure 3: deux formes limites pour décrire les ylures

En effet, des études à l'état solide corrélées à l'analyse statistique des banques de données cristallographiques ont permis d'estimer à 1.61-1.73 Å la longueur d'une liaison ylure. Pour comparaison, la longueur d'une liaison PC double rencontrée dans les phosphaalcènes est de 1.65 Å. Par contre, à la différence d'une liaison double "classique", la barrière de rotation autour de la liaison P-C n'est que de 4-5 kcal/mol.

Ces études structurales montrent également que l'environnement autour de l'atome de phosphore est tétraédrique tandis que celui autour de l'atome de carbone est pratiquement plan. On notera cependant une légère pyramidalisation de ce dernier (0-20°) qui s'accompagne d'un allongement relatif de la liaison PR_a (figure 4).

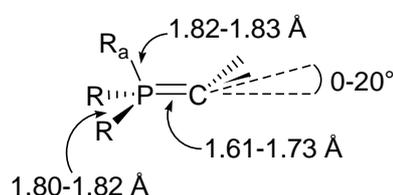


Figure 4: structure des ylures

La nature de la "liaison ylure" a été très controversée jusque dans les années 80. Pour rendre compte du caractère double de la "liaison ylure", un recouvrement de type $(d-p)\pi$ entre l'atome de phosphore et de carbone a été proposé, suggérant la participation d'une orbitale de type d basse en énergie de l'atome de phosphore à cette liaison. Ainsi, de nombreuses études théoriques ont été réalisées pour mieux comprendre la structure électronique de cette liaison. Finalement, il semble que l'implication des orbitales d ne soit que mineure et une description satisfaisante de cette liaison fait intervenir la rétrodonation de l'anion porté par le carbone vers une orbitale σ^* d'une liaison P-C (figure 5).⁹



Figure 5: description de la "liaison ylure"

Ceci explique d'ailleurs parfaitement l'allongement de la liaison P-C située en anti. Enfin, les calculs révèlent une distribution électronique fortement dissymétrique avec une forte densité sur le carbone. La liaison PC ylore est donc une liaison double fortement polarisée. Il en résulte que les ylures sont nucléophiles et basiques par le carbone.

Suivant les substituants portés par l'atome de carbone, on peut distinguer trois classes d'ylure: les ylures non stabilisés, les ylures semi-stabilisés et les ylures stabilisés (figure 6).^{9b}

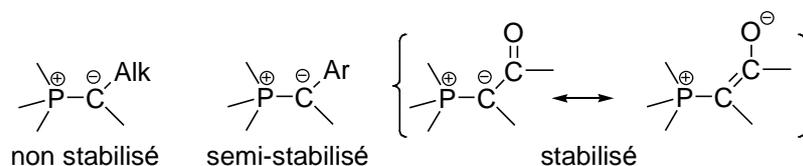


Figure 6: influence des substituants sur la réactivité des ylures

Les ylures non stabilisés possèdent des substituants alkyle sur le carbone renforçant leur caractère basique et nucléophile. Les ylures semi-stabilisés sont substitués par un groupement aryle qui permet une certaine délocalisation de la charge négative portée par le carbone. Enfin, les ylures de la troisième classe sont stabilisés par l'introduction de groupements fortement mésomères attracteurs sur l'atome de carbone. Dans ce cas, la forme de résonance type énolate est prépondérante diminuant de fait la réactivité de ces derniers.

I.2 Réactivité des ylures en chimie organique

Les ylures les plus couramment utilisés en synthèse organique sont les ylures de phosphonium, les ylures de sulfonium¹⁰ et dans une moindre mesure les ylures d'ammonium.¹¹ Nous illustrerons à l'aide des ylures de phosphonium et de sulfonium les trois grandes transformations qui peuvent être réalisées.

La réactivité des ylures de phosphonium se résume principalement à la réaction de Wittig. Comme déjà mentionné dans l'introduction, la réaction de Wittig permet de convertir une fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone en double liaison CC. Mais d'autres fonctions impliquant un hétéroatome peuvent être également transformées à l'aide des ylures

de phosphonium (figure 7).⁹ Il est même possible de convertir une fonction nitroso N=O en imine N=C.

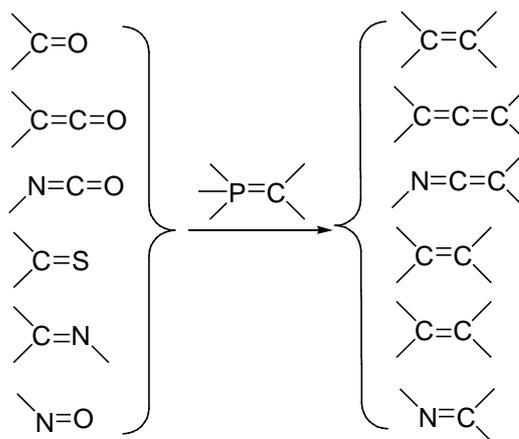


Figure 7: les ylures permettent de nombreuses transformations

Les ylures de sulfonium possèdent une réactivité différente, notamment vis à vis des composés carbonylés. En effet, contrairement aux ylures de phosphonium, ces derniers permettent d'accéder à des époxydes (figure 8). En outre, les ylures de sulfonium allyliques subissent le réarrangement de Stevens pour conduire au sulfure homoallylique correspondant.

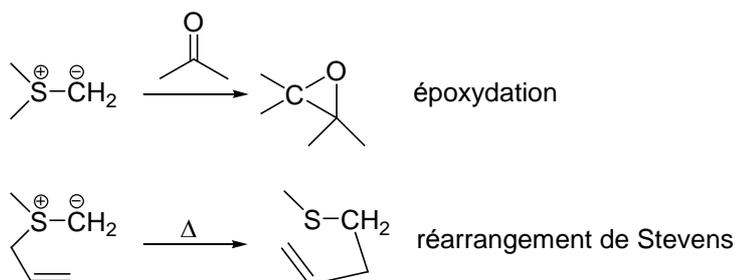
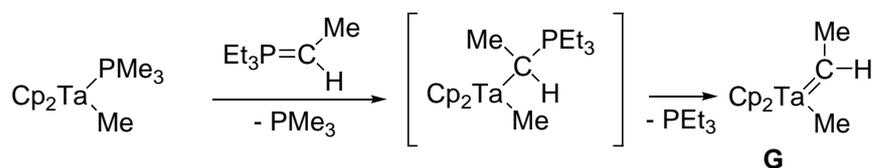


Figure 8: réactivité des ylures de sulfonium

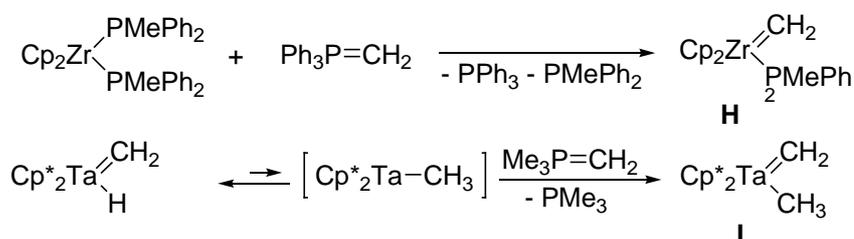
I.3 Réactivité des ylures en chimie organométallique

Dans certaines conditions, les ylures réagissent avec les métaux de transition pour conduire aux complexes carbéniques. L'ylure permet alors de transférer l'entité carbène sur le centre métallique.

Dès 1979, Schrock décrit la première synthèse d'un complexe éthyldène de tantale **G** à partir d'un ylure de phosphonium (figure 9).¹²

Figure 9: synthèse du complexe **G**

Dans les années 80, Schwartz¹³ puis Bercaw¹⁴ décrivent respectivement la synthèse d'un complexe de méthylidène de zirconium **H** et celle d'un complexe de méthylidène de tantale **I** à partir de méthylène phosphorane (figure 10).

Figure 10: synthèse des complexes **H** et **I**

Plus tard, d'autres travaux sporadiques voient le jour sur ce transfert d'entité carbénique à partir d'ylures de phosphonium. Citons les travaux de Grubbs¹⁵ sur les complexes imido de tungstène, de Urriolabeita¹⁶ sur les complexes de Pd^{II} et Pt^{II} et de Carroll¹⁷ sur les complexes de tantale. Enfin récemment, Milstein¹⁸ reporte la synthèse de complexes d'alkylidènes de Rh, Ir, Ru et Os à partir d'ylures de sulfonium (figure 11).

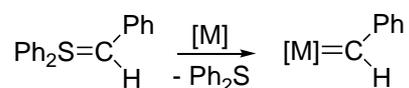


Figure 11: transfert du "carbène" à partir des ylures de sulfonium

Comparé à la réaction d'un composé diazoïque avec un métal de transition, le transfert du carbène à partir d'ylure est une méthode alternative plus sélective et moins dangereuse pour obtenir les complexes carbéniques. Cependant, il a été montré que les ylures formaient trop souvent des complexes stables avec les métaux de transition.¹⁹ Ainsi, de nombreux complexes d'ylures ont été décrits et une variété de modes de coordination observés dont le plus courant est le mode $\eta^1\text{-C}$ (figure 12).¹⁹ Il a également été montré que les phosphines

réagissaient sur les complexes carbéniques pour conduire aux complexes d'ylures correspondants, ce qui est la réaction inverse de celle menant à **K**.²⁰

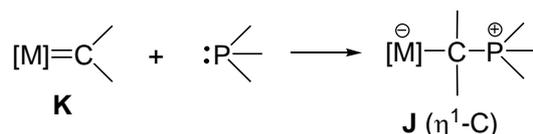


Figure 12: addition d'une phosphine sur un complexe carbénique

Au vu de ces résultats, la formation de complexes carbéniques à partir d'ylures et d'un fragment métallique ne semble pas généralisable. En fait, il est couramment admis que cette réaction procède via un complexe d'ylure **J**. On peut alors se demander si en jouant sur la nature des substituants R portés par le carbone, il serait possible de déstabiliser ce complexe d'ylure **J** et de déplacer la réaction vers la formation du complexe carbénique **K** (figure 13).

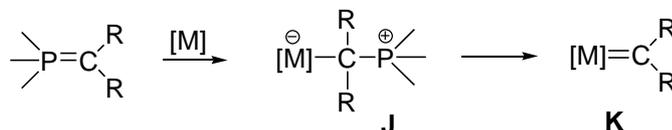
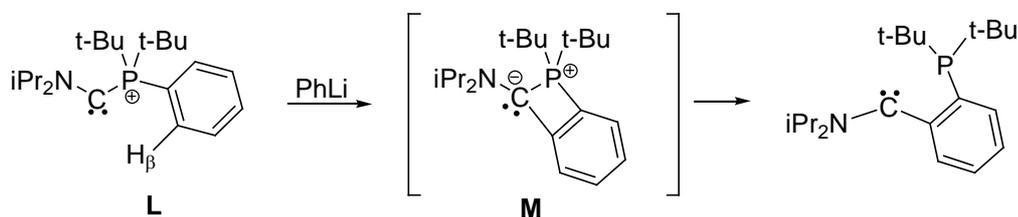


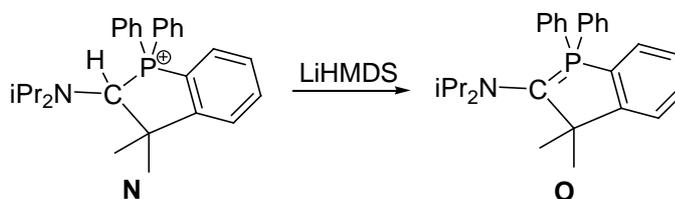
Figure 13: le complexe d'ylure **J** peut évoluer vers **K**

I.4 Les C-aminoylures de phosphonium: des ylures déstabilisés

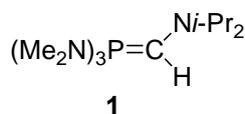
Les C-aminoylures de phosphonium présentent un groupement amino directement lié au centre carboné anionique. Des calculs réalisés sur le composé parent $H_3P=C(H)(NH_2)$ ont permis d'estimer l'énergie de dissociation de cet ylure en phosphine et carbène à 8.1 kcal/mol.²¹ Par comparaison, le dérivé C-alkyl $H_3P=C(H)(CH_3)$ possède une énergie de dissociation bien plus élevée de 53.2 kcal/mol. Il semblerait donc que les C-aminoylures soient déstabilisés par le système 2 centres-4 électrons (provenant de la paire libre du carbanion et de la paire libre de l'atome d'azote). La synthèse de tels ylures a été réalisée au laboratoire et dans certains cas, la fragmentation en phosphine et carbène a été observée.²² Par exemple, la déprotonation du proton aromatique situé en β du phosphonium de l'aminophosponiocarbène **L** par le phényllithium conduit à la formation transitoire de l'ylure **M** qui se fragmente aussitôt en aminocarbène et phosphine (figure 14).

Figure 14: **M** n'est pas stable et se fragmente en phosphine et carbène

Par contre, la déprotonation du phosphonium **N** conduit à l'ylure **O** qui est parfaitement stable (figure 15).

Figure 15: l'ylure cyclique **O** est parfaitement stable

Il semble donc que la destabilisation provoquée par le système 2 centres-4 électrons ne soit responsable qu'en partie seulement de la fragmentation de ces ylures et que la tension de cycle doit également jouer un rôle sur sa stabilité. Enfin, la parfaite stabilité de l'ylure acyclique **1** (figure 16) indique que la situation est plus complexe puisqu'il semblerait aussi que la basicité de la phosphine rentre en ligne de compte.

Figure 16: l'ylure acyclique **1** est stable

Nous avons alors décidé d'étudier la réactivité de ces C-aminoylures vis à vis des métaux de transition en anticipant que l'effet du groupement amino en α du groupement phosphonio déstabilise le complexe d'ylure **J'** pour conduire au complexe d'aminocarbène **K'** (figure 17). Il pourrait également être possible de transférer la phosphine sur le même fragment métallique (**P** figure 17).

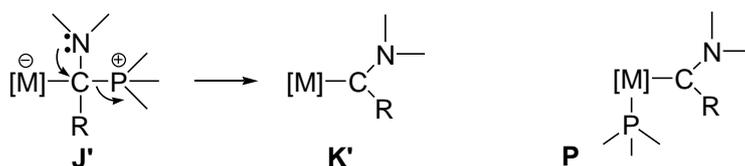
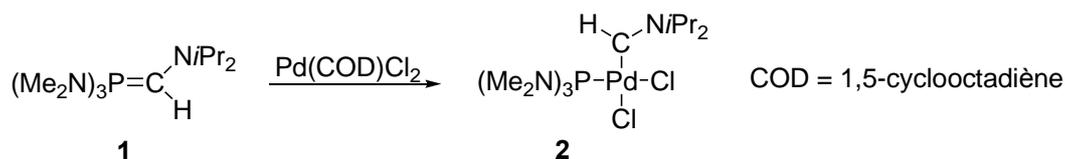


Figure 17: un groupement amino doit destabiliser J'

II Résultats et discussion

II.1 Faisabilité de la réaction

Nous avons débuté notre étude en testant la faisabilité de cette réaction sur le C-aminoylure **1** déjà synthétisé dans l'équipe.²² Le précurseur métallique a été choisi de manière à favoriser le transfert du carbène et de la phosphine sur le même centre métallique. Ce double transfert impliquant formellement le remplacement de deux ligands L sur le métal, nous nous sommes tournés vers un ligand bidentate peu coordinant type 1,5-cyclooctadiène et avons choisi le fragment métallique Pd(COD)Cl₂.

Figure 18: synthèse du complexe **2**

La réaction de l'ylure **1** avec Pd(COD)Cl₂ (figure 18) conduit, après 12 h à température ambiante, à un nouveau composé possédant un signal à 98.1 ppm en RMN du ³¹P, 20 ppm blindé par rapport à celui de la phosphine libre. La présence d'un signal à champ faible en RMN du ¹³C et ¹H à respectivement 213.9 ppm (J_{CP} = 14.3 Hz) et 10.0 ppm (J_{HP} = 7.8 Hz) indique la formation d'un complexe carbène/phosphine : les deux fragments ont donc bien été transférés sur le même centre métallique. Cette réaction possède une valeur synthétique limitée puisque les complexes d'aminohydrogénocarbènes peuvent être synthétisés autrement, par exemple à partir de C-chloroiminium (figure 19) par addition oxydante directe.²³

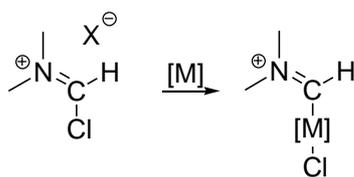
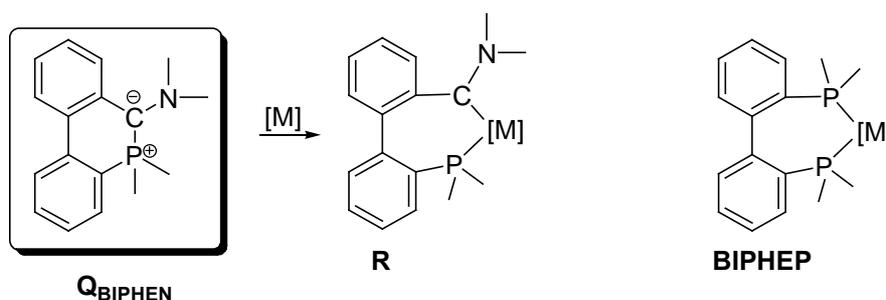


Figure 19: autre voie d'accès aux complexes d'amino-hydrogénocarbènes

Cependant, cela démontre qu'un métal de transition peut s'insérer dans la liaison ylure d'un C-aminoylure.

Ce premier résultat semble donc valider notre hypothèse de départ selon laquelle les C-aminoylures devaient conduire à des complexes d'ylures instables pour se fragmenter en complexe carbénique et phosphine. On notera également la sélectivité de la réaction qui permet de transférer les deux fragments carbène et phosphine sur le même centre métallique. La généralisation de cette méthode à des C-aminoylures cycliques devrait permettre d'accéder à des complexes bidentates hétéroditopiques aminocarbène/phosphine.

Pour illustrer la potentialité de l'insertion d'un centre métallique dans la liaison ylure, nous avons pensé à la cible **Q_{BIPHEN}** qui permettrait d'accéder à des complexes de type **BIPHEP**²⁴ mixtes aminocarbènes/phosphine **R** (figure 20). Ces derniers sont également des modèles simplifiés de complexes de **BINAP**²⁵ dont l'efficacité en catalyse n'est plus à démontrer.


 Figure 20: **Q_{BIPHEN}**, précurseur de complexes mixtes biarylés?

De tels complexes hétéroditopiques sont très utilisés en catalyse du fait de l'asymétrie électronique et stérique induite par un ligand mixte ainsi que par son comportement potentiellement hémilabile.²⁶

Mais comment peut-on accéder à l'ylure **Q_{BIPHEN}**?

II.2 Rétrosynthèse

L'ylure Q_{BIPHEN} devrait être obtenu facilement par déprotonation du phosphonium précurseur **S** (étape c, figure 21). Le phosphonium **S**, qui est formellement l'adduit de la phosphine sur l'iminium **S'**, pourrait être obtenu directement à partir du précurseur bromé **T** (étape b). En effet, dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il est possible de greffer un motif iminium, en une étape *one pot*, sur un dérivé bromé par la méthode d'Alder.²⁷ Enfin, le précurseur bromé **T** devrait être accessible par monolithiation du 2,2'-dibromobiphényle suivie du piégeage par une chlorophosphine (étape a).

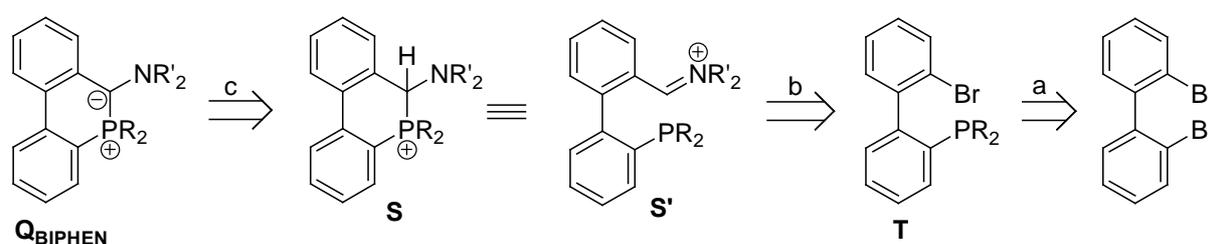
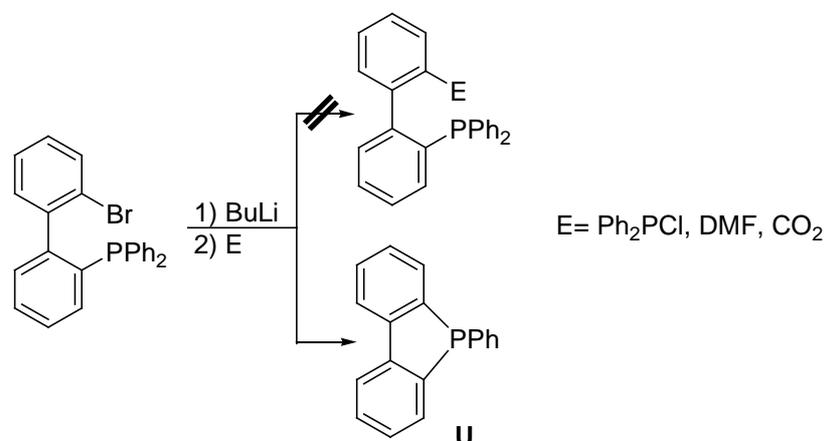


Figure 21: rétrosynthèse de Q_{BIPHEN}

II.3 Un phosphonium accessible en deux étapes?

II.3.1 Choix et synthèse du dérivé bromé T

La synthèse du 2-bromo-2'-diphénylphosphinobiphényle est décrite dans la littérature.²⁸ Cependant, la lithiation de ce dérivé conduit inexorablement à la formation du phosphole **U** (figure 22).²⁸ Il n'est donc pas possible d'utiliser ce précurseur pour introduire le motif iminium par la méthode d'Alder puisqu'une lithiation est nécessaire.

Figure 22: formation du phosphole **U**

Schlosser a étudié ce réarrangement^{28,29} et a postulé un mécanisme de substitution nucléophile concerté impliquant le carbanion lithié comme nucléophile et un groupement aryle comme nucléofuge (figure 23).

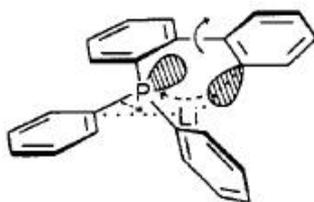
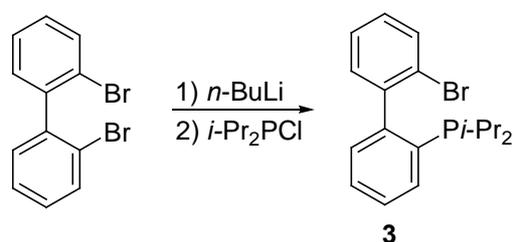


Figure 23: un état de transition très organisé

Bien que ces résultats soient un frein à notre stratégie de synthèse, il doit être possible de ralentir suffisamment ce processus de substitution intramoléculaire au profit de la réaction intermoléculaire désirée. Le mécanisme proposé par Schlosser pour ce réarrangement nécessitant une géométrie hautement organisée de l'état de transition, on peut penser que l'introduction de substituants plus encombrants sur la phosphine déstabilisera cet état de transition. Pour cela, nous avons décidé d'introduire un fragment diisopropylphosphine.

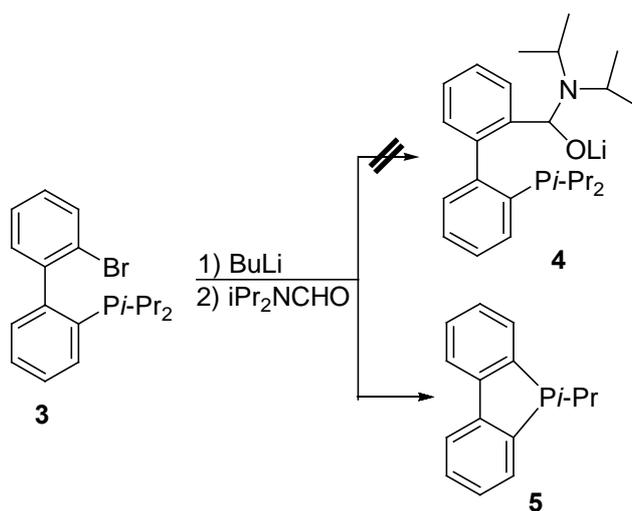
La lithiation du 2,2'-dibromobiphényle par *n*-BuLi dans le THF suivie du piégeage par la chlorodiisopropylphosphine conduit à la phosphine attendue **3** avec un rendement de 85% (figure 24).

Figure 24: synthèse de la phosphine **3**

II.3.2 Lithiation de **3** et tentative de piégeage avec la diisopropylformamide

La lithiation du dérivé bromé **3** a été effectuée dans le THF à -80°C . Après l'ajout d'un équivalent de diisopropylformamide à -80°C , le brut réactionnel est contrôlé à température ambiante (figure 25). Tout d'abord, la RMN du ^{31}P nous indique que le produit de départ a été entièrement consommé tandis qu'un nouveau produit s'est formé; son déplacement chimique (-1.8 ppm) est dans la zone caractéristique des alkyl/aryl phosphines et peut correspondre au produit attendu **4**. Cependant, la RMN du ^{13}C et du ^1H indique que la diisopropylformamide n'a pas réagi. En plus, l'intégration relative des massifs CH_{arom} et CHi-Pr montre qu'un groupement *i-Pr* a été perdu. Ces éléments sont en accord avec la structure du phosphole symétrique **5**. Ainsi, malgré l'introduction de groupements alkyles sur l'atome de phosphore, la substitution intramoléculaire n'a pu être évitée.

Il n'est donc pas possible d'accéder au phosphonium visé **6** directement par la méthode d'Alder. Il faut donc envisager une nouvelle stratégie.

Figure 25: formation du phosphole **5**

II.4 Rétrosynthèse du phosphonium S

Le phosphonium **S** n'étant pas directement accessible à partir du précurseur bromé **T**, nous pourrions peut être l'obtenir à partir de l'aldéhyde **V** (étape **b**, figure 26) par addition nucléophile d'un amidure secondaire (par exemple LDA) suivi de la transformation de l'alcoolate formé en bon groupement partant (à l'aide d'anhydride triflique par exemple).²⁷ La voie **a** semble assez limitée étant donné ce que nous avons vu précédemment. Cependant, l'utilisation d'un meilleur électrophile que la diisopropylformamide, le formate d'éthyle par exemple, pourrait permettre d'accéder à l'aldéhyde **V**. Une dernière solution pour synthétiser cet aldéhyde consisterait à introduire le fragment phosphoré par couplage à partir de l'aldéhyde bromé **7** (voie **a'**).

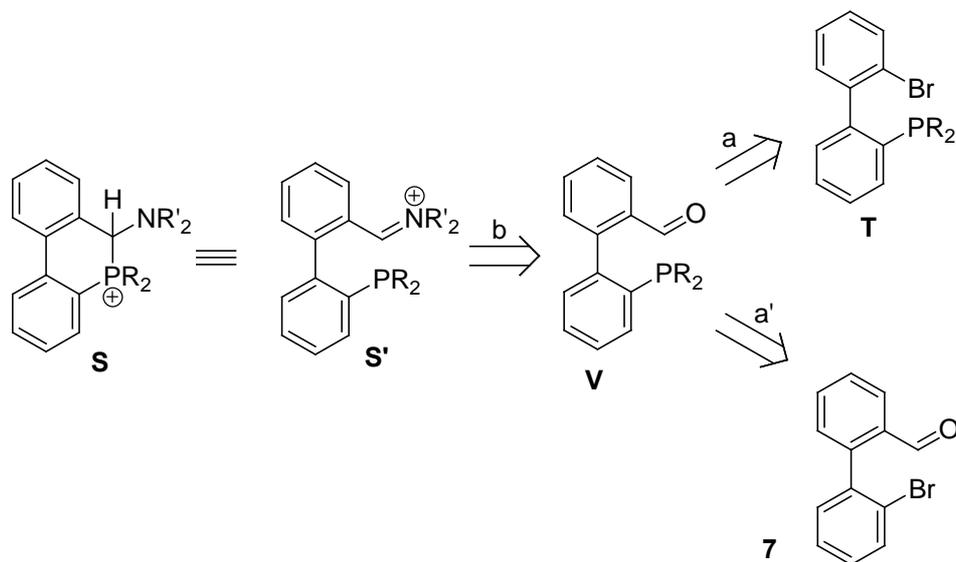
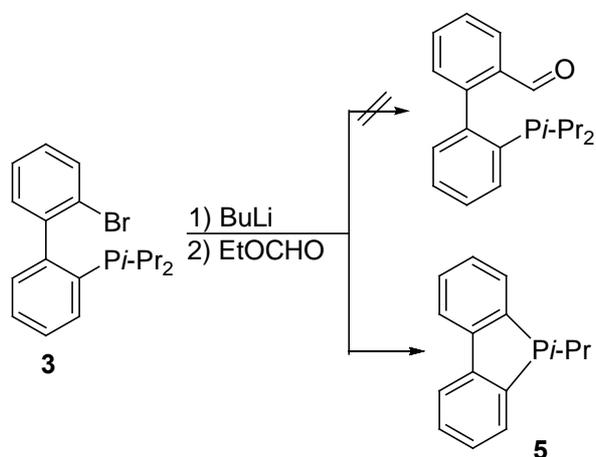


Figure 26: **V**, un intermédiaire clé ?

II.4.1 Synthèse de l'aldéhyde phosphoré **V**

a) Voie a: lithiation de **3** et tentative de piégeage avec l'éthoxyformate:

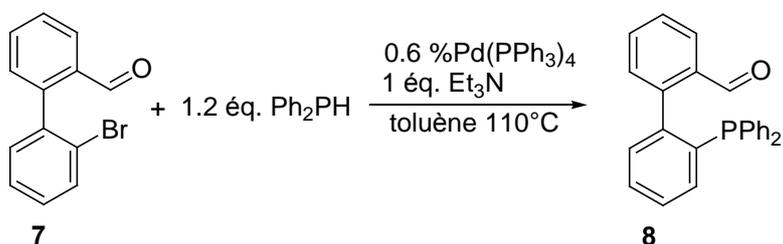
La lithiation de la phosphine **3** par *n*-BuLi à -80°C dans le THF suivie de l'ajout de formate d'éthyle ne conduit pas à l'aldéhyde désiré (figure 27). Ici encore, c'est le produit de substitution intramoléculaire **5** qui est obtenu malgré l'utilisation d'un meilleur électrophile que la diisopropylformamide.

Figure 27: le phosphole **5** se forme inexorablement

Au vu de l'ensemble de ces résultats, l'introduction séquentielle des motifs phosphine et aldéhyde/iminium par lithiation et piégeage successifs semble compromise. Nous nous sommes donc tournés vers un couplage pour greffer le motif phosphoré.

b) Voie a': introduction de la phosphine par couplage

L'aldéhyde bromé précurseur **7** a été synthétisé comme décrit dans la littérature³⁰ par monolithiation du 2,2'-dibromobiphényle suivi du piégeage par le DMF et hydrolyse de l'alcoolate intermédiaire. Le rendement de cette étape est pratiquement quantitatif. Ensuite, nous avons introduit la phosphine à l'aide d'un couplage au palladium (figure 28).³¹ Après traitement, l'aldéhyde phosphoré **8** est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de 50%. Ce composé a été entièrement caractérisé par RMN multinoyaux. Il présente notamment en RMN du ³¹P un signal à 12 ppm. En RMN du ¹³C le carbone aldéhydique apparaît à 191 ppm avec une constante de couplage $J_{CP} = 2.4$ Hz, confirmant bien le greffage du motif phosphoré sur l'aldéhyde **7**.

Figure 28: synthèse de **8** par couplage

II.4.2 Réaction avec le LDA

Nous avons alors fait réagir l'aldéhyde phosphoré **8** avec le LDA dans l'Et₂O à -80°C (figure 29). Le mélange est agité 1 h à température ambiante puis refroidi de nouveau à -80°C. 1 équivalent d'anhydride triflique est alors ajouté.

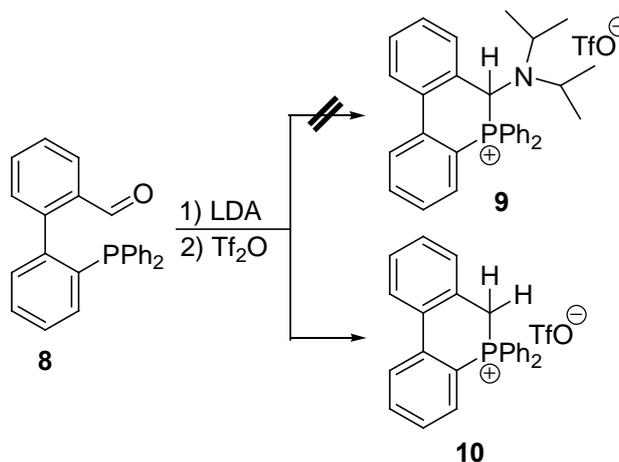


Figure 29: le LDA n'agit pas comme nucléophile

On observe immédiatement la formation d'un précipité. Après filtration, un solide blanc est isolé puis analysé par RMN. La RMN du ^{31}P indique un signal à 12.8 ppm dans la zone attendue pour le phosphonium **9**. Par contre, en RMN du ^1H comme du ^{13}C , le fragment diisopropylamino est manquant mais l'aldéhyde a bien réagi! De toute évidence, le LDA n'a pas réagi en tant que nucléophile. De plus, le produit obtenu présente un doublet à 4.50 ppm en RMN du ^1H avec une constante de couplage J_{HP} de 14.5 Hz, intégrant pour deux protons. Le signal correspondant en RMN du ^{13}C apparaît à 26.4 ppm en doublet ($J_{\text{CP}} = 55.4$ Hz) et correspond effectivement à un CH_2 . Ce carbone provient, sans aucun doute, de la transformation de la fonction aldéhyde au cours de la réaction. Toutes ces données sont en accord avec la structure phosphonium cyclique **10**. Comment ce produit a-t-il pu se former dans les conditions utilisées?

II.4.3 Mécanisme de formation du phosphonium cyclique **10**

Dans la première étape, le LDA réagirait en tant que réducteur, et non comme nucléophile, transférant formellement un hydruire sur l'aldéhyde et transformant ce dernier en alcoolate **11** (figure 30). Cet alcoolate serait alors converti en triflate **12** par l'anhydride

triflique. Ce composé subirait immédiatement une substitution nucléophile intramoléculaire du groupement triflate par la phosphine pour conduire au phosphonium cyclique **10**.

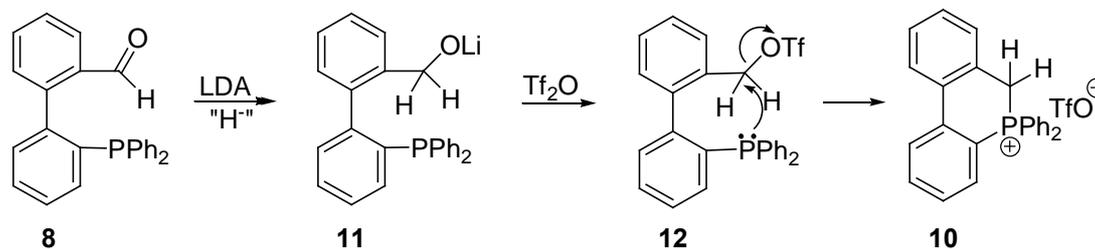


Figure 30: mécanisme de formation de **10**

D'autres conditions opératoires ont été testées (solvant et température) pour tenter de favoriser l'addition nucléophile du LDA sur l'aldéhyde par rapport à la réduction, mais malheureusement, la formation de **10** n'a pu être empêchée. Ceci provient sans doute de l'encombrement trop important du LDA qui agit comme donneur d'hydrure. Un nucléophile moins encombré pourrait peut-être favoriser l'addition nucléophile. Cependant, pour effectuer l'addition nucléophile de manière sélective, l'idéal serait d'utiliser un nucléophile neutre.

