

Année : 2007

# 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

**Jean-Baptiste BOURG**

*Etude de Diradicaux hétérocycliques*

Soutenue le 23 avril 2007 devant la Commission d'Examen :

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| Mme A. Marinetti | Directeur de Recherche C.N.R.S à Orsay                   | Rapporteur |
| MM. G. Mignani   | Expert Scientifique et Technique Senior du Groupe Rhodia | Rapporteur |
| R. Martino       | Professeur à l'Université de Toulouse                    | Président  |
| M. Taillefer     | Directeur de Recherche C.N.R.S à Montpellier             |            |
| G. Bertrand      | Professeur à l'Université de Californie (Riverside, USA) |            |



**A ma famille,**

**La recherche c'est bien, en abuser ça craint.**



# REMERCIEMENTS

Au terme de ces trois années (et demie) de thèse, je voudrais ici témoigner ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à son bon déroulement.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance aux docteurs Angela Marinetti et Gérard Mignani pour avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs, ainsi qu'aux docteurs Robert Martino et Marc Taillefer qui ont bien voulu participer à ce jury.

J'ai eu la chance et le bonheur d'effectuer ce travail au « CNRS-UCR joint laboratory » de l'Université de Californie à Riverside dirigé par le professeur Guy Bertrand. Je le remercie d'avoir accepté de diriger ma thèse et de m'avoir fait bénéficier de ses compétences, de sa passion, de sa créativité et de ses qualités humaines.

Je tiens aussi à remercier le groupe Rhodia pour avoir accepté de financer ma thèse, et particulièrement Gérard Mignani pour m'avoir fait confiance.

Bien qu'ayant effectué mes recherches outre-atlantique, j'étais légalement un étudiant (fantôme) du LHFA. A Toulouse, je tiens à remercier tout particulièrement Maryse Béziat qui a merveilleusement géré toutes les formalités administratives à distance. Je remercie également les docteurs Antoine Baceiredo, Didier Bourissou et Heinz Gonitzka. Je souhaite également bon vent à tous les étudiants que j'ai rencontrés lors de mes séjours à Toulouse.

La chimie des diradicaux requiert des techniques et des méthodes d'analyses particulières. Je remercie donc Bruno Donnadiou qui, malgré un diffractomètre Bruker enclin à la panne (made in Corsica), a réalisé la plupart des études cristallographiques présentées dans ce rapport. Je remercie également Dan Borchardt du service RMN pour m'avoir permis de passer plus d'un mois au frais dans la cave de PS1 à faire des basses températures. Je remercie également Ryan Olsen et les professeurs Leonard Mueller et Wolfgang Schoeller pour leur aide sur les points théoriques.

Ce manuscrit est l'aboutissement final de ma thèse et je dois reconnaître que sans l'aide d'un certain nombre de personnes, l'ouvrage que vous êtes sur le point de peut-être (éventuellement) lire n'aurait jamais pu voir le jour (dans des délais respectables). Je remercie par ordre chronologique d'intervention, Mohand Melaimi, Michèle Soleilhavoup et Armelle Ouali. Bravo Mo pour avoir réussi à débroussailler mon brouillon. Et si tu as des questions, tu me les poseras le jour de la soutenance! Attention, l'abus de week-ends à la Mo nuit gravement à la chimie. Michèle, it's safe to say que tu as une maîtrise hors pair de l'art de la transition. Merci pour tout et à bientôt en Californie. Enfin Armelle, merci pour ta relecture finale et ton peaufinage...et courage pour la suite et surtout la fin de la grande aventure californienne.

Mais avant tout ça, il y a bien fallu manipuler. Et je tiens à remercier tous mes collègues de labo.

J'ai tout d'abord une pensée émue pour mes frères et soeurs engagés avec moi dans la galère diradicalaire. Amor Rodriguez (dite Gonzalez) pour m'avoir initié à la synthèse du diborane (grâce à ses conseils j'ai évité le grand incendie de NaK) et m'avoir appris toutes les insultes possibles et imaginables en espagnol (mis a part celle invoquant le Saint père, mais heureusement Salva était la !). Carsten Praesang pour m'avoir aidé à comprendre comment le bore fonctionne, c'est-à-dire que « s'il a deux azotes à ses cotes il est aussi heureux qu'un

homme avec deux femmes ». Et enfin Gad Fuks, pour avoir repris avec passion le flambeau. Merci aussi pour m'avoir appris la guitare et accompagné sur des « unintended » mélodieusement trop aigus ! Merci aussi pour avoir organisé ma soutenance... il ne te reste plus qu'à imprimer ma thèse et tu auras bien mérité tes vacances en terres exotiques !!

Je pense également à mes collègues-roomates, Yutaka Ishida et Joan Vignolle avec qui j'ai passé des moments mémorables aussi bien au labo qu'au 1170 Tripoli street. Yutaka, frère d'ambulance, bon vent au Japon, j'essayerai de vous rendre visite pour voir les cherry blossoms, en attendant pas trop de siestes si possible! Joan, il faut qu'on se refasse un peu de surf, mais pas à San Francisco, y'a des requins !

Je n'oublie pas non plus Rodolphe Jazzar et Rian Dewhurst de la Team Ringclose mais aussi Yves Canac (si mes calculs sont bons dans deux ans on aura le même âge), Matt Asay (j'espère que le retour après ton année de vacances à Toulouse ne sera pas trop rude), Guido Frey (I don't like this...), Alan DeHope (fervent amateur de bière maison et du dicton : le malheur des uns fait le bonheur des autres renommé «you're wrong project»), Vince Lavallo (on risque de se revoir pour quelques bières d'ici peu), Maoying Song (en espérant que tout soit pure enough à l'avenir), Glenn Kuchenbeiser (vive le hard rock mais attention à la descente de scène), Rei-san Kinjo (j'espère que tu vas avoir la JSPS grant mais ne fais pas comme Yutaka, économise un peu !), Jason Masuda and Adam Dyker (les canadiens).

Je ne dois pas oublier également toute la french connection riversidienne grâce à qui la vie à Riverside a été rendue presque agréable ; parce que bien qu'en Californie, et proche de beaucoup de choses, ça reste quand même aux portes du désert...Beaucoup de choses vont me manquer après mon départ de Riverside... mais pas la bouffe des commons, ni les températures caniculaires estivales !!!

Sans oublier mes amis d'avant les US : Julien et Alex pour avoir fait le déplacement en Californie, Sylvain, Fleur, Alan, Laurence ainsi que les anciens de Chimie Paris pour l'hébergement à Paris lors de mes retours en France et les soirées bien arrosées passées et à venir.

Pour terminer, je me souviens que début 2003, j'avais dit que je n'irai jamais faire ma thèse aux Etats-Unis... Je débarquais à LAX le 2 décembre de la même année. Il n'y a que les imbéciles qui ne changent pas d'avis. Mai 2006, je comptais les jours pour rentrer en France... Nous sommes en juin 2007 et Dieu sait quand je partirai ! Le cœur a ses raisons que la raison ne connaît point.

# Résumé

Les diradicaux sont des espèces réputées extrêmement instables. A titre d'exemple, le cyclobutanediyle qui est l'archétype de ce genre d'espèce en série carbonée n'a en effet pu être isolé que dans des matrices à basse température.

La **première partie** de cet exposé sera consacrée aux diradicaux formés des éléments lourds des groupes principaux.

Nous montrerons dans une **introduction bibliographique** comment l'utilisation de ces hétéroéléments a permis l'isolation du premier diradical localisé singulet stable basé sur un squelette formé uniquement des hétéroéléments bore et phosphore.

Dans un **deuxième chapitre**, nous nous intéresserons aux isomères de ce diradical, en particulier ses isomères de valence. Après un bref retour sur le concept, nous étudierons les facteurs qui permettent de stabiliser les différents isomères déjà connus. Nous montrerons ensuite comment il a été possible d'isoler de nouveaux isomères.

Dans un **troisième chapitre**, nous nous arrêterons sur deux isomères de valence particuliers et étudierons l'isométrie d'élongation (bond-stretch isomerism). Dans notre cas, deux isomères qui ne diffèrent que par la longueur d'une liaison sont en équilibre. Grâce à des études de RMN à température variable, nous mettrons en évidence l'influence des facteurs électroniques dans cet équilibre.

Ce travail nous a amenés à nous interroger sur la possibilité de préparer un diradical purement organique formé uniquement d'éléments de la seconde ligne : carbone et azote. Cette réflexion nous a conduits à mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de sels d'iminium et d'imidazolinium que nous présenterons dans une **deuxième partie**.



# **Avant-propos**



Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au « CNRS-UCR joint laboratory » de l'Université de Californie, Riverside (USA).

## **Conditions générales de manipulation**

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec en utilisant les techniques de Schlenk. Les solvants sont distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées :

- le dichlorométhane, le chloroforme et l'acétonitrile sur  $\text{CaH}_2$
- l'hexane, le toluène, le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique sur sodium.

## **Appareillage**

### *Résonance magnétique nucléaire*

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ : Bruker Avance 300 et Avance 600 ; Varian Inova 300 et Inova 400

$^{11}\text{B}$  : Bruker Avance 300 et Avance 600

$^{19}\text{F}$  : Bruker Avance 300

$^2\text{H}$  : Inova 400

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

- l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour le  $^{31}\text{P}$  (solution à 85%)
- le tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  pour le  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$
- l'acide trifluoroacétique  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  pour le  $^{19}\text{F}$
- le trifluoroborane pour le  $^{11}\text{B}$

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

$J_{\text{AB}}$  : constante de couplage entre les atomes A et B

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quaduplet

sept : septuplet

m : multiplet

ar : aromatique

### *Rayons X*

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Bruno Donnadiu sur un diffractomètre Bruker X8 APEX II.

### *Spectroscopie de masse*

Les expériences de spectroscopie de masse par impact électronique (70eV) ont été réalisées au laboratoire.

### *Point de fusion*

Appareil Digital Electrothermal.