II.4.4 Comment faire un iminium à partir d'un aldéhyde et d'un nucléophile neutre?

Etant donné la moindre nucléophilie associée aux nucléophiles neutres comparé à leur forme chargée, il est souvent nécessaire d'activer la fonction carbonyle à l'aide d'un acide de Lewis. Les deux méthodes généralement utilisées pour synthétiser un iminium à partir d'un aldéhyde et d'un nucléophile neutre sont les méthodes **A** et **B** (figure 31).

méthode **A**: la première étape consiste à condenser une amine primaire sur un aldéhyde en présence de tamis moléculaire. Alternativement, un agent desséchant tel que Na_2SO_4 peut être utilisé pour capter l'eau formée durant la réaction. Il peut être nécessaire d'activer la fonction aldéhyde à l'aide d'une quantité catalytique d'acide, typiquement l'APTS. L'imine ainsi obtenue est alkylée par le triflate de méthyle, un agent alkylant puissant. La limitation de cette méthode est liée à cette étape d'alkylation puisqu'il est difficile d'introduire sur l'imine un autre substituant qu'un méthyle.

Méthode B: par rapport à la méthode précédente, cette méthode présente plus de flexibilité puisqu'il est possible d'introduire sur l'atome d'azote un groupement différent d'un groupement méthyl. Ainsi, a priori, n'importe quelle amine secondaire peut être utilisée. Pour que la condensation opère, il faut rajouter dans le milieu entre un et trois équivalents d'acide de Lewis. Le problème de cette méthode réside justement dans l'utilisation d'une grande quantité d'acide de Lewis qui conduit de manière systématique à des mélanges iminiums/sels d'ammonium difficilement séparables.

Il existe une autre méthode assez originale, voire exotique, dont une seule référence est mentionnée dans la littérature (méthode C).³² La première étape convertit un aldéhyde en acétal aminé à l'aide de deux équivalents de N-triméthylsilylpipéridine et d'une quantité catalytique de triméthylsilyltriflate. Dans la seconde étape, un groupement amino est transformé en nucléofuge par action d'un chlorure d'acyle ou d'anhydride acétique conduisant à l'iminium.

Du fait de la nécessité d'électrophiles puissants dans les trois méthodes présentées, on comprend bien qu'elles sont inadaptées à la transformation de l'aldéhyde **8**, possédant une phosphine nucléophile.

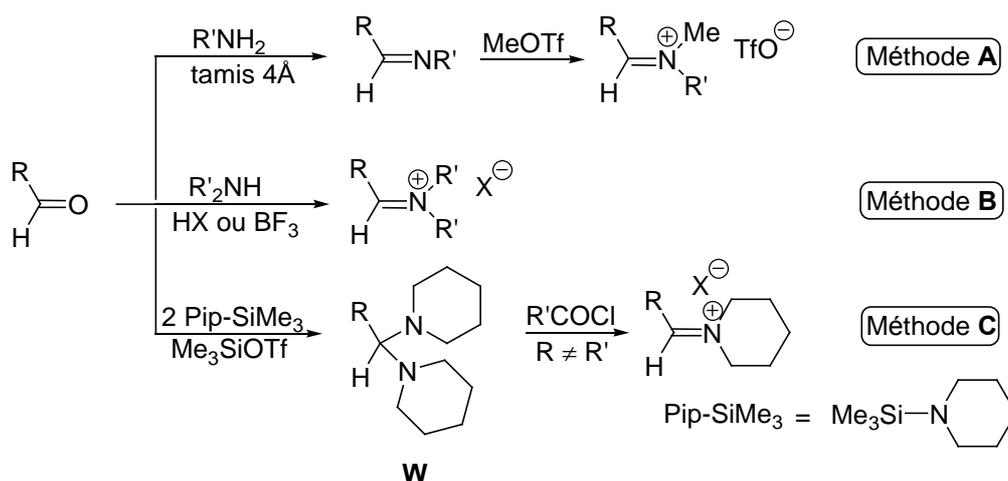
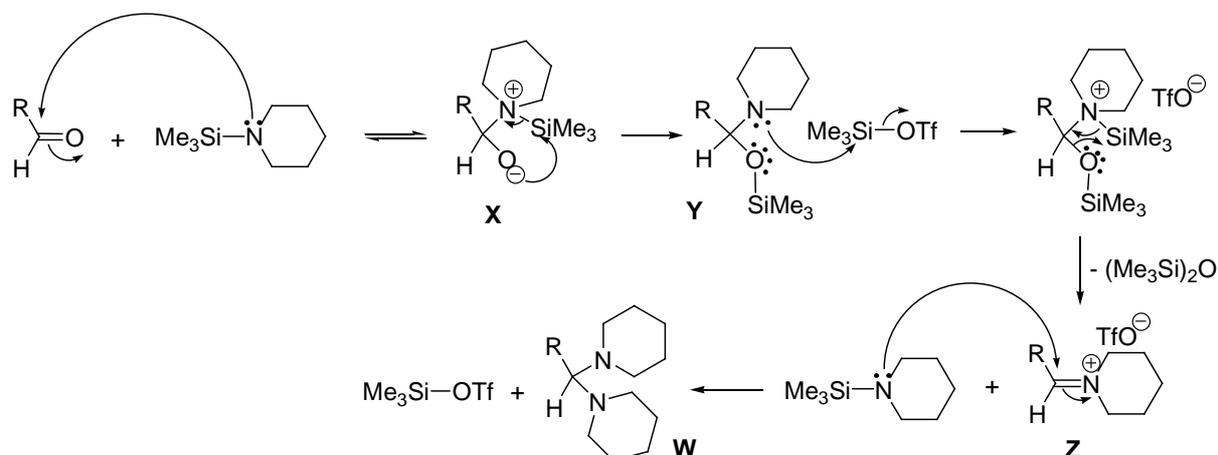


Figure 31: comment synthétiser un iminium à partir d'un aldéhyde et d'un nucléophile neutre ?

Par contre, en regardant plus attentivement la première étape de la méthode C et en considérant le mécanisme possible de cette réaction, voyons quels enseignements nous pouvons en tirer.

II.4.5 Mécanisme de formation de l'acétal aminé **W**Figure 32: mécanisme proposé pour la formation de **W**

Ce mécanisme commence par l'addition nucléophile de la N-triméthylsilylpipéridine sur l'aldéhyde (figure 32). Il s'agit d'une réaction équilibrée qui est peut être catalysée par le triméthylsilyltriflate. L'intermédiaire tétrahédrique de type alcoolate **X** peut alors soit se décomposer, redonnant ainsi les produits de départ, soit évoluer par migration du groupement silylé sur le centre oxygéné anionique. C'est la formation de l'alcool silylé **Y** et plus précisément la force de la liaison Si-O nouvellement formée qui est le "moteur de la réaction". L'iminium **Z** est alors obtenu après perte de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ par un mécanisme de type aza-Paterson. Cet iminium, beaucoup plus électrophile que l'aldéhyde de départ est immédiatement piégé par la N-triméthylsilylpipéridine présente dans le milieu ce qui conduit à l'acétal aminé **W** et à la régénération du triméthylsilyltriflate. C'est pour cela que ce dernier est utilisé en quantité catalytique.

Cette transformation est intéressante pour deux raisons: premièrement, cela montre qu'une amine peu nucléophile comme la N-triméthylsilylpipéridine peut s'additionner sur un aldéhyde pour conduire à un alcool silylé de type **Y**. Deuxièmement, et cela est très important, l'électrophile utilisé pour générer l'iminium est le triméthylsilyltriflate qui semble a priori compatible avec la phosphine présente sur l'aldéhyde **8**, à la différence de tous les autres réactifs utilisés pour synthétiser les iminiums.

II.4.6 Synthèse du phosphonium **13**

Pour extrapoler la méthode précédente à notre situation, il faut bien entendu modifier la stoechiométrie de la réaction et utiliser un seul équivalent de N-triméthylsilylpipéridine (au lieu de 2) et une quantité stoechiométrique de triméthylsilyltriflate (à la place d'une quantité catalytique).

La réaction a été effectuée *one pot* (figure 33): d'abord réaction entre l'aldéhyde **8** et la N-triméthylsilylpipéridine puis transformation de l'alcool silylé en phosphonium. Comme prévu, la réaction conduisant à l'alcool silylé **14** est lente et nécessite trois jours de chauffage au reflux du toluène. Cette réaction peut être suivie par RMN du ^{31}P et du ^1H . Après retour de la solution à température ambiante, un équivalent de triméthylsilyltriflate est ajouté à -30°C . On observe immédiatement la formation d'un précipité. Après traitement, le phosphonium **13** est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement de 30%. Il est caractérisé en RMN du ^{31}P par un signal à 4.1 ppm.

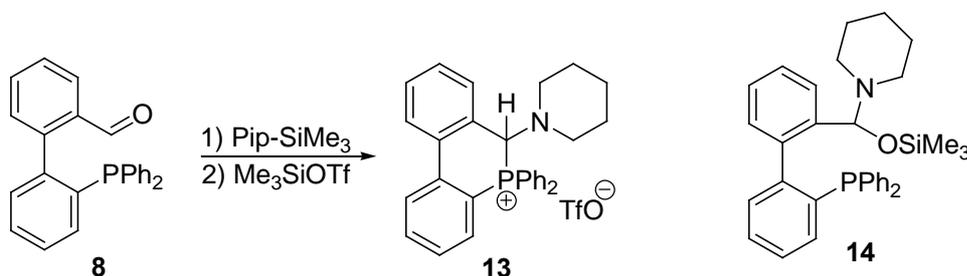


Figure 33: synthèse du phosphonium **13**

Le CHN caractéristique du phosphonium se présente sous forme d'un doublet à 5.5 ppm ($J_{\text{HP}} = 7.3 \text{ Hz}$) en RMN du ^1H et à 62 ppm ($J_{\text{CP}} = 70 \text{ Hz}$) en RMN du ^{13}C .

Finalemment, le phosphonium **13** a pu être synthétisé en deux étapes à partir de 2-bromo-2'-formylbiphényle avec un rendement global de 15%. Bien que ce rendement soit faible, la disponibilité du 2-bromo-2'-formylbiphényle à l'échelle de plusieurs dizaines de grammes nous a permis de synthétiser plusieurs grammes de phosphonium **13**.

II.4.7 Synthèse de l'ylure

La déprotonation du phosphonium **13** par *t*-BuONa (figure 34) à -80°C dans le THF s'accompagne immédiatement d'une coloration de la solution en orange puis rouge à température ambiante. L'analyse RMN du ^{31}P montre que la réaction est très propre et qu'un nouveau produit s'est formé dont le signal résonne à -2.7 ppm. La RMN du ^1H indique que le signal correspondant au CHN du phosphonium à 5.5 ppm a disparu. Ceci est également confirmé par la disparition du signal correspondant en RMN du ^{13}C . Un nouveau signal l'a remplacé à 69 ppm avec une constante de couplage J_{PC} de 152 Hz; une expérience JMOD permet d'affirmer qu'il s'agit d'un carbone qui n'est pas substitué par des hydrogènes, sans doute celui de l'ylure attendu **15**.

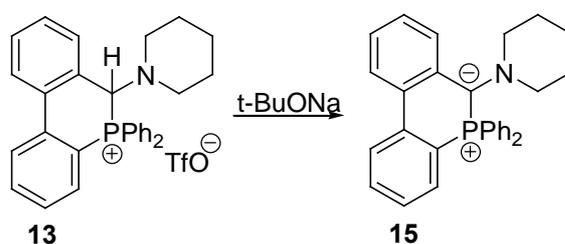


Figure 34: déprotonation de **13** avec *t*-BuONa

Ce composé a été cristallisé dans le benzène à température ambiante fournissant des monocristaux rouges. Une étude par diffraction des rayons X a alors été menée et a permis de confirmer la structure de **15** (figure 35).

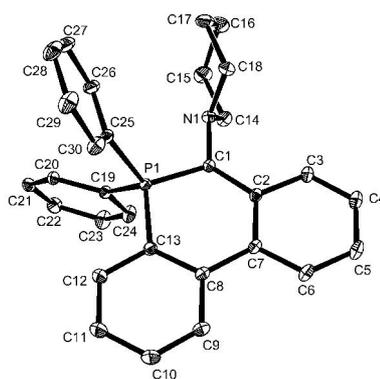


Figure 35: structure de l'ylure **15**

Comme attendu, la paire libre sur l'atome d'azote se positionne à 90° de celle de l'ylure afin d'éviter les répulsions électroniques.²² Le carbone ylure est plan (somme des angles de 359.8°) et la liaison ylure P-C est double (1.70 \AA). On peut remarquer que la liaison

C₁-C₂ a un caractère double (1.43 Å) ce qui indique une délocalisation de la charge négative, non seulement sur le groupement phosphonio, mais aussi sur le groupement aromatique adjacent. L'angle dièdre associé au biphenyle est inférieur à 5°, ce qui a pour conséquence d'amener les deux phényles pratiquement dans le même plan (plan contenant lui-même le C_{ylure}). Il en résulte que les trois systèmes cycliques se retrouvent dans le même plan. L'examen des longueurs de liaison C-C du cycle "ylure" révèle une certaine délocalisation de la charge portée par le C_{ylure} jusqu'à l'atome de phosphore. En effet, tandis que les liaisons C₂-C₇ et C₈-C₁₃ sont évidemment de type aromatique (1.43 Å), on note un raccourcissement de la liaison C₇-C₈ (1.47 Å) et de la liaison C₁₃-P (1.77 Å). Ces longueurs sont à comparer avec respectivement, 1.51 Å pour une liaison simple C_{sp2}-C_{sp2} d'un biphenyle twisté et 1.81 Å pour une liaison simple C_{sp2}-P.

Ainsi, malgré la présence de l'atome d'azote en α du C_{ylure}, l'ylure **15** est parfaitement stable. Ceci peut s'expliquer en considérant que la déstabilisation provoquée par la fermeture de l'angle dièdre du biphenyle (5°) est compensée :

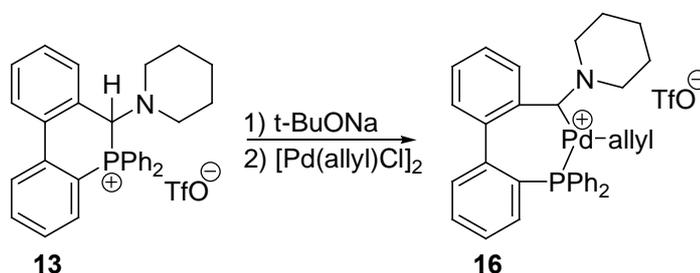
- par la force de la liaison C-P
- par l'aromaticité du « cycle ylure » (ce que semblerait confirmer le blindage observé pour les protons aromatiques).

Intéressons nous maintenant à la réactivité de cet ylure vis à vis des métaux de transition.

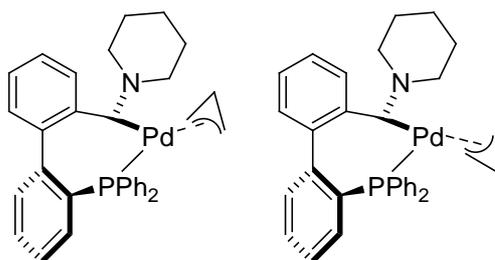
II.4.8 Réaction de l'ylure avec les métaux de transition

a) Avec le Palladium

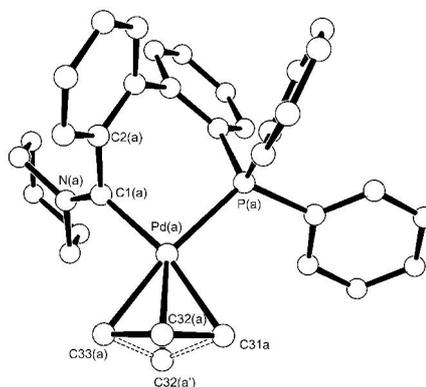
La déprotonation du phosphonium **13** a été effectuée dans le THF à - 80°C à l'aide de *t*-BuONa. Après retour à température ambiante, la solution rouge est agitée pendant 30 minutes puis refroidie à - 80°C; 0.5 équivalent de [Pd(allyl)Cl]₂ sont alors ajoutés (figure 36). Lors de la remontée en température du milieu réactionnel, la couleur rouge de l'ylure disparaît progressivement. A température ambiante, on obtient une solution hétérogène de couleur jaune.

Figure 36: synthèse du complexe **16**

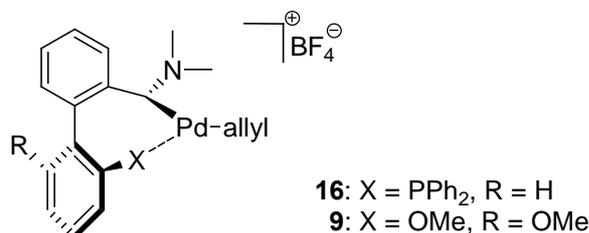
La RMN du ^{31}P indique que tout l'ylure a été consommé et que deux nouveaux produits se sont formés dans des proportions 1/1.3. Ces deux produits ont des déplacements chimiques similaires à 19.8 et 20.8 ppm, zone habituelle des triaryl phosphines complexées sur du palladium. Il semble donc que la liaison P-C_{ylure} ait été cassée. Deux signaux déblindés à 241.5 ($J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz) et 242.7 ppm ($J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz) en RMN du ^{13}C indiquent que les deux produits obtenus sont bien des complexes carbéniques. De plus, de part le couplage J_{CP} , on peut définitivement conclure que la phosphine est bien coordonnée au palladium. Le métal s'est donc formellement inséré dans la liaison C_{ylure}-P. Enfin, la forte ressemblance de ces deux produits en RMN ^{13}C et ^1H laisse penser qu'il s'agit d'isomères. En fait, il s'agit sans doute de deux diastéréoisomères provenant, comme nous l'avons vu au premier chapitre, des deux éléments de chiralité que sont l'atropoisométrie du biphenyle et l'orientation up/down du fragment allyl (figure 37).

Figure 37: représentation de deux diastéréoisomères de **16**

Une étude par diffraction des RX a permis de confirmer la structure de ces complexes de palladium allyl cationique ainsi que leur relation de diastéréoisométrie (figure 38).

Figure 38: structure de **16**

Les deux diastéréoisomères sont présents dans la même maille sous forme de pseudo-racémate. Cependant, du fait du désordre associé au CH_{allyl} , ils ne peuvent pas être distingués. On remarquera d'une manière générale que la structure globale de ce complexe est très semblable à celle du complexe **9**, décrite dans le premier chapitre (tableau 1).



	$\text{C}_{\text{carbène-N}}$ (Å)	$\text{C}_{\text{carbène-Pd}}$ (Å)	$\text{Pd-CH}_{2\text{allyl}}$ <i>trans</i> carbène (Å)	$\text{Pd-CH}_{2\text{allyl}}$ <i>cis</i> carbène (Å)	angle de torsion du biphenyle (°)
16	1.29	2.01	2.20	2.18	63
9	1.31	2.03	2.23	2.09	66

Tableau 1: comparaison structurale entre **16** et **9**

Notons que la liaison Pd-C_{33} (2.18 Å), située en *trans* de la phosphine, est légèrement plus courte que la liaison Pd-C_{31} (2.20 Å), suggérant une influence *trans* un peu supérieure du carbène par rapport à la phosphine. Enfin, les angles de torsion du biphenyle de **16** et **9** sont similaires et comparables avec ceux mesurés dans les complexes de BIPHEP (~ 65°).

Nous avons montré que le C-aminoyle **15** réagit très rapidement et très proprement avec le palladium, en présence de sels, pour conduire au complexe mixte carbène/phosphine. Il semblerait que ces sels de NaOTf soient nécessaires à la formation du complexe cationique **16** en assistant vraisemblablement l'ionisation de la liaison Pd-Cl .

Est-ce que d'autres métaux de transition peuvent s'insérer dans la liaison ylure?

b) Avec le Rhodium:

La réaction a été conduite comme précédemment en générant l'ylure *in situ* et en ajoutant 0.5 équivalent de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (figure 36). Ici, la réaction est beaucoup plus lente et nécessite trois jours à température ambiante pour obtenir une conversion complète. Le temps de réaction peut être diminué à quelques heures par chauffage à 50°C.

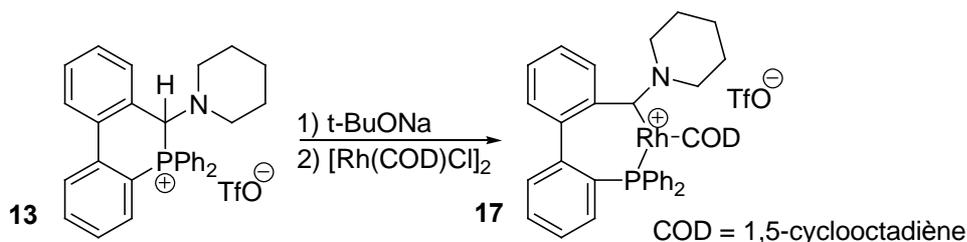


Figure 39: synthèse du complexe 17

En RMN du ^{31}P , ce composé présente un doublet à 20.3 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{PRh}} = 173$ Hz, caractéristique d'un couplage ^1J avec le rhodium. En RMN du ^{13}C , un signal déblindé, en doublet de doublet, à 249.3 ppm ($J_{\text{CP}} = 12$ et $J_{\text{CRh}} = 37.5$ Hz), indique la présence à la fois du carbène et de la phosphine sur le centre métallique. Le rhodium peut donc s'insérer dans la liaison ylure, tout comme le palladium.

Des monocristaux ont permis d'effectuer une étude par diffraction des RX (figure 40).

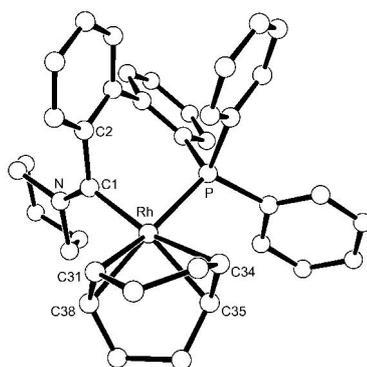


Figure 40: structure du complexe 17

Le composé obtenu est un complexe cationique de Rh^{I} possédant deux ligands bidentates: un ligand mixte aminocarbène/phosphine et le 1,5-cyclooctadiène. La longueur de la liaison C1-N (1.31 Å) est caractéristique de celle rencontrée dans les complexes de mono

aminocarbènes déjà présentés dans ce mémoire (1.30 Å en moyenne). La longueur de liaison C1-Rh (2.01 Å) se situe dans la zone typique pour ce type de liaison (2.00-2.06 Å).³³En dépit de la dissymétrie du ligand P/C, on observe une influence *trans* similaire de la phosphine et du carbène sur la liaison Rh-CH_{COD}. En effet, les longueurs moyennes des liaisons Rh-CH_{COD} sont de 2.23 Å. Enfin, l'angle de torsion associé au biphenyle (60°) est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans le complexe **16**.

L'insertion de différents métaux de transition dans la liaison C-P de l'ylure **15** donne donc accès à divers complexes hétéroditopiques à chiralité axiale dont l'activité catalytique reste à étudier, par exemple dans des réactions de substitution allylique ou d'hydrogénation.

III Conclusion et perspectives

Contrairement aux ylures stabilisés, semi-stabilisés ou non stabilisés, les C-aminoylures de phosphonium sont des ylures déstabilisés qui se comportent comme des agents de transfert sélectif du carbène et de la phosphine sur divers fragments métalliques. Cette méthode apparaît générale puisqu'il est possible de transférer aussi bien des amino-hydrogéné que des amino-aryl carbènes. De plus, récemment dans l'équipe de Riverside, il a été montré qu'un amino-alkylcarbène pouvait être transféré (figure 41).

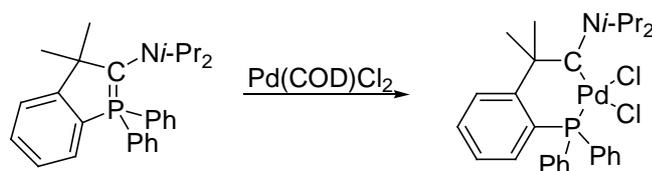


Figure 41

En outre, les C-aminoylures cycliques permettent d'accéder à des complexes d'aminocarbène / phosphine bidentates, difficilement accessibles par d'autres méthodes. Enfin, la synthèse des complexes **16** et **17** configurationnellement stables, ouvre la voie vers des ligands hétéroditopiques à chiralité axiale, énantiomériquement purs. Ainsi, l'utilisation du squelette binaphtyle pourrait donner accès à des complexes de type BINAP mixtes optiquement actifs (figure 42). Etant donné les résultats spectaculaires obtenus avec la BINAP

en catalyse asymétrique, cet analogue dissymétrique pourrait devenir un outil complémentaire dans les réactions où la dissymétrie au niveau du métal joue un rôle important. En outre, étant donné les contraintes stériques (sur les positions 6 et 6') liées au squelette binaphtyle, on peut se demander si cet ylure sera stable ou adoptera une structure ouverte de type phosphine/aminocarbène.

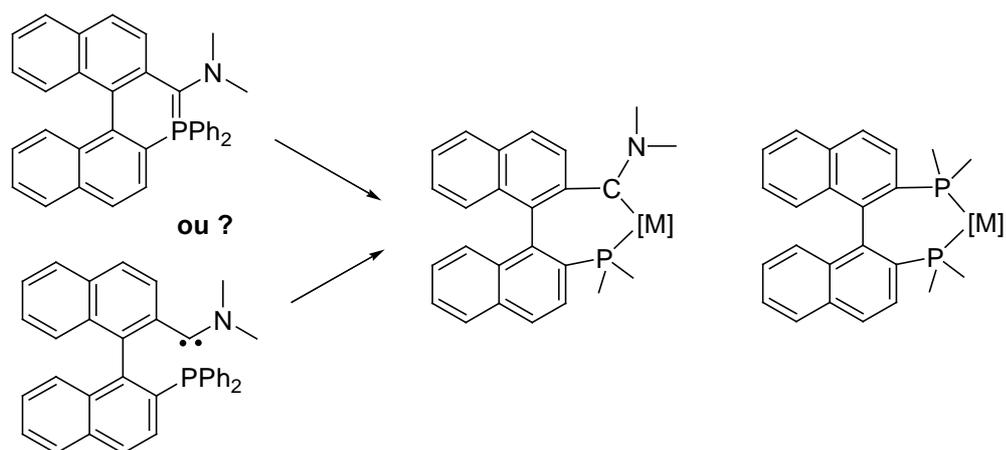


Figure 42

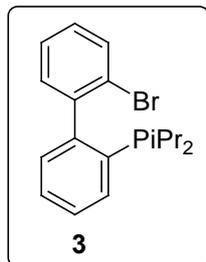
Références bibliographiques

1. (a) D. M. Hodgson, F. Y. T. M. Pierard, P. A. Stuppel, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 50.
(b) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263. (c) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091.
2. A. Michaelis, H.V. Gimborn, *Ber.* **1894**, *27*, 272.
3. G. Asknes, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 438.
4. H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, *2*, 635.
5. G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *562*, 177.
6. G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44.
7. G. Wittig, H. Pommer, Ger. Patent 32741 IVB/120, **1954**.
8. G. Wittig, *Science* **1980**, *210*, 600.
9. (a) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339. (b) A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, D. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*; Wiley: New York, **1993**.
10. (a) Y. Tang, S. Ye, X. L. Sun, *Synlett* **2005**, *18*, 2720. (b) V. K. Aggarwal, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611.
11. H. R. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503.
12. P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 43.
13. J. Schwartz, K. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, Cl.
14. A. v. Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5347.
15. L. K. Johnson, M. Frey, T. A. Ulibarri, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, J. W. Zillert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8167.
16. L. R. Falvello, R. Llusar, M. E. Margalejo, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2003**, *22*, 1132.
17. D. H. Berry, T. S. Koioski, P. J. Carroll, *Organometallics* **1990**, *9*, 2952.
18. (a) M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R.M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372. (b) M. Gandelman, K. M. Naing, B. Rybtchinski, E. Poverenov, Y. Ben-David, N. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15265.
19. (a) J. Vicente, M. T. Chicote, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 1143. (b) R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 577. (c) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1. (d) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907.

20. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127. (b) W. K. Wong, W. Tam, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5440. (c) H. Lebel, V. Paquet, C. Proulx, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2887. (d) X. Zhang, P. Chen, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1852.
21. H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witsgall, P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331.
22. Y. Canac, S. Conejero, M. Soleilhavoup, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 459.
23. B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1591. (b) A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 929.
24. (a) M. McCarthy, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3809. (b) K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, T. Ohkuma, T. Pham, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 495.
25. (a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345. (b) M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1801.
26. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680.
27. R. W. Alder, M. E. Blake, S. Bufali, C. P. Butts, A. G. Orpen, J. Schütz, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1586.
28. H. Brunner, M. Janura, *Synthesis* **1998**, *1*, 45.
29. O. Desponds, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 257.
30. M. Oba, M. Iida, K. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, *20*, 4287.
31. S. Laue, L. Greiner, J. Wöltinger, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 711.
32. P. Aube, I. Christot, J. C. Combret, J. L. Klein, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1988**, *6*, 1009.

Partie expérimentale

Synthèse du composé 3:



6.4 mL (16 mmol) de *n*-BuLi (2.5 M) sont ajoutés à -80°C à une solution de 5 g (16 mmol) de 2,2'-dibromobiphényle dans 20 mL de THF et la solution est agitée 20 min à cette température. 2.6 mL (16 mmol) de chlorodiisopropylphosphine sont alors ajoutés à cette température. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit est alors extrait avec 3x20 mL de pentane. Après évaporation du solvant, **3** est obtenu sous forme d'une poudre blanche (4.7 g, 85%).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 25°C): 0.7

RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C):

0.86 (dd, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 12.3$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

0.92 (dd, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

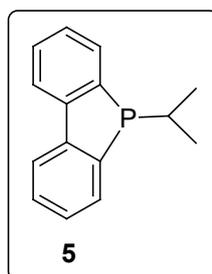
1.12 (dd, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.19 (dd, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 13.8$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

2.00 (sept d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)

2.24 (sept d, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz et $J_{\text{HP}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)

7.07-8.04 (m, 8 H, CH_{ar})

Synthèse du composé 5 :

0.57 mL (1.43 mmol) de *n*-BuLi sont ajoutés à -78°C à une solution de 500 mg (1.43 mmol) de 2-bromo-2'-diphénylphosphinobiphényle dans 5 mL de THF et la solution est agitée 15 min à cette température. 1.43 mmol d'éthoxyformate (ou de diisopropylformamide) sont alors ajoutés à -78°C . Après retour à température ambiante, le brut réactionnel est analysé par RMN.

RMN ^{31}P (THF, 25°C): - 1.8

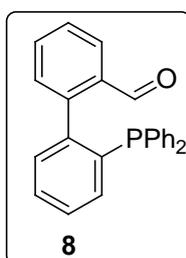
RMN ^1H (THF, 25°C):

0.98 (large, 3 H, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.06 (large, 3 H, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

2.18 (large, 1 H, $\text{CH}i\text{-Pr}$)

7.12-8.11 (m, 8 H, CH_{ar})

Synthèse du composé 8 :

11.0 g (42.1 mmol) de 2-bromo-2'-diphénylphosphinobiphényl et 0.36 g (0.31 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sont dissouts dans 60 mL de toluène. 8.8 mL (50.5 mmol) de diphenylphosphine et 5.9 mL (42.1 mmol) de triéthylamine sont alors ajoutés successivement à température ambiante et le mélange est porté au reflux pendant 3 jours. Après filtration des sels d'ammonium, la solution rouge est lavée avec 3x30 mL d'une solution aqueuse saturée

d' NH_4Cl dégagée et avec 50 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl dégagée. Après évaporation du solvant, on obtient une huile rouge. 20 mL d' Et_2O sont alors ajoutés et la solution est filtrée. Le solide est lavé avec 5x2 mL d' Et_2O . Finalement, le produit est isolé sous forme de poudre blanche (7.5 g, 48%).

T_{fusion} : 115-116°C

RMN ^{31}P (C_6D_6 , 25 °C): - 12,1

RMN ^1H (C_6D_6 , 25 °C):

7.04-7.35 (m, 17 H, CH_{arom})

8.13 (m, 1 H, CH_{arom})

10.08 (s, CHO)

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 25 °C):

127.5 (s, CH_{arom})

128.6 (s, CH_{arom})

128.8 (s, CH_{arom})

129.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, CH_{arom})

129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, CH_{arom})

129.2 (s, CH_{arom})

129.6 (s, CH_{arom})

131.5 (d, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, CH_{arom})

132.2 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_{arom})

132.9 (s, CH_{arom})

133.8 (s, CH_{arom})

134.4 (s, C_{arom})

134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 20.0$ Hz, CH_{arom})

135.0 (d, $J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, CH_{arom})

136.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, C_{arom})

137.1 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, C_{arom})

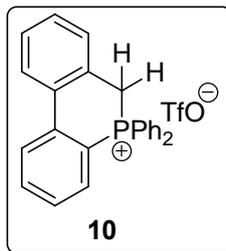
138.6 (d, $J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, C_{arom})

144.1 (d, $J_{\text{CP}} = 28.1$ Hz, C_{arom})

145.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C_{arom})

190.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, CHO)

Masse (IC/NH_3) : 367 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthèse du phosphonium **10 :**

Une solution de LDA (145 mg, 1.36 mmol) dans 5 mL d'Et₂O est ajoutée à – 78°C à une solution de 2-formyl-2'-diphénylphosphinobiphényle **8** (500 mg, 1.36 mmol) dans 10 mL d' Et₂O. La solution est agitée 15 min à cette température puis 30 min à température ambiante. 0.230 mL (1.36 mmol) d'anhydride triflique sont alors ajoutés à – 78°C. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée et le produit est lavé avec 10 mL d' Et₂O. On obtient **10** sous forme d'une poudre blanche (490 mg, 72%).

RMN ³¹P (CD₃CN, 25°C): 12.8

RMN ¹H (CD₃CN, 25°C):

4.50 (d, 2 H, $J_{\text{HP}} = 14.7$ Hz, CH₂P)

7.35-8.22 (m, 18 H, CH_{ar})

RMN ¹³C (CD₃CN, 25°C):

26.4 (d, $J_{\text{CP}} = 55.4$ Hz, CH₂P)

126.2 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C_{ar})

129.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, CH_{ar})

129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, CH_{ar})

130.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, CH_{ar})

131.3 (d, $J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz, CH_{ar})

131.6 (s, CH_{ar})

131.7 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, CH_{ar})

132.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, CH_{ar})

135.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, CH_{ar})

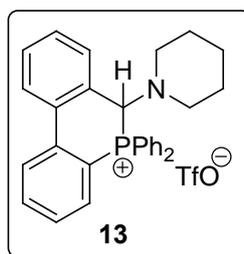
135.3 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, CH_{ar})

136.9 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, CH_{ar})

137.9 (d, $J_{\text{CP}} = 0.2$ Hz, CH_{ar})

142.7 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, C_{ar})

2 C_{ar} n'ont pas été observés.

Synthèse du phosphonium 13 :

3.0 mL (16.1 mmol) de N-triméthylsilylpipéridine sont ajoutés à température ambiante à une solution de 2-formyl-2'-diphénylphosphinobiphényle **8** (3.93 g, 10.73 mmol) dans 20 mL de toluène. La solution est chauffée pendant 2 jours à 100°C puis refroidie à température ambiante. Après ajout de Me₃SiOTf (2.3 mL, 12.9 mmol) à 0°C, X précipite immédiatement. La suspension est agitée 30 min à 0°C puis 1h à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé avec 2x20 mL d'Et₂O, 2x10 mL d'un mélange 1/1 Et₂O/THF puis 20 mL de THF. Après évaporation du solvant résiduel, le phosphonium **13** est obtenu sous forme d'une poudre blanche (1.9 g, 30%).

T_{fusion} : 225-227°C

RMN ³¹P (CDCl₃, 25 °C) : 4.1

RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C) :

1.23 (m, 2 H, CH ₂)	7.42 (pseudo t, 1 H, <i>J</i> _{HH} = 7.7 Hz, CH _{ar})
1.29 (br, 4 H, CH ₂)	7.45-7.80 (m, 14 H, CH _{ar})
2.36 (br, 4 H, CH ₂)	7.98 (pseudo t, 1 H, <i>J</i> _{HH} = 7.7 Hz, CH _{ar})
5.53 (d, 1 H, <i>J</i> _{PH} = 7.3 Hz, CHP)	8.09 (dd, 1 H, <i>J</i> _{HH} = 7.4 Hz, <i>J</i> _{PH} = 7.4 Hz, CH _{ar})
7.31 (pseudo t, 1 H, <i>J</i> _{HH} = 7.4 Hz, CH _{ar})	

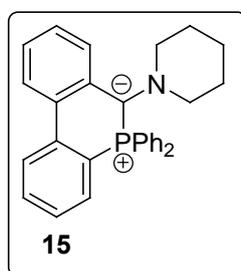
RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C) :

22.0 (s, CH ₂)	116.1 (d, <i>J</i> _{CP} = 85.7 Hz, C _{ar})
26.0 (s, CH ₂)	121.0 (q, <i>J</i> _{CF} = 320.9 Hz, CF ₃ SO ₃)
53.3 (s, CH ₂)	125.5 (s, C _{ar})
61.8 (d, <i>J</i> _{CP} = 69.6 Hz, CHP)	127.3 (s, C _{ar})
112.9 (d, <i>J</i> _{CP} = 84.6 Hz, C _{ar})	127.9 (d, <i>J</i> _{CP} = 9.5 Hz, C _{ar})
115.3 (d, <i>J</i> _{CP} = 105.0 Hz, C _{ar})	129.6 (d, <i>J</i> _{CP} = 11.5 Hz, C _{ar})

130.0 (br, C_{ar})	134.5 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz, C_{ar})
130.3 (s, C_{ar})	135.1 (br, C_{ar})
131.3 (s, C_{ar})	135.6 (br, C_{ar})
133.6 (br, C_{ar})	136.7 (s, C_{ar})
133.8 (d, $J_{CP} = 11.5$ Hz, C_{ar})	141.8 (d, $J_{CP} = 6.0$ Hz, C_{ar})
134.0 (d, $J_{CP} = 13.7$ Hz, C_{ar})	

Masse (IE) : m/z 434 $[M-CF_3SO_3]^+$.

Synthèse de l'ylure **15**:



Un mélange 1/1 de phosphonium **13** et de *t*-BuONa (0.31 mmol) est refroidi à -78°C et 2 mL de THF sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. Le solvant est alors évaporé et le solide rouge extrait avec 4x20 mL de pentane. Après évaporation du solvant, l'ylure **15** est obtenu sous forme de poudre rouge. Après recristallisation dans le benzène à température ambiante, **15** est obtenu sous forme de cristaux rouges (0.13 g, 95%).

T_{fusion} : 109-111 $^\circ\text{C}$ (dec)

RMN ^{31}P (THF- d_8 , 25°C) : - 2.7

RMN ^1H (THF- d_8 , 25°C) :

1.10-1.55 (m, 6 H, CH_2)	7.11 (pseudo t, 1 H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{arom})
2.62 (m, 2 H, CH_2N)	7.24 (d, 1 H, $J_{HH} = 8.4$ Hz, CH_{arom})
3.39 (m, 2 H, CH_2N)	7.45-7.56 (m, 8 H, CH_{arom})
6.43 (pseudo t, 1 H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{arom})	7.68 (m, 4 H, CH_{arom})
6.96 (pseudo t, 1 H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{arom})	8.02 (d, 1 H, $J_{HH} = 8.4$ Hz, CH_{arom})

8.35 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz,

CH_{arom})

RMN ^{13}C (THF- d_8 , 25°C) :

24.3 (s, CH_2)

27.4 (s, CH_2)

53.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, CH_2N)

69.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 152.0$ Hz, C_{ylide})

112.5 (s, CH_{arom})

112.8 (d, $J_{\text{CP}} = 78.7$ Hz, C_{arom})

116.4 (d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, C_{arom})

119.9 (d, $J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz, CH_{arom})

123.5 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, CH_{arom})

123.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, CH_{arom})

124.5 (s, CH_{arom})

127.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH_{arom})

128.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, CH_{arom})

129.4 (d, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, CH_{arom})

130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, CH_{arom})

131.4 (d, $J_{\text{CP}} = 88.5$ Hz, C_{arom})

132.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, CH_{arom})

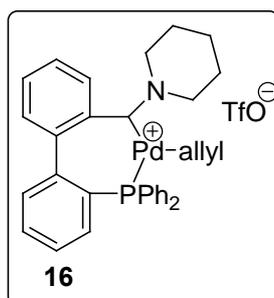
132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, CH_{arom})

139.5 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C_{arom})

145.5 (d, $J_{\text{CP}} = 35.2$ Hz, C_{arom})

Masse (IC/ NH_3) : 434 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Synthèse du complexe 16:



Un mélange 1/1 de phosphonium **13** et de *t*-BuONa (0.77 mmol) est refroidi à -78°C et 20 mL de THF sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. Le solvant est alors évaporé et le résidu solide dissout dans 10 mL de THF. Cette solution est ajoutée à 0.14 g (0.38 mmol) de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ dans 20 mL de THF à -78°C . Après retour à température ambiante, la solution hétérogène est agitée pendant 2h. Après évaporation du solvant, le solide est lavé avec 2x20 mL d' Et_2O puis extrait avec 20 mL de CH_2Cl_2 . Après évaporation du solvant, la poudre jaune est recristallisée dans le THF à -20°C . On obtient alors le complexe **16** (mélange 1/1.3 de deux diastéréoisomères) sous forme de cristaux jaunes clairs (0.44 g, 78%).

T_{fusion} : 190-192 °C (dec)

RMN ³¹P (CDCl₃, 25 °C) : 20.8, 19.8

NMR ¹H (CDCl₃, 25 °C) :

0.91 (m, 2 H, CH ₂)	4.46 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, CH ₂ allyl)
1.34 (m, 1 H, CH ₂)	4.56 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, CH ₂ allyl)
1.51 (m, 5 H, CH ₂)	5.44 (m, 1 H, CH _{allyl})
1.68 (m, 2 H, CH ₂)	5.69 (m, 1 H, CH _{allyl})
1.99 (m, 2 H, CH ₂)	6.56 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH _{ar})
2.56 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, CH ₂ allyl)	6.67 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH _{ar})
2.93 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9.7$ Hz, CH ₂ allyl)	6.74 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, CH _{ar})
3.11 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, CH ₂ allyl)	6.78 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH _{ar})
3.36 (m, 2 H, CH ₂)	6.84 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, CH _{ar})
3.41 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz, CH ₂ allyl)	6.92 (pseudo t, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH _{ar})
3.50 (m, 2 H, CH ₂)	7.00 (pseudo t, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH _{ar})
3.62 (dd, 1 H, $J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, CH ₂ allyl)	7.03-7.55 (m, 26 H, CH _{ar})
4.05 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, CH ₂ allyl)	7.57 (pseudo t, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH _{ar})
4.10 (m, 2 H, CH ₂)	
4.26 (m, 2 H, CH ₂)	

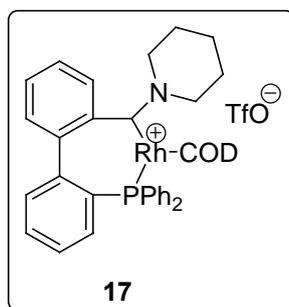
RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C) :

23.1 (s, CH ₂)	61.9 (d, $J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, CH ₂ allyl)
23.2 (s, CH ₂)	63.3 (d, $J_{\text{CP}} = 28.9$ Hz, CH ₂ allyl)
26.7 (s, CH ₂)	64.3 (s, CH ₂ N)
26.8 (s, CH ₂)	64.5 (s, CH ₂ N)
26.9 (s, CH ₂)	66.5 (s, CH ₂ allyl)
27.0 (s, CH ₂)	67.2 (s, CH ₂ allyl)
54.7 (s, CH ₂ N)	120.5 (s, C _{ar})
54.8 (s, CH ₂ N)	120.8 (d, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH _{allyl})

120.9 (q, $J_{\text{CF}} = 320.9 \text{ Hz}$, CF_3SO_3)	131.0 (s, C_{ar})
121.0 (s, C_{ar})	131.4 (s, C_{ar})
121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1 \text{ Hz}$, CH_{allyl})	131.6 (d, $J_{\text{CP}} = 1.5 \text{ Hz}$, C_{ar})
127.8 (d, $J_{\text{CP}} = 7.4 \text{ Hz}$, C_{ar})	131.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0 \text{ Hz}$, C_{ar})
128.0 (d, $J_{\text{CP}} = 7.5 \text{ Hz}$, C_{ar})	131.8 (s, C_{ar})
128.4 (s, C_{ar})	131.9 (s, C_{ar})
128.5 (s, C_{ar})	132.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.4 \text{ Hz}$, C_{ar})
128.6 (s, C_{ar})	132.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7.6 \text{ Hz}$, C_{ar})
128.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5 \text{ Hz}$, C_{ar})	133.3 (d, $J_{\text{CP}} = 14.3 \text{ Hz}$, C_{ar})
128.9 (s, C_{ar})	133.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14.9 \text{ Hz}$, C_{ar})
129.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0 \text{ Hz}$, C_{ar})	134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 14.4 \text{ Hz}$, C_{ar})
129.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.8 \text{ Hz}$, C_{ar})	134.9 (d, $J_{\text{CP}} = 14.7 \text{ Hz}$, C_{ar})
129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.8 \text{ Hz}$, C_{ar})	140.0 (s, C_{ar})
129.9 (d, $J_{\text{CP}} = 44.7 \text{ Hz}$, C_{ar})	140.5 (s, C_{ar})
130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 19.8 \text{ Hz}$, C_{ar})	144.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12.9 \text{ Hz}$, C_{ar})
130.7 (s, C_{ar})	241.5 (d, $J_{\text{CP}} = 19.4 \text{ Hz}$, C_{carbene})
130.9 (d, $J_{\text{CP}} = 34.5 \text{ Hz}$, C_{ar})	242.7 (d, $J_{\text{CP}} = 19.1 \text{ Hz}$, C_{carbene})

Masse (FAB⁺) : 580 [M]⁺.

Synthèse du complexe 17 :



Un mélange 1/1 de phosphonium **13** et de *t*-BuONa (0.35 mmol) est refroidi à -78°C et 10 mL de THF sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. Le solvant est alors évaporé et le résidu solide dissout dans 10 mL de THF. Cette solution est ajoutée à 0.084 g (0.17 mmol) de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ dans 10 mL de THF à température ambiante. Cette solution est alors agitée pendant 3 jours. Après évaporation du

solvant, le solide est lavé avec 2x20 mL d'Et₂O puis extrait avec 20 mL de CH₂Cl₂. Après évaporation du solvant, la poudre orange est recristallisée dans un mélange THF/hexane à température ambiante. On obtient alors le complexe **17**, sous forme de cristaux oranges (0.23 g, 86%).

T_{fusion} : 215-217 °C (dec)

RMN ³¹P (CDCl₃, 25 °C) : 20.3 (d, $J_{\text{PRh}} = 173.1$)

RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C) :

0.84 (m, 1 H, CH ₂)	3.14 (m, 1H, CH ₂ N)
1.36 (m, 1 H, CH ₂)	3.42 (m, 1H, CH ₂ N)
1.51 (m, 2 H, CH ₂)	3.65 (m, 1H, CH _{cod})
1.67 (m, 1 H, CH ₂)	4.09 (m, 1H, CH _{cod})
1.94 (m, 1 H, CH ₂)	4.72 (m, 2H, CH ₂ N)
2.07 (m, 2 H, CH ₂)	5.10 (m, 1H, CH _{cod})
2.20 (m, 1 H, CH ₂)	5.45 (m, 1H, CH _{cod})
2.38 (m, 2 H, CH ₂)	6.34 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH _{ar})
2.46 (m, 1 H, CH ₂)	6.89 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH _{ar})
2.56 (m, 1 H, CH ₂)	7.02 (m, 2 H, CH _{ar})
2.64 (m, 1 H, CH ₂)	7.41 (m, 14 H, CH _{ar})

NMR ¹³C (CDCl₃, 25 °C) :

23.1 (s, CH₂)
26.0 (s, CH₂)
27.0 (s, CH₂)
28.6 (s, CH_{2cod})
31.4 (s, CH_{2cod})
54.8 (s, CH_{2N})
62.5 (s, CH_{2N})
92.7 (d, $J_{CRh} = 5.5$ Hz, CH_{cod})
97.2 (dd, $J_{CRh} = 8.4$ Hz, $J_{CP} = 8.4$ Hz, CH_{cod})
98.3 (dd, $J_{CRh} = 8.4$ Hz, $J_{CP} = 8.4$ Hz, CH_{cod})
99.0 (d, $J_{CRh} = 6.3$ Hz, CH_{cod})
120.8 (s, C_{ar})
121.0 (q, $J_{CF} = 320.9$ Hz, CF₃SO₃)
127.4 (d, $J_{CP} = 41.3$ Hz, C_{ar})
127.7 (d, $J_{CP} = 6.8$ Hz, C_{ar})
128.5 (s, C_{ar})
128.6 (d, $J_{CP} = 9.8$ Hz, C_{ar})
129.1 (d, $J_{CP} = 4.1$ Hz, C_{ar})
129.2 (s, C_{ar})
129.3 (d, $J_{CP} = 9.9$ Hz, C_{ar})
130.4 (s, C_{ar})
131.1 (d, $J_{CP} = 1.8$ Hz, C_{ar})
131.3 (s, C_{ar})
132.1 (d, $J_{CP} = 43.2$ Hz, C_{ar})
133.0 (d, $J_{CP} = 6.9$ Hz, C_{ar})
133.2 (d, $J_{CP} = 11.9$ Hz, C_{ar})
135.9 (d, $J_{CP} = 12.9$ Hz, C_{ar})
139.8 (d, $J_{CP} = 1.6$ Hz, C_{ar})
144.3 (d, $J_{CP} = 12.6$ Hz, C_{ar})
249.3 (dd, $J_{CRh} = 37.5$ Hz, $J_{CP} = 12.0$ Hz, C_{carbene})

Masse (FAB+) : 644 [M]⁺

Chapitre 3
Métalladiphosphinocarbènes :
vers des « complexes de Fischer
inversés »

I Introduction bibliographique

Si les complexes de diaminocarbènes, et plus spécialement de NHC, ont connu un essor considérable au cours de ces quinze dernières années, en comparaison, les complexes de phosphinocarbènes n'ont été que très peu étudiés. Ainsi, très peu de travaux ont été rapportés depuis la synthèse pionnière de Fischer dans les années 80 (figure 1). La majorité des complexes de phosphinocarbènes a été synthétisée dans la sphère de coordination du métal, même si récemment, la complexation de phosphinocarbènes libres a été décrite. Examinons les différentes voies qui ont permis d'accéder à ces complexes.

En 1983, Fischer et col. ont synthétisé le complexe carbénique **A** par addition d'un équivalent de phosphure de potassium sur un complexe cationique de carbyne¹ (figure 1). Dans ce complexe, le phosphinocarbène est lié au métal par le carbone (η^1 -C) et agit comme un ligand à deux électrons.

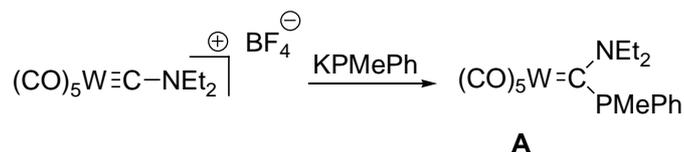


Figure 1: addition de phosphure de potassium sur un complexe électrophile de carbyne

Par la suite, Kreissl² a développé une autre méthode par addition d'une chlorophosphine sur un complexe nucléophile de carbyne en présence d'un acide de Lewis (figure 2). Il se forme alors le complexe **B** où le phosphinocarbène est coordiné au métal selon le mode η^2 -C,P ; il se comporte alors comme un ligand à 4 électrons.

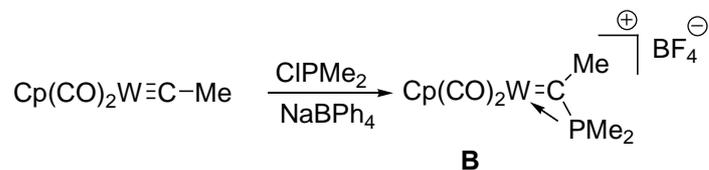


Figure 2: addition d'une chlorophosphine sur un complexe nucléophile de carbyne

Toujours dans les années 80, une nouvelle stratégie de synthèse a été développée par Gibson et Green (figure 3).³ Celle-ci repose sur une double activation C-H d'un groupement

méthyl de la triméthylphosphine. Ainsi, l'addition de triméthylphosphine sur des complexes de tantale, en présence de sodium, conduit à la formation des complexes de phosphinocarbènes **C** et **D**.

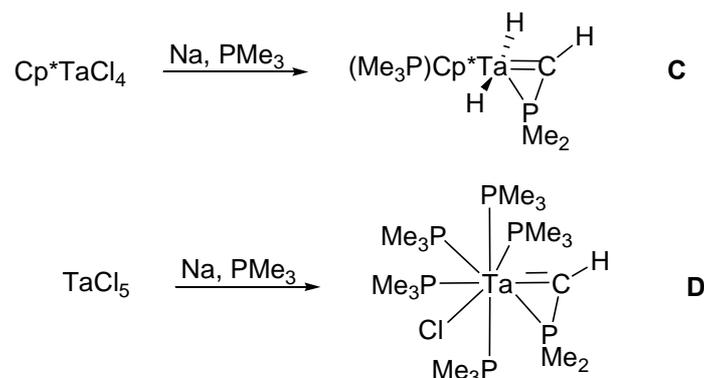


Figure 3: synthèse des complexes de tantale **C** et **D**

Ces différentes synthèses semblent peu générales puisqu'elles donnent souvent accès à des structures particulières. Par analogie avec les complexes de NHC, la synthèse de phosphinocarbènes stables semblerait la voie la plus adaptée pour accéder à une diversité de complexes carbéniques.

En 2002, la première complexation d'un phosphinocarbène stable sur un complexe de rhodium (figure 4) a été réalisée.⁴ Le carbène a été généré à partir du précurseur diazoïque correspondant. Suivant le fragment métallique utilisé, le phosphinocarbène peut se lier au métal soit uniquement par le carbone (mode $\eta^1\text{-C}$) et se comporter comme un ligand à $2e^-$ (**G**), soit par le phosphore et le carbone (mode $\eta^2\text{-C,P}$) et agir comme un ligand à $4e^-$ (**H**).

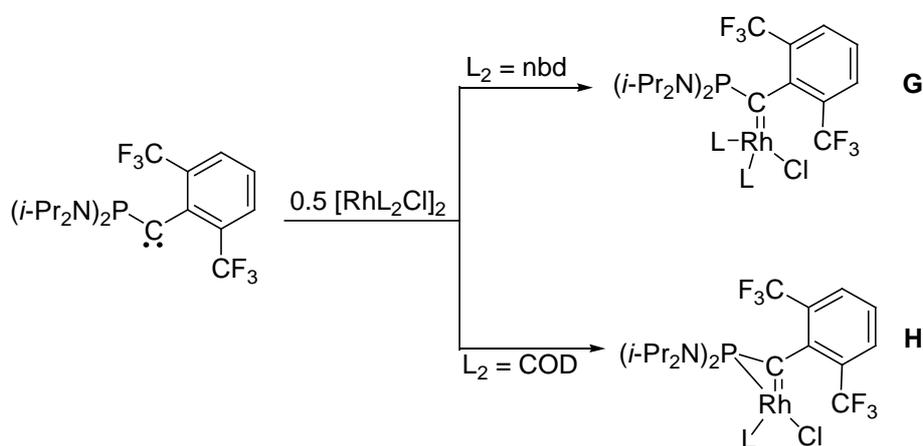


Figure 4: complexation d'un phosphinocarbène stable

L'étude par diffraction des rayons X, menée sur le complexe **G**, a révélé que l'environnement autour de l'atome de phosphore est localement plan et que la liaison P-C est courte (1.67 Å) indiquant la donation de la paire libre de l'atome de phosphore dans l'orbitale vacante du centre carbénique. D'autre part, la longueur de la liaison Rh-C_{carbène} (2.096 Å) est caractéristique d'une liaison simple, ce qui montre que la rétrodonation du métal vers le centre carbénique est négligeable. Ces données structurales sont similaires à celles observées dans les complexes de diamino-carbènes et suggèrent que les phosphinocarbènes peuvent être de bons ligands pour les métaux de transition.

Très récemment, Le Floch et col. ont décrit la synthèse du premier complexe de diphosphinocarbène par une méthode originale (figure 5).⁵ Le complexe carbénique **F** est en effet obtenu par désulfuration du dithioacétal **E** à l'aide d'un complexe de titane ou de zirconium.

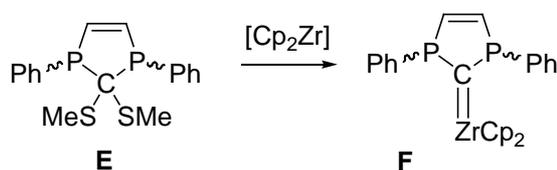


Figure 5: synthèse de **F** par désulfuration du dithioacétal **E**

En 2005, une nouvelle avancée a été réalisée avec la synthèse du premier diphosphinocarbène cyclique **I**.⁶ À la différence des diphosphinocarbènes acycliques, **I** ne subit aucun réarrangement de type migration-1,2 ou insertion C-H, ce qui lui confère une durée de vie remarquable. Ce carbène réagit notamment avec les précurseurs métalliques de rhodium pour conduire aux complexes correspondants **J** et **J'** (figure 6).

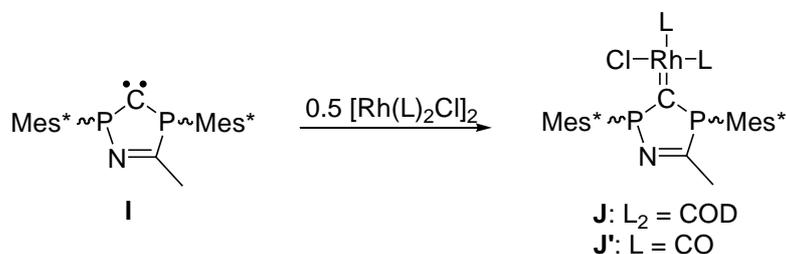


Figure 6: complexation d'un diphosphinocarbène stable

L'étude par diffraction des rayons X menée sur **J** a révélé que la liaison Rh-C est longue (2.06 Å) et comparable à celle trouvée dans les complexes de diamino-carbènes correspondants

(2.05-2.10 Å).⁷ Ici encore, la rétrodonation du métal vers le centre carbénique est négligeable. L'étude IR des bandes d'absorption associées aux vibrateurs CO, menée sur le complexe **J'**, a permis de comparer les propriétés électroniques du carbène **I** à celles de différents diaminocarbènes. **I** se situe parmi les carbènes les plus donneurs.

Comme pour les NHC, la complexation de phosphinocarbène libre semble donc une méthode appropriée pour accéder sélectivement aux complexes carbéniques correspondants. Les études structurales menées sur **I** et **J** démontrent qu'à l'instar des diaminocarbènes, les phosphino et diphosphinocarbènes se comportent comme des ligands fortement donneurs. Enfin, du fait de la relative difficulté de planéarisation du phosphore par rapport à l'azote, les phosphinocarbènes peuvent adopter différents modes de coordination ($\eta^1\text{-C}$ et $\eta^2\text{-C,P}$).⁷ Tous ces éléments démontrent que les complexes de phosphinocarbènes pourraient devenir une alternative aux complexes de diaminocarbènes. Cependant, la complexation de carbènes libres reste limitée aux seuls phosphinocarbènes stables et la grande sensibilité de ces derniers à l'humidité constitue un véritable frein au développement de cette approche. Pour remédier à ce problème, nous nous sommes intéressés à la coordination des précurseurs diazoïques des carbènes.

II Résultats et discussion

II.1 Stratégie de synthèse

Tout d'abord, rappelons que les phosphinocarbènes sont classiquement obtenus par photolyse ou thermolyse d'un phosphinodiazométhane précurseur. La stratégie que nous proposons de développer consiste à utiliser l'atome de phosphore d'un phosphinodiazométhane pour coordiner un métal de transition (figure 7). Le carbène serait ensuite généré dans la sphère de coordination du métal, par perte de diazote. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser le précurseur diazoïque du carbène, bien plus robuste que le carbène lui-même. Elle permet également de s'affranchir du passage par le carbène libre qui malgré sa stabilité reste délicat à manipuler.

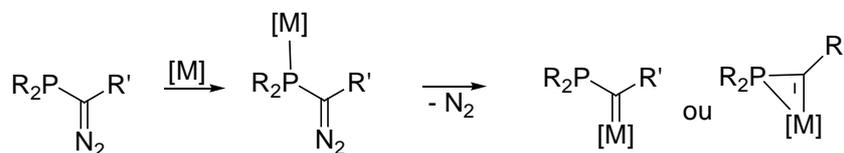


Figure 7: stratégie de synthèse

Cette méthode présente un intérêt fondamental puisque de nouveaux modes de coordination originaux pourraient être obtenus lors de la réaction de diphosphinodiazométhanes acycliques avec un fragment métallique. En effet, outre les modes de coordination déjà rencontrés dans les complexes de monophosphinocarbènes ($\eta^1\text{-C}$ et $\eta^2\text{-C,P}$), deux nouveaux modes de coordination peuvent être *à priori* envisagés (figure 8).

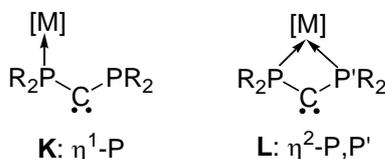


Figure 8: deux nouveaux modes de coordination envisageables pour les diphosphinocarbènes

Le mode $\eta^1\text{-P}$, représenté par **K**, tire profit du premier groupement phosphino pour se lier au métal et du deuxième pour stabiliser le centre carbénique, par analogie avec le mode de stabilisation des phosphinophosphoniocarbènes (figure 9).⁸

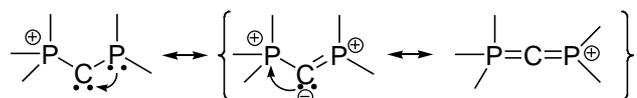


Figure 9: mode de stabilisation des phosphinophosphoniocarbènes

L présente un mode de coordination assez exotique de type $\eta^2\text{-P,P'}$ qui a néanmoins été postulé par Ruiz comme espèce transitoire lors de la réaction d'échange iode/pyridine sur un complexe de diphosphinométhanide, en présence d'acide de Lewis (figure 10).⁹

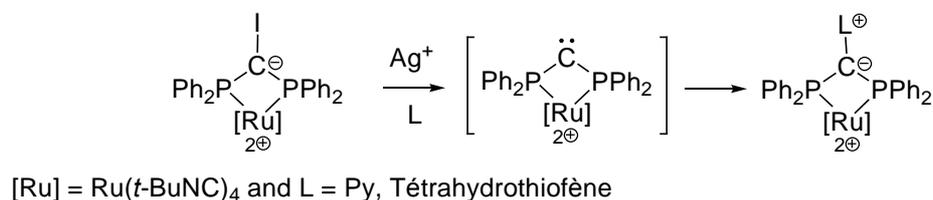


Figure 10: formation d'un ruthénodiphosphinocarbène transitoire

II.2 Faisabilité de la première étape:

La réaction d'un composé diazoïque avec un métal de transition est très utilisée en synthèse organique car elle permet de synthétiser des cyclopropanes à partir d'oléfines (figure 11). L'intermédiaire de la réaction est très souvent un complexe carbénique.

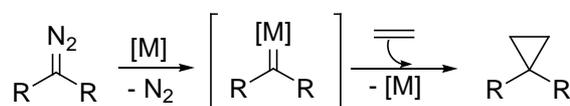


Figure 11: formation transitoire d'un complexe carbénique

Aussi, de nombreuses études sur la coordination de composés organodiazoïques avec les métaux de transition ont été réalisées.¹¹ Deux modes de coordination ont été mis en évidence: le mode η^1 -N et η^2 -N,N (figure 12).¹¹

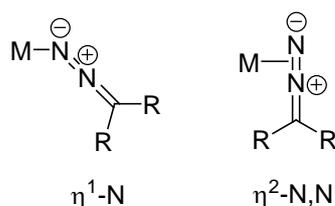
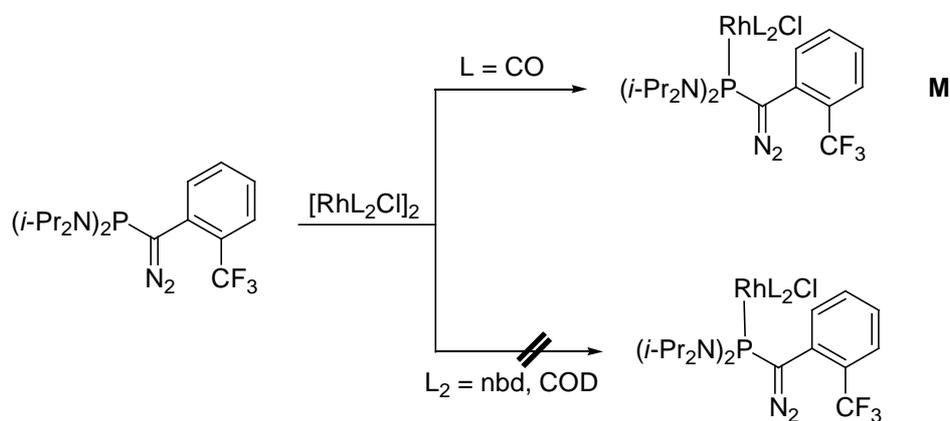


Figure 12: modes de coordination d'un diazoalcane

En revanche, très peu de travaux existent sur la chimie de coordination de composés diazoïques hétérosubstitués. Ce n'est que récemment que des travaux ont montré qu'il était possible de coordonner une α -diazophosphine sur un précurseur métallique de rhodium (figure 13).¹¹ La complexation s'effectue par la paire libre de l'atome de phosphore, sans perte de diazote.

Figure 13: coordination d'une α -diazophosphine

Le complexe **M** a été caractérisé spectroscopiquement et par diffraction des rayons X. Cependant, il n'est stable qu'à très basse température, ce qui limite fortement son utilisation pour passer aux complexes carbéniques correspondants. Si un autre précurseur métallique, possédant des ligands chélatants (nbd, COD) à la place des CO, est utilisé, aucune réaction n'est observée. Ceci provient sans doute de l'encombrement plus important de ces ligands par rapport à CO.

Pour débiter notre étude, nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de complexes d' α -diazophosphines avec deux objectifs principaux : d'abord, obtenir un complexe précurseur stable, puis générer le carbène dans la sphère de coordination du métal par perte de diazote.

Par la suite, nous envisageons d'explorer la chimie de coordination d' α,α' -diazodiphosphines pour tenter de mettre en évidence des modes de coordination originaux.

II.3 Complexation d'une α -diazophosphine

II.3.1 Synthèse du complexe diazoïque 2

Vu les résultats encourageants obtenus avec l' α -diazophosphine **1**, ce modèle a été repris pour un essai de complexation sur le complexe $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$. Ce précurseur métallique a été choisi pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il bénéficie d'un encombrement stérique intermédiaire entre $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ et $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$, ce qui devrait permettre la coordination de

l'encombrante bis-(diisopropyl)aminophosphine. Ensuite, le ligand allyl étant moins labile que CO, le complexe résultant devrait posséder une meilleure stabilité que le complexe **M**. Enfin, contrairement au rhodium, le palladium est peu actif pour décomposer les dérivés diazoïques.

La réaction de l' α -diazophosphine **1** avec 0.5 équivalent de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ (figure 14), dans le dichlorométhane à température ambiante, conduit au bout de quelques minutes à la disparition totale de **1** au profit d'un nouveau composé. En RMN ^{31}P , le signal de ce dernier est déblindé d'environ 40 ppm par rapport à celui de **1**, suggérant la coordination de la phosphine sur le palladium. Ceci est confirmé en RMN ^{13}C par le couplage de deux des trois carbones allyliques avec le phosphore. Enfin, la fonction diazoïque est présente dans le complexe formé puisqu'on observe en IR à 2047 cm^{-1} , une absorption caractéristique du vibreur $\text{C}=\text{N}=\text{N}$. En RMN ^{13}C , le signal associé à cette fonction résonne à 52 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 35\text{ Hz}$), valeur en accord avec les données de la littérature.¹¹

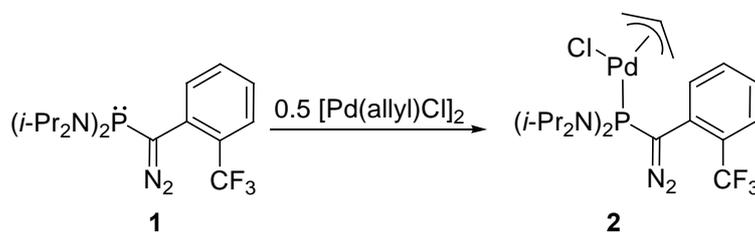
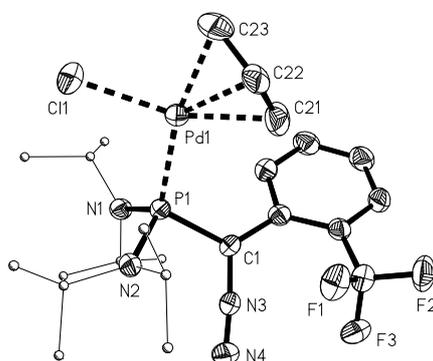


Figure 14: synthèse du complexe **2**

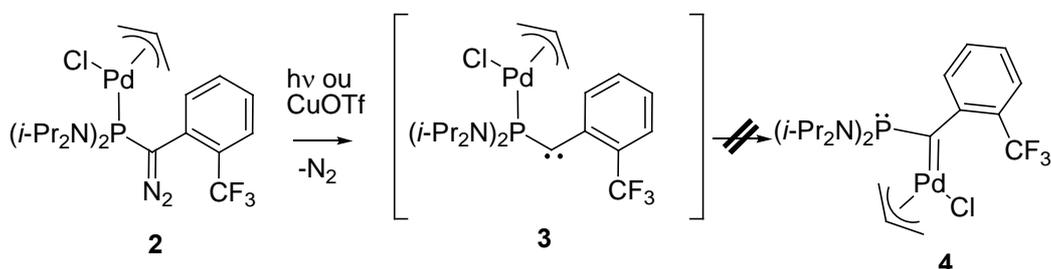
Ce composé a été cristallisé dans un mélange dichlorométhane/pentane et étudié par diffraction des rayons X (figure 15).

On observe d'une part que l' α -diazophosphine **1** coordine effectivement le métal par l'atome de phosphore et d'autre part, qu'il y a rétention de la fonction diazoïque. Aucune interaction n'est observée entre les atomes N3 et N4 du groupement diazoïque et le palladium, la fonction diazoïque étant en *anti* du métal (à la différence des complexes organodiazoïques). L'analyse des longueurs de liaison Pd-C(allyl) montre que la liaison Pd₁-C₂₃, située en *trans* du phosphore est plus longue (2.212 Å) que celle en *cis* (2.138 Å), en accord avec l'influence *trans* supérieure de la phosphine par rapport à celle du chlorure.