## **Abréviations**

HO: orbitale moléculaire la plus haute occupée

BV : orbitale moléculaire la plus basse vacante

ELF : electron localisation fonction

RMN ou NMR : résonance magnétique nucléaire

RX : Rayons X

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

eq. : équivalent

TA : température ambiante

rt : room temperature (cf TA)

mp : melting point (température de fusion)

Et<sub>2</sub>O : Ether diéthylique

THF : tetrahydrofurane

Ar : Aryle

Me : Méthyle

Et : Ethyle

Ph : Phényle

*i*-Pr : Isopropyle

*t*-Bu : Tertiobutyle

R : Alkyle

Mes : Mésityle

Mes\* : Supermésityle (2,4,6-tritertiobutylphényle)

BuLi : Butyllithium

*t*-BuLi : tertiobutyllithium

TfO<sup>-</sup> : triflate (trifluoromethanesulfonate)

Ts : tosyle

LDA : Diisopropylamidure de lithium

Dipp : 2,6-diisopropylphenyle

Duryle : 2,3,5,6-tétraméthylphényle

Dur : 2,3,5,6-tétraméthylphényle

NHC : Carbène N-hétérocyclique

CAAC : Carbène cyclo-alkyl-amino

# **Sommaire**



|                              |          |
|------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> | <b>1</b> |
|------------------------------|----------|

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| <b>PARTIE I</b>            |          |
| <b>LES DIRADICAUX BPBP</b> | <b>3</b> |

|  |   |
|--|---|
| Chapitre I                                       |   |
| Diradicaux stables :Introduction bibliographique | 3 |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>LES DIRADICAUX ORGANIQUES : DES INTERMEDIAIRES IMPORTANTS.....</b>       | <b>3</b>  |
| <b>II</b>  | <b>COMMENT STABILISER LES DIRADICAUX ORGANIQUES ? .....</b>                 | <b>4</b>  |
| <b>III</b> | <b>DIRADICAUX COMBINANT UN ELEMENT DU GROUPE 14 ET UN ELEMENT DU GROUPE</b> |           |
|            | <b>15.....</b>  | <b>7</b>  |
|            | <i>III.1 PCPC : Le diradical de Niecke.....</i>                             | <i>7</i>  |
|            | <i>III.2 Diradicaux de Lappert (SnNSnN) et Power (GeNGeN) .....</i>         | <i>12</i> |
| <b>IV</b>  | <b>DIRADICAUX COMBINANT UN ELEMENT DU GROUPE 13 ET UN ELEMENT DU GROUPE</b> |           |
|            | <b>15.....</b>  | <b>14</b> |
|            | <i>IV.1 Diradical ou diradicaloide? .....</i>                               | <i>15</i> |
|            | <i>IV.2 Réactivité de type radicalaire .....</i>                            | <i>17</i> |
|            | <i>IV.3 Diradical et papillon.....</i>                                      | <i>18</i> |
|            | <i>IV.4 Coexistence d'isomères d'élongation .....</i>                       | <i>20</i> |
|            | <i>IV.5 Tétraradicaux.....</i>  | <i>21</i> |
| <b>V</b>   | <b>CONCLUSION ET OBJECTIFS .....</b>  | <b>22</b> |

|  |    |
|--|----|
| Chapitre II                                    |    |
| Isomères et isomères de valence des diradicaux | 23 |

|          |                                       |           |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| <b>A</b> | <b>Rappels bibliographiques .....</b> | <b>23</b> |
| <b>B</b> | <b>Objectifs et stratégie.....</b>    | <b>25</b> |
| <b>C</b> | <b>Résultats et discussion .....</b>  | <b>27</b> |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b><u>ELUCIDATION DU MECANISME DE FORMATION DES DIRADICAUX ET FORMES BICYCLIQUES : ISOLATION D'UN ISOMERE DE VALENCE DE TYPE BUTADIENE...</u></b> | <b>27</b> |
| I.1        | <i>Synthèse du dichloro-diduryle-diborane</i> .....   | 27        |
| I.2        | <i>Isolation du 1-chloro-2-phosphino-diborane</i> .....   | 28        |
| I.3        | <i>Isolation de l'intermédiaire butadiène et isomérisation</i> .....  | 30        |
| I.3.1      | Isolation de l'intermédiaire de type butadiène.....   | 30        |
| I.3.2      | Isomérisation de valence conduisant à la forme bicyclique.....  | 31        |
| <b>II</b>  | <b><u>SYNTHESE DE DIRADICAUX ET PAPILLONS DISSYMETRIQUES SUR LE PHOSPHORE</u></b>   | <b>33</b> |
| II.1       | <i>Synthèse du 1,2-dichloro-1,2-diterbutyldiborane I'</i> .....   | 33        |
| II.1       | <i>Formation des diradicaux</i> .....   | 34        |
| <b>III</b> | <b><u>REACTIVITE DES DIRADICAUX ET FORMES BICYCLIQUES SOUS IRRADIATION. ..</u></b>  | <b>37</b> |
| <b>IV</b>  | <b><u>NOUVELLES APPROCHES SYNTHETIQUES VERS DES DIRADICAUX</u></b> .....  | <b>39</b> |
| <b>D</b>   | <b>Conclusion</b> .....   | <b>43</b> |
|            | <i>Partie expérimentale</i> .....   | <b>45</b> |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| Chapitre III                         |    |
| Diradicaux et isométrie d'élongation | 55 |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>A</b>   | <b>Introduction bibliographique</b> .....  | <b>55</b> |
| <b>I</b>   | <b><u>ISOMÉRIE D'ÉLONGATION (BOND-STRETCH ISOMERISM)</u></b> .....   | <b>55</b> |
| <b>II</b>  | <b><u>COEXISTENCE D'ISOMERES D'ELONGATION DANS LE CAS DU SYSTEME BPBP..</u></b>  | <b>57</b> |
| <b>III</b> | <b><u>OBJECTIFS ET STRATEGIE</u></b> .....   | <b>61</b> |
| <b>B</b>   | <b>Résultats</b> .....   | <b>62</b> |
| <b>I</b>   | <b><u>SYNTHESE DES PRECURSEURS</u></b> .....   | <b>62</b> |
| I.1        | <i>Etude préliminaire et optimisation de la voie de synthèse</i> .....   | 62        |
| I.2        | <i>Synthèse des phényldiborètes substitués</i> .....   | 64        |
| I.2.1      | Réaction de BBr <sub>3</sub> sur un phényle-triméthylsilyle .....  | 64        |
| I.2.2      | Addition de BX <sub>3</sub> sur un ester boronique.....  | 64        |
| <b>II</b>  | <b><u>SYNTHESE ET DESCRIPTION DES DIRADICAUX</u></b> .....   | <b>66</b> |
| <b>III</b> | <b><u>ETUDE RMN A TEMPERATURE VARIABLE : DETERMINATION EXPERIMENTALE DES VALEURS D'ENTHALPIE ET D'ENTROPIE</u></b> ..... | <b>70</b> |
| III.1      | <i>Modèle à trois sites</i> .....  | 70        |
| III.2      | <i>Modèle à quatre sites</i> .....   | 71        |

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| III.3 Résultats et conclusion..... | 73        |
| <b>IV RATIONNALISATION .....</b>   | <b>74</b> |
| IV.1 Modèle électrostatique.....   | 74        |
| IV.2 Diagrammes orbitales.....     | 74        |
| <i>Partie expérimentale.....</i>   | <i>77</i> |
| Conclusion et perspectives         | 91        |

|  |
|--|
| <b>PARTIE II</b><br><b>VERS LES DIRADICAUX ORGANIQUES.....95</b> |
|--|

|   |            |
|---|------------|
| <b>A Introduction bibliographique .....</b>                   | <b>95</b>  |
| <b><u>I LES SELS D'IMINIUMS CYCLIQUES .....</u></b>           | <b>95</b>  |
| I.1 Importance.....   | 95         |
| I.2 Préparation des sels d'imidazoliniums IV.....             | 96         |
| I.3 Préparation des sels d'iminiums CAAC,H <sup>+</sup> ..... | 98         |
| <b><u>II LA REACTION D'HYDROAMINATION D'OLEFINES.....</u></b> | <b>99</b>  |
| <b>B Résultats .....</b>                                      | <b>102</b> |
| <b><u>I STRATEGIE.....</u></b>                                | <b>102</b> |
| <b><u>II LA REACTION D'HYDRO-IMINIUMATION.....</u></b>        | <b>102</b> |
| II.1 Etude de l'influence des substituants.....               | 105        |
| II.2 Formation de CAAC,H <sup>+</sup> chiraux .....           | 107        |
| II.3 Formation de cycles à 6 chaînons .....                   | 109        |
| II.4 Aro CAAC,H <sup>+</sup> .....                            | 110        |
| <b><u>III LA REACTION D'HYDRO-AMIDIUMATION .....</u></b>      | <b>111</b> |
| III.1 Imidazolinium 3,3-disubstitués .....                    | 113        |
| III.2 Méthode « One pot ».....                                | 115        |
| III.3 C-aryl imidazoliniums.....                              | 116        |
| <b>C Conclusion.....</b>                                      | <b>117</b> |
| <i>Partie expérimentale.....</i>                              | <i>119</i> |

## ANNEXES

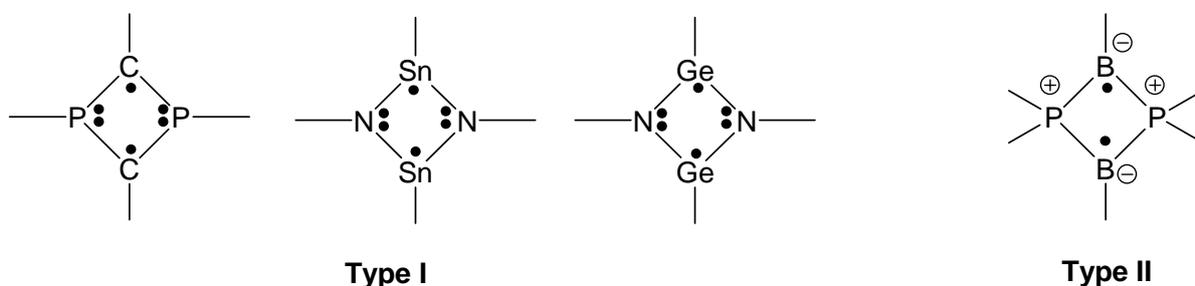


# **Introduction générale**



La position d'un élément dans la classification aide depuis toujours les chimistes à prévoir sa réactivité. Cette approche extrêmement générale doit cependant être nuancée comme l'explique Grützmacher dans un article paru dans *Science* en 2000.<sup>1</sup> Les éléments de la deuxième ligne ont tendance à former des orbitales hybrides en combinant les orbitales 2s et 2p, conduisant aux géométries di-, tri- et tétraogonales du carbone qui nous sont familières. Les éléments de la troisième ligne quant à eux évitent l'hybridation. La conséquence directe en est que les éléments de la troisième ligne et des lignes inférieures sont non seulement réticents à former des liaisons multiples (le diazote contient une triple liaison alors que le phosphore forme des liaisons simples P-P dans la molécule tétraédrique P<sub>4</sub>) mais également à adopter des géométries planes comme le prouvent les barrières d'inversion de NH<sub>3</sub> (6 kcal/mol) et de PH<sub>3</sub> (37 kcal/mol).

Ces différences ont été exploitées, notamment par notre laboratoire, pour isoler des espèces contenant des éléments lourds des groupes principaux, dont les analogues en séries carbone ou azote sont des espèces transitoires ou inconnues. Les diradicaux en sont un exemple frappant. Le cyclobutanediyle qui est l'archétype de ce genre d'espèce en série carbonée n'a en effet pu être isolé que dans des matrices à basse température. En revanche, la combinaison d'éléments du groupe principal et d'éléments de la deuxième ligne a permis l'isolation d'hétérocycles à 6 électrons  $\pi$  possédant un caractère diradicalaire avéré (type I). Par la suite, le premier diradical localisé singulet stable basé sur un squelette formé uniquement d'hétéroéléments a pu être caractérisé et étudié par notre groupe en 2002 (type II).



<sup>1</sup> Grützmacher, H., *Science*, **2000**, 289, 737-738.

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude des diradicaux inorganiques BPBP de type **II**. Le premier chapitre sera une introduction bibliographique rappelant les grandes étapes de l'isolation d'un diradical stable ainsi que les principaux concepts liés à ce type d'espèces chimiques. Dans le deuxième chapitre, nous nous intéresserons aux isomères des diradicaux, en particulier aux isomères de valence. Dans le troisième chapitre, nous nous arrêterons sur deux isomères de valence particuliers et étudierons l'isométrie d'élongation (bond-stretch isomerism).

Ce travail nous a amené à nous interroger sur la possibilité de préparer un diradical purement organique formé uniquement d'éléments de la seconde ligne : carbone et azote. Cette réflexion nous a conduits à mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de sels d'iminium et d'imidazolinium que nous présenterons dans une deuxième partie.

**Partie I**

**Diradicaux BPBP**



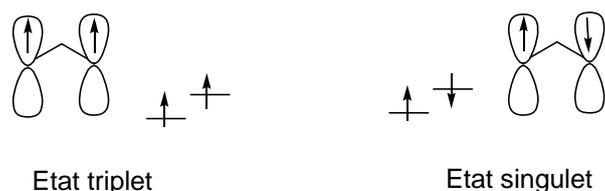
# **Chapitre I**

## **Introduction bibliographique**



## I Les diradicaux organiques : des intermédiaires importants

Les diradicaux sont des molécules possédant un nombre pair d'électrons mais présentant une liaison de moins que le nombre préconisé pour respecter les règles de valence.<sup>1</sup> Les deux électrons non appariés occupent des orbitales dégénérées, ou très proches en énergie, et peuvent avoir des spins parallèles (état triplet) ou des spins antiparallèles (état singulet).



Les diradicaux peuvent être classés en deux catégories : les diradicaux délocalisés (molécules non-Kekulé) dont le triméthylène-méthane **I** et le tétraméthylèneéthane **II** sont des exemples typiques ; et les diradicaux localisés caractérisés par deux centres radicalaires distincts qui ne sont pas conjugués par un système  $\pi$  classique. C'est le cas pour le triméthylène **III**, le cyclobutanediyle **IV**, le cyclopentane-1,3-diyle **V** ou le cyclohexane-1,4-diyle **VI**.

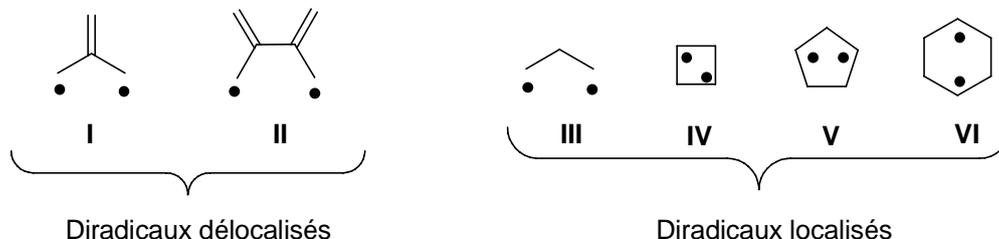


Figure I-1 : Diradicaux localisés et délocalisés

Dans la suite de l'exposé, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des diradicaux localisés cycliques. Ces derniers interviennent dans de nombreuses réactions classiques : ouvertures et fermetures de cycle dans les cycloalkanes tendus,<sup>2</sup> réarrangement

<sup>1</sup> (a) Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92-111. (b) Borden, W. T. In *Encyclopedia of Computational chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: New York, 1998, pp 708-722. (c) Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238-244. (d) Dougherty, D. A. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88-94. (e) Johnston, L. J.; Scaiano, J. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 521-547.

<sup>2</sup> (a) Zewail, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2587-2631. (b) Pedersen, S.; Herek, J. L.; Zewail, A. H. *Science* **1994**, *266*, 1359-1364. (c) Berson, J. A. *Science* **1994**, *266*, 1338-1339. (d) Marcus, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 468-4690. (e) Cramer, C. J.; Kormos, B. L.; Seierstad, M.; Sherer, E. C.; Winget, P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1881-1884.

de Cope,<sup>3</sup> inversion des bicyclobutanes ou pentanes.<sup>4</sup> Une meilleure connaissance de ces composés devrait permettre, grâce à la connexion de plusieurs unités, de mieux cerner les propriétés des molécules organiques à haut spin. Cela pourrait également apporter des informations concernant la compréhension des phénomènes liés aux interactions de spins.<sup>5</sup>

## II Comment stabiliser les diradicaux organiques ?

Le problème majeur de ces composés réside dans leur instabilité. En effet, ils sont encore moins stables que les monoradicaux puisque leur bifonctionnalité permet un réarrangement intramoléculaire facile. De plus, l'état triplet est généralement plus stable que l'état singulet, comme illustré dans l'exemple suivant.

L'état fondamental du cyclobutanediyle **IV** est un état triplet (Figure I-2). L'importante tension de cycle dans la forme bicyclique ainsi que la barrière de spin dans la forme diradicalaire ont permis son observation en matrice à basse température.<sup>6</sup> L'état singulet est, quant à lui, un maximum sur la courbe d'énergie potentielle d'inversion du bicyclo[1.1.0]butane **VII**.<sup>3a</sup> La barrière énergétique est assez importante (50 kcal/mol), il est donc a priori impossible de l'observer puisqu'il s'agit d'un état de transition.

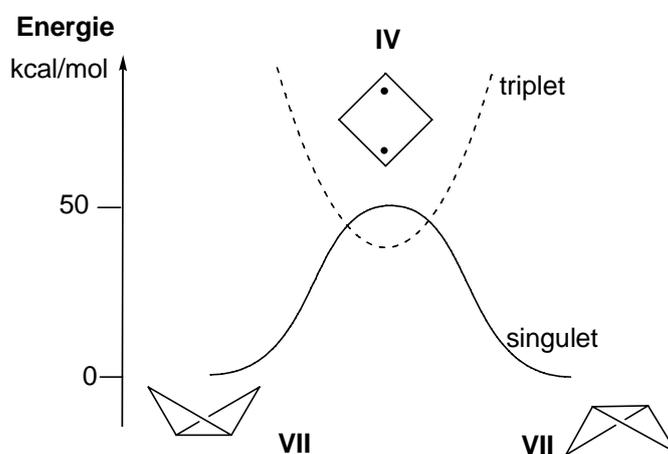


Figure I-2 : inversion du bicyclobutane

<sup>3</sup> (a) Hrovat, D. A.; Chen, J. G.; Houk, K. N.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7456-7460. (b) Hrovat, D. A.; Beno, B. R.; Lange, H.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10529-10537. (c) Doering, W. v. E.; Wang, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10112-10118. (d) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Mol. Struct-Theochem* **2001**, *573*, 81-89. (e) Roth, W. R.; Gleiter, R.; Paschmann, V.; Hackler, U. E.; Fritzsche, G.; Lange, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 961-967. (f) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 186-187.

<sup>4</sup> (a) Nguyen, K. A.; Gordon, M. S.; Boatz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9241-9249. (b) Johnson, W. T. G.; Hrovat, D. A.; Skancke, A.; Borden, W. T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 207-225.

<sup>5</sup> Adam, W.; Baumgarten, M.; Maas, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6735-6738.

<sup>6</sup> Jain, R.; Sponsler, M. B.; Coms, F. D.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356-1366.