Figure 15: structure du complexe **2**

Ce complexe est stable en solution dans le dichlorométhane pendant plusieurs jours à température ambiante, ce qui a permis d'essayer de générer le complexe carbénique correspondant (figure 16).

II.3.2 Essai de décomposition de **2**

Figure 16: essai de décomposition du complexe **2**

La photolyse du complexe **2** a été effectuée à 312 nm dans le dichlorométhane à –60°C. On constate d'abord un dégagement de N₂, preuve que la fonction diazoïque a bien été décomposée. Cependant, on observe par RMN du ³¹P, la formation de nombreux produits difficilement caractérisables. D'autres conditions expérimentales ont été testées (solvant, température, longueur d'onde d'irradiation) mais inexorablement, de nombreux produits sont formés et le complexe carbénique **4** n'a pu être identifié.

L'autre méthode classique pour décomposer sélectivement les dérivés diazoïques consiste à utiliser des sels métalliques tels que le rhodium ou le cuivre.¹² Ainsi une tentative de décomposition par CuOTf a été effectuée mais malheureusement sans succès.

Etant donné l'évolution apparente de diazote, la formation transitoire de l'espèce carbénique **3** peut être postulée. Cependant, cette espèce ne bénéficie d'aucune stabilisation électronique puisque la paire libre de l'atome de phosphore est engagée dans la liaison avec le palladium. Aussi, le remplacement du groupement aryl par un substituant plus actif électroniquement, comme un groupement phosphino, devrait permettre d'accroître la stabilité de l'espèce carbénique **3** et de faciliter le transfert du fragment métallique de la phosphine vers le centre carbénique. Si ce groupement phosphino interagit trop fortement avec le centre carbénique, il deviendrait même possible de caractériser un complexe tel que **K** (figure 8) où le diphosphinocarbène est lié selon le mode de coordination η^1 -P. Enfin, du fait de la géométrie du fragment PCP', l'atome P' pourrait coordiner le palladium par effet chélate, pour conduire au mode de coordination original η^2 -P,P' (**L** figure 8).

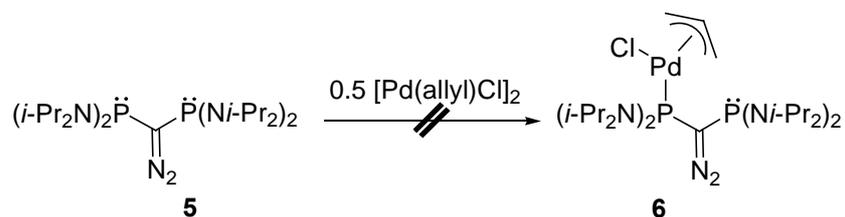
L'introduction d'un second fragment phosphoré semble donc particulièrement attrayante et prometteuse. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la chimie de coordination d' α,α' -diazodiphosphines.

II.4 Chimie de coordination d' α,α' -diazodiphosphines

II.4.1 Essai de synthèse du complexe d' α -diazodiphosphine **6**

Pour débiter notre étude, un diphosphinodiazométhane stable et facilement accessible était souhaitable. Etant donné l'expérience acquise par notre groupe sur le diphosphinodiazométhane¹³ **5**, il nous est apparu judicieux de l'utiliser. Ce composé symétrique présente sur chaque atome de phosphore deux groupements bis(diisopropylamino), encombrants et bien adaptés à la stabilisation d'espèces électrodéficientes.

Un essai de complexation sur $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ a été effectué (figure 17). La réaction est menée à -40°C dans le dichlorométhane. Après remontée du mélange à température ambiante, la RMN ^{31}P montre la présence d'un seul signal correspondant à l' α -diazodiphosphine de départ.

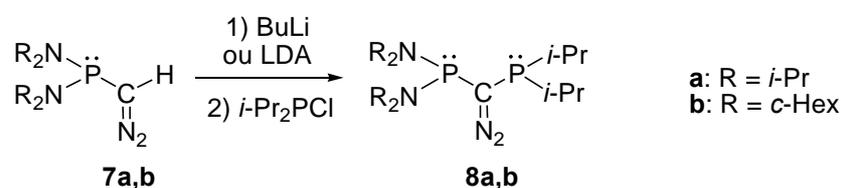
Figure 17: l' α,α' -diazodiphosphine **5** semble trop encombrée

En chauffant le milieu réactionnel à reflux du dichlorométhane, on observe en RMN ^{31}P , une dégradation lente du composé **5** vers de nombreux produits dont les produits de réarrangement du carbène (insertion C-H et de migration 1,2).¹⁴ Cette α -diazodiphosphine semble donc trop encombrée pour coordiner ce fragment métallique. Nous nous sommes alors tournés vers le modèle dissymétrique **8** combinant un groupement diisopropylphosphino, moins encombrant et un groupement bis(diisopropylamino)phosphino ou bis(dicyclohexylamino)phosphino, actifs électroniquement (figure 18).

II.4.2 Synthèse des diphosphinodiazométhanes dissymétriques **8a** et **8b**

La synthèse des modèles **8a** et **8b** a été réalisée en parallèle pour des raisons pratiques: **8a** permettra une caractérisation RMN aisée tandis que **8b** permettra d'effectuer les analyses par diffraction des rayons X.

La métallation des dérivés **7a** et **7b**, avec *n*-BuLi ou LDA dans le THF, suivie de l'addition de chlorodiisopropylphosphine a permis d'obtenir **8a** (sous forme d'huile rouge) et **8b** (sous forme de poudre orange) avec des rendements de l'ordre de 85%. Les principales données spectroscopiques de **8a** sont rassemblées dans le tableau 1.

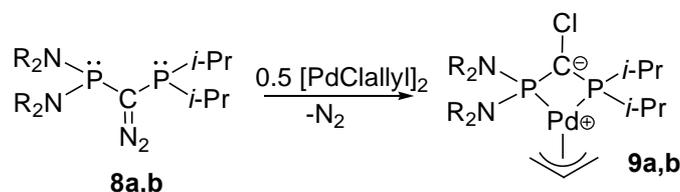
Figure 18: synthèse des dérivés **8a** et **8b**

	δ (ppm) (R ₂ N) ₂ P	δ (ppm) P <i>i</i> -Pr ₂	J _{PP} (Hz)	ν_{CN_2} (cm ⁻¹)
8a	66,4	-2,5	128	2017
9a	61,2	22	22	-
12a	50	36	13	2048

Tableau 1: principales données spectroscopiques de **8a**, **9a** et **12a**

II.4.3 Coordination de l' α -diazodiphosphine **8**

La réaction des diphosphinodiazométhanes **8a,b** avec 0.5 équivalent de [Pd(allyl)Cl]₂ a été effectuée dans le dichlorométhane, à - 80°C (figure 19). Lors de la remontée du milieu réactionnel à température ambiante, on constate un dégagement de N₂ provenant de la décomposition de la fonction diazoïque. Ce comportement diffère profondément de celui observé lors de la coordination du phosphinodiazométhane **1**, puisque dans ce cas-là, la fonction diazoïque était préservée. En RMN ³¹P, le signal correspondant au P*i*-Pr₂ se déblinde d'environ 40 ppm (passant de -2.5 ppm à +40 ppm dans **9a**) montrant la coordination de ce fragment sur le centre métallique (tableau 1). Bien que le déplacement chimique du groupement P(N*i*-Pr₂)₂ ne soit que peu affecté (**8a**: +66 ppm et **9a**: +61 ppm) lors de cette transformation, l'existence de doublet de doublet en RMN ¹³C pour chacun des trois carbones allyliques indique que les deux atomes de phosphore sont liés au palladium. Enfin, les déplacements chimiques des deux CH₂ (54 et 63 ppm) et du CH (116 ppm) du fragment allylique attestent de la coordination η^3 au palladium.

Figure 19: formation des complexes **9**

De façon assez surprenante, malgré la décomposition de la fonction diazoïque, le déplacement chimique du signal associé au carbone central, en RMN du ¹³C, ne varie pratiquement pas. En effet, il passe de 33 ppm (J_{PC} = 71 et 36 Hz) dans **8a** à 39 ppm (J_{PC} = 47 et 39 Hz) dans le complexe **9a**.

Pour déterminer sans ambiguïté la structure de **9**, des monocristaux de **9b** ont été obtenus et soumis à une analyse par diffraction des rayons X (figure 20).

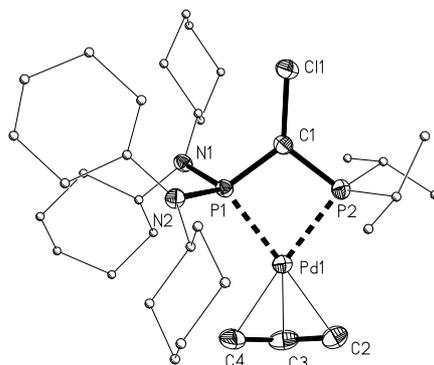
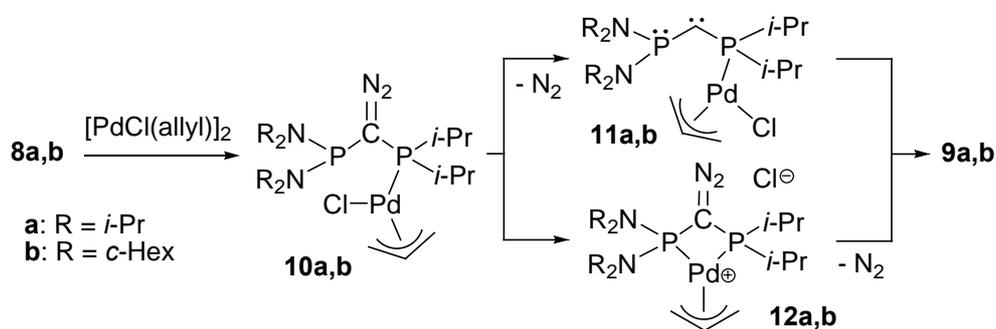


Figure 20: structure du complexe **9b**

D'abord, nous constatons que les deux atomes de phosphore sont effectivement liés au palladium et que l'atome de chlore a migré du palladium vers le carbone central. Le métallacycle à 4 chaînons ainsi obtenu adopte une structure zwitterionique dont les charges formelles positives et négatives sont respectivement portées par le palladium et le carbone central. Le cycle à 4 chaînons P1C1P2Pd est parfaitement plan; l'angle P1PdP2 est très fermé (72.5°) tandis que l'angle P1C1P2 est plutôt ouvert (103.8°). Localement, C1 est pratiquement plan ($\Sigma_{C1} = 360^\circ$) et symétriquement lié aux deux atomes de phosphore. Les liaisons C-P sont plutôt courtes (1.73 \AA) et se situent dans la zone typique de celles observées dans les ylures de phosphonium, indiquant une interaction entre l'anion porté par le carbone central et les centres phosphorés σ^4 . Enfin, le fragment η^3 -allyl est symétriquement lié au palladium (longueurs de liaison Pd-C4 et Pd-C2 de 2.22 \AA / C2-C3 et C3-C4 de 1.38 \AA) malgré la dissymétrie électronique et stérique du ligand PCP. Les liaisons Pd-P sont en effet légèrement différentes : 2.32 \AA pour la liaison Pd-P1 et 2.29 \AA pour la liaison Pd-P2.

II.4.4 Mécanismes proposés

Deux mécanismes peuvent être proposés *a priori* suivant que la perte de N_2 s'effectue avant ou après la coordination de la seconde phosphine (figure 21).

Figure 21: mécanismes proposés pour la formation de **9**

Quel que soit le mécanisme envisagé, la formation du complexe **9** résulte probablement du clivage initial de $[Pd(allyl)Cl]_2$ par le groupement diisopropylphosphino de **8**, conduisant au complexe diazoïque **10**. Ce dernier peut alors évoluer de deux manières différentes:

- il peut d'abord perdre N_2 pour former les phosphinocarbènes **11**⁸ puis se réarranger par attaque de la seconde phosphine sur le palladium et migration du chlorure sur le centre carbénique.
- Étant donné la proximité de la deuxième phosphine, celle-ci peut d'abord substituer le chlorure pour conduire à **12**. Cette paire d'ions évoluerait alors par substitution formelle de N_2 par le chlorure.

Pour discriminer ces deux mécanismes, la réaction entre **8** et $[Pd(allyl)Cl]_2$ dans CH_2Cl_2 a été suivie par RMN ^{31}P . Cependant, aucun intermédiaire n'a pu être identifié, ni à température ambiante, ni à $-80^\circ C$, suggérant que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante. Par contre, lorsque la réaction est effectuée dans le THF (au lieu de CH_2Cl_2) en présence de $NaBPh_4$, un intermédiaire a pu être détecté. Ce dernier évolue alors rapidement vers le complexe final **9**. Les données RMN ^{31}P de cet intermédiaire sont très semblables à celles de **9**, suggérant une structure métallacycle à 4 chaînons similaire (tableau 1). Ce composé présente également une forte absorption en IR à 2048 cm^{-1} , caractéristique du vibreur CN_2 de la fonction diazoïque. Ces données expérimentales privilégieraient donc plutôt le deuxième mécanisme impliquant l'intermédiaire **12**.

Contrairement à la coordination de l' α -diazophosphine **1**, les α,α' -diazodiphosphines **8** ne conduisent pas aux complexes diazoïques attendus **10**. Ces derniers se réarrangent immédiatement par coordination de la seconde phosphine suivie de la perte de diazote pour conduire aux complexes de C-chlorodiphosphinométhanides **9**. Bien qu'inattendu, ce

réarrangement permet d'accéder à des motifs intéressants qui peuvent être considérés comme des précurseurs de métalladiphosphinocarbènes (figure 9).⁹ En effet, dans un travail récent, Ruiz a postulé la formation transitoire du ruthénodiphosphinocarbène **L** lors de l'abstraction de l'atome d'iode sur un complexe de C-iododiphosphinométhanide.

II.5 Réactivité du complexe 9

II.5.1 Avec les abstracteurs de chlorure

Nous avons alors essayé de générer le palladadiphosphinocarbène **13** à partir du complexe **9** à l'aide d'acides de Lewis (figure 22).

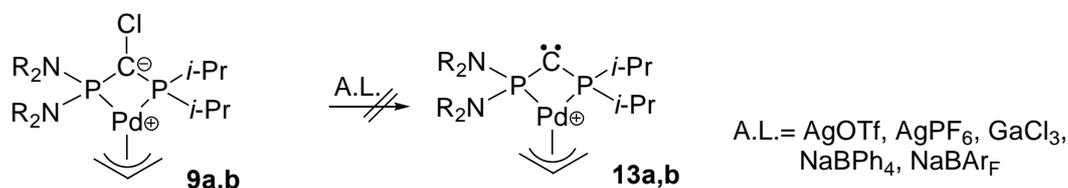
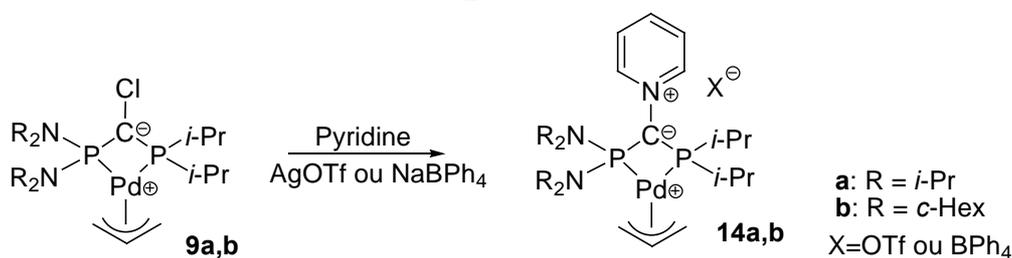


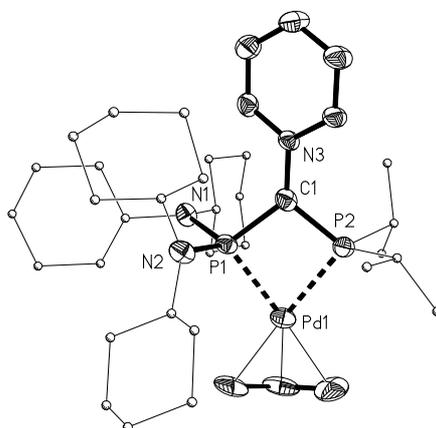
Figure 22: tentatives de formation de **13**

La réaction de **9** avec différents acides de Lewis comme AgOTf, AgPF₆, GaCl₃, NaBPh₄, NaBAR_F a alors été étudiée. Malgré l'essai de différentes conditions opératoires, ces réactions d'abstraction ne se sont pas révélées suffisamment propres (en RMN ³¹P) et le palladadiphosphinocarbène **13** n'a pu être identifié. L'instabilité de ce composé provient sans doute du fait que le centre carbénique ne bénéficie d'aucune stabilisation électronique apparente, les deux paires libres des atomes de phosphore étant engagées dans des liaisons avec le palladium.

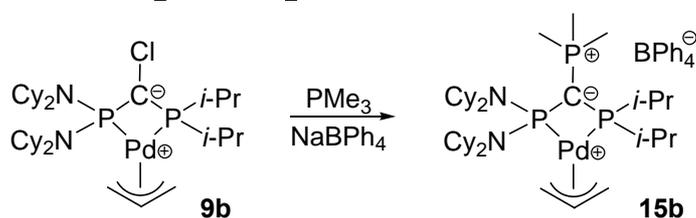
Par analogie avec les travaux de Ruiz, nous avons alors tenté de piéger ce composé à l'aide de bases de Lewis.

II.5.2 Avec pyridine/NaBPh₄Figure 21: formation du complexe **14** par piégeage de **13**

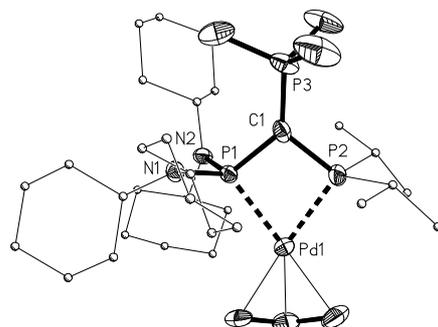
Le complexe **9** réagit très proprement en présence de pyridine et de AgOTf pour conduire au complexe cationique **14** (figure 23). Cette réaction marche aussi bien en utilisant un acide de Lewis plus faible comme NaBPh₄. Le complexe **14b** a été cristallisé et étudié par diffraction des rayons X (figure 24).

Figure 24: structure du complexe **14b**

Comparé à la structure de **9b**, le remplacement de l'atome de chlore par une pyridine n'a qu'un faible impact géométrique. En particulier, les valeurs de l'angle P1C1P2 (**9b**: 103.8° et **14b**: 102.0°) et de l'angle P1PdP2 (**9b**: 72.5° et **14b**: 73.9°) varient de moins de 2°. Le *twist* plutôt faible de la pyridine (32°) par rapport au plan PdPCP, associé à la liaison C1N3 plutôt courte (1.42 Å), atteste d'une certaine délocalisation de la charge négative, portée par le carbone ylure, vers le système π* de la pyridine.

II.5.3 Avec $\text{PMe}_3/\text{NaBPh}_4$ Figure 25: formation du complexe **15b** par piégeage de **13**

Le complexe **9b** réagit également avec un nucléophile plus encombré tel que PMe_3 en présence de NaBPh_4 pour conduire au produit de C-substitution **15b** (figure 25). Ce composé a été entièrement caractérisé par RMN multinoyaux. Il présente notamment, en RMN ^{31}P , un système AMX à 2.5 ppm (dd, $J_{\text{P(C)P(A)}} = 15.9$ Hz et $J_{\text{P(C)P(B)}} = 7.2$ Hz), 26.9 ppm (dd, $J_{\text{P(B)P(A)}} = 82$ Hz et $J_{\text{P(B)P(C)}} = 7.2$ Hz) et 63.8 ppm (dd, $J_{\text{P(A)P(B)}} = 82.0$ Hz et $J_{\text{P(A)P(C)}} = 15.9$ Hz) correspondant respectivement à PMe_3 , au fragment diisopropylphosphino et au groupement bis-dicyclohexylaminophosphino. Une étude par diffraction des rayons X a également été réalisée (figure 26).

Figure 26: structure du complexe **15b**

D'une manière générale, les longueurs de liaisons ainsi que les angles mesurés pour **15b** sont tout à fait similaires à ceux observés pour **9b** et **14b**; par contre, le cycle à 4 chaînons P1C1P2Pd n'est plus plan (angle de 170.9° entre les plans P1PdP2 et P1C1P2). Cette distorsion provient probablement de la gêne stérique engendrée par la présence de PMe_3 à côté des groupements très encombrants Pi-Pr_2 et $\text{P(Nc-Hex}_2)_2$. Enfin, l'hyperconjugaison négative entre le carbone central et les trois centres phosphorés est indiquée par le raccourcissement des trois liaisons C-P (1.74-1.77 Å).

Bien que le palladadiphosphinocarbène **13** n'ait pu être généré proprement à partir de **9**, nous nous sommes demandés si les adduits obtenus, et notamment **14b**, pouvaient se

dissocier en solution pour générer le palladadiphosphinocarbène **13**. Pour cela, une réaction d'échange de bases de Lewis a été envisagée.

II.6 Etude de la dissociation de **14b**

II.6.1 Echange pyridine/DMAP (expérimental)

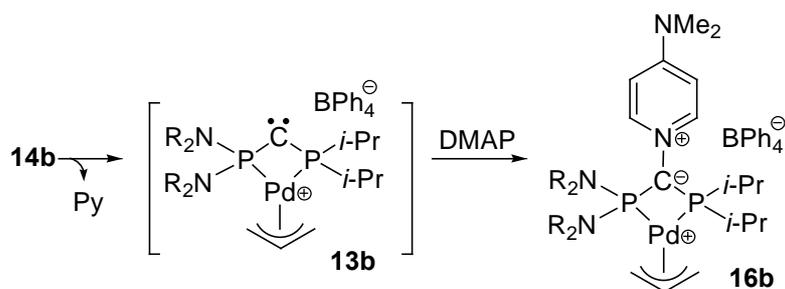


Figure 27: échange pyridine/DMAP

L'adduit pyridine **14b** réagit proprement et rapidement avec un équivalent de DMAP dans le dichlorométhane pour conduire quantitativement à l'adduit DMAP correspondant **16b** (figure 27). Ce dernier a été entièrement caractérisé par RMN multinoyaux et sa structure déduite par comparaison avec les données spectroscopiques de **14b**. La force motrice de cette réaction provient sans doute de la plus grande basicité (de Lewis) de la DMAP par rapport à celle de la pyridine, conduisant à une interaction donneur-accepteur plus forte et donc à une liaison C-N plus énergétique. D'un point de vue mécanistique, l'attaque de la DMAP sur le carbone anionique de **14b** semble plutôt défavorable et la réaction se déroule plus vraisemblablement par un mécanisme dissociatif impliquant, dans la première étape, la formation du palladadiphosphinocarbène **13b**.

Au vu de ce résultat, il semble finalement que ce composé doive bénéficier d'une certaine stabilité pour rendre la dissociation de l'adduit **14b** possible en solution. Des calculs ont alors été effectués pour rationaliser ces observations expérimentales, en collaboration avec Laurent Marron du Laboratoire de Nanaophysique, Magnétisme et Optoélectronique à Toulouse.

II.6.2 Echange pyridine/DMAP (théorique)

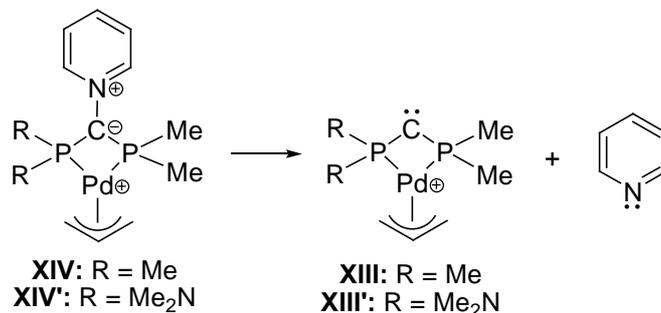


Figure 28: investigation théorique sur la dissociation des adduits pyridine

Pour étayer la formation transitoire du métalladiphosphinocarbène **13** lors de cette réaction d'échange, la dissociation de l'adduit pyridine a été étudiée théoriquement (figure 28). La pyridine et les composés modèles **XIV** et **XIII**, possédant deux substituants diméthylphosphino, ont été optimisés. L'énergie de dissociation de l'adduit **XIV** a alors été estimée à 29.7 kcal/mol (ΔG). Une énergie de dissociation légèrement plus faible ($\Delta G = 28.6$ kcal/mol) a été calculée lorsque des groupements amino sont introduits sur l'un des deux centres phosphorés (composés modèles **XIV'** et **XIII'**). Ces valeurs sont compatibles avec une réaction d'échange spontanée à température ambiante comme nous l'avons observé expérimentalement. Par comparaison, une énergie de dissociation de 63.3 kcal/mol a été calculée pour l'extrusion du carbène singulet parent CH₂ de l'ylure de pyridinium correspondant. Ces éléments suggèrent que le métalladiphosphinocarbène **13** doit bénéficier d'une stabilisation électronique certaine, dont la nature n'est pas évidente puisque les deux paires libres des atomes de phosphore sont déjà engagées dans les liaisons avec le palladium et ne peuvent donc interagir avec le centre carbénique.

Pour en savoir plus sur la structure électronique du palladiphosphinocarbène **13** ainsi que sur le mode de stabilisation mis en jeu, des calculs DFT ont été réalisés par Laurent Marron.

II.7 Étude théorique du palladadiphosphinocarbène

II.7.1 Structure du palladadiphosphinocarbène

Les calculs ont été réalisés au niveau B3PW91 (avec la base 6-31G(d,p)) sur le métalladiphosphinocarbène modèle **XIII'**, possédant un groupement diméthylphosphino et bis(diméthylamino)phosphino. La géométrie de ce composé a été optimisée (figure 29) aussi bien à l'état singulet $^1\text{XIII}'$ qu'à l'état triplet $^3\text{XIII}'$.

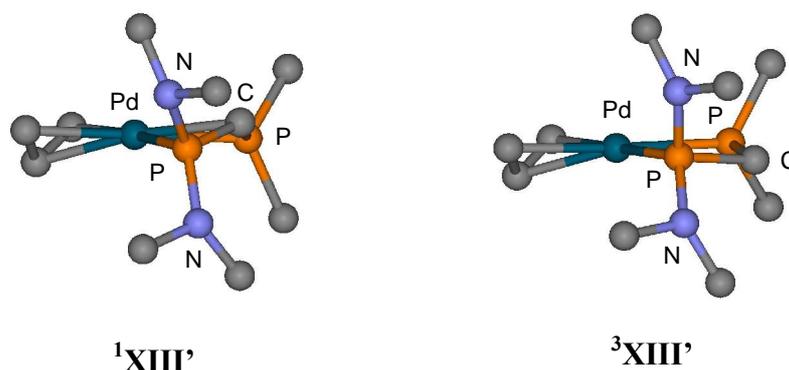


Figure 29: géométries optimisées de $^1\text{XIII}'$ et $^3\text{XIII}'$

La géométrie de l'état triplet $^3\text{XIII}'$ constitue simplement une structure de référence où seulement une très faible interaction entre le centre carbénique et les groupements voisins est prévue. En effet, étant donné le caractère diradicalaire des carbènes à l'état triplet, ils sont peu sensibles aux effets électroniques de substituants.

Le carbène singulet $^1\text{XIII}'$ présente une géométrie tout à fait inattendue où le centre carbénique sort du plan PCPPd (angle de 154.5° entre les plans PCP et PPdP) (figure 25). Cette situation est complètement différente de celle rencontrée dans $^3\text{XIII}'$ ainsi que dans l'adduit pyridine **XIV'** où le fragment PCPPd est parfaitement plan. L'angle PCP est plus ouvert dans l'état singulet (135.1°) que dans l'état triplet (108.3°), ce qui est la situation opposée à celle rencontrée chez la plupart des carbènes.¹⁵ On notera également le raccourcissement important de la distance PdC de 2.89 Å dans $^3\text{XIV}'$ à 2.27 Å dans $^1\text{XIII}'$. Ces observations soulèvent la question d'une possible interaction transannulaire entre le métal

et le centre carbénique (somme des rayons de van der Waals = 3.33 Å) dans l'état singulet. Une telle interaction permettrait également de rendre compte de l'écart énergétique assez important singulet/triplet, $^1\text{XIII}'$ étant 14.5 kcal/mol plus stable que $^3\text{XIII}'$. En effet, cette valeur est comparable à celle prédite pour les diphosphinocarbènes¹⁶ qui bénéficient eux, de la stabilisation du centre carbénique par les groupements σ^3 -phosphino.

Explorons plus en détail la structure électronique du palladadiphosphinocarbène $^1\text{XIII}'$ à l'aide de l'analyse des orbitales frontières.

II.7.2 Analyse des orbitales frontières de $^1\text{XIII}'$

L'analyse des orbitales frontières de $^1\text{XIII}'$ (figure 30) révèle tout d'abord que la paire libre du carbène (HO) est de symétrie p et située perpendiculairement au plan PCP. L'orbitale vacante du carbène (BV) est orientée approximativement selon la direction Pd-C.

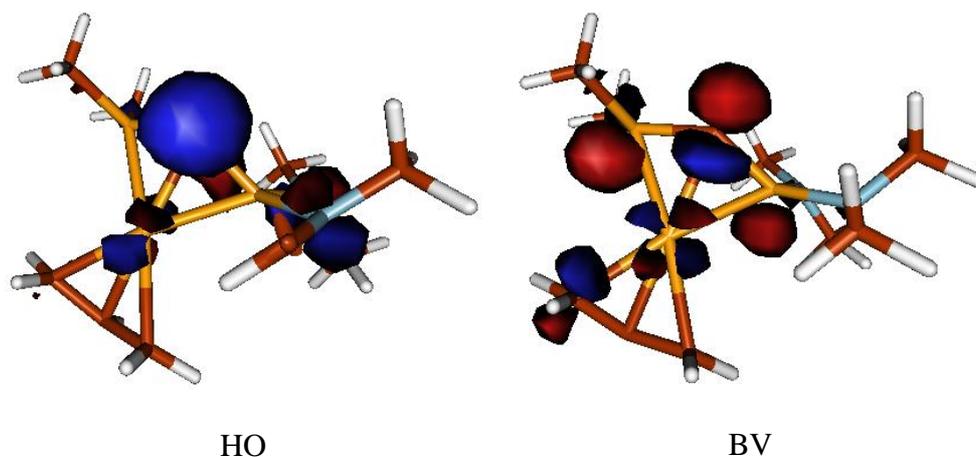


Figure 30: orbitales frontières de $^1\text{XIII}'$

La configuration électronique singulière de $^1\text{XIII}'$ est donc de type p_π^2 , ce qui diffère totalement de la configuration classique σ^2 , rencontrée chez les carbènes singulets à l'état fondamental (figure 27).

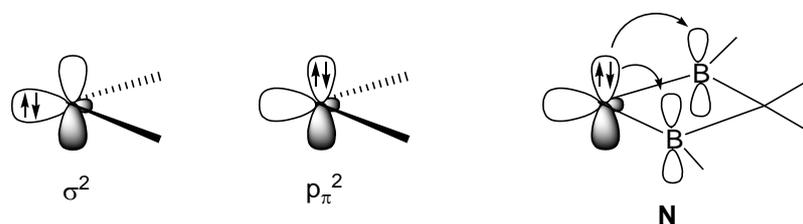


Figure 31: deux configurations possibles pour un carbène singlet à l'état fondamental

Cette structure électronique “inverse” a uniquement été prédite pour l’hypothétique diborylcarbene cyclique **N** (figure 31) où la structure p_{π}^2 est favorisée par la forte interaction (de type π) de l’orbitale p doublement occupée du centre carbénique avec les deux orbitales vacantes 2p des atomes de bore.¹⁷ A première vue, il semble que cette situation soit comparable à celle de **1XIII'** puisque la longueur des liaisons C-P (1.69 – 1.71 Å) indique une interaction de l’orbitale p du centre carbénique avec les deux groupements phosphorés σ^4 . Bien que cette interaction doive stabiliser la structure p_{π}^2 , elle n’explique pas la géométrie distordue du fragment PCPPd. En regardant attentivement la HOMO et la LUMO de **1XIII'**, on remarque que ces orbitales moléculaires ne sont pas uniquement centrées sur le carbone carbénique, mais aussi sur le palladium. Cela suggère fortement une interaction transannulaire entre le métal et le centre carbénique. Une analyse NBO¹⁸ a alors été réalisée pour confirmer cette situation.

II.7.3 Analyse NBO

Ce type d’analyse est particulièrement bien adapté à la description d’interaction de type donneur-accepteur et peut donc s’appliquer, *a priori*, à l’interaction transannulaire postulée entre la paire libre du carbène et une orbitale vide d métallique de symétrie adéquate.

Au second ordre, l’analyse NBO révèle que la paire libre du carbène est délocalisée sur des orbitales vides situées d’une part, sur le palladium mais aussi sur les deux groupements phosphorés. Il en résulte une énergie de stabilisation de 20 kcal/mol pour l’interaction transannulaire PdC et de 40 kcal/mol pour l’hyperconjugaison négative entre le carbène et les deux groupements phosphorés σ^4 . Outre la π donation du carbène vers le centre métallique, on observe une rétrodonation σ d’une orbitale occupée du métal vers la vacante σ du carbène (7 kcal/mol). Cette situation est complètement inversée par rapport à celle

rencontrée dans les complexes de type Fischer (figure 32) où il y a donation σ de la paire libre du carbène vers le métal et rétrodonation du métal dans l'orbitale p vacante du carbène. Cependant, notons que la force des interactions mises en jeu n'est pas comparable.

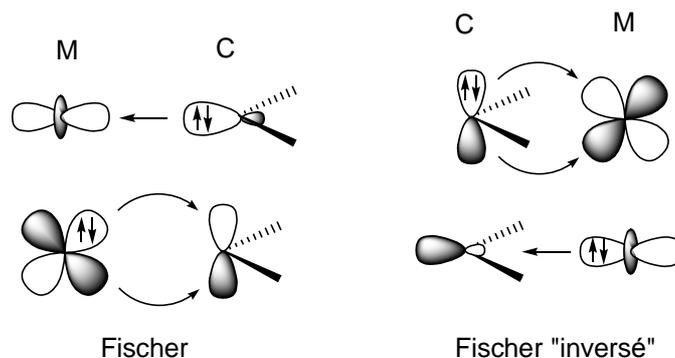


Figure 32

Enfin, les calculs théoriques ont permis de mettre en évidence la structure électronique inversée du palladadiphosphinocarbène **13** associée à un mode de stabilisation original.

III Conclusion et perspectives

La décomposition du complexe d' α -diazophosphine **2** n'a pas permis d'accéder au complexe de phosphinocarbène correspondant. Il semblerait que le composé formé après perte de diazote ne soit pas stable et évolue inexorablement vers de nombreux produits. Contrairement au complexe **2**, les complexes d' α -diazodiphosphines ne sont pas stables et évoluent vers des complexes de C-chlorodiphosphinométhanides, après perte de diazote. Ces derniers réagissent avec des bases de Lewis en présence d'abstracteurs de chlorure pour conduire aux produits de substitution correspondants.

La réaction d'échange spontanée entre la DMAP et la pyridine suggère la possible dissociation de ces adduits en solution et par conséquent la formation transitoire d'un métalladiphosphinocarbène. Bien que ces espèces n'aient pu être caractérisées spectroscopiquement, leur formation est en accord avec la faible énergie de dissociation calculée pour les composés modèles. Les calculs DFT et analyses NBO menés sur ce métalladiphosphinocarbène ont révélé une géométrie particulière associée à une configuration

singulet inversée p_{π}^2 du centre carbénique. Cette configuration singulière est renforcée par des interactions trans-annulaires PdC dont la symétrie est opposée à celle rencontrée dans les complexes de Fischer (donation $\pi_{C \rightarrow Pd}$ et rétrodonation $\sigma_{Pd \rightarrow C}$).