Dans le cas des cyclopentane-1,3-diyles de type **V**, différents calculs effectués par les groupes de Borden<sup>7</sup> et Abe<sup>8</sup> montrent que la substitution sur le carbone C(2) (Figure I-3) a un effet important sur la multiplicité de spin de l'état fondamental du diradical. La présence de groupes très électro-attracteurs (fluorure ou méthoxy) ou du groupe silyle donneur conduit à des états singulets plus stables que les états triplets. Ceci a été rationalisé par le phénomène d'hyperconjugaison décrit dans la Figure I-3. Par exemple la présence de CF<sub>2</sub> entraîne une combinaison d'orbitales  $\sigma^*_{CF}$  permettant une interaction à travers les liaisons (Figure I-3). L'interaction entre l'orbitale  $\psi_S$  (HO) et  $\sigma^*$  a pour effet d'abaisser l'énergie de HO et donc d'augmenter la différence d'énergie HO/BV.

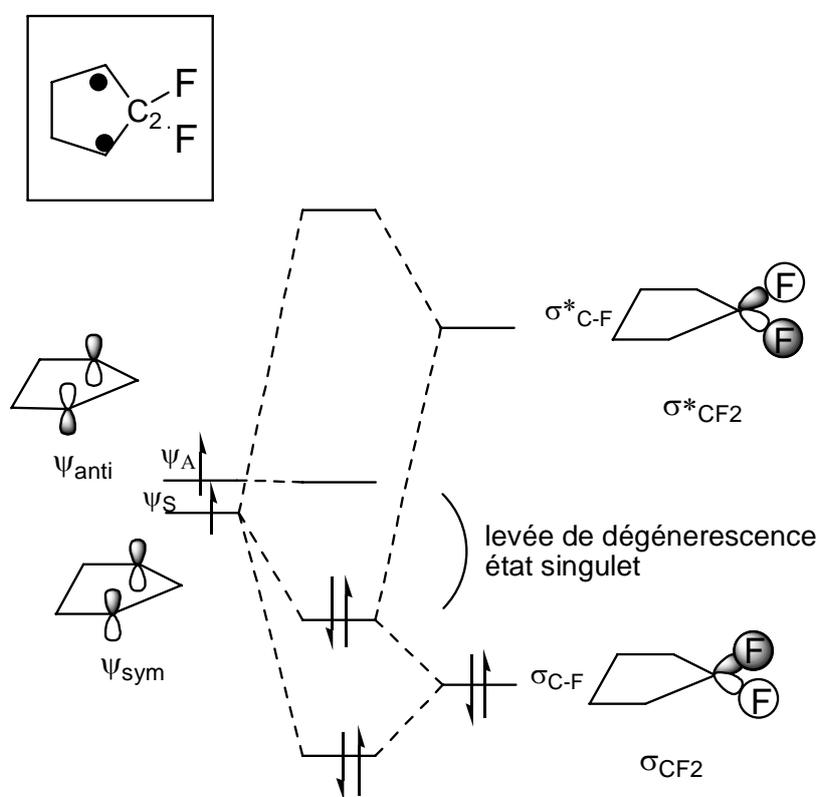
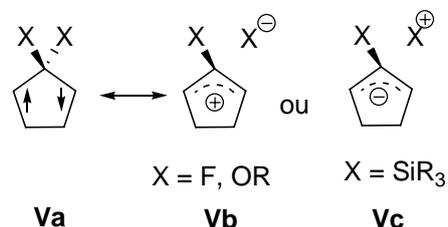


Figure I-3 : Diagramme orbitalaire

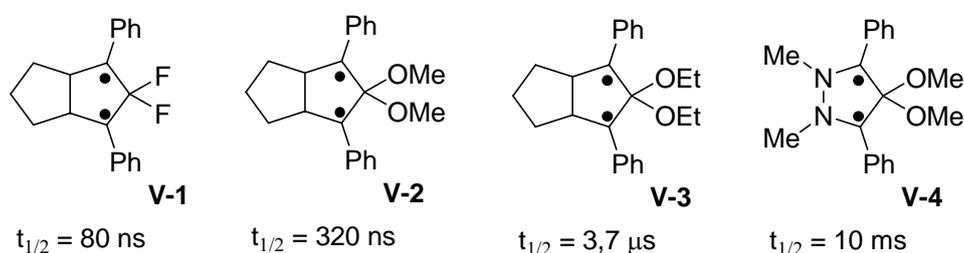
<sup>7</sup> a) Getty, S. J.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1521-1527. b) Xu, J. D.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5425-5427. c) Skancke, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7079-7084.

<sup>8</sup> Abe, M.; Adam, W.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11304-11310.

La stabilisation de l'état fondamental singulet **Va** peut donc être représentée plus simplement par l'existence d'une forme limite de type **Vb** pour les groupes attracteurs et de type **Vc** pour le groupe silyle.



La confirmation expérimentale a été apportée par Adam, Borden *et al.*<sup>9</sup> Ils ont réussi à observer et caractériser par « transient absorption spectroscopy » le diradical singulet **V-1**. Ce dernier est stabilisé par un effet conjugué des atomes de fluor et des groupements phényles. Ce diradical a une durée de vie de 80 ns en solution à température ambiante. Depuis lors, Abe *et al.* ont reporté la caractérisation de plusieurs diradicaux organiques singulets « persistants » dont les principaux sont décrits dans la Figure I-4 et dont la durée de vie en solution atteint 10 ms à température ambiante pour le plus stable.<sup>10</sup>



**Figure I-4**

<sup>9</sup> Adam, W.; Borden, W. T.; Burda, C.; Foster, H.; Heidenfelder, T.; Heubes, M.; Hrovat, D. A.; Kita, F.; Lewis, S. B.; Scheutzow, D.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593-594.

<sup>10</sup> (a) Abe, M.; Adam, W.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593-594; (b) Abe, M.; Adam, W.; Heidenfelder, T.; Nau, W. M.; Zhang, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019-2026; (c) Abe, M.; Adam, W.; Minamoto, T.; Ino, Y.; Nojima, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1796-1803; (d) Abe, M.; Adam, W.; Borden, T.; Hattori, M.; Hrovat, D. A.; Nojima, M.; Nozaki, K.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 574-582; (e) Abe, M.; Kawanami, S.; Ishihara, C.; Nojima, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5622-5626; (f) Abe, M.; Kbo, E.; Nozaki, K.; Matsuo, T.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7828-7831.

Notons enfin que ces diradicaux peuvent se réarranger intramoléculairement de deux manières différentes, soit par fermeture de cycle vers le cyclobutane **VIII**, soit par migration [1,2] d'un substituant X du carbone C(2) sur un centre radicalaire conduisant au cyclopentène **IX**. Dans le cas particulier du silyle ( $X_1 = \text{H}$ ,  $X_2 = \text{SiR}_3$ ), seule la migration est observée.<sup>10e</sup>

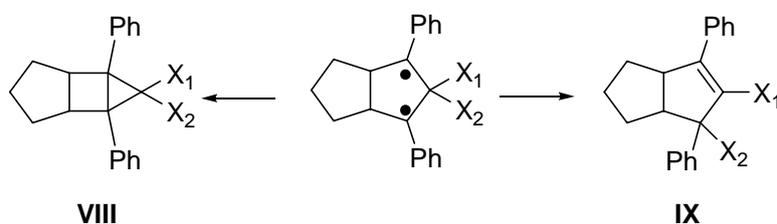


Schéma I-1

Cependant, un temps de demi-vie de l'ordre de la milliseconde, même s'il représente une avancée notable, n'est pas suffisant pour permettre des études approfondies. Intéressons nous maintenant aux autres modes de stabilisation décrits dans la littérature.

### III Les diradicaux combinant un élément du groupe 14 et un élément du groupe 15

#### III.1 PCPC : Le diradical de Niecke

En 1995, Niecke et *al.* ont décrit la synthèse d'un cycle à quatre chaînons et six électrons  $\pi$ .<sup>11</sup> Ce 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle **XI** est obtenu par action de butyllithium sur le phosphaalcène **X**. L'étude par diffraction des rayons X montre que le cycle PCPC est plan avec des distances P-C de 1,75 Å et des angles CPC de 87,8 Å. La somme des angles autour des atomes de phosphore et de carbone sont de 337,9° et 347,3° respectivement. Ces valeurs dénotent une hybridation intermédiaire entre  $sp^3$  et  $sp^2$  pour chacun des atomes du cycle. De plus, dans le composé **XI**, les substituants adoptent une configuration *trans* sur les atomes de phosphore d'une part et les atomes de carbone d'autre part.

<sup>11</sup> (a) Niecke, E.; Fuchs, A.; Baumeister, F.; Nieger, M.; Shoeller, W. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 555-557. (b) Niecke, E.; Becker, P.; Fuchs, A.; Nieger, M.; Schiffer, T.; Schoeller, W. W. *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, *109*, 613.

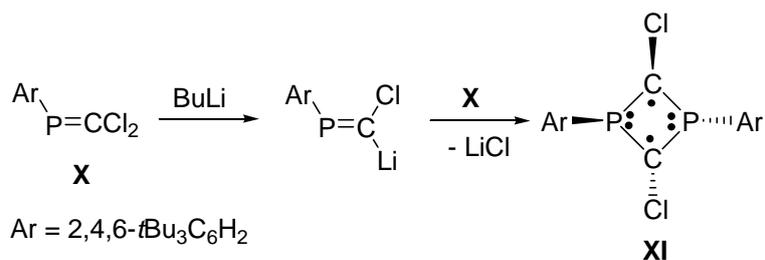


Schéma I-2

Cette molécule est la première présentant un caractère diradicaloïde. Des calculs *ab initio* réalisés par Schoeller sur l'hétérocycle parent, (HPCH)<sub>2</sub> **XII** montrent que l'état singulet de symétrie C<sub>i</sub> est le plus favorable.<sup>11</sup> En accord avec les résultats expérimentaux, la structure calculée possède un cycle PCPC plan et des substituants en configuration *trans* deux à deux. Les orbitales moléculaires pour cette structure ont été simulées et la Figure I-5 donne une représentation des trois plus hautes occupées et de la basse vacante.