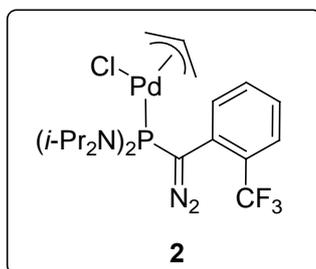
En jouant sur la nature du fragment métallique et des substituants portés par les atomes de phosphore, la caractérisation de “complexes de type Fischer inversé” apparaît désormais tout à fait réalisable.

Références bibliographiques

1. E. O. Fischer, R. Restmeier *Z. Naturforsch* **1983**, 38b, 582.
2. (a) F. R. Kreissl, J. Ostermeier, C. Ogric *Chem. Ber.* **1995**, 128, 289. (b) T. Lehotkay, K. Wurst, P. Jaitner, F. R. Kreissl *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 105.
3. (a) T. P. Kee, V. C. Gibson, W. Clegg *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, C14. (b) V. C. Gibson, P. D. Grebenik, M. L. H. Green *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1101. (c) V. C. Gibson, C. E. Graimann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik, K. Prout *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1985**, 2025. (d) M. L. H. Green, P. M. Hare, J. A. Bandy *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 61.
4. E. Despagnet, K. Miqueu, H. Gornitzka, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11834.
5. T. Cantat, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch *Chem. Commun.* **2004**, 1274.
6. D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700.
7. K. Miqueu, E. Despagnet-Ayoub, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5858.
8. M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959.
9. J. Ruiz, M. E. G. Mosquera, G. Garcia, E. Patron, V. Riera, S. Garcia-Granda, F. Van der Maelen *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4767.
10. (a) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 622. (b) Y. Mizobe, Y. Ishii, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 139, 281.
11. E. Despagnet-Ayoub, H. Gornitzka, J. Fawcett, P. W. Dyer, D. Bourissou, G. Bertrand *Organometallics* **2003**, 22, 1358.
12. M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1998**.
13. (a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4781. (b) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1429.
14. (a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463. (b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 621. (c) N. Merceron, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, **2003**. (d) S. Solé, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*, **2002**.
15. (a) R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485. (b)

- N. C. Baird, K. F. Taylor *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1333.
16. M. R. Hoffmann, K. J. Kuhler *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8029. (c) D. A. Dixon, K. B. Dobbs, A. J. III Arduengo, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782. (d) L. Nyulaszi, D. Szieberth, J. Reffy, T. Veszpremi *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *453*, 91. (e) W. W. Schoeller *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 369.
17. (a) P. H. M. Budzelaar, P. v. R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 825. (b) P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. v. R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773.
18. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

Partie expérimentale

Synthèse du complexe 2 :

49 mg d'(ortho-trifluorométhylphényl)[bis(disopropylamino)phosphino]diazométhane (0.12 mmol) sont dissouts dans 1 mL de dichlorométhane. La solution est refroidie à -80°C et 18 mg (0.097 mmol) de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$, dissouts dans 1 mL de dichlorométhane, sont additionnés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est remonté à température ambiante puis concentré. On obtient une poudre jaune (51 mg, 90%) qui est cristallisée dans un mélange dichlorométhane / pentane (1 / 3) à -30°C .

T_{fusion} : $117\text{-}118^{\circ}\text{C}$

RMN ^{31}P (CD_2Cl_2 , 160 MHz) : 113.4 (s)

RMN ^{19}F (C_6D_6 , 188 MHz) : 13.8 (s)

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) :

1.59-1.42 (m, 24 H, CH_3)	4.50 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 8.4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$)
2.30 (m, 1 H, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$)	5.38 (m, 1 H, CH_{allyl})
2.92 (m, 1 H, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$)	7.41 (pseudo-t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{arom})
3.58 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$)	7.62 (pseudo-t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{arom})
4.01 (m, 2 H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	7.69 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{arom})
4.13 (m, 2 H, $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$)	7.80 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H_{arom})

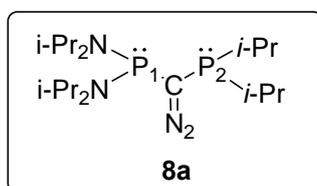
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) :

131.8 (s, CH_{arom})	127.8 (m, CH_{arom})
130.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17$ Hz, C_{ipso})	127.5 (q, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Hz, C_{ortho})
130.3 (d, $J_{\text{CP}} = 9$ Hz, CH_{arom})	126.8 (s, CH_{arom})

124.8 (q, $^1J_{CF} = 272$ Hz, CF_3)	50.5 (m, $CHi-Pr$)
117.2 (d, $J_{CP} = 7$ Hz, CH_{allyl})	34.5 (s, CH_3i-Pr)
79.4 (d, $J_{CP} = 40$ Hz, CH_2_{allyl})	25.8 (s, CH_3i-Pr)
59.1 (s, CH_2_{allyl})	25.3 (s, CH_3i-Pr)
51.7 (d, $^1J_{CP} = 35$ Hz, CN_2)	22.8 (s, CH_3i-Pr)
50.7 (m, $CHi-Pr$)	

IR (CH_2Cl_2) : $\nu_{CN_2} = 2047$ cm^{-1}

Synthèse du composé **8a** :

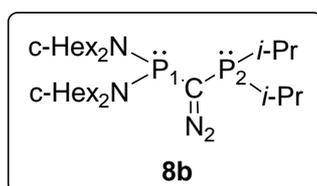


Dans un Schlenk, 333 mg (1.22 mmol) de [bis(diiso-propylamino)phosphino]diazométhane sont dissouts dans 15 mL de THF. La solution est refroidie à $-78^\circ C$ puis 0.77 mL (1.22 mmol) de BuLi (1.6 M) sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 45 min. A $-78^\circ C$, 0.20 mL (1.22 mmol) de chlorodiisopropylphosphine sont additionnés goutte à goutte. Après 10 min. d'agitation à $-78^\circ C$, la solution est agitée 30 min à température ambiante. La solution est alors concentrée, reprise au pentane puis concentrée. Le résidu est alors repris dans 5 mL de pentane. La solution hétérogène obtenue est alors filtrée sur fritté avec célite. Le solvant est évaporé ; on récupère alors une huile rouge (436 mg, 92%).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6) : 66.4 (d, $^2J_{PP} = 128$ Hz, $PNi-Pr_2$), - 2.5 (d, $^2J_{PP} = 128$ Hz, $Pi-Pr_2$)

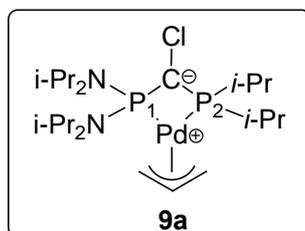
RMN 1H (C_6D_6) :

- 1.27 (ddd, 6 H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^3J_{HP2} = 16.4$ Hz, $^5J_{HP1} = 1.1$ Hz, CH_3i-Pr)
- 1.28 (ddd, 6 H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^3J_{HP2} = 16.4$ Hz, $^5J_{HP1} = 1.3$ Hz, CH_3i-Pr)
- 1.31 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, CH_3Ni-Pr), 1.43 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, CH_3Ni-Pr)
- 1.90 (sept, 2 H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $CHi-Pr$)
- 3.49 (sept d, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $^3J_{HP1} = 1.6$ Hz, CHN)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) :19.5 (d, $^2J_{\text{CP}2} = 8$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)20.4 (dd, $^2J_{\text{CP}2} = 20$ Hz, $^4J_{\text{CP}1} = 3$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)24.7 (d, $^3J_{\text{CP}1} = 7$ Hz, $\text{CH}_3Ni\text{-Pr}$)25.3 (dd, $^1J_{\text{CP}2} = 3$ Hz, $^3J_{\text{CP}1} = 8$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)25.6 (dd, $^1J_{\text{CP}2} = 18$ Hz, $^3J_{\text{CP}1} = 2$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)33.0 (dd, $^1J_{\text{CP}1} = 36$ Hz, $^1J_{\text{CP}2} = 71$ Hz, CN_2)48.0 (d, $^2J_{\text{CP}1} = 13$ Hz, CHNi-Pr)**IR (Et_2O) :** $\nu_{\text{CN}_2} = 2012$ cm^{-1} **Synthèse du composé **8b** :**

336 mg de [bis(dicyclohexylamino)phosphino]diazométhane (0.78 mmol) sont dissouts dans 7 mL de THF. A -78°C , on ajoute alors, goutte à goutte, une solution de LDA (0.78 mmol) dans 5 mL de THF. Après 30 min sous agitation à cette température, 0.12 mL (0.78 mmol) de chlorodiisopropylphosphine sont ajoutés goutte à goutte. Le bain froid est enlevé et une fois le mélange réactionnel revenu à température ambiante, la solution est concentrée puis reprise au pentane. La solution est reconcentrée puis reprise à nouveau au pentane. La solution hétérogène ainsi obtenue est filtrée sur fritté avec célite. Après évaporation du solvant, on récupère **8b** sous forme d'une poudre ocre (406 mg, 95%). Finalement **8b** est recristallisé dans l'éther à -30°C .

T_{fusion} : $54\text{-}56^\circ\text{C}$ **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) :** 67.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 132$ Hz, PNC-Hex_2), - 3.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 132$ Hz, Pi-Pr_2)**IR (THF) :** $\nu_{\text{CN}_2} = 2015$ cm^{-1}

Synthèse du complexe **9a** :

110 mg (0.6 mmol) de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$, dissouts dans 4 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés à -78°C à une solution de **8a** (0.7 mmol) dans 4 mL de CH_2Cl_2 . Après retour à température ambiante, la solution est agitée pendant 1h. Après évaporation du solvant, le résidu est extrait avec 4x10 mL de pentane. **9a** est obtenu sous forme d'un résidu jaune huileux (277 mg, 85%).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) : 61.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, PNi-Pr_2), 40.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 22$ Hz, Pi-Pr_2)

RMN ^1H (CD_2Cl_2) :

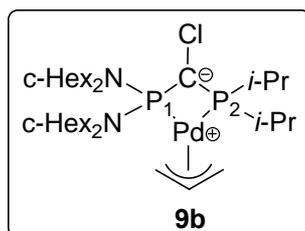
- 1.10 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}2} = 18.0$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 1.16 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}2} = 18.0$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 1.18 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}2} = 15.2$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 1.27 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{Ni-Pr}$)
- 1.28 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{Ni-Pr}$)
- 1.31 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{Ni-Pr}$)
- 1.34 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{Ni-Pr}$)
- 2.18 (sept d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HP}1} = 1.2$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
- 2.24 (sept d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HP}1} = 1.2$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
- 2.42 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{HP}1} = 12.4$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 1.2$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
- 2.60 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, $J_{\text{HP}1} = 5.2$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
- 3.82 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
- 4.11 (sept d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HP}1} = 18.4$ Hz, CHN)
- 4.15 (sept d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{HP}1} = 18.8$ Hz, CHN)
- 4.91 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{allyl})$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) :

- 19.9 (s, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

- 20.0 (s, CH₃*i*-Pr)
 20.7 (d, ²J_{CP2} = 6 Hz, CH₃*i*-Pr)
 20.8 (d, ²J_{CP2} = 6 Hz, CH₃*i*-Pr)
 24.5 (d, ³J_{CP1} = 3 Hz, CH₃*Ni*-Pr)
 24.6 (d, ³J_{CP1} = 2 Hz, CH₃*Ni*-Pr)
 24.9 (d, ³J_{CP1} = 3 Hz, CH₃*Ni*-Pr)
 25.3 (d, ³J_{CP1} = 3 Hz, CH₃*Ni*-Pr)
 27.6 (dd, ¹J_{CP2} = 18 Hz, ³J_{CP1} = 5 Hz, CH*i*-Pr)
 27.8 (dd, ¹J_{CP2} = 18 Hz, ³J_{CP1} = 4 Hz, CH*i*-Pr)
 39.2 (dd, J_{CP1} = 39 Hz, J_{CP2} = 47 Hz, CCl)
 47.4 (d, ²J_{CP1} = 10 Hz, CHN)
 47.7 (d, ²J_{CP1} = 11 Hz, CHN)
 53.8 (dd, J_{CP1} = 42 Hz, J_{CP2} = 5 Hz, CH₂(allyl))
 63.2 (dd, J_{CP1} = 12 Hz, J_{CP2} = 30 Hz, CH₂(allyl))
 116.4 (dd, J_{CP1} = 9 Hz, J_{CP2} = 5 Hz, CH(allyl))

Synthèse du complexe **9b** :

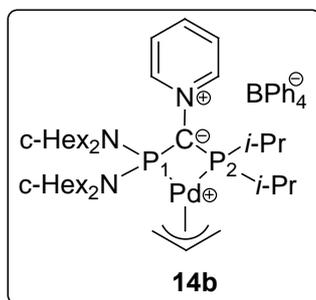


Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit pour **9a**. **9b** est recristallisé dans le toluène à -30°C . On obtient alors 367 mg (87%) de **9b** sous forme de cristaux jaunes.

T_{fusion} : 148-150°C

RMN ³¹P{¹H} (C₆D₆) : 62.2 (d, ²J_{PP} = 17 Hz, PN*c*-Hex₂), 36.5 (d, ²J_{PP} = 17 Hz, P*i*-Pr₂)

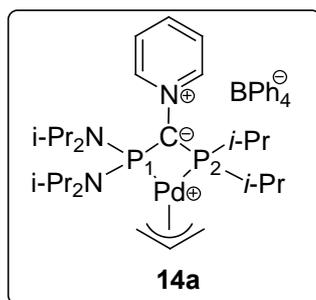
Masse (FAB) : 705 [M+H]⁺

Synthèse du complexe **14b** :

A -78°C , 0.042 mL (0.52 mmol) de pyridine sont ajoutés à 283 mg (0.52 mmol) de **8b** en solution dans 3 mL de CH_2Cl_2 . Cette solution est transférée à -30°C sur une suspension de NaBPh_4 (195 mg, 0.57 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 . Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 30 min. NaCl est filtré et le solvant évaporé. Après recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, on obtient 482 mg de **14b** sous forme de cristaux jaunes (87%).

T_{fusion} : $167\text{-}169^{\circ}\text{C}$

$\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2) : 30.9 (d, $J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz, Pi-Pr_2), 66.0 (large, PNc-Hex_2)

Synthèse du complexe **14a** :

Le mode opératoire utilisé est le même que celui décrit pour **14b**.

$\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : 34.1 (d, $J_{\text{PP}} = 4.9$ Hz, Pi-Pr_2), 68.7 (d, $J_{\text{PP}} = 4.9$ Hz, PNi-Pr_2)

RMN^1H (CDCl_3) :

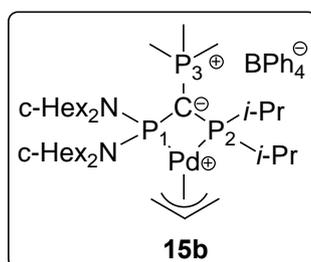
1.00 (br, 3 H, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.14 (br, 3 H, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.21 (br, 3 H, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	4.23 (br, 1 H, CH ₂ (allyl))
1.24 (br, 3 H, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	4.32 (br, 1 H, CH ₂ (allyl))
1.24-1.32 (br, 12 H, CH ₃ N)	5.16 (m, 1 H, CH(allyl))
1.42 (br, 12 H, CH ₃ N)	6.85 (br, 3 H, CH _{Py})
2.41 (br, 1 H, CH <i>i</i> -Pr)	6.95 (br, 4 H, CH _{BPh})
2.50 (br, 1 H, CH <i>i</i> -Pr)	7.10 (br, 8 H, CH _{BPh})
2.76 (br, 2 H, CH ₂ (allyl))	7.52 (br, 8 H, CH _{BPh})
3.86 (br, 2 H, CHN)	7.82 (br, 2 H, CH _{Py})
3.95 (br, 2 H, CHN)	

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) :

20.8 (s, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	60.3 (dd, $J_{CP1} = 42.0$ Hz, $J_{CP2} = 5.3$ Hz, CH ₂ (allyl))
21.0 (s, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	65.5 (dd, $J_{CP1} = 13.1$ Hz, $J_{CP2} = 30.7$ Hz, CH ₂ (allyl))
22.5 (d, $J_{CP2} = 8.7$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	119.2 (dd, $J_{CP1} = 10.1$ Hz, $J_{CP2} = 6.2$ Hz, CH(allyl))
22.9 (d, $J_{CP2} = 8.1$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	122.1 (s, CH _{BPh})
24.3 (d, $J_{CP1} = 4.7$ Hz, CH ₃ N <i>i</i> -Pr)	126.0 (q, $J_{CB} = 2.7$ Hz, CH _{BPh})
24.4 (d, $J_{CP1} = 4.0$ Hz, CH ₃ N <i>i</i> -Pr)	127.8 (s, CH _{Py})
26.0 (s, CH ₃ N <i>i</i> -Pr)	131.7 (s, CH _{Py})
26.2 (s, CH ₃ N <i>i</i> -Pr)	133.3 (s, CH _{Py})
28.9 (dd, $J_{CP1} = 5.7$ Hz, $J_{CP2} = 30.4$ Hz, CH <i>i</i> -Pr)	136.8 (s, CH _{BPh})
29.2 (dd, $J_{CP1} = 3.9$ Hz, $J_{CP2} = 30.5$ Hz, CH <i>i</i> -Pr)	164.6 (q, $J_{CB} = 49.3$ Hz, C _{BPh})
49.6 (d, $J_{CP1} = 11.0$ Hz, CHN <i>i</i> -Pr)	le C _{ylure} n'a pas été observé
50.6 (d, $J_{CP1} = 11.5$ Hz, CHN <i>i</i> -Pr)	

Synthèse du complexe **15b :**

0.37 mL (0.37 mmol) de triméthylphosphine sont ajoutés à température ambiante à **8b** (258 mg, 0.37 mmol) en solution dans 5 mL de THF. Cette solution est transférée à -78°C sur une suspension de NaBPh_4 (137 mg, 0.40 mmol) dans 1.5 mL de THF. Après retour à température ambiante, la suspension est agitée pendant 1h. Le solvant est évaporé et le solide est lavé avec 2x5 mL d' Et_2O puis extrait avec 5 mL de CH_2Cl_2 . **15b** est cristallisé par diffusion lente d' Et_2O dans une solution concentrée de **15b** dans le CH_2Cl_2 . **15b** est obtenu sous forme de cristaux jaunes clairs (322 mg, 82%).

T_{fusion} : $214\text{-}216^{\circ}\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) :

2.5 (dd, $J_{\text{P}_3\text{P}_1} = 16$ Hz, $J_{\text{P}_3\text{P}_2} = 7$ Hz, PMe_3)

26.9 (dd, $J_{\text{P}_2\text{P}_1} = 82$ Hz, $J_{\text{P}_2\text{P}_3} = 7$ Hz, $\text{P}i\text{-Pr}_2$)

63.8 (dd, $J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 82$ Hz, $J_{\text{P}_1\text{P}_3} = 16$ Hz, $\text{PN}c\text{-Hex}_2$)

RMN ^1H (CDCl_3) :

1.17 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 19.2$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.22 (m, 12 H, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)

1.28 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 18.8$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.29 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 17.6$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.31 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 16.9$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)

1.63 (d, 9 H, $^2J_{\text{HP}_3} = 12.4$ Hz, PMe_3)

1.68-2.04 (m, 28 H, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)

2.15 (sept d d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HP}_1} = 3.2$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 10.4$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)

2.28 (sept d d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HP}_1} = 3.2$ Hz, $J_{\text{HP}_2} = 10.4$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)

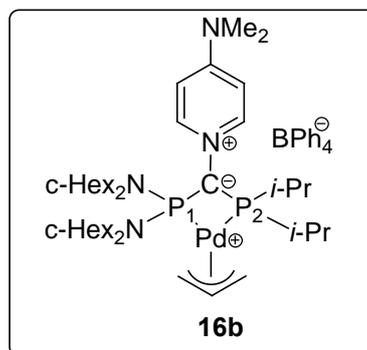
2.70 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)

3.51 (m, 4 H, CHN*c*-Hex)
 4.04 (m, 1 H, CH₂(allyl))
 4.14 (t_{like}, $J_{HH} = 8.4$ Hz, $J_{HP1} = 8.4$ Hz, CH₂(allyl))
 5.12 (m, 1 H, CH(allyl))
 6.95 (t, 4 H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{BPh})
 7.10 (t_{like}, 8 H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_{BPh})
 7.38 (br, 8 H, CH_{BPh})

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃) :

16.9 (d, $^1J_{CP} = 57.3$ Hz, PMe ₃)	35.8 (d, $J_{CP1} = 2.7$ Hz, CH ₂ <i>c</i> -Hex)
20.0 (d, $J_{CP2} = 2.6$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	36.0 (d, $J_{CP1} = 2.3$ Hz, CH ₂ <i>c</i> -Hex)
20.1 (d, $J_{CP2} = 2.7$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	57.8 (dd, $J_{CP1} = 45.6$ Hz, $J_{CP2} = 7.0$ Hz, CH ₂ (allyl))
22.6 (d, $J_{CP2} = 6.0$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	59.1 (d, $J_{CP1} = 10.2$ Hz, CHN <i>c</i> -Hex)
22.7 (d, $J_{CP2} = 6.1$ Hz, CH ₃ <i>i</i> -Pr)	59.4 (d, $J_{CP1} = 10.8$ Hz, CHN <i>c</i> -Hex)
26.1 (s, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	65.8 (dd, $J_{CP1} = 15.5$ Hz, $J_{CP2} = 33.0$ Hz, CH ₂ (allyl))
26.2 (s, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	119.2 (dd, $J_{CP1} = 11.6$ Hz, $J_{CP2} = 6.7$ Hz, CH(allyl))
27.9 (s, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	122.2 (s, CH _{BPh})
28.0 (br, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	126.1 (q, $J_{CB} = 2.7$ Hz, CH _{BPh})
29.0 (dd, $J_{CP1} = 5.0$ Hz, $J_{CP2} = 18.6$, CH <i>i</i> -Pr)	136.3 (s, CH _{BPh})
29.1 (dd, $J_{CP1} = 5.0$ Hz, $J_{CP2} = 18.6$, CH <i>i</i> -Pr)	164.4 (q, $J_{CB} = 49.3$ Hz, C _{BPh})
33.7 (ddd, $J_{CP1} = 33.2$ Hz, $J_{CP2} = 23.4$ Hz, $J_{CP3} = 58.3$, C _{ylure})	
35.5 (d, $J_{CP1} = 3.3$ Hz, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	
35.6 (d, $J_{CP1} = 3.5$ Hz, CH ₂ <i>c</i> -Hex)	

Masse (FAB) : 743 [M]⁺.

Synthèse du complexe **16b :**

Une solution de 11 mg (0.085 mmol) de DMAP dans 1 mL de CH_2Cl_2 est ajoutée à -80°C à une solution de **14b** (60 mg, 0.085 mmol) dans 1 mL de CH_2Cl_2 . Après évaporation du solvant, le solide est lavé avec 5 mL d' Et_2O . On obtient alors **14b** sous forme de poudre jaune (89 mg, 94%).

T_{fusion} : 188-190°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): 31.4 (d, $J_{\text{PP}} = 8$ Hz, $\text{P}i\text{-Pr}_2$), 60.6 (large, PNc-Hex_2)

RMN ^1H (CDCl_3):

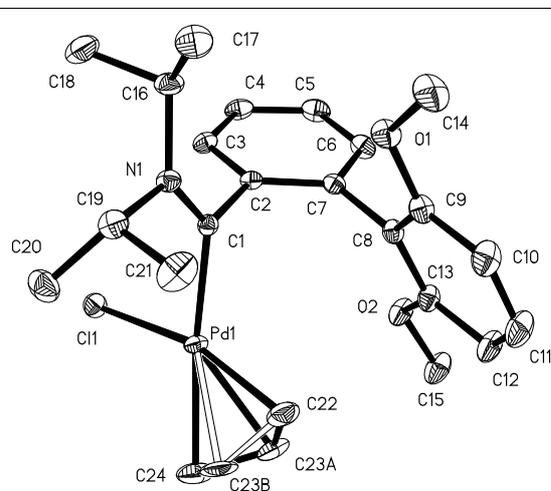
- 1.01 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 16.2$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 1.14 (dd, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 17.4$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 1.18 (dd, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 18.0$ Hz, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
- 2.19 (sept d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 7.1$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
- 2.29 (sept d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{HP}2} = 7.1$ Hz, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
- 2.55 (s, 6 H, NMe_2)
- 2.62 (m, 2 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
- 3.46 (m, 4 H, CHNc-Hex)
- 4.08 (m, 2 H, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
- 5.05 (m, 1H, $\text{CH}(\text{allyl})$)
- 6.02 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH_{DMAP})
- 6.90 (t, 4 H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_{BPh})
- 7.05 (t_{like} , 8 H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{BPh})
- 7.46 (br, 8 H, CH_{BPh})
- 7.69 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH_{DMAP})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6):

- 20.2 (s, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
20.3 (s, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
20.8 (d, $J_{\text{CP}2} = 5.7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
21.2 (d, $J_{\text{CP}2} = 5.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3i\text{-Pr}$)
25.8 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
25.9 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
27.4 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
27.5 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
27.6 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
27.7 (s, $\text{CH}_2\text{Nc-Hex}$)
28.3 (dd, $J_{\text{CP}1} = 5.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 17.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
28.4 (dd, $J_{\text{CP}1} = 6.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 17.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}i\text{-Pr}$)
35.6 (d, $J_{\text{CP}1} = 2.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)
35.7 (d, $J_{\text{CP}1} = 2.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)
35.9 (s, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)
36.0 (s, $\text{CH}_2c\text{-Hex}$)
39.7 (s, NMe_2)
56.3 (dd, $J_{\text{CP}1} = 43.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 5.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
58.0 (d, $J_{\text{CP}1} = 9.8 \text{ Hz}$, CHNc-Hex)
58.5 (d, $J_{\text{CP}1} = 9.8 \text{ Hz}$, CHNc-Hex)
64.3 (dd, $J_{\text{CP}1} = 13.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 31.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{allyl})$)
65.3 (dd, $J_{\text{CP}1} = 36.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 42.3 \text{ Hz}$, C_{ylure})
107.4 (s, CH_{DMAP})
117.6 (dd, $J_{\text{CP}1} = 10.2 \text{ Hz}$, $J_{\text{CP}2} = 5.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{allyl})$)
121.6 (s, CH_{BPh})
125.5 (s, CH_{BPh})
136.3 (s, CH_{BPh})
141.5 (s, CH_{DMAP})
164.2 (q, $J_{\text{CB}} = 49.3 \text{ Hz}$, C_{BPh})

Annexes

Annexe 1

**Complex 8**

Crystal system: Monoclinic

Space group: P2(1)/n

Unit cell dimensions:

a = 8.7418(6) Å

 $\alpha = 90^\circ$.

b = 15.2165(11) Å

 $\beta = 92.402(3)^\circ$.

c = 17.4550(12) Å

 $\gamma = 90^\circ$.Volume 2319.8(3) Å³Density (calculated): 1.456 Mg/m³Absorption coefficient: 0.934 mm⁻¹Crystal size: 0.55 x 0.36 x 0.26 mm³

Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ Cl N O ₂ Pd
Formula weight	508.36
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Z	4
F(000)	1048
Theta range for data collection	2.34 to 33.14°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	79912
Independent reflections	8839 [R(int) = 0.0271]
Completeness to theta = 33.14°	99.9 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.7932 and 0.6275
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8839 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F ²	1.150
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0536
R indices (all data)	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0543
Extinction coefficient	0.00056(12)
Largest diff. peak and hole	0.730 and -0.618 e.Å ⁻³

Annexe 1

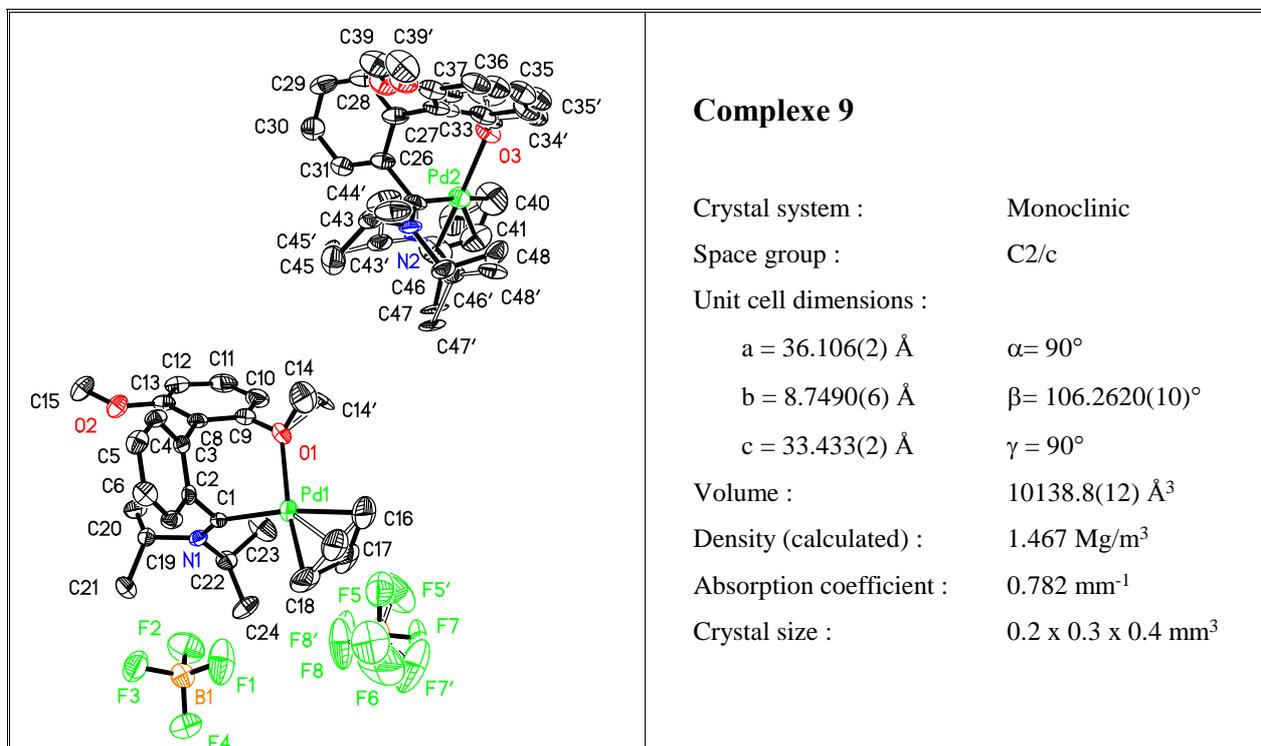
Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1)-C(22)	2.1064(12)	C(1)-C(2)	1.4926(14)	C(11)-C(12)	1.3865(18)
Pd(1)-C(23A)	2.1416(15)	C(2)-C(3)	1.4028(15)	C(12)-C(13)	1.3961(17)
Pd(1)-C(23B)	2.151(5)	C(2)-C(7)	1.4048(15)	C(16)-C(18)	1.5249(19)
Pd(1)-C(24)	2.2115(13)	C(3)-C(4)	1.3872(16)	C(16)-C(17)	1.5260(18)
Pd(1)-Cl(1)	2.3787(3)	C(4)-C(5)	1.3859(18)	C(19)-C(20)	1.5165(19)
O(1)-C(9)	1.3690(15)	C(5)-C(6)	1.3845(17)	C(19)-C(21)	1.5206(18)
O(1)-C(14)	1.4280(15)	C(6)-C(7)	1.4027(15)	C(22)-C(23A)	1.379(2)
O(2)-C(13)	1.3575(14)	C(7)-C(8)	1.4902(15)	C(22)-C(23B)	1.396(7)
O(2)-C(15)	1.4302(15)	C(8)-C(9)	1.3997(15)	C(23A)-C(24)	1.406(2)
N(1)-C(1)	1.3076(13)	C(8)-C(13)	1.4079(16)	C(23B)-C(24)	1.320(7)
N(1)-C(16)	1.4970(15)	C(9)-C(10)	1.3982(17)		
N(1)-C(19)	1.5025(15)	C(10)-C(11)	1.386(2)		

Angles (°)

C(1)-Pd(1)-C(22)	105.05(5)	C(2)-C(7)-C(8)	123.40(9)
C(1)-Pd(1)-C(23A)	135.77(6)	C(9)-C(8)-C(13)	117.69(10)
C(22)-Pd(1)-C(23A)	37.89(6)	C(9)-C(8)-C(7)	123.20(10)
C(1)-Pd(1)-C(23B)	138.4(2)	C(13)-C(8)-C(7)	118.97(9)
C(22)-Pd(1)-C(23B)	38.26(19)	O(1)-C(9)-C(10)	122.63(10)
C(23A)-Pd(1)-C(23B)	33.1(2)	O(1)-C(9)-C(8)	115.79(10)
C(1)-Pd(1)-C(24)	172.73(5)	C(10)-C(9)-C(8)	121.56(11)
C(22)-Pd(1)-C(24)	67.69(5)	C(11)-C(10)-C(9)	118.86(11)
C(23A)-Pd(1)-C(24)	37.66(6)	C(10)-C(11)-C(12)	121.54(12)
C(23B)-Pd(1)-C(24)	35.2(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.91(12)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.83(3)	O(2)-C(13)-C(12)	123.26(11)
C(22)-Pd(1)-Cl(1)	164.88(4)	O(2)-C(13)-C(8)	115.33(10)
C(23A)-Pd(1)-Cl(1)	129.85(5)	C(12)-C(13)-C(8)	121.40(10)
C(23B)-Pd(1)-Cl(1)	126.97(19)	N(1)-C(16)-C(18)	110.34(10)
C(24)-Pd(1)-Cl(1)	97.44(4)	N(1)-C(16)-C(17)	112.32(11)
C(9)-O(1)-C(14)	115.83(10)	C(18)-C(16)-C(17)	110.67(11)
C(13)-O(2)-C(15)	117.80(10)	N(1)-C(19)-C(20)	113.11(10)
C(1)-N(1)-C(16)	124.13(9)	N(1)-C(19)-C(21)	109.66(10)
C(1)-N(1)-C(19)	121.87(9)	C(20)-C(19)-C(21)	113.02(11)
C(16)-N(1)-C(19)	114.00(9)	C(23A)-C(22)-C(23B)	52.3(3)
N(1)-C(1)-C(2)	118.26(9)	C(23A)-C(22)-Pd(1)	72.44(8)
N(1)-C(1)-Pd(1)	129.29(8)	C(23B)-C(22)-Pd(1)	72.6(2)
C(2)-C(1)-Pd(1)	111.04(7)	C(22)-C(23A)-C(24)	119.49(16)
C(3)-C(2)-C(7)	119.11(10)	C(22)-C(23A)-Pd(1)	69.67(8)
C(3)-C(2)-C(1)	117.82(9)	C(24)-C(23A)-Pd(1)	73.87(8)
C(7)-C(2)-C(1)	122.75(9)	C(24)-C(23B)-C(22)	124.7(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.90(11)	C(24)-C(23B)-Pd(1)	74.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.16(11)	C(22)-C(23B)-Pd(1)	69.2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.40(10)	C(23B)-C(24)-C(23A)	53.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.57(11)	C(23B)-C(24)-Pd(1)	69.9(2)
C(6)-C(7)-C(2)	118.76(10)	C(23A)-C(24)-Pd(1)	68.47(8)
C(6)-C(7)-C(8)	117.78(10)		

Annexe 2



Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ B F ₄ N O ₂ Pd
Formula weight	559.72
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Z	16
F(000)	4576
Theta range for data collection	5.15 to 24.71°.
Index ranges	-42<=h<=40, -9<=k<=10, -38<=l<=39
Reflections collected	25038
Independent reflections	8566 [R(int) = 0.0599]
Completeness to theta = 24.71°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.835836
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8566 / 637 / 814
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1049
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.1167
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.432 e.Å ⁻³

Annexe 2

Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-N(1)	1.286(5)	C(22)-C(24)	1.513(7)	Pd(2)-C(41')	2.107(15)
C(1)-C(2)	1.491(6)	C(22)-N(1)	1.516(5)	Pd(2)-C(41)	2.127(8)
C(1)-Pd(1)	2.035(4)	C(26)-C(31)	1.395(7)	Pd(2)-C(40)	2.241(7)
C(2)-C(7)	1.403(6)	C(26)-C(27)	1.398(6)	C(40)-C(41')	1.289(17)
C(2)-C(3)	1.404(6)	C(26)-C(25)	1.495(7)	C(40)-C(41)	1.298(11)
C(3)-C(4)	1.395(6)	C(27)-C(28)	1.382(7)	C(41)-C(42)	1.336(11)
C(3)-C(8)	1.490(6)	C(27)-C(32)	1.43(2)	C(42)-C(41')	1.312(17)
C(4)-C(5)	1.376(7)	C(27)-C(32')	1.571(15)	C(25)-N(2')	1.273(14)
C(5)-C(6)	1.387(7)	C(28)-C(29)	1.378(8)	C(25)-N(2)	1.317(8)
C(6)-C(7)	1.375(6)	C(29)-C(30)	1.377(7)	N(2)-C(43)	1.501(11)
C(8)-C(9)	1.395(7)	C(30)-C(31)	1.385(7)	N(2)-C(46)	1.518(8)
C(8)-C(13)	1.401(6)	C(32)-C(33)	1.378(14)	C(43)-C(44)	1.516(11)
C(9)-O(1)	1.396(6)	C(32)-C(37)	1.430(14)	C(43)-C(45)	1.533(11)
C(9)-C(10)	1.396(7)	C(33)-C(34)	1.394(14)	C(46)-C(48)	1.515(10)
C(10)-C(11)	1.362(8)	C(33)-O(3)	1.617(19)	C(46)-C(47)	1.536(12)
C(11)-C(12)	1.385(7)	C(34)-C(35)	1.385(16)	N(2')-C(46')	1.485(15)
C(12)-C(13)	1.387(6)	C(35)-C(36)	1.366(16)	N(2')-C(43')	1.490(16)
C(13)-O(2)	1.365(6)	C(36)-C(37)	1.385(15)	C(43')-C(44')	1.497(18)
O(1)-C(14)	1.365(18)	C(37)-O(4)	1.358(14)	C(43')-C(45')	1.533(17)
O(1)-C(14')	1.50(3)	O(4)-C(39)	1.428(13)	C(46')-C(48')	1.522(17)
O(1)-Pd(1)	2.214(3)	C(32')-C(33')	1.386(10)	C(46')-C(47')	1.535(17)
C(15)-O(2)	1.423(6)	C(32')-C(37')	1.426(10)	B(1)-F(1)	1.358(6)
Pd(1)-C(18)	2.089(6)	C(33')-O(3)	1.269(13)	B(1)-F(2)	1.369(6)
Pd(1)-C(17')	2.125(9)	C(33')-C(34')	1.383(10)	B(1)-F(4)	1.371(6)
Pd(1)-C(17)	2.139(12)	C(34')-C(35')	1.383(12)	B(1)-F(3)	1.379(6)
Pd(1)-C(16)	2.230(6)	C(35')-C(36')	1.372(12)	B(2)-F(6)	1.300(12)
C(16)-C(17')	1.295(11)	C(36')-C(37')	1.392(12)	B(2)-F(5')	1.302(12)
C(16)-C(17)	1.382(15)	C(37')-O(4')	1.360(10)	B(2)-F(6')	1.325(11)
C(17)-C(18)	1.290(14)	O(4')-C(39')	1.431(10)	B(2)-F(7)	1.345(10)
C(18)-C(17')	1.397(11)	O(3)-C(38')	1.43(6)	B(2)-F(8)	1.347(11)
C(19)-N(1)	1.486(5)	O(3)-C(38)	1.44(4)	B(2)-F(8')	1.355(11)
C(19)-C(20)	1.496(7)	O(3)-Pd(2)	2.185(3)	B(2)-F(7')	1.358(11)
C(19)-C(21)	1.543(6)	Pd(2)-C(25)	2.040(5)	B(2)-F(5)	1.383(11)
C(22)-C(23)	1.500(7)	Pd(2)-C(42)	2.086(6)		

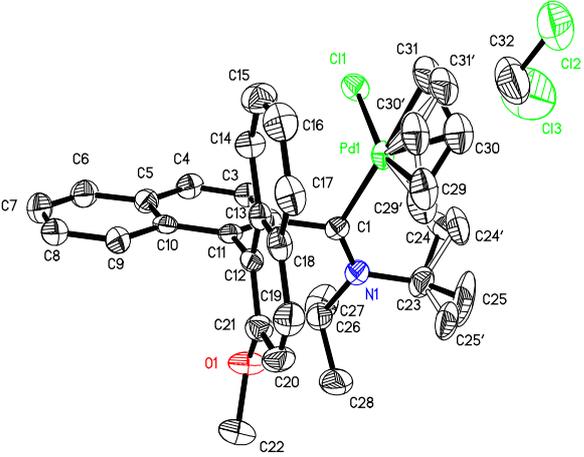
Angles (°)

N(1)-C(1)-C(2)	120.4(4)	C(8)-C(9)-C(10)	121.7(5)	C(1)-Pd(1)-C(17)	134.3(4)
N(1)-C(1)-Pd(1)	136.3(3)	O(1)-C(9)-C(10)	119.7(5)	C(18)-Pd(1)-C(17)	35.5(4)
C(2)-C(1)-Pd(1)	103.2(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.3(5)	C(17')-Pd(1)-C(17)	28.0(5)
C(7)-C(2)-C(3)	119.8(4)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(5)	C(1)-Pd(1)-O(1)	88.85(14)
C(7)-C(2)-C(1)	120.8(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(5)	C(18)-Pd(1)-O(1)	167.40(19)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(4)	O(2)-C(13)-C(12)	123.8(4)	C(17')-Pd(1)-O(1)	128.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(4)	O(2)-C(13)-C(8)	114.9(4)	C(17)-Pd(1)-O(1)	136.5(4)
C(4)-C(3)-C(8)	121.0(4)	C(12)-C(13)-C(8)	121.2(5)	C(1)-Pd(1)-C(16)	167.9(2)
C(2)-C(3)-C(8)	120.1(4)	C(14)-O(1)-C(9)	111.9(9)	C(18)-Pd(1)-C(16)	67.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(4)	C(14)-O(1)-C(14')	27.2(16)	C(17')-Pd(1)-C(16)	34.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(4)	C(9)-O(1)-C(14')	118.3(14)	C(17)-Pd(1)-C(16)	36.8(4)
C(7)-C(6)-C(5)	120.5(4)	C(14)-O(1)-Pd(1)	122.3(10)	O(1)-Pd(1)-C(16)	101.4(2)
C(6)-C(7)-C(2)	119.9(4)	C(9)-O(1)-Pd(1)	123.3(3)	C(17')-C(16)-C(17)	45.2(9)
C(9)-C(8)-C(13)	117.2(4)	C(14')-O(1)-Pd(1)	117.5(14)	C(17')-C(16)-Pd(1)	68.3(5)
C(9)-C(8)-C(3)	122.8(4)	C(1)-Pd(1)-C(18)	101.1(2)	C(17)-C(16)-Pd(1)	68.0(5)
C(13)-C(8)-C(3)	120.0(4)	C(1)-Pd(1)-C(17')	133.4(3)	C(18)-C(17)-C(16)	129.3(14)
C(8)-C(9)-O(1)	118.6(4)	C(18)-Pd(1)-C(17')	38.7(3)	C(18)-C(17)-Pd(1)	70.1(6)

Annexe 2

C(16)-C(17)-Pd(1)	75.2(6)	C(37')-O(4')-C(39')	117.6(8)	C(48)-C(46)-C(47)	112.6(9)
C(17)-C(18)-C(17')	44.9(9)	C(33')-O(3)-C(38')	109(3)	N(2)-C(46)-C(47)	110.9(6)
C(17)-C(18)-Pd(1)	74.4(6)	C(33')-O(3)-C(38)	114.8(19)	C(25)-N(2')-C(46')	121.8(13)
C(17')-C(18)-Pd(1)	72.0(5)	C(38')-O(3)-C(38)	6(4)	C(25)-N(2')-C(43')	119.9(13)
C(16)-C(17')-C(18)	127.5(11)	C(33')-O(3)-C(33)	7.0(13)	C(46')-N(2')-C(43')	118.1(13)
C(16)-C(17')-Pd(1)	77.2(5)	C(38')-O(3)-C(33)	109(3)	N(2')-C(43')-C(44')	112.0(15)
C(18)-C(17')-Pd(1)	69.3(4)	C(38)-O(3)-C(33)	114(2)	N(2')-C(43')-C(45')	110.3(16)
N(1)-C(19)-C(20)	112.8(4)	C(33')-O(3)-Pd(2)	124.0(9)	C(44')-C(43')-C(45')	118.9(19)
N(1)-C(19)-C(21)	110.6(4)	C(38')-O(3)-Pd(2)	121(2)	N(2')-C(46')-C(48')	111.9(17)
C(20)-C(19)-C(21)	112.7(4)	C(38)-O(3)-Pd(2)	115.0(15)	N(2')-C(46')-C(47')	111.3(16)
C(23)-C(22)-C(24)	114.0(5)	C(33)-O(3)-Pd(2)	121.1(11)	C(48')-C(46')-C(47')	111.2(16)
C(23)-C(22)-N(1)	110.7(4)	C(25)-Pd(2)-C(42)	102.2(2)	C(1)-N(1)-C(19)	124.6(4)
C(24)-C(22)-N(1)	110.4(4)	C(25)-Pd(2)-C(41')	133.0(5)	C(1)-N(1)-C(22)	121.5(4)
C(31)-C(26)-C(27)	119.8(4)	C(42)-Pd(2)-C(41')	36.5(5)	C(19)-N(1)-C(22)	113.9(3)
C(31)-C(26)-C(25)	119.8(4)	C(25)-Pd(2)-C(41)	137.6(3)	C(13)-O(2)-C(15)	118.2(4)
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(4)	C(42)-Pd(2)-C(41)	37.0(3)	F(1)-B(1)-F(2)	109.6(5)
C(28)-C(27)-C(26)	118.6(5)	C(41')-Pd(2)-C(41)	24.8(7)	F(1)-B(1)-F(4)	110.8(5)
C(28)-C(27)-C(32)	118.6(15)	C(25)-Pd(2)-O(3)	89.46(16)	F(2)-B(1)-F(4)	108.7(4)
C(26)-C(27)-C(32)	122.3(16)	C(42)-Pd(2)-O(3)	165.4(2)	F(1)-B(1)-F(3)	109.8(5)
C(28)-C(27)-C(32')	123.0(10)	C(41')-Pd(2)-O(3)	129.1(5)	F(2)-B(1)-F(3)	108.6(5)
C(26)-C(27)-C(32')	118.3(10)	C(41)-Pd(2)-O(3)	132.8(3)	F(4)-B(1)-F(3)	109.2(5)
C(32)-C(27)-C(32')	11.0(11)	C(25)-Pd(2)-C(40)	167.0(3)	F(6)-B(2)-F(5')	130.3(14)
C(29)-C(28)-C(27)	121.6(5)	C(42)-Pd(2)-C(40)	67.2(3)	F(6)-B(2)-F(6')	30.3(13)
C(30)-C(29)-C(28)	119.7(5)	C(41')-Pd(2)-C(40)	34.3(5)	F(5')-B(2)-F(6')	109.1(12)
C(29)-C(30)-C(31)	120.0(5)	C(41)-Pd(2)-C(40)	34.4(3)	F(6)-B(2)-F(7)	111.6(13)
C(30)-C(31)-C(26)	120.1(5)	O(3)-Pd(2)-C(40)	100.0(2)	F(5')-B(2)-F(7)	74.7(12)
C(33)-C(32)-C(37)	117.3(13)	C(41')-C(40)-C(41)	41.1(12)	F(6')-B(2)-F(7)	132.9(10)
C(33)-C(32)-C(27)	120.4(14)	C(41')-C(40)-Pd(2)	67.2(8)	F(6)-B(2)-F(8)	118.3(15)
C(37)-C(32)-C(27)	122.2(14)	C(41)-C(40)-Pd(2)	68.0(5)	F(5')-B(2)-F(8)	104.2(17)
C(32)-C(33)-C(34)	124.7(13)	C(40)-C(41)-C(42)	131.0(10)	F(6')-B(2)-F(8)	115.3(15)
C(32)-C(33)-O(3)	119.2(14)	C(40)-C(41)-Pd(2)	77.6(5)	F(7)-B(2)-F(8)	108.4(11)
C(34)-C(33)-O(3)	116.1(14)	C(42)-C(41)-Pd(2)	69.8(5)	F(6)-B(2)-F(8')	109.0(16)
C(35)-C(34)-C(33)	115.2(13)	C(41')-C(42)-C(41)	40.1(11)	F(5')-B(2)-F(8')	113.7(13)
C(36)-C(35)-C(34)	123.3(13)	C(41)-C(42)-Pd(2)	72.7(8)	F(6')-B(2)-F(8')	109.0(11)
C(35)-C(36)-C(37)	120.6(13)	C(40)-C(42)-Pd(2)	73.2(5)	F(7)-B(2)-F(8')	111.7(12)
O(4)-C(37)-C(36)	126.3(13)	C(41)-C(41')-C(42)	134(2)	F(8)-B(2)-F(8')	10(2)
O(4)-C(37)-C(32)	114.8(12)	C(40)-C(41')-Pd(2)	78.5(8)	F(6)-B(2)-F(7')	75.9(13)
C(36)-C(37)-C(32)	118.8(13)	C(42)-C(41')-Pd(2)	70.9(7)	F(5')-B(2)-F(7')	111.6(12)
C(37)-O(4)-C(39)	115.8(12)	N(2')-C(25)-N(2)	22.0(8)	F(6')-B(2)-F(7')	104.4(11)
C(33')-C(32')-C(37')	117.4(8)	N(2')-C(25)-C(26)	133.3(9)	F(7)-B(2)-F(7')	40.1(9)
C(33')-C(32')-C(27)	124.0(9)	N(2)-C(25)-C(26)	114.9(5)	F(8)-B(2)-F(7')	112.4(13)
C(37')-C(32')-C(27)	118.5(9)	N(2')-C(25)-Pd(2)	120.7(8)	F(8')-B(2)-F(7')	108.6(13)
O(3)-C(33')-C(34')	118.0(10)	N(2)-C(25)-Pd(2)	139.0(5)	F(6)-B(2)-F(5)	105.9(12)
O(3)-C(33')-C(32')	119.5(10)	C(26)-C(25)-Pd(2)	105.5(3)	F(5')-B(2)-F(5)	33.2(12)
C(34')-C(33')-C(32')	122.5(9)	C(25)-N(2)-C(43)	125.7(6)	F(6')-B(2)-F(5)	78.7(10)
C(33')-C(34')-C(35')	118.3(9)	C(25)-N(2)-C(46)	120.6(6)	F(7)-B(2)-F(5)	105.2(9)
C(36')-C(35')-C(34')	122.1(9)	C(43)-N(2)-C(46)	113.6(6)	F(8)-B(2)-F(5)	106.5(12)
C(35')-C(36')-C(37')	119.2(9)	N(2)-C(43)-C(44)	112.3(7)	F(8')-B(2)-F(5)	113.4(14)
O(4')-C(37')-C(36')	124.4(8)	N(2)-C(43)-C(45)	110.4(9)	F(7')-B(2)-F(5)	134.3(13)
O(4')-C(37')-C(32')	115.2(8)	C(44)-C(43)-C(45)	112.7(8)		
C(36')-C(37')-C(32')	120.4(9)	C(48)-C(46)-N(2)	110.0(7)		

Annexe 3

	<p>Complex 12</p> <p>Crystal system: Monoclinic</p> <p>Space group: P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 8.2502(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 20.6678(16) \text{ \AA}$ $\beta = 92.235(2)^\circ$</p> <p>$c = 18.2298(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $3106.1(4) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.419 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.880 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.1 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 24.71°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C32 H36 Cl3 N O Pd</p> <p>663.37</p> <p>173(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1360</p> <p>5.12 to 24.71°.</p> <p>$-9 \leq h \leq 9, -24 \leq k \leq 24, -14 \leq l \leq 21$</p> <p>15585</p> <p>5253 [R(int) = 0.0470]</p> <p>99.1 %</p> <p>Semi-empirical</p> <p>1.000000 and 0.574770</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>5253 / 100 / 393</p> <p>1.022</p> <p>$R1 = 0.0448, wR2 = 0.1010$</p> <p>$R1 = 0.0638, wR2 = 0.1084$</p> <p>$0.668$ and $-0.733 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

Annexe 3

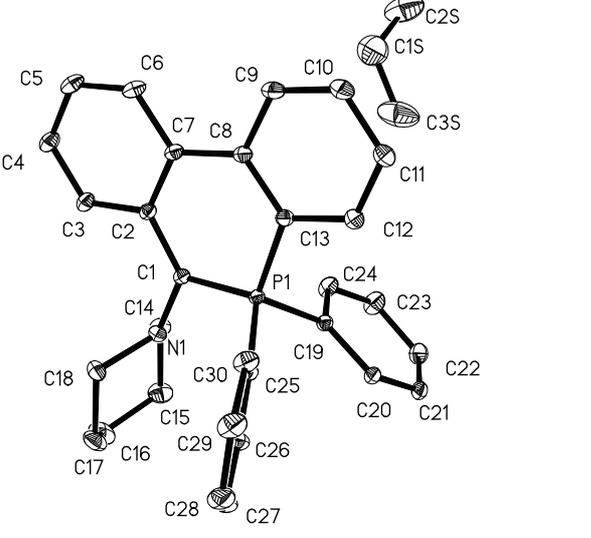
Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1)-C(1)	2.038(4)	C(4)-C(5)	1.408(6)	C(18)-C(19)	1.415(6)
Pd(1)-C(29')	2.08(2)	C(5)-C(6)	1.421(6)	C(19)-C(20)	1.357(6)
Pd(1)-C(30')	2.129(10)	C(5)-C(10)	1.422(6)	C(20)-C(21)	1.414(6)
Pd(1)-C(30)	2.133(9)	C(6)-C(7)	1.360(7)	C(23)-C(24')	1.521(12)
Pd(1)-C(29)	2.176(17)	C(7)-C(8)	1.402(7)	C(23)-C(25)	1.530(12)
Pd(1)-C(31)	2.195(17)	C(8)-C(9)	1.368(6)	C(23)-C(24)	1.536(11)
Pd(1)-C(31')	2.24(2)	C(9)-C(10)	1.418(6)	C(23)-C(25')	1.549(12)
Pd(1)-Cl(1)	2.3837(11)	C(10)-C(11)	1.435(5)	C(26)-C(27)	1.528(7)
C(1)-N(1)	1.303(5)	C(11)-C(12)	1.498(5)	C(26)-C(28)	1.528(7)
C(1)-C(2)	1.508(5)	C(12)-C(21)	1.377(5)	C(29)-C(30)	1.414(16)
N(1)-C(26)	1.494(6)	C(12)-C(13)	1.419(6)	C(30)-C(31)	1.353(14)
N(1)-C(23)	1.505(5)	C(13)-C(14)	1.417(6)	C(29')-C(30')	1.416(16)
O(1)-C(21)	1.369(5)	C(13)-C(18)	1.431(6)	C(30')-C(31')	1.364(16)
O(1)-C(22)	1.428(5)	C(14)-C(15)	1.368(6)	C(32)-Cl(3)	1.653(8)
C(2)-C(11)	1.376(5)	C(15)-C(16)	1.415(7)	C(32)-Cl(2)	1.727(8)
C(2)-C(3)	1.419(5)	C(16)-C(17)	1.349(7)		
C(3)-C(4)	1.352(6)	C(17)-C(18)	1.418(6)		

Angles (°)

C(1)-Pd(1)-C(29')	99.2(5)	C(1)-N(1)-C(23)	122.9(4)	C(19)-C(18)-C(13)	118.4(4)
C(1)-Pd(1)-C(30')	132.7(3)	C(26)-N(1)-C(23)	112.9(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.1(4)
C(29')-Pd(1)-C(30')	39.3(5)	C(21)-O(1)-C(22)	118.5(4)	C(20)-C(19)-C(18)	121.3(4)
C(1)-Pd(1)-C(30)	141.3(3)	C(11)-C(2)-C(3)	120.1(4)	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(4)
C(29')-Pd(1)-C(30)	44.7(6)	C(11)-C(2)-C(1)	123.6(3)	O(1)-C(21)-C(12)	116.3(4)
C(30')-Pd(1)-C(30)	29.3(4)	C(3)-C(2)-C(1)	116.3(3)	O(1)-C(21)-C(20)	122.6(4)
C(1)-Pd(1)-C(29)	107.6(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.9(4)	C(12)-C(21)-C(20)	121.1(4)
C(29')-Pd(1)-C(29)	9.5(7)	C(3)-C(4)-C(5)	121.4(4)	N(1)-C(23)-C(24')	117.0(12)
C(30')-Pd(1)-C(29)	29.8(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122.8(4)	N(1)-C(23)-C(25)	116.5(12)
C(30)-Pd(1)-C(29)	38.3(4)	C(4)-C(5)-C(10)	118.4(4)	C(24')-C(23)-C(25)	89.9(12)
C(1)-Pd(1)-C(31)	171.5(5)	C(6)-C(5)-C(10)	118.8(4)	N(1)-C(23)-C(24)	106.6(9)
C(29')-Pd(1)-C(31)	75.5(6)	C(7)-C(6)-C(5)	121.2(5)	C(24')-C(23)-C(24)	22.6(11)
C(30')-Pd(1)-C(31)	39.9(6)	C(6)-C(7)-C(8)	120.3(4)	C(25)-C(23)-C(24)	112.4(10)
C(30)-Pd(1)-C(31)	36.4(4)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(5)	N(1)-C(23)-C(25')	104.2(10)
C(29)-Pd(1)-C(31)	66.6(5)	C(8)-C(9)-C(10)	121.5(4)	C(24')-C(23)-C(25')	112.5(9)
C(1)-Pd(1)-C(31')	167.3(4)	C(9)-C(10)-C(5)	118.1(4)	C(25)-C(23)-C(25')	22.6(11)
C(29')-Pd(1)-C(31')	68.1(6)	C(9)-C(10)-C(11)	122.1(4)	C(24)-C(23)-C(25')	134.9(11)
C(30')-Pd(1)-C(31')	36.3(5)	C(5)-C(10)-C(11)	119.9(4)	N(1)-C(26)-C(27)	110.9(4)
C(30)-Pd(1)-C(31')	26.6(5)	C(2)-C(11)-C(10)	119.2(4)	N(1)-C(26)-C(28)	110.9(4)
C(29)-Pd(1)-C(31')	59.8(5)	C(2)-C(11)-C(12)	123.1(3)	C(27)-C(26)-C(28)	112.2(5)
C(31)-Pd(1)-C(31')	10.3(7)	C(10)-C(11)-C(12)	117.7(3)	C(30)-C(29)-Pd(1)	69.2(7)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	93.37(11)	C(21)-C(12)-C(13)	119.3(4)	C(31)-C(30)-C(29)	120.3(14)
C(29')-Pd(1)-Cl(1)	167.4(5)	C(21)-C(12)-C(11)	120.2(4)	C(31)-C(30)-Pd(1)	74.3(8)
C(30')-Pd(1)-Cl(1)	129.9(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(3)	C(29)-C(30)-Pd(1)	72.5(8)
C(30)-Pd(1)-Cl(1)	122.8(3)	C(14)-C(13)-C(12)	122.4(4)	C(30)-C(31)-Pd(1)	69.3(8)
C(29)-Pd(1)-Cl(1)	158.9(3)	C(14)-C(13)-C(18)	117.9(4)	C(30')-C(29')-Pd(1)	72.2(9)
C(31)-Pd(1)-Cl(1)	92.2(4)	C(12)-C(13)-C(18)	119.7(4)	C(31')-C(30')-C(29')	121.1(17)
C(31')-Pd(1)-Cl(1)	99.3(4)	C(15)-C(14)-C(13)	121.0(4)	C(31')-C(30')-Pd(1)	76.2(11)
N(1)-C(1)-C(2)	116.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.7(4)	C(29')-C(30')-Pd(1)	68.5(10)
N(1)-C(1)-Pd(1)	130.3(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(4)	C(30')-C(31')-Pd(1)	67.5(9)
C(2)-C(1)-Pd(1)	112.8(3)	C(16)-C(17)-C(18)	121.5(4)	Cl(3)-C(32)-Cl(2)	117.7(4)
C(1)-N(1)-C(26)	124.2(3)	C(19)-C(18)-C(17)	122.5(4)		

Annexe 4

	<p>Ylure 15</p> <p>Crystal system: Monoclinic</p> <p>Space group: P2(1)/n</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 9.3925(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$.</p> <p>$b = 16.2072(8) \text{ \AA}$ $\beta = 105.285(3)^\circ$.</p> <p>$c = 17.5428(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.</p> <p>Volume $2576.0(2) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.218 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.129 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.37 \times 0.31 \times 0.20 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 38.64°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Extinction coefficient</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₃ H₃₁ N P</p> <p>472.56</p> <p>293(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1004</p> <p>2.41 to 38.64°.</p> <p>$-15 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 27, -30 \leq l \leq 29$</p> <p>58654</p> <p>13998 [$R(\text{int}) = 0.0238$]</p> <p>95.7 %</p> <p>None</p> <p>0.9747 and 0.9539</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>13998 / 0 / 441</p> <p>1.043</p> <p>$R1 = 0.0375, wR2 = 0.1028$</p> <p>$R1 = 0.0466, wR2 = 0.1085$</p> <p>0.0008(6)</p> <p>0.800 and $-0.427 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

Annexe 4

Longueurs de liaisons (Å)

P(1)-C(1)	1.7033(6)	C(7)-C(8)	1.4693(9)	C(21)-C(22)	1.3880(10)
P(1)-C(13)	1.7731(6)	C(8)-C(13)	1.4148(8)	C(22)-C(23)	1.3919(10)
P(1)-C(19)	1.8108(6)	C(8)-C(9)	1.4173(9)	C(23)-C(24)	1.3892(9)
P(1)-C(25)	1.8168(6)	C(9)-C(10)	1.3797(10)	C(25)-C(30)	1.3974(9)
N(1)-C(1)	1.4401(8)	C(10)-C(11)	1.3966(10)	C(25)-C(26)	1.3996(9)
N(1)-C(14)	1.4613(9)	C(11)-C(12)	1.3789(10)	C(26)-C(27)	1.3924(9)
N(1)-C(18)	1.4642(9)	C(12)-C(13)	1.4097(9)	C(27)-C(28)	1.3916(12)
C(1)-C(2)	1.4271(8)	C(14)-C(15)	1.5228(10)	C(28)-C(29)	1.3870(12)
C(2)-C(3)	1.4250(9)	C(15)-C(16)	1.5222(12)	C(29)-C(30)	1.3927(10)
C(2)-C(7)	1.4385(9)	C(16)-C(17)	1.5262(12)	C(1S)-C(3S)	1.3827(18)
C(3)-C(4)	1.3780(9)	C(17)-C(18)	1.5260(10)	C(1S)-C(2S)	1.3853(18)
C(4)-C(5)	1.3971(11)	C(19)-C(20)	1.3943(8)	C(2S)-C(3S)#1	1.3703(19)
C(5)-C(6)	1.3816(10)	C(19)-C(24)	1.3974(9)	C(3S)-C(2S)#1	1.3703(19)
C(6)-C(7)	1.4091(9)	C(20)-C(21)	1.3927(9)		

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(19)	113.05(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.51(6)	C(24)-C(19)-P(1)	116.98(4)
C(13)-P(1)-C(19)	108.74(3)	C(2)-C(7)-C(8)	122.19(5)	C(21)-C(20)-C(19)	120.02(6)
C(1)-P(1)-C(25)	114.72(3)	C(13)-C(8)-C(9)	115.52(6)	C(22)-C(21)-C(20)	120.10(6)
C(13)-P(1)-C(25)	109.45(3)	C(13)-C(8)-C(7)	123.19(5)	C(21)-C(22)-C(23)	120.18(6)
C(19)-P(1)-C(25)	104.43(3)	C(9)-C(8)-C(7)	121.29(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119.80(6)
C(1)-N(1)-C(14)	117.91(5)	C(10)-C(9)-C(8)	122.65(6)	C(23)-C(24)-C(19)	120.33(6)
C(1)-N(1)-C(18)	117.94(5)	C(9)-C(10)-C(11)	120.81(6)	C(30)-C(25)-C(26)	119.36(6)
C(14)-N(1)-C(18)	112.98(5)	C(12)-C(11)-C(10)	118.48(6)	C(30)-C(25)-P(1)	120.80(5)
C(2)-C(1)-N(1)	126.24(5)	C(11)-C(12)-C(13)	121.13(6)	C(26)-C(25)-P(1)	119.54(5)
C(2)-C(1)-P(1)	122.39(5)	C(12)-C(13)-C(8)	121.41(6)	C(27)-C(26)-C(25)	120.18(6)
N(1)-C(1)-P(1)	111.15(4)	C(12)-C(13)-P(1)	117.08(5)	C(28)-C(27)-C(26)	120.02(7)
C(3)-C(2)-C(1)	118.83(6)	C(8)-C(13)-P(1)	121.47(5)	C(29)-C(28)-C(27)	120.10(6)
C(3)-C(2)-C(7)	117.05(5)	N(1)-C(14)-C(15)	110.34(6)	C(28)-C(29)-C(30)	120.16(7)
C(1)-C(2)-C(7)	124.12(5)	C(16)-C(15)-C(14)	111.04(7)	C(29)-C(30)-C(25)	120.18(6)
C(4)-C(3)-C(2)	122.60(6)	C(15)-C(16)-C(17)	110.68(6)	C(3S)-C(1S)-C(2S)	119.57(11)
C(3)-C(4)-C(5)	120.15(6)	C(18)-C(17)-C(16)	111.24(6)	C(3S)#1-C(2S)-C(1S)	120.09(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118.81(6)	N(1)-C(18)-C(17)	110.61(6)	C(2S)#1-C(3S)-C(1S)	120.32(10)
C(5)-C(6)-C(7)	123.08(6)	C(20)-C(19)-C(24)	119.52(5)		
C(6)-C(7)-C(2)	118.31(6)	C(20)-C(19)-P(1)	123.48(4)		

Annexe 5

	<p>Complex 16</p> <p>Crystal system: Triclinic</p> <p>Space group: P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 13.0253(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 98.194(2)^\circ$</p> <p>$b = 14.6703(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.660(2)^\circ$</p> <p>$c = 17.4565(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 100.156(2)^\circ$</p> <p>Volume $3230.46(19) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.491 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.741 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.96 \times 0.20 \times 0.13 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{66}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}_2, 2\text{CF}_3\text{SO}_3$</p> <p>1450.01</p> <p>90(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>1468</p> <p>1.19 to 26.37°</p> <p>$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -21 \leq l \leq 21$</p> <p>46671</p> <p>13196 [$R(\text{int}) = 0.0331$]</p> <p>99.8 %</p> <p>Sadabs</p> <p>0.9131 and 0.5366</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>13196 / 94 / 919</p> <p>1.070</p> <p>$R1 = 0.0313, wR2 = 0.0806$</p> <p>$R1 = 0.0426, wR2 = 0.0856$</p> <p>1.052 and $-1.042 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

Annexe 5

Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1A)-C(1A)	2.002(2)	C(8B)-C(9B)	1.387(4)	Pd(1A)-C(33A)	2.166(3)
Pd(1A)-C(32A)	2.173(4)	C(9B)-C(10B)	1.389(4)	Pd(1A)-C(31A)	2.200(3)
Pd(1A)-C(32C)	2.213(9)	C(11B)-C(12B)	1.385(4)	Pd(1A)-P(1A)	2.2908(6)
P(1A)-C(19A)	1.814(3)	C(14B)-C(19B)	1.393(4)	P(1A)-C(25A)	1.817(3)
P(1A)-C(13A)	1.831(3)	C(15B)-C(16B)	1.386(4)	N(1A)-C(1A)	1.294(3)
N(1A)-C(14A)	1.481(3)	C(17B)-C(18B)	1.378(4)	N(1A)-C(18A)	1.486(3)
C(1A)-C(2A)	1.485(4)	C(20B)-C(21B)	1.388(3)	P(1B)-C(20B)	1.818(3)
C(2A)-C(7A)	1.407(3)	C(21B)-C(22B)	1.384(4)	N(1B)-C(1B)	1.290(3)
C(4A)-C(5A)	1.384(4)	C(23B)-C(24B)	1.387(4)	N(1B)-C(30B)	1.491(3)
C(6A)-C(7A)	1.390(3)	C(26B)-C(27B)	1.523(4)	C(2B)-C(7B)	1.399(3)
C(8A)-C(9A)	1.388(3)	C(28B)-C(29B)	1.523(4)	C(3B)-C(4B)	1.381(4)
C(9A)-C(10A)	1.392(4)	C(31B)-C(32B)	1.362(5)	C(5B)-C(6B)	1.383(4)
C(11A)-C(12A)	1.387(4)	C(32B)-C(33B)	1.398(5)	C(7B)-C(8B)	1.498(4)
C(14A)-C(15A)	1.524(4)	C(2A)-C(3A)	1.401(4)	C(8B)-C(13B)	1.407(4)
C(16A)-C(17A)	1.521(4)	C(3A)-C(4A)	1.383(4)	C(10B)-C(11B)	1.370(4)
C(19A)-C(24A)	1.393(4)	C(5A)-C(6A)	1.392(4)	C(12B)-C(13B)	1.396(4)
C(20A)-C(21A)	1.387(4)	C(7A)-C(8A)	1.501(3)	C(14B)-C(15B)	1.395(4)
C(22A)-C(23A)	1.381(4)	C(8A)-C(13A)	1.412(4)	C(16B)-C(17B)	1.388(4)
C(25A)-C(26A)	1.396(3)	C(10A)-C(11A)	1.382(4)	C(18B)-C(19B)	1.384(4)
C(26A)-C(27A)	1.384(4)	C(12A)-C(13A)	1.393(3)	C(20B)-C(25B)	1.391(4)
C(28A)-C(29A)	1.398(4)	C(15A)-C(16A)	1.522(4)	C(22B)-C(23B)	1.382(4)
C(31A)-C(32A)	1.357(6)	C(17A)-C(18A)	1.519(4)	C(24B)-C(25B)	1.387(4)
C(32A)-C(33A)	1.490(5)	C(19A)-C(20A)	1.397(4)	C(27B)-C(28B)	1.520(4)
C(3AA)-F(1AA)	1.330(5)	C(21A)-C(22A)	1.386(4)	C(29B)-C(30B)	1.522(4)
C(3AA)-F(3A)	1.357(5)	C(23A)-C(24A)	1.387(4)	C(31B)-C(32D)	1.472(11)
C(3AB)-F(3A)	1.300(9)	C(25A)-C(30A)	1.397(4)	C(32D)-C(33B)	1.225(10)
C(3AB)-F(1AB)	1.362(9)	C(27A)-C(28A)	1.384(4)	S(1B)-O(1BB)	1.409(16)
S(1AA)-O(1AA)	1.420(4)	C(29A)-C(30A)	1.383(4)	S(1B)-O(3BA)	1.428(14)
S(1AA)-O(2AA)	1.453(6)	C(31A)-C(32C)	1.502(15)	S(1B)-O(1BA)	1.451(14)
S(1AB)-O(2AB)	1.450(7)	C(32C)-C(33A)	1.356(13)	S(1B)-C(34B)	1.816(3)
Pd(1B)-C(1B)	2.005(2)	C(3AA)-F(2A)	1.355(5)	C(34B)-F(2BA)	1.300(16)
Pd(1B)-C(32D)	2.173(9)	C(3AA)-S(1AA)	1.880(7)	C(34B)-F(2BB)	1.369(17)
Pd(1B)-C(33B)	2.197(3)	C(3AB)-F(2A)	1.330(8)	C(34B)-F(3BA)	1.384(11)
P(1B)-C(14B)	1.817(3)	C(3AB)-S(1AB)	1.640(19)	S(1B)-O(2BA)	1.422(14)
P(1B)-C(13B)	1.837(3)	S(1AA)-O(3AA)	1.451(6)	S(1B)-O(3BB)	1.439(17)
N(1B)-C(26B)	1.480(3)	S(1AB)-O(3AB)	1.445(7)	S(1B)-O(2BB)	1.455(16)
C(1B)-C(2B)	1.489(3)	S(1AB)-O(1AB)	1.560(6)	C(34B)-F(3BB)	1.272(15)
C(2B)-C(3B)	1.401(4)	Pd(1B)-C(32B)	2.160(4)	C(34B)-F(1BA)	1.327(12)
C(4B)-C(5B)	1.386(4)	Pd(1B)-C(31B)	2.176(3)	C(34B)-F(1BB)	1.375(14)
C(6B)-C(7B)	1.393(4)	Pd(1B)-P(1B)	2.3019(6)		