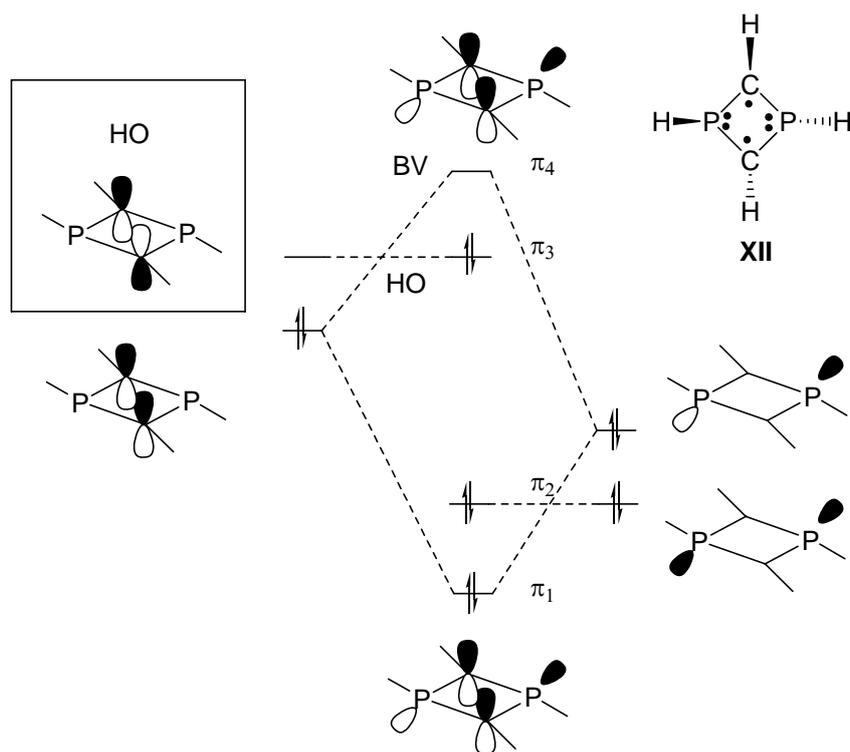


Figure I-5

Les six électrons  $\pi$  de la molécule occupent les trois orbitales moléculaires de plus basse énergie de ce diagramme :  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$ . L'orbitale occupée de plus haute énergie (HO)  $\pi_3$  étant 1,2 non-liante et 1,3 anti-liante, la formation d'une liaison carbone-carbone endocyclique conduisant au bicyclic plus favorable énergétiquement est interdite par les règles de symétrie

de Woodward - Hoffman. La non-planéarité des substituants ne permet pas la délocalisation des électrons  $\pi$  sur l'ensemble du cycle. Ces mêmes calculs montrent de plus que l'occupation de l'orbitale BV est de 0,36 électrons. Compte tenu qu'un diradical « vrai » a un taux d'occupation de 1 électron dans la HO et 1 électron dans la BV<sup>12</sup> alors que le bicyclic possède 0 électrons dans la BV, la valeur de 0,36 électrons indique un caractère diradicalaire de l'hétérocycle **XII**.

Les atomes de phosphore de l'hétérocycle **XII** sont néanmoins moins pyramidaux que des phosphanes classiques et les liaisons P-C intracycliques sont plus courtes que des liaisons P-C simples, ce qui indique une délocalisation partielle des électrons de la paire libre du phosphore sur les centres diradicalaires. La stabilisation de l'état singulet de ce cycle à quatre chaînons et six électrons  $\pi$  peut ainsi être rationalisée par une interaction entre les électrons non appariés situés sur les atomes de carbone et les deux électrons non liants de l'atome de phosphore voisin. En conclusion, l'hétérocycle **XII** dans son état fondamental peut être décrit comme un diradical **XIIa** stabilisé par les formes limites dipolaires **XIIb** (quatre formes hybrides) et doit donc être considéré comme un diradicaloïde.

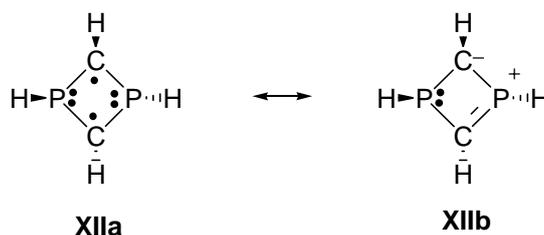


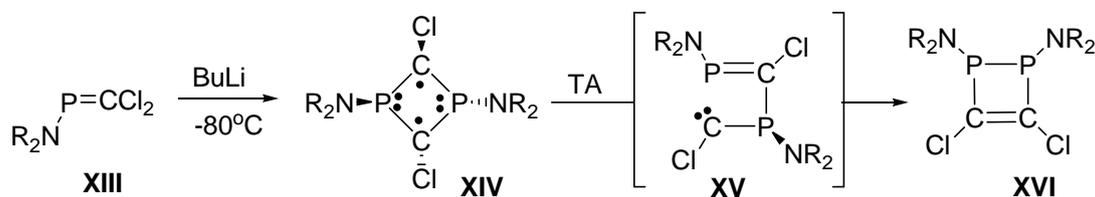
Schéma I-3

Les auteurs ont ensuite cherché à augmenter le caractère diradicalaire de ce type de molécule et ils ont calculé que l'introduction de groupements amino sur les atomes de phosphore augmenterait la barrière d'inversion des atomes de phosphore et donc empêcherait la délocalisation des électrons sur le cycle PCPC, ce qui se traduirait par une augmentation du caractère diradicalaire au détriment de sa stabilisation.

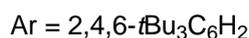
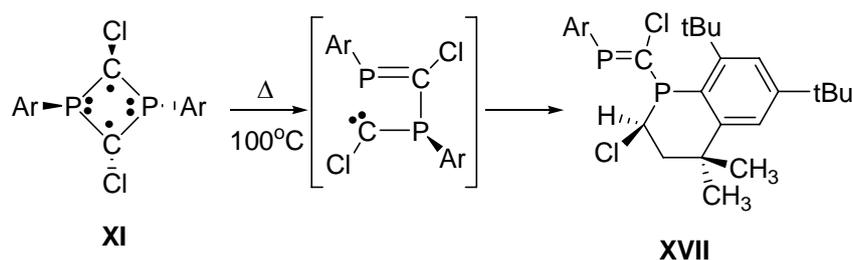
Expérimentalement, le dérivé **XIV** substitué par des amino sur les atomes de phosphore est instable à température ambiante et subit une isomérisation de valence en 1,2-dihydrophosphète **XVI**. Il a néanmoins pu être caractérisé à basse température. Cette isomérisation est rapide et quantitative en solution. Elle est également observée dans l'état

<sup>12</sup> Notons que le terme SOMO serait plus adapté dans ce cas.

solide, mais intervient plus lentement.<sup>13</sup> Afin de déterminer le mécanisme de ce réarrangement, des calculs ont été effectués. Ces derniers permettent de proposer un mécanisme en deux étapes faisant intervenir un phosphinocarbone singulet **XV** (Schéma I-5).<sup>14</sup>



Expérimentalement, l'existence d'un phosphinocarbone de type **XV** est confirmée par la réaction suivante : lorsque l'hétérocycle **XI** est chauffé à 100°C, un phosphinocarbone transitoire est généré puis se réarrange par insertion dans une liaison C-H d'un groupement tertibutyle pour conduire au composé **XVII** (Schéma I-5).<sup>11a</sup>



Dans la suite de leurs investigations, les auteurs se sont intéressés à la réactivité des diradicaux PCPC sous irradiation. Comme nous l'avons vu plus haut, la formation d'une liaison carbone-carbone endocyclique conduisant au bicyclic plus favorable énergétiquement est interdite par les règles de symétrie de Woodward-Hoffman. Néanmoins, cette fermeture doit être possible dans des conditions photochimiques et devrait permettre l'isolation d'isomères bicycliques.

<sup>13</sup> Schmidt, O.; Fuchs, A.; Gudat, D.; Nieger, M.; Hoffbauer, W.; Niecke, E.; Schoeller, W. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 949-952.

<sup>14</sup> Les phosphanylcarbenes stables sont connus: Igau, A.; Gruetzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.

Expérimentalement, l'irradiation du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle **XVIIIa** possédant deux groupements différents sur les atomes de carbone, un TMS et un H conduit au 1,3-diphosphabicyclo[1.1.0]bicyclobutane **XIX**. Ce dernier est relativement stable mais lorsqu'il est chauffé à 150°C, il se réarrange en son isomère de valence : le 1,4-diphosphabutadiène **XX**.<sup>15</sup> En revanche, l'irradiation du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyl **XVIIIb** possédant un TMS sur chacun des atomes de carbone conduit au 1,3-diphosphétane-2-yle **XXI** résultant du clivage homolytique d'une liaison phosphore-carbone exocyclique. Dans ce cas, la déstabilisation de la forme bicyclique engendrée par les interactions 1,2-diaxiales des groupements triméthylsilyles est trop importante et la réaction de clivage est préférée (Schéma I-6).