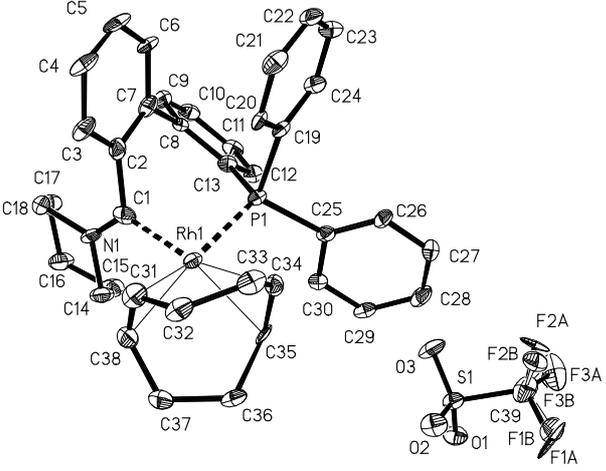
Angles (°)

C(1A)-Pd(1A)-C(33A)	98.54(10)	C(1A)-Pd(1A)-C(32A)	130.18(14)	C(11A)-C(10A)-C(9A)	119.8(2)
C(33A)-Pd(1A)-C(32A)	40.15(14)	C(1A)-Pd(1A)-C(31A)	165.98(11)	C(11A)-C(12A)-C(13A)	121.1(2)
C(33A)-Pd(1A)-C(31A)	68.05(12)	C(32A)-Pd(1A)-C(31A)	36.15(15)	C(12A)-C(13A)-P(1A)	120.74(19)
C(1A)-Pd(1A)-P(1A)	90.75(7)	C(33A)-Pd(1A)-P(1A)	170.56(8)	N(1A)-C(14A)-C(15A)	110.5(2)
C(32A)-Pd(1A)-P(1A)	131.07(12)	C(31A)-Pd(1A)-P(1A)	102.56(9)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	109.6(2)
C(32C)-Pd(1A)-P(1A)	136.1(4)	C(19A)-P(1A)-C(25A)	105.54(12)	N(1A)-C(18A)-C(17A)	110.4(2)
C(19A)-P(1A)-C(13A)	103.54(12)	C(25A)-P(1A)-C(13A)	105.28(11)	C(24A)-C(19A)-P(1A)	118.8(2)
C(19A)-P(1A)-Pd(1A)	112.39(9)	C(25A)-P(1A)-Pd(1A)	115.58(8)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	120.1(3)
C(13A)-P(1A)-Pd(1A)	113.43(8)	C(1A)-N(1A)-C(14A)	121.3(2)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	119.9(3)
C(1A)-N(1A)-C(18A)	125.0(2)	C(14A)-N(1A)-C(18A)	113.7(2)	C(23A)-C(24A)-C(19A)	120.4(3)
N(1A)-C(1A)-C(2A)	120.4(2)	N(1A)-C(1A)-Pd(1A)	129.22(19)	C(26A)-C(25A)-P(1A)	122.7(2)
C(2A)-C(1A)-Pd(1A)	110.40(17)	C(7B)-C(2B)-C(3B)	119.6(2)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	120.1(2)

Annexe 5

C(3A)-C(2A)-C(1A)	119.7(2)	C(3B)-C(2B)-C(1B)	118.9(2)	C(27A)-C(28A)-C(29A)	119.8(3)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	120.5(2)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.2(3)	C(29A)-C(30A)-C(25A)	120.2(2)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.3(3)	C(5B)-C(6B)-C(7B)	120.7(3)	C(32C)-C(31A)-Pd(1A)	70.6(4)
C(6A)-C(7A)-C(2A)	119.0(2)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	119.6(2)	C(31A)-C(32A)-Pd(1A)	73.0(2)
C(2A)-C(7A)-C(8A)	120.6(2)	C(9B)-C(8B)-C(13B)	119.0(2)	C(33A)-C(32C)-C(31A)	117.4(10)
C(9A)-C(8A)-C(7A)	119.1(2)	C(13B)-C(8B)-C(7B)	122.9(2)	C(31A)-C(32C)-Pd(1A)	69.6(4)
C(8A)-C(9A)-C(10A)	121.1(2)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	119.9(2)	C(32A)-C(33A)-Pd(1A)	70.17(18)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	119.7(2)	C(11B)-C(12B)-C(13B)	121.0(3)	C(1B)-Pd(1B)-C(31B)	99.83(10)
C(12A)-C(13A)-C(8A)	119.2(2)	C(12B)-C(13B)-P(1B)	120.6(2)	C(1B)-Pd(1B)-C(33B)	167.74(10)
C(8A)-C(13A)-P(1A)	120.09(19)	C(19B)-C(14B)-C(15B)	119.3(2)	C(31B)-Pd(1B)-C(33B)	68.16(12)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	110.9(2)	C(15B)-C(14B)-P(1B)	122.1(2)	C(32B)-Pd(1B)-P(1B)	135.09(11)
C(18A)-C(17A)-C(16A)	110.8(2)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.1(3)	C(33B)-Pd(1B)-P(1B)	102.00(9)
C(24A)-C(19A)-C(20A)	119.1(2)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	121.0(3)	C(14B)-P(1B)-C(13B)	103.87(12)
C(20A)-C(19A)-P(1A)	122.1(2)	C(21B)-C(20B)-C(25B)	119.3(2)	C(14B)-P(1B)-Pd(1B)	114.60(8)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.3(3)	C(25B)-C(20B)-P(1B)	117.25(19)	C(13B)-P(1B)-Pd(1B)	115.40(8)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	120.3(3)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	120.5(2)	C(1B)-N(1B)-C(30B)	125.5(2)
C(26A)-C(25A)-C(30A)	119.5(2)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	119.8(3)	N(1B)-C(1B)-C(2B)	121.2(2)
C(30A)-C(25A)-P(1A)	117.75(19)	N(1B)-C(26B)-C(27B)	110.8(2)	C(2B)-C(1B)-Pd(1B)	110.03(17)
C(28A)-C(27A)-C(26A)	120.5(2)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	109.3(2)	C(7B)-C(2B)-C(1B)	121.0(2)
C(30A)-C(29A)-C(28A)	120.0(3)	N(1B)-C(30B)-C(29B)	110.0(2)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	120.1(3)
C(32A)-C(31A)-Pd(1A)	70.9(2)	C(32D)-C(31B)-Pd(1B)	70.1(4)	C(6B)-C(5B)-C(4B)	120.0(3)
C(31A)-C(32A)-C(33A)	118.2(4)	C(31B)-C(32B)-Pd(1B)	72.3(2)	C(6B)-C(7B)-C(2B)	119.3(2)
C(33A)-C(32A)-Pd(1A)	69.68(18)	C(33B)-C(32D)-C(31B)	130.4(8)	C(2B)-C(7B)-C(8B)	121.1(2)
C(33A)-C(32C)-Pd(1A)	70.1(4)	C(31B)-C(32D)-Pd(1B)	70.3(4)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	118.1(2)
C(32C)-C(33A)-Pd(1A)	73.8(4)	O(1BB)-S(1B)-O(2BA)	106.8(15)	C(8B)-C(9B)-C(10B)	121.1(3)
F(1AA)-C(3AA)-F(2A)	109.1(4)	O(1BB)-S(1B)-O(3BB)	116.1(13)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.0(3)
F(2A)-C(3AA)-F(3A)	103.9(4)	O(3BA)-S(1B)-O(1BA)	113.9(10)	C(12B)-C(13B)-C(8B)	119.0(2)
F(2A)-C(3AA)-S(1AA)	109.7(3)	O(1BB)-S(1B)-O(2BB)	117.8(15)	C(8B)-C(13B)-P(1B)	120.46(19)
F(3A)-C(3AB)-F(2A)	108.7(8)	O(3BB)-S(1B)-O(2BB)	111.2(14)	C(19B)-C(14B)-P(1B)	118.5(2)
F(2A)-C(3AB)-F(1AB)	113.7(9)	O(2BA)-S(1B)-C(34B)	100.1(9)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	120.2(3)
F(2A)-C(3AB)-S(1AB)	112.6(9)	O(3BB)-S(1B)-C(34B)	105.7(13)	C(18B)-C(17B)-C(16B)	119.5(3)
O(1AA)-S(1AA)-O(3AA)	118.5(5)	O(2BB)-S(1B)-C(34B)	106.3(10)	C(18B)-C(19B)-C(14B)	119.8(3)
O(3AA)-S(1AA)-O(2AA)	112.2(7)	F(3BB)-C(34B)-F(1BA)	90.7(12)	C(21B)-C(20B)-P(1B)	123.4(2)
O(3AA)-S(1AA)-C(3AA)	99.4(6)	F(3BB)-C(34B)-F(2BB)	107(2)	C(22B)-C(21B)-C(20B)	120.1(3)
O(3AB)-S(1AB)-O(2AB)	116.2(10)	F(3BB)-C(34B)-F(1BB)	113.0(13)	C(22B)-C(23B)-C(24B)	119.8(3)
O(2AB)-S(1AB)-O(1AB)	111.6(7)	F(2BB)-C(34B)-F(1BB)	102.1(19)	C(24B)-C(25B)-C(20B)	120.4(2)
F(1AA)-C(3AA)-F(3A)	107.3(4)	F(1BA)-C(34B)-F(3BA)	103.4(9)	C(28B)-C(27B)-C(26B)	110.6(2)
F(1AA)-C(3AA)-S(1AA)	113.6(4)	F(3BB)-C(34B)-S(1B)	116.0(10)	C(30B)-C(29B)-C(28B)	111.2(2)
F(3A)-C(3AA)-S(1AA)	112.8(4)	F(1BA)-C(34B)-S(1B)	114.1(7)	C(32B)-C(31B)-Pd(1B)	71.05(19)
F(3A)-C(3AB)-F(1AB)	108.1(10)	F(1BB)-C(34B)-S(1B)	107.5(8)	C(31B)-C(32B)-C(33B)	125.1(4)
F(3A)-C(3AB)-S(1AB)	115.0(9)	C(3A)-C(2A)-C(7A)	119.6(2)	C(33B)-C(32B)-Pd(1B)	72.7(2)
F(1AB)-C(3AB)-S(1AB)	98.6(10)	C(7A)-C(2A)-C(1A)	120.2(2)	C(33B)-C(32D)-Pd(1B)	74.8(4)
O(1AA)-S(1AA)-O(2AA)	119.5(5)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	119.9(2)	C(32B)-C(33B)-Pd(1B)	69.8(2)
O(1AA)-S(1AA)-C(3AA)	103.8(2)	C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.7(2)	O(2BA)-S(1B)-O(3BA)	117.9(12)
O(2AA)-S(1AA)-C(3AA)	98.2(5)	C(6A)-C(7A)-C(8A)	120.4(2)	O(2BA)-S(1B)-O(1BA)	114.2(13)
O(3AB)-S(1AB)-O(1AB)	112.5(7)	C(9A)-C(8A)-C(13A)	119.0(2)	O(3BB)-S(1B)-O(1BA)	103.0(13)
O(3AB)-S(1AB)-C(3AB)	112.8(12)	C(13A)-C(8A)-C(7A)	121.9(2)	O(3BA)-S(1B)-O(2BB)	103.8(14)
O(1AB)-S(1AB)-C(3AB)	89.6(6)	F(3BB)-C(34B)-F(2BA)	110(2)	O(1BB)-S(1B)-C(34B)	97.5(10)
C(1B)-Pd(1B)-C(32B)	130.59(13)	F(2BA)-C(34B)-F(1BA)	109.9(18)	O(3BA)-S(1B)-C(34B)	101.1(11)
C(32B)-Pd(1B)-C(31B)	36.63(14)	F(1BA)-C(34B)-F(2BB)	117(2)	O(1BA)-S(1B)-C(34B)	106.9(9)
C(32B)-Pd(1B)-C(33B)	37.43(14)	F(2BA)-C(34B)-F(1BB)	94.4(19)	C(1B)-N(1B)-C(26B)	120.9(2)
C(1B)-Pd(1B)-P(1B)	90.08(7)	F(2BA)-C(34B)-F(3BA)	106.8(17)	C(26B)-N(1B)-C(30B)	113.6(2)
C(31B)-Pd(1B)-P(1B)	169.98(8)	F(2BB)-C(34B)-F(3BA)	102(2)	N(1B)-C(1B)-Pd(1B)	128.71(19)
C(14B)-P(1B)-C(20B)	105.24(11)	F(2BA)-C(34B)-S(1B)	114(2)		
C(20B)-P(1B)-C(13B)	104.10(11)	F(2BB)-C(34B)-S(1B)	110(2)		
C(20B)-P(1B)-Pd(1B)	112.47(8)	F(3BA)-C(34B)-S(1B)	108.3(8)		

Annexe 6

	<p>Complex 17</p> <p>Crystal system: Triclinic</p> <p>Space group: P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 10.2004(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 80.935(2)^\circ$.</p> <p>$b = 13.1685(19) \text{ \AA}$ $\beta = 71.599(2)^\circ$.</p> <p>$c = 14.655(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.763(2)^\circ$.</p> <p>Volume $1822.3(5) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.446 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.623 mm^{-1}</p> <p>Crystal size $0.15 \times 0.13 \times 0.05 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 23.25°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₉ H₄₀ F₃ N O₃ P Rh S</p> <p>793.66</p> <p>100(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>2</p> <p>816</p> <p>1.47 to 23.25°.</p> <p>-9<=h<=11, -14<=k<=14, -16<=l<=16</p> <p>10451</p> <p>5152 [R(int) = 0.0602]</p> <p>98.2 %</p> <p>None</p> <p>0.9695 and 0.9123</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>5152 / 36 / 469</p> <p>0.989</p> <p>R1 = 0.0488, wR2 = 0.1159</p> <p>R1 = 0.0650, wR2 = 0.1222</p> <p>1.167 and -1.139 e.Å⁻³</p>

Annexe 6

Longueurs de liaisons (Å)

Rh(1)-C(1)	2.009(5)	C(8)-C(9)	1.395(7)	C(28)-C(29)	1.386(7)
Rh(1)-C(35)	2.224(5)	C(8)-C(13)	1.396(7)	C(29)-C(30)	1.376(7)
Rh(1)-C(34)	2.230(5)	C(9)-C(10)	1.394(7)	C(31)-C(38)	1.370(7)
Rh(1)-C(38)	2.232(5)	C(10)-C(11)	1.382(7)	C(31)-C(32)	1.516(7)
Rh(1)-C(31)	2.237(5)	C(11)-C(12)	1.396(7)	C(32)-C(33)	1.519(7)
Rh(1)-P(1)	2.2907(13)	C(12)-C(13)	1.402(7)	C(33)-C(34)	1.505(7)
P(1)-C(25)	1.825(5)	C(14)-C(15)	1.524(7)	C(34)-C(35)	1.372(7)
P(1)-C(19)	1.831(4)	C(15)-C(16)	1.514(7)	C(35)-C(36)	1.518(7)
P(1)-C(13)	1.836(5)	C(16)-C(17)	1.506(7)	C(36)-C(37)	1.546(7)
N(1)-C(1)	1.307(6)	C(17)-C(18)	1.522(7)	C(37)-C(38)	1.497(8)
N(1)-C(18)	1.469(6)	C(19)-C(24)	1.372(7)	S(1)-O(2)	1.427(4)
N(1)-C(14)	1.478(6)	C(19)-C(20)	1.396(6)	S(1)-O(1)	1.431(3)
C(1)-C(2)	1.497(7)	C(20)-C(21)	1.396(7)	S(1)-O(3)	1.437(4)
C(2)-C(3)	1.394(7)	C(21)-C(22)	1.361(7)	S(1)-C(39)	1.805(7)
C(2)-C(7)	1.404(7)	C(22)-C(23)	1.378(7)	C(39)-F(1B)	1.22(3)
C(3)-C(4)	1.379(7)	C(23)-C(24)	1.386(7)	C(39)-F(3A)	1.29(3)
C(4)-C(5)	1.360(7)	C(25)-C(26)	1.373(7)	C(39)-F(2B)	1.30(3)
C(5)-C(6)	1.384(7)	C(25)-C(30)	1.404(6)	C(39)-F(3B)	1.38(3)
C(6)-C(7)	1.392(7)	C(26)-C(27)	1.373(7)	C(39)-F(2A)	1.42(3)
C(7)-C(8)	1.507(7)	C(27)-C(28)	1.384(7)	C(39)-F(1A)	1.42(3)

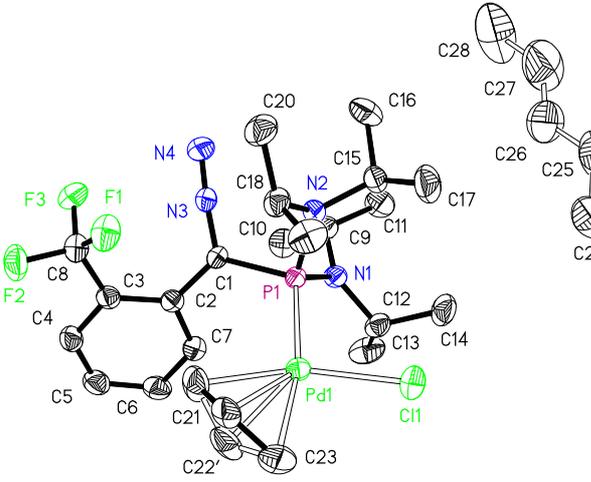
Angles (°)

C(1)-Rh(1)-C(35)	162.38(18)	C(3)-C(2)-C(1)	121.3(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.5(5)
C(1)-Rh(1)-C(34)	161.71(18)	C(7)-C(2)-C(1)	119.0(4)	C(21)-C(22)-C(23)	120.1(5)
C(35)-Rh(1)-C(34)	35.89(17)	C(4)-C(3)-C(2)	120.3(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(5)
C(1)-Rh(1)-C(38)	93.79(19)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(5)	C(19)-C(24)-C(23)	120.4(4)
C(35)-Rh(1)-C(38)	79.65(19)	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(5)	C(26)-C(25)-C(30)	119.2(5)
C(34)-Rh(1)-C(38)	94.58(18)	C(5)-C(6)-C(7)	120.3(5)	C(26)-C(25)-P(1)	124.0(4)
C(1)-Rh(1)-C(31)	97.6(2)	C(6)-C(7)-C(2)	119.0(5)	C(30)-C(25)-P(1)	116.7(4)
C(35)-Rh(1)-C(31)	86.6(2)	C(6)-C(7)-C(8)	118.9(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.1(4)
C(34)-Rh(1)-C(31)	80.09(19)	C(2)-C(7)-C(8)	122.1(4)	C(26)-C(27)-C(28)	121.2(5)
C(38)-Rh(1)-C(31)	35.70(18)	C(9)-C(8)-C(13)	119.5(4)	C(27)-C(28)-C(29)	119.0(5)
C(1)-Rh(1)-P(1)	85.99(14)	C(9)-C(8)-C(7)	117.2(5)	C(30)-C(29)-C(28)	120.1(4)
C(35)-Rh(1)-P(1)	97.44(13)	C(13)-C(8)-C(7)	123.2(4)	C(29)-C(30)-C(25)	120.3(4)
C(34)-Rh(1)-P(1)	88.74(13)	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(5)	C(38)-C(31)-C(32)	123.9(5)
C(38)-Rh(1)-P(1)	169.35(14)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(5)	C(38)-C(31)-Rh(1)	71.9(3)
C(31)-Rh(1)-P(1)	154.86(14)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(5)	C(32)-C(31)-Rh(1)	111.2(3)
C(25)-P(1)-C(19)	106.3(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.8(5)	C(31)-C(32)-C(33)	114.4(4)
C(25)-P(1)-C(13)	105.2(2)	C(8)-C(13)-C(12)	119.2(4)	C(34)-C(33)-C(32)	114.0(4)
C(19)-P(1)-C(13)	101.3(2)	C(8)-C(13)-P(1)	119.4(3)	C(35)-C(34)-C(33)	125.8(5)
C(25)-P(1)-Rh(1)	113.25(15)	C(12)-C(13)-P(1)	121.3(4)	C(35)-C(34)-Rh(1)	71.8(3)
C(19)-P(1)-Rh(1)	111.40(15)	N(1)-C(14)-C(15)	109.6(4)	C(33)-C(34)-Rh(1)	108.0(3)
C(13)-P(1)-Rh(1)	118.13(16)	C(16)-C(15)-C(14)	110.3(5)	C(34)-C(35)-C(36)	124.4(4)
C(1)-N(1)-C(18)	125.9(4)	C(17)-C(16)-C(15)	110.1(4)	C(34)-C(35)-Rh(1)	72.3(3)
C(1)-N(1)-C(14)	120.6(4)	C(16)-C(17)-C(18)	111.7(4)	C(36)-C(35)-Rh(1)	112.8(3)
C(18)-N(1)-C(14)	113.5(4)	N(1)-C(18)-C(17)	112.5(4)	C(35)-C(36)-C(37)	112.9(4)
N(1)-C(1)-C(2)	118.7(4)	C(24)-C(19)-C(20)	119.5(4)	C(38)-C(37)-C(36)	114.0(4)
N(1)-C(1)-Rh(1)	126.9(4)	C(24)-C(19)-P(1)	122.1(3)	C(31)-C(38)-C(37)	126.2(5)
C(2)-C(1)-Rh(1)	114.3(3)	C(20)-C(19)-P(1)	118.3(4)	C(31)-C(38)-Rh(1)	72.4(3)
C(3)-C(2)-C(7)	119.4(5)	C(21)-C(20)-C(19)	119.4(5)	C(37)-C(38)-Rh(1)	108.9(3)

Annexe 6

O(2)-S(1)-O(1)	115.6(2)	F(1B)-C(39)-F(3B)	110.0(19)	F(2B)-C(39)-F(1A)	99.5(14)
O(2)-S(1)-O(3)	114.5(2)	F(3A)-C(39)-F(3B)	14(3)	F(3B)-C(39)-F(1A)	110.6(16)
O(1)-S(1)-O(3)	115.1(2)	F(2B)-C(39)-F(3B)	119.0(15)	F(2A)-C(39)-F(1A)	115.8(14)
O(2)-S(1)-C(39)	103.0(3)	F(1B)-C(39)-F(2A)	110.1(17)	F(1B)-C(39)-S(1)	114.5(13)
O(1)-S(1)-C(39)	101.9(3)	F(3A)-C(39)-F(2A)	96.9(17)	F(3A)-C(39)-S(1)	120.1(15)
O(3)-S(1)-C(39)	104.2(3)	F(2B)-C(39)-F(2A)	18.7(16)	F(2B)-C(39)-S(1)	112.2(15)
F(1B)-C(39)-F(3A)	101.4(19)	F(3B)-C(39)-F(2A)	102.9(16)	F(3B)-C(39)-S(1)	106.6(14)
F(1B)-C(39)-F(2B)	94.5(17)	F(1B)-C(39)-F(1A)	7(2)	F(2A)-C(39)-S(1)	112.0(15)
F(3A)-C(39)-F(2B)	110.8(18)	F(3A)-C(39)-F(1A)	103.3(17)	F(1A)-C(39)-S(1)	108.5(11)

Annexe 7

	<p>Complexe 2</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions :</p> <p>a = 9.7829(8) Å α = 79.434(2)°</p> <p>b = 11.2847(9) Å β = 80.299(2)°</p> <p>c = 14.5935(12) Å γ = 70.7850(10)°</p> <p>Volume : 1485.3(2) Å³</p> <p>Density (calculated) : 1.421 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.808 mm⁻¹</p> <p>Crystal size 0.2 x 0.3 x 0.4 mm³</p>
<p>Empirical formula C_{25.50} H₄₃ Cl F₃ N₄ P Pd</p> <p>Formula weight 635.46</p> <p>Temperature 193(2) K</p> <p>Wavelength 0.71073 Å</p> <p>Z 2</p> <p>F(000) 658</p> <p>Theta range for data collection 5.11 to 24.71°.</p> <p>Index ranges -10 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -7 ≤ l ≤ 17</p> <p>Reflections collected 7055</p> <p>Independent reflections 4931 [R(int) = 0.0181]</p> <p>Completeness to theta = 24.71° 97.3 %</p> <p>Absorption correction Semi-empirical</p> <p>Max. and min. transmission 1.000000 and 0.669131</p> <p>Refinement method Full-matrix least-squares on F²</p> <p>Data / restraints / parameters 4931 / 48 / 361</p> <p>Goodness-of-fit on F² 1.017</p> <p>Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0296, wR2 = 0.0696</p> <p>R indices (all data) R1 = 0.0377, wR2 = 0.0729</p> <p>Largest diff. peak and hole 0.398 and -0.314 e.Å⁻³</p>	

Annexe 7

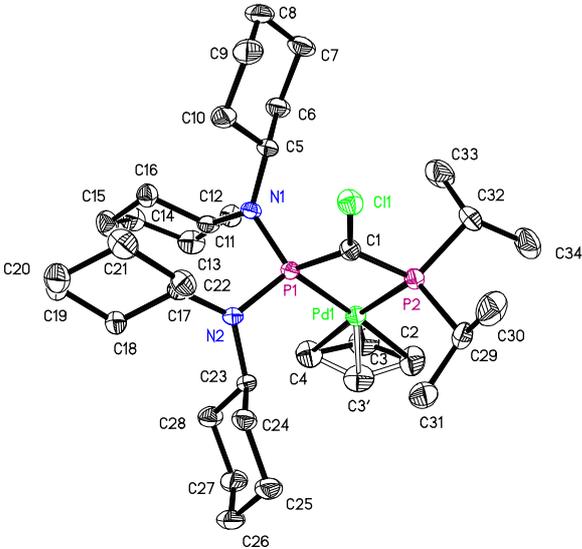
Longueurs de liaisons (Å)

C(1)-N(3)	1.308(4)	P(1)-N(2)	1.697(2)	N(3)-N(4)	1.132(3)
C(1)-C(2)	1.477(4)	P(1)-Pd(1)	2.3230(7)	Pd(1)-C(21)	2.138(3)
C(1)-P(1)	1.842(3)	N(1)-C(12)	1.492(4)	Pd(1)-C(22')	2.156(8)
C(2)-C(7)	1.394(4)	N(1)-C(9)	1.498(4)	Pd(1)-C(22)	2.167(4)
C(2)-C(3)	1.411(4)	C(9)-C(10)	1.521(4)	Pd(1)-C(23)	2.212(3)
C(3)-C(4)	1.397(4)	C(9)-C(11)	1.530(4)	Pd(1)-Cl(1)	2.3776(8)
C(3)-C(8)	1.494(4)	C(12)-C(13)	1.519(4)	C(21)-C(22)	1.356(6)
C(4)-C(5)	1.370(4)	C(12)-C(14)	1.527(4)	C(21)-C(22')	1.380(10)
C(5)-C(6)	1.382(4)	N(2)-C(15)	1.486(3)	C(22)-C(23)	1.379(6)
C(6)-C(7)	1.386(4)	N(2)-C(18)	1.497(3)	C(23)-C(22')	1.295(9)
C(8)-F(2)	1.338(3)	C(15)-C(17)	1.513(4)	C(24)-C(25)	1.410(14)
C(8)-F(1)	1.346(3)	C(15)-C(16)	1.536(4)	C(25)-C(26)	1.43(2)
C(8)-F(3)	1.346(3)	C(18)-C(20)	1.519(4)	C(26)-C(27)	1.400(19)
P(1)-N(1)	1.672(2)	C(18)-C(19)	1.530(4)	C(27)-C(28)	1.380(16)

Angles (°)

N(3)-C(1)-C(2)	119.1(2)	C(12)-N(1)-C(9)	122.6(2)	C(21)-Pd(1)-P(1)	100.63(9)
N(3)-C(1)-P(1)	115.81(19)	C(12)-N(1)-P(1)	118.88(18)	C(22')-Pd(1)-P(1)	134.9(2)
C(2)-C(1)-P(1)	124.63(19)	C(9)-N(1)-P(1)	118.56(18)	C(22)-Pd(1)-P(1)	131.27(14)
C(7)-C(2)-C(3)	117.3(2)	N(1)-C(9)-C(10)	113.9(2)	C(23)-Pd(1)-P(1)	167.55(10)
C(7)-C(2)-C(1)	117.6(2)	N(1)-C(9)-C(11)	114.4(2)	C(21)-Pd(1)-Cl(1)	158.74(9)
C(3)-C(2)-C(1)	125.1(2)	C(10)-C(9)-C(11)	109.9(3)	C(22')-Pd(1)-Cl(1)	124.0(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)	N(1)-C(12)-C(13)	113.0(3)	C(22)-Pd(1)-Cl(1)	122.50(13)
C(4)-C(3)-C(8)	117.4(3)	N(1)-C(12)-C(14)	114.4(3)	C(23)-Pd(1)-Cl(1)	92.08(10)
C(2)-C(3)-C(8)	122.4(2)	C(13)-C(12)-C(14)	111.5(3)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.93(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)	C(15)-N(2)-C(18)	121.9(2)	C(22)-C(21)-C(22')	47.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(3)	C(15)-N(2)-P(1)	120.87(18)	C(22)-C(21)-Pd(1)	72.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(3)	C(18)-N(2)-P(1)	113.29(17)	C(22')-C(21)-Pd(1)	71.9(4)
C(6)-C(7)-C(2)	121.7(3)	N(2)-C(15)-C(17)	115.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	123.2(5)
F(2)-C(8)-F(1)	106.0(2)	N(2)-C(15)-C(16)	112.3(2)	C(21)-C(22)-Pd(1)	70.5(2)
F(2)-C(8)-F(3)	105.5(2)	C(17)-C(15)-C(16)	111.3(3)	C(23)-C(22)-Pd(1)	73.4(2)
F(1)-C(8)-F(3)	105.8(2)	N(2)-C(18)-C(20)	113.1(2)	C(22')-C(23)-C(22)	48.7(5)
F(2)-C(8)-C(3)	112.6(2)	N(2)-C(18)-C(19)	115.0(2)	C(22')-C(23)-Pd(1)	70.4(4)
F(1)-C(8)-C(3)	113.3(2)	C(20)-C(18)-C(19)	110.5(3)	C(22)-C(23)-Pd(1)	69.9(2)
F(3)-C(8)-C(3)	113.0(2)	N(4)-N(3)-C(1)	174.8(3)	C(23)-C(22')-C(21)	128.1(9)
N(1)-P(1)-N(2)	107.61(11)	C(21)-Pd(1)-C(22')	37.5(3)	C(23)-C(22')-Pd(1)	75.2(4)
N(1)-P(1)-C(1)	104.51(12)	C(21)-Pd(1)-C(22)	36.71(16)	C(21)-C(22')-Pd(1)	70.6(4)
N(2)-P(1)-C(1)	99.23(12)	C(22')-Pd(1)-C(22)	29.6(3)	C(24)-C(25)-C(26)	122.4(19)
N(1)-P(1)-Pd(1)	118.62(8)	C(21)-Pd(1)-C(23)	67.12(13)	C(27)-C(26)-C(25)	132(3)
N(2)-P(1)-Pd(1)	112.53(8)	C(22')-Pd(1)-C(23)	34.5(2)	C(28)-C(27)-C(26)	131(2)
C(1)-P(1)-Pd(1)	112.32(9)	C(22)-Pd(1)-C(23)	36.69(16)		

Annexe 8

	<p>Complex 9b</p> <p>Crystal system : Triclinic Space group : P-1 Unit cell dimensions :</p> <p>$a = 10.3644(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.410(2)^\circ$ $b = 12.5600(15) \text{ \AA}$ $\beta = 99.142(2)^\circ$ $c = 14.1755(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 101.852(2)^\circ$</p> <p>Volume : $1779.9(4) \text{ \AA}^3$ Density (calculated) : 1.313 Mg/m^3 Absorption coefficient : 0.711 mm^{-1} Crystal size $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.44°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₄ H₆₃ Cl N₂ P₂ Pd</p> <p>703.65</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>2</p> <p>748</p> <p>1.46 to 26.44°.</p> <p>$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 17$</p> <p>15032</p> <p>7235 [R(int) = 0.0298]</p> <p>98.8 %</p> <p>Semi-empirical</p> <p>1.000000 and 0.872334</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>7235 / 14 / 375</p> <p>1.033</p> <p>R1 = 0.0333, wR2 = 0.0815</p> <p>R1 = 0.0490, wR2 = 0.0891</p> <p>0.898 and $-0.418 \text{ e. \AA}^{-3}$</p>