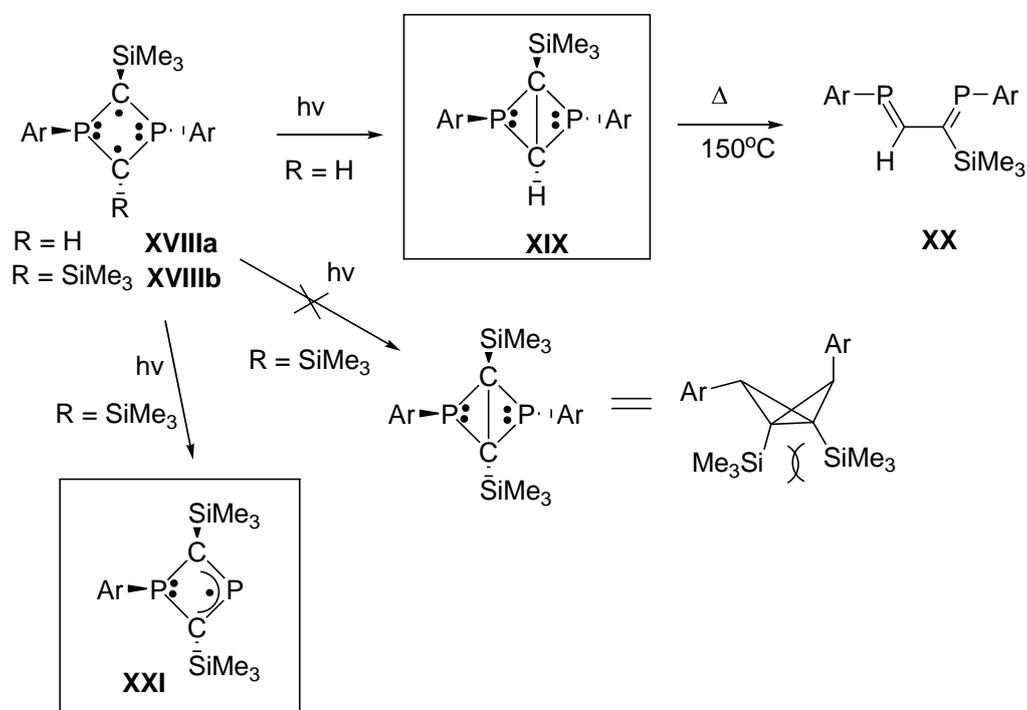
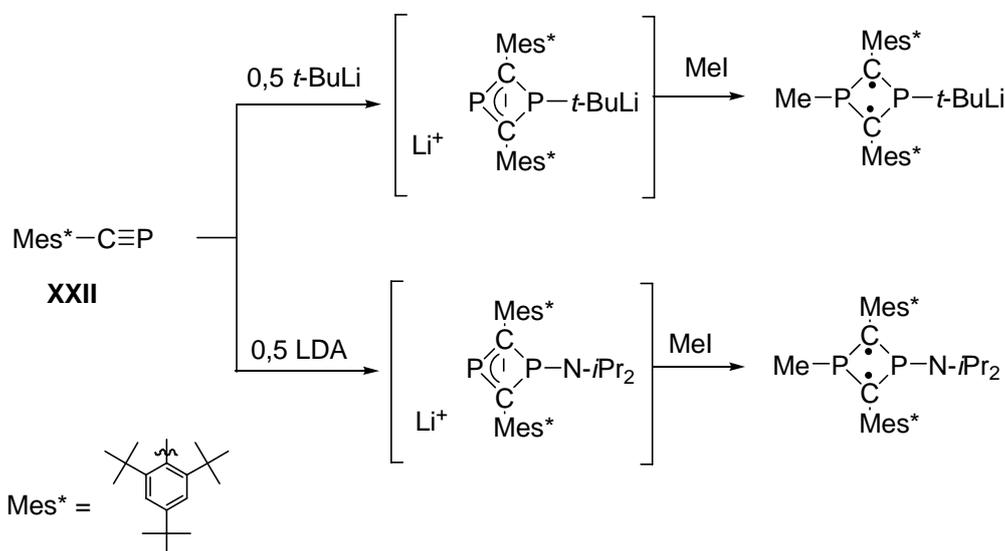


Schéma I-6 : Réactivité des diradicaux PCPC sous irradiation

<sup>15</sup> Niecke, E. Fuchs, A.; Nieger, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **1999**, 38, 3028-3031.

Finalement, notons que Yoshifuji et *al.*<sup>16</sup> ont reporté une approche synthétique alternative pour ce type d'hétérocycle à partir du phosphaalcyne **XXII** (Schéma I-7). Dans ce cas, les diradicaux obtenus sont stables à l'air, grâce à la stabilisation cinétique des groupes supermésityles.



### III.2 Diradicaux de Lappert (SnNSnN) et Power (GeNGeN)

Les deux seuls autres exemples de diradicaloïdes singulets associant un élément de la deuxième ligne (l'azote) à des éléments du groupe 14 (le germanium ou l'étain) sont décrits ci-dessous.

Le 1,3-diaza-2,4-digermacyclobutane-2,4-diyle **XXIIIa** reporté par Power et *al.*<sup>17</sup> a été isolé avec un bon rendement de la réaction de Ar'GeGeAr' avec l'azoture de triméthylsilyle sous forme de cristaux violets très sensibles à l'air et à l'eau (Schéma I-8). A l'état solide, ce composé est caractérisé par un cœur Ge<sub>2</sub>N<sub>2</sub> parfaitement plan avec des atomes d'azote plan ( $\Sigma = 359,97(8)^\circ$ ) et des atomes de germanium pyramidaux. ( $\Sigma = 322,10(7)^\circ$ ) avec les groupements aryles en arrangement *trans* l'un par rapport à l'autre. La longueur de la liaison Ge-Ge est égale à 275,5 pm soit 30 pm plus longue qu'une liaison Ge-Ge normale. Bien que cette liaison allongée suggère un caractère diradicalaire pour **XXIIIa**, aucun signal en RPE

<sup>16</sup> Sugiyama, H.; Ito, S.; Yoshifuji, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 3802-3804.

<sup>17</sup> Cui, C. M.; Brynda, M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510-6511.

n'a été détecté indiquant que l'état fondamental de la molécule est un état singulet. La simulation des orbitales montre que la HO est similaire à celle du diradical de Niecke.

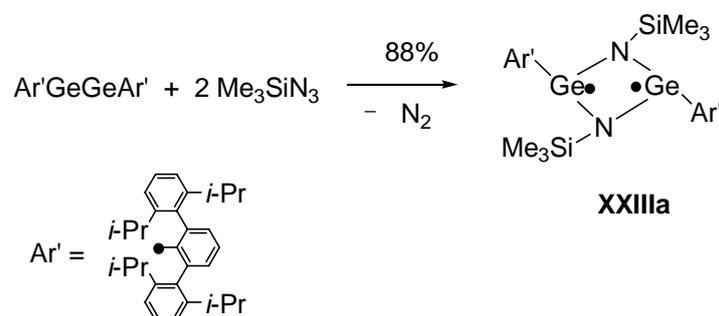


Schéma I-8 : Diradical de Power

Finalement, le dernier membre de cette famille, le 1,3-diaza-2,4-distannacyclobutane-2,4-diyle **XXIIIb** a été obtenu par Cox et Lappert<sup>18</sup> lors d'une réaction inhabituelle (et inattendue) de  $[\text{Sn}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  avec  $\text{AgOCN}$  (Schéma I-9). Il a été isolé sous forme de cristaux incolores diamagnétiques. Sa structure RX révèle un cycle à quatre chaînons  $\text{Sn}_2\text{N}_2$  centrosymétrique avec les atomes d'azote légèrement pyramidaux et les atomes de chlore arrangés en *trans*. La liaison Sn-Sn transannulaire est de 339,8 pm et semble donc être non liante.

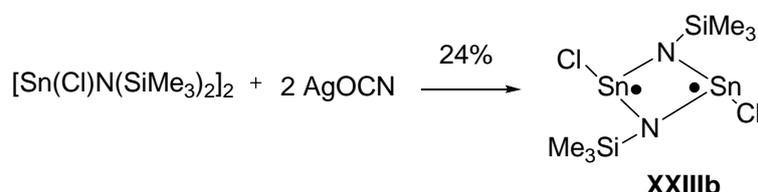


Schéma I-9 : Diradical de Lappert

La préparation de composés basés sur la combinaison d'un élément du groupe 14 et un élément du groupe 15 a permis l'isolation du premier diradicaloïde stable. Cependant, ces molécules sont caractérisées par un pseudo système  $\pi$  qui aide à la stabilisation du diradical et donc empêche l'isolation d'un diradical « vrai ». Pour cette raison, d'autres combinaisons d'éléments ont été envisagées.

<sup>18</sup> Cox, H.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500-4504.

## IV Diradical combinant un élément du groupe 13 et un élément du groupe 15

En 2002, notre laboratoire a synthétisé un cycle à 4 atomes **A1**<sup>19</sup>, les radicaux sont portés par des atomes de bore et reliés entre eux par des fragments PR<sub>2</sub> (Schéma I-10). Cette molécule a été préparée par réaction de deux équivalents de diisopropylphosphure de lithium sur le 1,2-dichloro-1,2-di(*tert*-butyl)diborane et isolé sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 68% (Schéma I-10).<sup>20</sup>

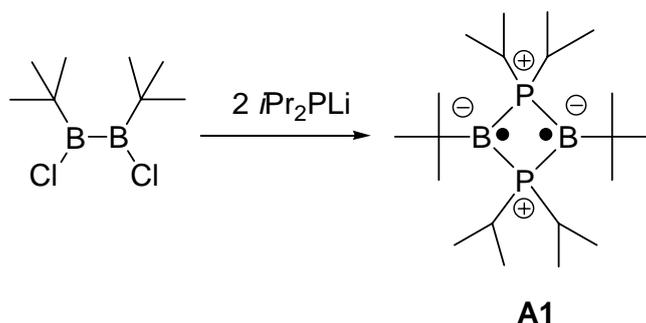


Schéma I-10 : Synthèse du diradical singulet localisé stable A1

L'analyse par diffraction aux rayons X révèle que le cycle à quatre chaînons BPBP est parfaitement plan avec des longueurs de liaisons B-P égales de 1,89 Å un peu plus courtes que des liaisons simples. La somme des angles autour des atomes de bore est de 360°, ce qui indique une géométrie plane. Ce composé est caractérisé par une distance B-B très grande de 2,57 Å qui est 38% plus longue que la plus longue liaison B-B reportée jusqu'alors (1,86 Å) qui indique clairement un clivage de la liaison B-B (Figure I-6).

<sup>19</sup> Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Science* **2002**, 295, 1880-1881.

<sup>20</sup> Dans la suite du manuscrit, les charges formelles portées par les atomes de bore et de phosphore ne seront pas explicitées.

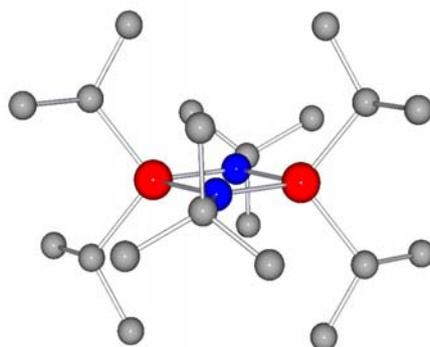


Figure I-6 : structure du diradical A1

#### IV.1 Diradical ou diradicaloïde?

Suite à la synthèse de ce composé diradicalaire, des études théoriques ont été réalisées par les groupes de Schoeller,<sup>19,21</sup> Head-Gordon,<sup>22</sup> Cramer<sup>23</sup> et Hu<sup>24</sup> afin de mieux comprendre sa stabilité et sa multiplicité de spin. Les calculs de Schoeller et *al.* ont montré que l'état singulet était plus stable de 17,2 kcal/mol que l'état triplet, confirmant l'interaction entre les deux sites radicalaires. La simulation des orbitales moléculaires (Figure I-7) montre que la stabilisation de cette molécule résulte des interactions à travers les liaisons grâce à la combinaison des orbitales du diradical avec des orbitales  $\sigma^*$  des liaisons P-C. En utilisant comme critère d'évaluation du caractère diradicalaire le taux d'occupation de l'orbitale basse vacante antiliante BV (0,169 alors qu'un diradical pur doit avoir un taux d'occupation égal à 1), Head-Gordon et *al.* ont conclu que le terme "diradicaloïde" était plus approprié pour décrire le diradical A1. Par ailleurs, pour Hu et *al.*, c'est une molécule présentant une liaison  $\pi$  à travers l'espace "through-space  $\pi$ -bond". L'interaction à travers l'espace a été confirmée par une étude ELF (electron localisation fonction) (Figure I-8).

En conclusion, les interactions à travers les liaisons et à travers l'espace expliquent la stabilité de ce composé, cependant il ne peut pas être décrit de manière adéquate comme possédant une liaison à deux électrons délocalisés sur deux centres. Cela l'empêche-t-il pour autant d'exhiber une réactivité de type radicalaire ?

<sup>21</sup> Schoeller, W. W.; Rozhenko, A.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3611-3617.

<sup>22</sup> a) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 522-525; b) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7475-7481

<sup>23</sup> Seierstad, M.; Kinsinger, C. R.; Cramer, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3894-3896

<sup>24</sup> Cheng, M. J.; Hu, C. H. *Molecular Phys.* **2003**, *101*, 1319-1323.

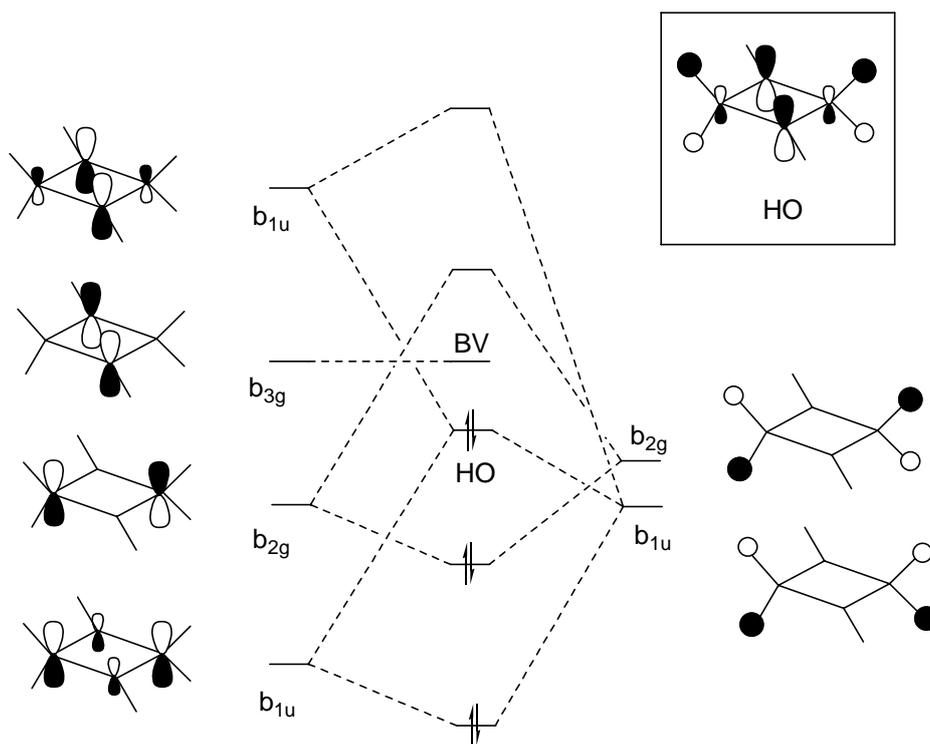


Figure I-7 : Diagramme orbitaire

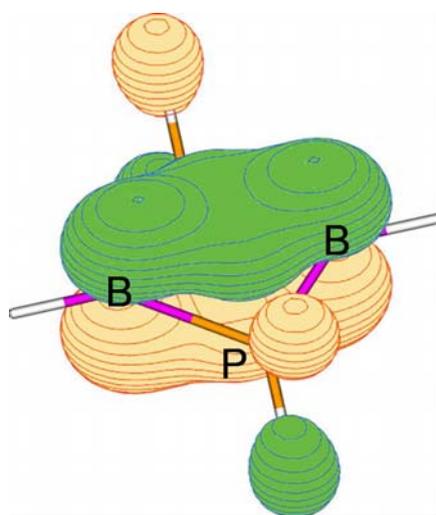


Figure I-8 : ELF du composé parent B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> montrant l'interaction à travers l'espace (densité électronique entre les atomes de bore) et les interactions à travers les liaisons (densité électronique sur les substituants des atomes de phosphore)

## IV.2 Réactivité de type radicalaire

Le diradicaloïde **A1** a d'abord été mis en réaction avec l'hydrure de triméthylétain (Schéma I-11a).<sup>25</sup> Une réaction spontanée a été observée conduisant à l'adduit 1,3 *trans* **XXIV** isolé avec 73% de rendement et dont la structure a été confirmée par une étude de diffraction par rayons X. La réaction avec le bromotrichlorométhane a apporté d'autres preuves du comportement radicalaire de **A1**. La réaction ne nécessite aucun initiateur radicalaire et est terminée en quelques minutes à température ambiante (Schéma I-11b). Le composé spiro **XXV** est obtenu avec un rendement de 56% en mélange avec une petite quantité d'adduit *trans* **XXVI**. La formation du composé spiro **XXV** résulterait de deux réactions successives. Tout d'abord le diradical **A1** arrache un atome de brome du bromotrichlorométhane conduisant à la formation de  $\text{CCl}_3\cdot$  et d'un monoradical centré sur un atome de bore. Dans une seconde étape,  $\text{CCl}_3\cdot$  arrache un proton d'un groupe tertibutyle formant  $\text{HCCl}_3$  et un nouveau diradical **XXVII** qui subit une réaction de fermeture de cycle conduisant au motif boracyclopropane. Le schéma réactionnel présenté est confirmé par le fait que le rapport **XXVI/XXV** augmente avec la quantité de  $\text{BrCCl}_3$  utilisé.

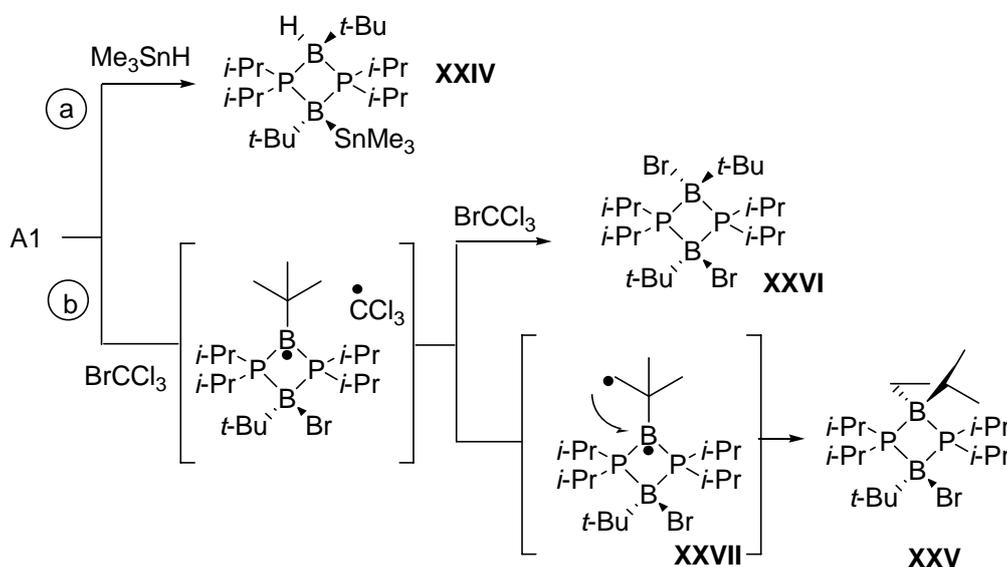
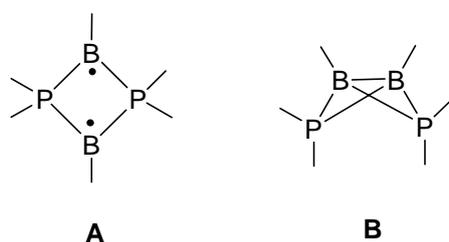


Schéma I-11 : Réactivité du diradical **A1**

<sup>25</sup> Amii, H.; Vranicar, L.; Gornitzka, H.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344-1345.