Annexe 8

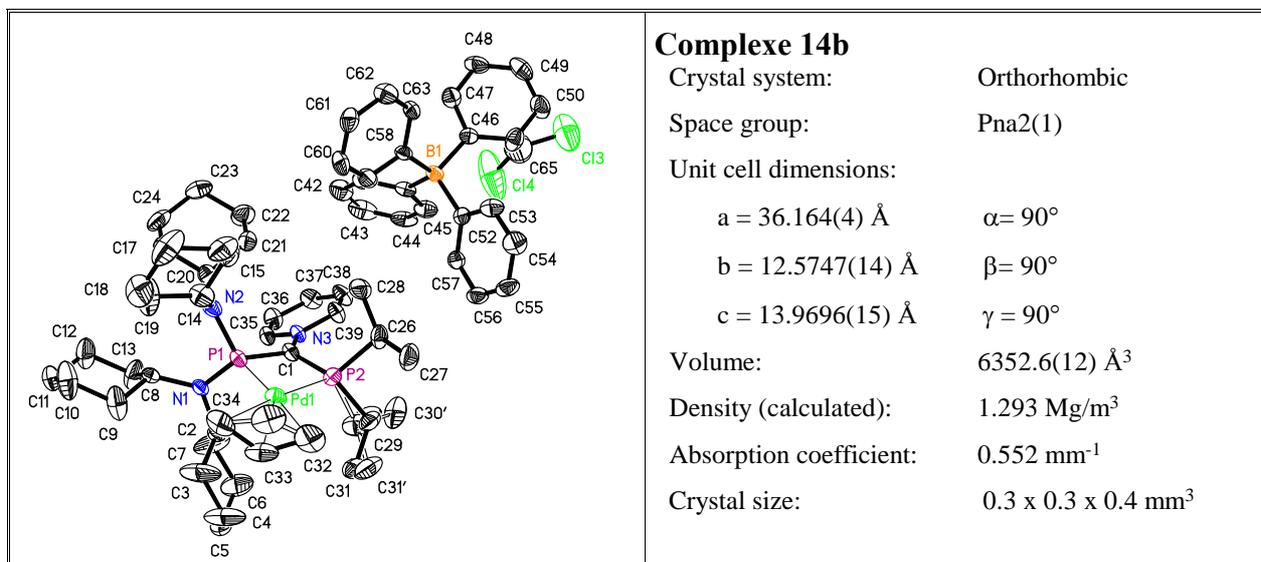
Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1)-C(3')	2.122(12)	C(2)-C(3')	1.327(12)	C(17)-C(18)	1.535(4)
Pd(1)-C(3)	2.164(4)	C(2)-C(3)	1.366(5)	C(18)-C(19)	1.527(4)
Pd(1)-C(2)	2.216(3)	C(3)-C(4)	1.384(5)	C(19)-C(20)	1.513(4)
Pd(1)-C(4)	2.218(3)	C(4)-C(3')	1.321(12)	C(20)-C(21)	1.526(4)
Pd(1)-P(2)	2.2886(7)	C(5)-C(10)	1.529(4)	C(21)-C(22)	1.529(4)
Pd(1)-P(1)	2.3160(7)	C(5)-C(6)	1.534(4)	C(23)-C(24)	1.531(4)
C(1)-P(1)	1.727(3)	C(6)-C(7)	1.533(4)	C(23)-C(28)	1.532(4)
C(1)-P(2)	1.733(3)	C(7)-C(8)	1.507(5)	C(24)-C(25)	1.528(4)
C(1)-Cl(1)	1.778(3)	C(8)-C(9)	1.516(5)	C(25)-C(26)	1.518(4)
P(1)-N(1)	1.690(2)	C(9)-C(10)	1.533(4)	C(26)-C(27)	1.526(5)
P(1)-N(2)	1.702(2)	C(11)-C(16)	1.531(4)	C(27)-C(28)	1.534(4)
P(2)-C(29)	1.853(3)	C(11)-C(12)	1.533(4)	C(29)-C(31)	1.519(4)
P(2)-C(32)	1.854(3)	C(12)-C(13)	1.527(4)	C(29)-C(30)	1.529(4)
N(1)-C(5)	1.483(3)	C(13)-C(14)	1.530(4)	C(32)-C(33)	1.519(4)
N(1)-C(11)	1.485(3)	C(14)-C(15)	1.513(4)	C(32)-C(34)	1.520(4)
N(2)-C(17)	1.469(3)	C(15)-C(16)	1.535(4)		
N(2)-C(23)	1.482(3)	C(17)-C(22)	1.533(4)		

Angles (°)

C(3')-Pd(1)-C(3)	27.5(4)	P(1)-C(1)-Cl(1)	130.18(16)	C(11)-N(1)-P(1)	115.19(16)
C(3')-Pd(1)-C(2)	35.5(3)	P(2)-C(1)-Cl(1)	125.91(15)	C(17)-N(2)-C(23)	122.3(2)
C(3)-Pd(1)-C(2)	36.31(14)	N(1)-P(1)-N(2)	101.80(11)	C(17)-N(2)-P(1)	121.03(17)
C(3')-Pd(1)-C(4)	35.3(3)	N(1)-P(1)-C(1)	112.23(12)	C(23)-N(2)-P(1)	115.19(17)
C(3)-Pd(1)-C(4)	36.80(14)	N(2)-P(1)-C(1)	117.20(12)	C(3')-C(2)-C(3)	44.4(6)
C(2)-Pd(1)-C(4)	67.15(12)	N(1)-P(1)-Pd(1)	119.68(8)	C(3')-C(2)-Pd(1)	68.3(5)
C(3')-Pd(1)-P(2)	140.3(3)	N(2)-P(1)-Pd(1)	115.35(8)	C(3)-C(2)-Pd(1)	69.8(2)
C(3)-Pd(1)-P(2)	140.39(12)	C(1)-P(1)-Pd(1)	91.46(9)	C(2)-C(3)-C(4)	126.2(4)
C(2)-Pd(1)-P(2)	108.91(9)	C(1)-P(2)-C(29)	113.42(13)	C(2)-C(3)-Pd(1)	73.9(2)
C(4)-Pd(1)-P(2)	175.63(9)	C(1)-P(2)-C(32)	111.81(13)	C(4)-C(3)-Pd(1)	73.7(2)
C(3')-Pd(1)-P(1)	142.2(3)	C(29)-P(2)-C(32)	102.73(13)	C(3')-C(4)-C(3)	44.2(6)
C(3)-Pd(1)-P(1)	143.38(12)	C(1)-P(2)-Pd(1)	92.24(9)	C(3')-C(4)-Pd(1)	68.3(6)
C(2)-Pd(1)-P(1)	177.16(9)	C(29)-P(2)-Pd(1)	117.00(10)	C(3)-C(4)-Pd(1)	69.5(2)
C(4)-Pd(1)-P(1)	111.37(9)	C(32)-P(2)-Pd(1)	119.93(10)	C(4)-C(3')-C(2)	135.7(12)
P(2)-Pd(1)-P(1)	72.49(2)	C(5)-N(1)-C(11)	123.3(2)	C(4)-C(3')-Pd(1)	76.3(6)
P(1)-C(1)-P(2)	103.80(14)	C(5)-N(1)-P(1)	120.86(16)	C(2)-C(3')-Pd(1)	76.1(6)
N(1)-C(5)-C(10)	113.4(2)	C(15)-C(14)-C(13)	111.3(2)	C(24)-C(23)-C(28)	110.5(2)
N(1)-C(5)-C(6)	115.3(2)	C(14)-C(15)-C(16)	111.3(2)	C(25)-C(24)-C(23)	111.2(2)
C(10)-C(5)-C(6)	110.9(2)	C(11)-C(16)-C(15)	109.9(2)	C(26)-C(25)-C(24)	110.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	110.1(2)	N(2)-C(17)-C(22)	116.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	110.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	111.6(3)	N(2)-C(17)-C(18)	113.5(2)	C(26)-C(27)-C(28)	110.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	111.6(3)	C(22)-C(17)-C(18)	110.7(2)	C(23)-C(28)-C(27)	110.4(2)
C(8)-C(9)-C(10)	110.6(3)	C(19)-C(18)-C(17)	110.8(2)	C(31)-C(29)-C(30)	110.8(3)
C(5)-C(10)-C(9)	111.3(2)	C(20)-C(19)-C(18)	112.4(2)	C(31)-C(29)-P(2)	109.9(2)
N(1)-C(11)-C(16)	115.7(2)	C(19)-C(20)-C(21)	111.0(3)	C(30)-C(29)-P(2)	112.7(2)
N(1)-C(11)-C(12)	115.4(2)	C(20)-C(21)-C(22)	111.5(2)	C(33)-C(32)-C(34)	111.3(3)
C(16)-C(11)-C(12)	109.1(2)	C(21)-C(22)-C(17)	110.5(2)	C(33)-C(32)-P(2)	109.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	109.8(2)	N(2)-C(23)-C(24)	115.3(2)	C(34)-C(32)-P(2)	112.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)	111.6(2)	N(2)-C(23)-C(28)	114.3(2)		

Annexe 9



Empirical formula	C ₆₅ H ₉₂ B Cl ₄ N ₃ P ₂ Pd
Formula weight	1236.37
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Z	4
F(000)	2608
Theta range for data collection	5.11 to 23.81°
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 41, -14 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	28987
Independent reflections	8692 [R(int) = 0.0658]
Completeness to theta = 23.81°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.599813
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8692 / 105 / 729
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1024
R indices (all data)	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1062
Absolute structure parameter	-0.07(3)
Largest diff. peak and hole	0.631 and -0.713 e.Å ⁻³

Annexe 9

Longueurs de liaisons (Å)

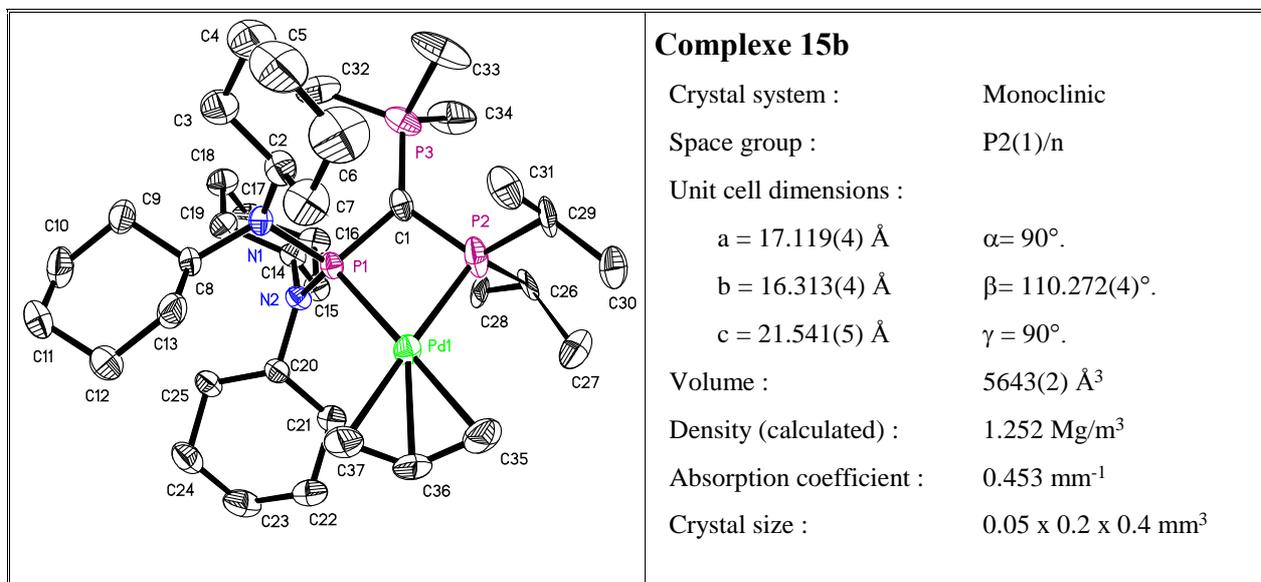
Pd(1)-C(33)	2.139(11)	C(16)-C(17)	1.490(10)	B(1)-C(46)	1.649(8)
Pd(1)-C(33')	2.172(12)	C(17)-C(18)	1.490(11)	B(1)-C(52)	1.666(8)
Pd(1)-C(34)	2.207(6)	C(18)-C(19)	1.537(10)	C(40)-C(41)	1.385(8)
Pd(1)-C(32)	2.210(6)	C(20)-C(25)	1.514(8)	C(40)-C(45)	1.408(8)
Pd(1)-P(2)	2.2862(15)	C(20)-C(21)	1.543(8)	C(41)-C(42)	1.395(9)
Pd(1)-P(1)	2.2969(15)	C(21)-C(22)	1.536(8)	C(42)-C(43)	1.387(11)
C(1)-N(3)	1.424(7)	C(22)-C(23)	1.528(9)	C(43)-C(44)	1.358(10)
C(1)-P(1)	1.769(5)	C(23)-C(24)	1.517(9)	C(44)-C(45)	1.387(9)
C(1)-P(2)	1.776(6)	C(24)-C(25)	1.537(9)	C(46)-C(51)	1.388(8)
P(1)-N(2)	1.684(5)	P(2)-C(26)	1.834(6)	C(46)-C(47)	1.392(8)
P(1)-N(1)	1.716(4)	P(2)-C(29')	1.85(3)	C(47)-C(48)	1.378(8)
N(1)-C(2)	1.484(7)	P(2)-C(29)	1.867(16)	C(48)-C(49)	1.371(9)
N(1)-C(8)	1.487(7)	C(26)-C(28)	1.516(8)	C(49)-C(50)	1.383(9)
C(2)-C(7)	1.502(10)	C(26)-C(27)	1.544(7)	C(50)-C(51)	1.373(8)
C(2)-C(3)	1.504(9)	C(29)-C(31)	1.517(15)	C(52)-C(57)	1.388(8)
C(3)-C(4)	1.533(12)	C(29)-C(30)	1.539(16)	C(52)-C(53)	1.390(8)
C(4)-C(5)	1.491(12)	C(29')-C(31')	1.512(17)	C(53)-C(54)	1.398(8)
C(5)-C(6)	1.482(11)	C(29')-C(30')	1.529(17)	C(54)-C(55)	1.371(9)
C(6)-C(7)	1.529(10)	C(32)-C(33')	1.289(14)	C(55)-C(56)	1.397(9)
C(8)-C(9)	1.511(8)	C(32)-C(33)	1.356(13)	C(56)-C(57)	1.392(8)
C(8)-C(13)	1.513(9)	C(33)-C(34)	1.361(13)	C(58)-C(59)	1.405(8)
C(9)-C(10)	1.547(10)	C(34)-C(33')	1.421(15)	C(58)-C(63)	1.407(8)
C(10)-C(11)	1.505(10)	N(3)-C(35)	1.346(7)	C(59)-C(60)	1.379(8)
C(11)-C(12)	1.495(10)	N(3)-C(39)	1.364(7)	C(60)-C(61)	1.374(9)
C(12)-C(13)	1.548(9)	C(35)-C(36)	1.366(8)	C(61)-C(62)	1.378(8)
N(2)-C(14)	1.486(7)	C(36)-C(37)	1.379(8)	C(62)-C(63)	1.374(8)
N(2)-C(20)	1.487(7)	C(37)-C(38)	1.374(8)	C(64)-Cl(1)	1.723(9)
C(14)-C(15)	1.480(9)	C(38)-C(39)	1.369(8)	C(64)-Cl(2)	1.738(9)
C(14)-C(19)	1.505(9)	B(1)-C(40)	1.641(8)	C(65)-Cl(4)	1.648(10)
C(15)-C(16)	1.544(9)	B(1)-C(58)	1.646(8)	C(65)-Cl(3)	1.727(10)

Angles (°)

C(33)-Pd(1)-C(33')	29.7(5)	N(2)-P(1)-Pd(1)	116.78(17)	C(8)-C(13)-C(12)	109.8(6)
C(33)-Pd(1)-C(34)	36.4(3)	N(1)-P(1)-Pd(1)	119.91(16)	C(14)-N(2)-C(20)	122.3(5)
C(33')-Pd(1)-C(34)	37.9(4)	C(1)-P(1)-Pd(1)	91.95(19)	C(14)-N(2)-P(1)	117.4(4)
C(33)-Pd(1)-C(32)	36.3(4)	C(2)-N(1)-C(8)	122.5(4)	C(20)-N(2)-P(1)	119.6(4)
C(33')-Pd(1)-C(32)	34.2(4)	C(2)-N(1)-P(1)	112.6(4)	C(15)-C(14)-N(2)	116.5(5)
C(34)-Pd(1)-C(32)	66.8(3)	C(8)-N(1)-P(1)	120.3(4)	C(15)-C(14)-C(19)	113.5(6)
C(33)-Pd(1)-P(2)	139.2(3)	N(1)-C(2)-C(7)	115.2(5)	N(2)-C(14)-C(19)	115.2(5)
C(33')-Pd(1)-P(2)	139.6(4)	N(1)-C(2)-C(3)	116.2(5)	C(14)-C(15)-C(16)	111.2(6)
C(34)-Pd(1)-P(2)	175.6(2)	C(7)-C(2)-C(3)	109.9(6)	C(17)-C(16)-C(15)	111.8(6)
C(32)-Pd(1)-P(2)	109.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	111.2(7)	C(16)-C(17)-C(18)	112.3(6)
C(33)-Pd(1)-P(1)	140.2(4)	C(5)-C(4)-C(3)	113.2(8)	C(17)-C(18)-C(19)	113.5(7)
C(33')-Pd(1)-P(1)	143.1(4)	C(6)-C(5)-C(4)	109.8(7)	C(14)-C(19)-C(18)	111.1(6)
C(34)-Pd(1)-P(1)	109.8(2)	C(5)-C(6)-C(7)	111.7(7)	N(2)-C(20)-C(25)	115.5(5)
C(32)-Pd(1)-P(1)	176.41(19)	C(2)-C(7)-C(6)	110.6(7)	N(2)-C(20)-C(21)	113.9(4)
P(2)-Pd(1)-P(1)	73.89(5)	N(1)-C(8)-C(9)	117.0(5)	C(25)-C(20)-C(21)	108.7(5)
N(3)-C(1)-P(1)	129.8(4)	N(1)-C(8)-C(13)	112.1(5)	C(22)-C(21)-C(20)	111.0(5)
N(3)-C(1)-P(2)	128.2(4)	C(9)-C(8)-C(13)	109.6(5)	C(23)-C(22)-C(21)	110.2(5)
P(1)-C(1)-P(2)	102.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)	109.5(6)	C(24)-C(23)-C(22)	110.8(5)
N(2)-P(1)-N(1)	105.6(2)	C(11)-C(10)-C(9)	110.8(6)	C(23)-C(24)-C(25)	111.4(5)
N(2)-P(1)-C(1)	113.4(2)	C(12)-C(11)-C(10)	110.2(6)	C(20)-C(25)-C(24)	111.2(5)
N(1)-P(1)-C(1)	108.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	111.3(6)	C(1)-P(2)-C(26)	114.6(2)

Annexe 9

C(1)-P(2)-C(29')	106.6(12)	C(33')-C(34)-Pd(1)	69.7(5)	C(51)-C(46)-C(47)	115.1(5)
C(26)-P(2)-C(29')	110.3(11)	C(32)-C(33')-C(34)	127.5(13)	C(51)-C(46)-B(1)	126.0(5)
C(1)-P(2)-C(29)	116.0(7)	C(32)-C(33')-Pd(1)	74.5(6)	C(47)-C(46)-B(1)	118.8(5)
C(26)-P(2)-C(29)	97.7(7)	C(34)-C(33')-Pd(1)	72.4(5)	C(48)-C(47)-C(46)	123.2(6)
C(29')-P(2)-C(29)	12.9(17)	C(35)-N(3)-C(39)	117.4(5)	C(49)-C(48)-C(47)	119.7(6)
C(1)-P(2)-Pd(1)	92.11(18)	C(35)-N(3)-C(1)	122.0(4)	C(48)-C(49)-C(50)	119.1(6)
C(26)-P(2)-Pd(1)	117.3(2)	C(39)-N(3)-C(1)	120.6(4)	C(51)-C(50)-C(49)	120.1(6)
C(29')-P(2)-Pd(1)	114.5(7)	N(3)-C(35)-C(36)	123.2(5)	C(50)-C(51)-C(46)	122.8(6)
C(29)-P(2)-Pd(1)	120.5(5)	C(35)-C(36)-C(37)	119.1(5)	C(57)-C(52)-C(53)	115.6(5)
C(28)-C(26)-C(27)	109.1(6)	C(38)-C(37)-C(36)	118.5(6)	C(57)-C(52)-B(1)	125.7(5)
C(28)-C(26)-P(2)	111.8(4)	C(39)-C(38)-C(37)	120.3(5)	C(53)-C(52)-B(1)	118.6(5)
C(27)-C(26)-P(2)	110.9(4)	N(3)-C(39)-C(38)	121.5(5)	C(52)-C(53)-C(54)	122.8(6)
C(31)-C(29)-C(30)	107.1(17)	C(40)-B(1)-C(58)	112.9(4)	C(55)-C(54)-C(53)	120.1(6)
C(31)-C(29)-P(2)	108.9(16)	C(40)-B(1)-C(46)	106.1(4)	C(54)-C(55)-C(56)	118.9(6)
C(30)-C(29)-P(2)	112.4(12)	C(58)-B(1)-C(46)	110.2(4)	C(57)-C(56)-C(55)	119.6(6)
C(31')-C(29')-C(30')	112(2)	C(40)-B(1)-C(52)	112.0(4)	C(52)-C(57)-C(56)	123.0(6)
C(31')-C(29')-P(2)	115(3)	C(58)-B(1)-C(52)	103.9(4)	C(59)-C(58)-C(63)	114.4(5)
C(30')-C(29')-P(2)	115(2)	C(46)-B(1)-C(52)	111.9(4)	C(59)-C(58)-B(1)	121.3(5)
C(33')-C(32)-C(33)	49.4(9)	C(41)-C(40)-C(45)	115.0(6)	C(63)-C(58)-B(1)	124.2(5)
C(33')-C(32)-Pd(1)	71.3(6)	C(41)-C(40)-B(1)	124.6(5)	C(60)-C(59)-C(58)	123.2(6)
C(33)-C(32)-Pd(1)	69.0(6)	C(45)-C(40)-B(1)	120.0(5)	C(61)-C(60)-C(59)	120.0(6)
C(32)-C(33)-C(34)	127.0(10)	C(40)-C(41)-C(42)	123.2(6)	C(60)-C(61)-C(62)	119.0(6)
C(32)-C(33)-Pd(1)	74.7(6)	C(43)-C(42)-C(41)	119.6(7)	C(63)-C(62)-C(61)	120.6(6)
C(34)-C(33)-Pd(1)	74.5(5)	C(44)-C(43)-C(42)	119.0(6)	C(62)-C(63)-C(58)	122.7(5)
C(33)-C(34)-C(33')	46.8(8)	C(43)-C(44)-C(45)	121.1(7)	Cl(1)-C(64)-Cl(2)	111.4(4)
C(33)-C(34)-Pd(1)	69.1(5)	C(44)-C(45)-C(40)	122.1(6)	Cl(4)-C(65)-Cl(3)	116.0(6)



Empirical formula	C ₆₁ H ₉₂ B N ₂ P ₃ Pd
Formula weight	1063.49
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Z	4
F(000)	2272
Crystal size	0.05 x 0.2 x 0.4 mm ³
Theta range for data collection	1.60 to 26.58°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	32210
Independent reflections	11621 [R(int) = 0.0547]
Completeness to theta = 26.58°	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.585079
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11621 / 114 / 682
Goodness-of-fit on F ²	0.997
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0912
R indices (all data)	R1 = 0.0822, wR2 = 0.1075
Largest diff. peak and hole	0.655 and -0.679 e.Å ⁻³

Annexe 10

Longueurs de liaisons (Å)

Pd(1)-C(36')	2.176(8)	C(14)-C(19)	1.533(4)	C(37)-C(36')	1.332(9)
Pd(1)-C(37)	2.187(3)	C(15)-C(16)	1.536(4)	B(1)-C(56)	1.645(5)
Pd(1)-C(36)	2.187(6)	C(16)-C(17)	1.516(5)	B(1)-C(44)	1.653(5)
Pd(1)-C(35)	2.211(3)	C(17)-C(18)	1.520(4)	B(1)-C(50)	1.656(5)
Pd(1)-P(2)	2.2845(10)	C(18)-C(19)	1.539(4)	B(1)-C(38)	1.659(5)
Pd(1)-P(1)	2.3142(9)	C(20)-C(21)	1.535(4)	C(38)-C(43)	1.395(4)
C(1)-P(3)	1.741(3)	C(20)-C(25)	1.542(4)	C(38)-C(39)	1.401(4)
C(1)-P(1)	1.764(3)	C(21)-C(22)	1.532(4)	C(39)-C(40)	1.391(5)
C(1)-P(2)	1.771(3)	C(22)-C(23)	1.523(5)	C(40)-C(41)	1.373(5)
P(1)-N(2)	1.689(2)	C(23)-C(24)	1.518(5)	C(41)-C(42)	1.379(5)
P(1)-N(1)	1.730(2)	C(24)-C(25)	1.533(4)	C(42)-C(43)	1.395(5)
P(1)-P(2)	2.6885(13)	P(2)-C(29)	1.821(7)	C(44)-C(45)	1.395(5)
N(1)-C(2)	1.489(4)	P(2)-C(26')	1.845(10)	C(44)-C(49)	1.402(5)
N(1)-C(8)	1.493(4)	P(2)-C(26)	1.898(10)	C(45)-C(46)	1.388(5)
N(2)-C(14)	1.488(3)	P(2)-C(29')	1.948(10)	C(46)-C(47)	1.374(5)
N(2)-C(20)	1.494(4)	C(26)-C(28)	1.536(11)	C(47)-C(48)	1.380(6)
C(2)-C(3)	1.527(5)	C(26)-C(27)	1.544(11)	C(48)-C(49)	1.385(5)
C(2)-C(7)	1.528(5)	C(26')-C(28')	1.525(13)	C(50)-C(51)	1.391(5)
C(3)-C(4)	1.532(5)	C(26')-C(27')	1.532(11)	C(50)-C(55)	1.410(5)
C(4)-C(5)	1.486(7)	C(29)-C(31)	1.510(9)	C(51)-C(52)	1.395(5)
C(5)-C(6)	1.502(7)	C(29)-C(30)	1.515(9)	C(52)-C(53)	1.382(6)
C(6)-C(7)	1.543(6)	C(29')-C(30')	1.538(10)	C(53)-C(54)	1.376(6)
C(8)-C(13)	1.524(4)	C(29')-C(31')	1.560(11)	C(54)-C(55)	1.389(5)
C(8)-C(9)	1.538(4)	P(3)-C(32)	1.782(4)	C(56)-C(61)	1.393(5)
C(9)-C(10)	1.526(5)	P(3)-C(34)	1.794(4)	C(56)-C(57)	1.410(4)
C(10)-C(11)	1.514(6)	P(3)-C(33)	1.806(4)	C(57)-C(58)	1.384(5)
C(11)-C(12)	1.516(6)	C(35)-C(36')	1.369(10)	C(58)-C(59)	1.375(6)
C(12)-C(13)	1.531(6)	C(35)-C(36)	1.386(8)	C(59)-C(60)	1.383(6)
C(14)-C(15)	1.527(4)	C(36)-C(37)	1.326(7)	C(60)-C(61)	1.398(5)

Angles (°)

C(36')-Pd(1)-C(37)	35.6(2)	N(2)-P(1)-Pd(1)	111.11(8)	N(1)-C(8)-C(13)	116.2(3)
C(36')-Pd(1)-C(36)	28.0(3)	N(1)-P(1)-Pd(1)	123.26(8)	N(1)-C(8)-C(9)	115.4(2)
C(37)-Pd(1)-C(36)	35.29(19)	C(1)-P(1)-Pd(1)	93.93(10)	C(13)-C(8)-C(9)	109.2(3)
C(36')-Pd(1)-C(35)	36.3(3)	N(2)-P(1)-P(2)	119.07(9)	C(10)-C(9)-C(8)	109.1(3)
C(37)-Pd(1)-C(35)	66.97(14)	N(1)-P(1)-P(2)	131.96(9)	C(11)-C(10)-C(9)	111.5(4)
C(36)-Pd(1)-C(35)	36.7(2)	C(1)-P(1)-P(2)	40.60(10)	C(10)-C(11)-C(12)	111.7(3)
C(36')-Pd(1)-P(2)	139.6(2)	Pd(1)-P(1)-P(2)	53.71(3)	C(11)-C(12)-C(13)	111.4(3)
C(37)-Pd(1)-P(2)	174.62(10)	C(2)-N(1)-C(8)	120.7(2)	C(8)-C(13)-C(12)	109.8(3)
C(36)-Pd(1)-P(2)	143.09(17)	C(2)-N(1)-P(1)	116.3(2)	N(2)-C(14)-C(15)	114.7(2)
C(35)-Pd(1)-P(2)	109.59(11)	C(8)-N(1)-P(1)	114.69(19)	N(2)-C(14)-C(19)	113.6(2)
C(36')-Pd(1)-P(1)	142.3(2)	C(14)-N(2)-C(20)	122.1(2)	C(15)-C(14)-C(19)	111.4(2)
C(37)-Pd(1)-P(1)	111.85(10)	C(14)-N(2)-P(1)	121.02(19)	C(14)-C(15)-C(16)	110.5(2)
C(36)-Pd(1)-P(1)	142.41(18)	C(20)-N(2)-P(1)	116.85(18)	C(17)-C(16)-C(15)	111.2(3)
C(35)-Pd(1)-P(1)	178.69(12)	N(1)-C(2)-C(3)	113.3(3)	C(16)-C(17)-C(18)	110.8(3)
P(2)-Pd(1)-P(1)	71.55(3)	N(1)-C(2)-C(7)	117.0(3)	C(17)-C(18)-C(19)	111.3(3)
P(3)-C(1)-P(1)	133.41(18)	C(3)-C(2)-C(7)	110.1(3)	C(14)-C(19)-C(18)	112.6(3)
P(3)-C(1)-P(2)	127.58(18)	C(2)-C(3)-C(4)	109.7(3)	N(2)-C(20)-C(21)	114.4(2)
P(1)-C(1)-P(2)	99.01(16)	C(5)-C(4)-C(3)	111.6(4)	N(2)-C(20)-C(25)	114.9(2)
N(2)-P(1)-N(1)	106.45(12)	C(4)-C(5)-C(6)	111.7(4)	C(21)-C(20)-C(25)	110.5(2)
N(2)-P(1)-C(1)	113.63(13)	C(5)-C(6)-C(7)	112.7(4)	C(22)-C(21)-C(20)	110.9(3)
N(1)-P(1)-C(1)	108.16(13)	C(2)-C(7)-C(6)	109.4(3)	C(23)-C(22)-C(21)	111.2(3)

Annexe 10

C(24)-C(23)-C(22)	110.7(3)	C(31)-C(29)-P(2)	104.2(5)	C(39)-C(38)-B(1)	122.2(3)
C(23)-C(24)-C(25)	111.8(3)	C(30)-C(29)-P(2)	116.4(6)	C(40)-C(39)-C(38)	123.2(3)
C(24)-C(25)-C(20)	110.1(3)	C(30')-C(29')-C(31')	108.4(7)	C(41)-C(40)-C(39)	120.4(3)
C(1)-P(2)-C(29)	118.2(3)	C(30')-C(29')-P(2)	112.7(7)	C(40)-C(41)-C(42)	118.7(3)
C(1)-P(2)-C(26')	110.9(4)	C(31')-C(29')-P(2)	116.8(7)	C(41)-C(42)-C(43)	120.1(3)
C(29)-P(2)-C(26')	91.8(5)	C(1)-P(3)-C(32)	112.77(17)	C(38)-C(43)-C(42)	123.3(3)
C(1)-P(2)-C(26)	112.2(4)	C(1)-P(3)-C(34)	112.96(17)	C(45)-C(44)-C(49)	114.7(3)
C(29)-P(2)-C(26)	103.1(5)	C(32)-P(3)-C(34)	107.8(2)	C(45)-C(44)-B(1)	123.0(3)
C(26')-P(2)-C(26)	14.6(5)	C(1)-P(3)-C(33)	115.68(18)	C(49)-C(44)-B(1)	122.3(3)
C(1)-P(2)-C(29')	101.1(3)	C(32)-P(3)-C(33)	103.1(2)	C(46)-C(45)-C(44)	122.8(3)
C(29)-P(2)-C(29')	19.4(3)	C(34)-P(3)-C(33)	103.6(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120.6(4)
C(26')-P(2)-C(29')	107.6(6)	C(36')-C(35)-C(36)	45.1(5)	C(46)-C(47)-C(48)	118.7(3)
C(26)-P(2)-C(29')	120.4(5)	C(36')-C(35)-Pd(1)	70.4(3)	C(47)-C(48)-C(49)	120.2(4)
C(1)-P(2)-Pd(1)	94.74(11)	C(36)-C(35)-Pd(1)	70.7(3)	C(48)-C(49)-C(44)	123.0(4)
C(29)-P(2)-Pd(1)	116.3(3)	C(37)-C(36)-C(35)	127.0(6)	C(51)-C(50)-C(55)	115.1(3)
C(26')-P(2)-Pd(1)	126.9(5)	C(37)-C(36)-Pd(1)	72.3(3)	C(51)-C(50)-B(1)	122.1(3)
C(26)-P(2)-Pd(1)	112.8(4)	C(35)-C(36)-Pd(1)	72.6(3)	C(55)-C(50)-B(1)	122.7(3)
C(29')-P(2)-Pd(1)	111.9(3)	C(36)-C(37)-C(36')	46.8(5)	C(50)-C(51)-C(52)	123.1(3)
C(1)-P(2)-P(1)	40.39(10)	C(36)-C(37)-Pd(1)	72.4(3)	C(53)-C(52)-C(51)	120.1(4)
C(29)-P(2)-P(1)	137.1(3)	C(36')-C(37)-Pd(1)	71.8(4)	C(54)-C(53)-C(52)	118.6(4)
C(26')-P(2)-P(1)	128.3(4)	C(37)-C(36')-C(35)	127.9(8)	C(53)-C(54)-C(55)	121.0(4)
C(26)-P(2)-P(1)	119.2(4)	C(37)-C(36')-Pd(1)	72.6(3)	C(54)-C(55)-C(50)	122.1(4)
C(29')-P(2)-P(1)	118.3(3)	C(35)-C(36')-Pd(1)	73.2(4)	C(61)-C(56)-C(57)	114.7(3)
Pd(1)-P(2)-P(1)	54.74(3)	C(56)-B(1)-C(44)	110.0(3)	C(61)-C(56)-B(1)	123.2(3)
C(28)-C(26)-C(27)	109.7(9)	C(56)-B(1)-C(50)	110.8(3)	C(57)-C(56)-B(1)	122.1(3)
C(28)-C(26)-P(2)	110.4(8)	C(44)-B(1)-C(50)	107.9(3)	C(58)-C(57)-C(56)	123.4(3)
C(27)-C(26)-P(2)	117.8(7)	C(56)-B(1)-C(38)	109.3(3)	C(59)-C(58)-C(57)	119.8(3)
C(28')-C(26')-C(27')	111.5(10)	C(44)-B(1)-C(38)	109.7(3)	C(58)-C(59)-C(60)	119.2(4)
C(28')-C(26')-P(2)	107.3(9)	C(50)-B(1)-C(38)	109.1(2)	C(59)-C(60)-C(61)	120.1(4)
C(27')-C(26')-P(2)	104.4(7)	C(43)-C(38)-C(39)	114.2(3)	C(56)-C(61)-C(60)	122.7(3)
C(31)-C(29)-C(30)	110.5(7)	C(43)-C(38)-B(1)	123.6(3)		

New approaches toward the synthesis of heterosubstituted carbenic complexes

Carbenic complexes have received great attention over the last past 15 years. The first part of this manuscript is a general introduction about these complexes. First used as stoichiometric reagents in organic synthesis, carbenic complexes have become powerful catalysts thanks to the development of stable carbenes. Different approaches are then proposed for the synthesis of original heterosubstituted carbenic complexes.

In the second part, the synthesis and coordination chemistry of aminoarylcarbenes featuring a biphenyl or binaphthyl backbone are described. The geometry of the biphenyl moiety in the ensuing complexes is found to be different to those encountered in the analogous biphenylphosphine complexes. It appears to be related to the hybridization, sp^2 vs. sp^3 , of the donating group (carbene or phosphine). This peculiar geometry of the biphenyl backbone induces different and new coordination behaviour compared to those found in biphenylphosphine complexes.

The third part deals with the synthesis of aminocarbene/phosphine complexes by insertion of a metal fragment into the P-C bond of C-aminoylides. In the case of cyclic C-aminoylides based on a biphenyl backbone, this methodology allows the synthesis of heteroditopic aminocarbene/phosphine, analogs to the well known BIPHEP and BINAP complexes.

The synthesis and coordination properties of some α -diazophosphines are described in the fourth part. α -diazodiphosphine complexes are not stable and rearrange into C-chloro diphosphanomethanides. An experimental and theoretical study of the dissociation of C-pyridinodiphosphanomethanides shows the transient formation of palladadiphosphanocarbenes. In addition, DFT calculations reveal a distorted geometry associated with an original inverted electronic configuration for these singlet metalladiphosphanocarbenes and exhibit unusual transannular PdC interactions ($\pi_{C \rightarrow Pd}$ donation and $\sigma_{Pd \rightarrow M}$ back-donation).

Keywords : carbene / carbenic complex / biaryl / bidentate ligand / heteroditopic / ylide / metalladiphosphanocarbene