### IV.3 Diradical et papillon

Contrairement aux diradicaux de type Nieceke, la symétrie de l'orbitale HO des systèmes BPBP autorise la fermeture thermique en bicyclo[1.1.0]butane **B** (ou papillon). Par conséquent, l'état fondamental des composés **A/B** devrait être grandement influencé par les substituants placés sur les atomes du cycle. En effet, en variant les substituants autour du cycle BPBP, il a été possible non seulement d'isoler les structures limites **A** et **B** mais aussi d'isoler différents composés avec des liaisons B-B allant de 1,83 à 2,57 Å.<sup>26</sup> Ceci illustre de manière élégante le processus d'élongation de la liaison B-B de la structure bicyclique **B** au diradical singulet **A** et la dépendance aux substituants ancillaires.



|                         | <b>XXVIII</b><br>(Ph <sub>2</sub> PBPh) <sub>2</sub> | <b>XXIX</b><br>(Et <sub>2</sub> PBDur) <sub>2</sub> | <b>XXX</b><br>(Ph <sub>2</sub> PB <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> | <b>XXXI</b><br>( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PBDur) <sub>2</sub> | <b>A1</b><br>( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PB <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> |
|-------------------------|--|---|---|--|---|
| B-B (Å)                 | 1.83   | 1.89  | 1.99  | 2.24   | 2.57  |
| angle dièdre<br>PBBP(°) | 114  | 115   | 118   | 130  | 180   |
| dessus                  |  |   |   |  |   |
| côté                    |  |   |   |  |   |
|                         |  |   |   |  |   |

En comparant **A1** et **XXX**, nous constatons que le remplacement des isopropyles sur les atomes de phosphore par des phényles conduit à un dramatique raccourcissement de la liaison

<sup>26</sup> Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585-587.

B-B (1,99 Å pour **XXX** au lieu de 2,57 Å pour **A1**), tandis que le cycle PBPB dévie de manière significative de la planéarité (angle dièdre entre les deux plans PBB de 118° pour **XXX** au lieu 180° pour **A1**). Ce même comportement est observé pour les composés **XXIX** et **XXXI** possédant des groupements duryles sur les atomes de bore. Dans ce cas, le remplacement des isopropyles sur les atomes de phosphore par des éthyles conduit à un raccourcissement de la liaison B-B (1,89 Å pour **XXIX** au lieu de 2,24 Å pour **XXXI**), tandis que le cycle PBPB dévie de manière significative de la planéarité (angle dièdre entre les deux plans PBB de 115° pour **XXIX** au lieu 130° pour **XXXI**). Cette étude montre clairement que l'introduction de groupes encombrants sur le phosphore favorise la structure diradicalaire, très probablement en augmentant les interactions 1,3-diaxiales.

Le comportement dynamique de chaque dérivé a été étudié en solution. Les substituants équatoriaux et axiaux placés sur les phosphores étant magnétiquement équivalents, il en a été déduit que tous s'inversent rapidement à température ambiante. On peut s'attendre à ce que le raccourcissement de la liaison B-B augmente la barrière d'inversion pour ces composés comme explicité sur la Figure I-9. Effectivement, des études de RMN à température variable ont permis d'observer l'inéquivalence des deux atomes de phosphore pour le dérivé **XXIX** ( $[\text{Et}_2\text{PBDur}]_2$ ). La température de coalescence ( $T_c = -81^\circ\text{C}$ ) observée pour les  $\text{CH}_2$  des groupements éthyles en RMN  $^{13}\text{C}$  correspond à une barrière d'inversion de 8,5 kcal/mol soit la moitié de l'énergie calculée pour le composé parent possédant H sur le P et les B. Malheureusement, une telle étude n'a pu être réalisée pour le composé **XXXI**, car même à  $-95^\circ\text{C}$ , l'inversion rapide est observée.

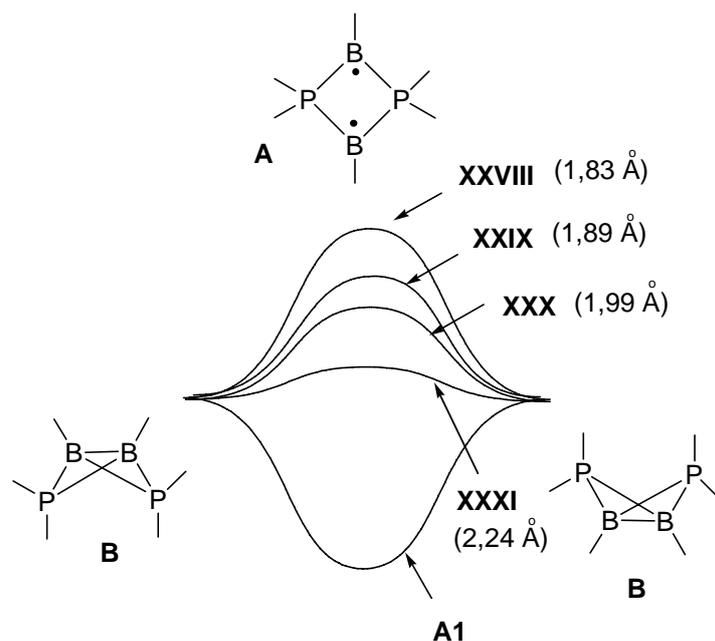


Figure I-9 : Profils énergétiques de l'inversion des bicyclobutanes

#### IV.4 Coexistence d'isomères d'élongation

Une combinaison spécifique de substituants : isopropyles sur les atomes de phosphore et phényles sur les atomes de bore permet d'avoir une énergie très proche entre les deux formes **A2** et **B2** et ces dernières sont toutes les deux des minima sur la courbe d'énergie (Figure I-10). De plus, la fermeture du diradical en papillon est autorisée thermiquement compte tenu de la symétrie des orbitales dans le diradical. C'est pour ces raisons que, dans le cas du dérivé  $(i\text{-Pr}_2\text{PBPh})_2$ , il a été possible de montrer par des études de RMN et d'UV/Vis à température variable qu'en solution, le 1,3-dibora-2,4-diphosphonio-cyclobutane-1,3-diyle **A2** et son isomère d'élongation (bond-stretch isomer) le bicyclo[1.1.0]butane **B2** sont en équilibre.<sup>27</sup> Cet équilibre dépend de la température : la forme diradicalaire est favorisée à basse température alors que la forme bicyclique l'est à haute température (Figure I-11). Ces résultats sont présentés en détail dans le chapitre III.

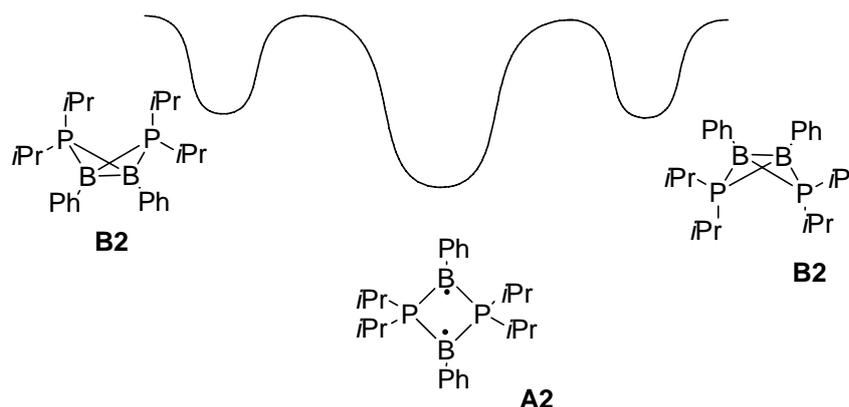


Figure I-10 : Isomères d'élongation

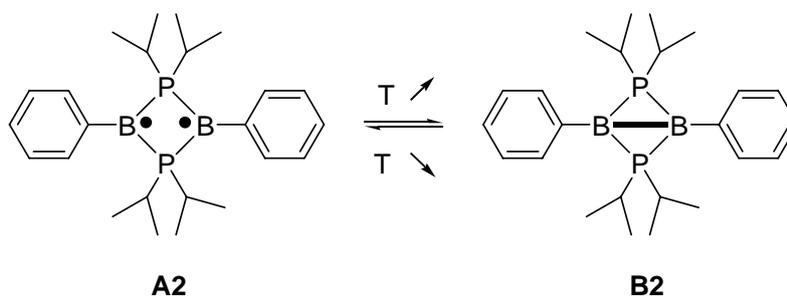


Figure I-11 : Influence de la température sur l'équilibre entre les deux isomères d'élongation

<sup>27</sup> Rodriguez, A.; Olsen, R. A.; Ghaderi, N.; Scheschkewitz, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4880-4883.

## IV.5 Tétraradicaux

Il a été montré que le couplage de deux motifs 1,3-dibora-2,4-diphosphoniocyclobutane-1,3-diyles par un espaceur antiferromagnétique *para*-phényle (Figure I-12) conduit à la formation du composé  $C_{para}$  qui adopte une géométrie caractérisée par un environnement plan autour des atomes de bore, une liaison B-B très longue (2,568 Å) et deux cycles à quatre chaînons BPBP quasi plans qui sont coplanaires avec l'espaceur phényle.<sup>28</sup> En revanche, lorsque l'espaceur ferromagnétique *meta*-phényle est utilisé pour coupler les mêmes 1,3-dibora-2,4-diphosphoniocyclobutane-1,3-diyles, le dérivé  $C_{meta}$  isolé se démarque du précédent par des cycles BPBP repliés (les angles dièdres BPBP sont de 120,7 et 123,6 degrés), des liaisons B-B courtes (1,875 et 1,906 Å) et l'espaceur phényle perpendiculaire à l'hétérocycle BPBP. Les différences observées entre les structures RX des dérivés  $C_{meta}$ , un bis(bicyclo[1.1.0]butane) et  $C_{para}$ , un tétraradical violet foncé ont été rationalisées par l'existence d'une communication faible entre les sites diradicalaires de  $C_{para}$  à travers l'espaceur antiferromagnétique. Des calculs réalisés par Schoeller<sup>28</sup> ont corroboré ces conclusions mais la nature exacte de la communication entre les deux diradicaux dans le tétraradical est toujours à l'étude.

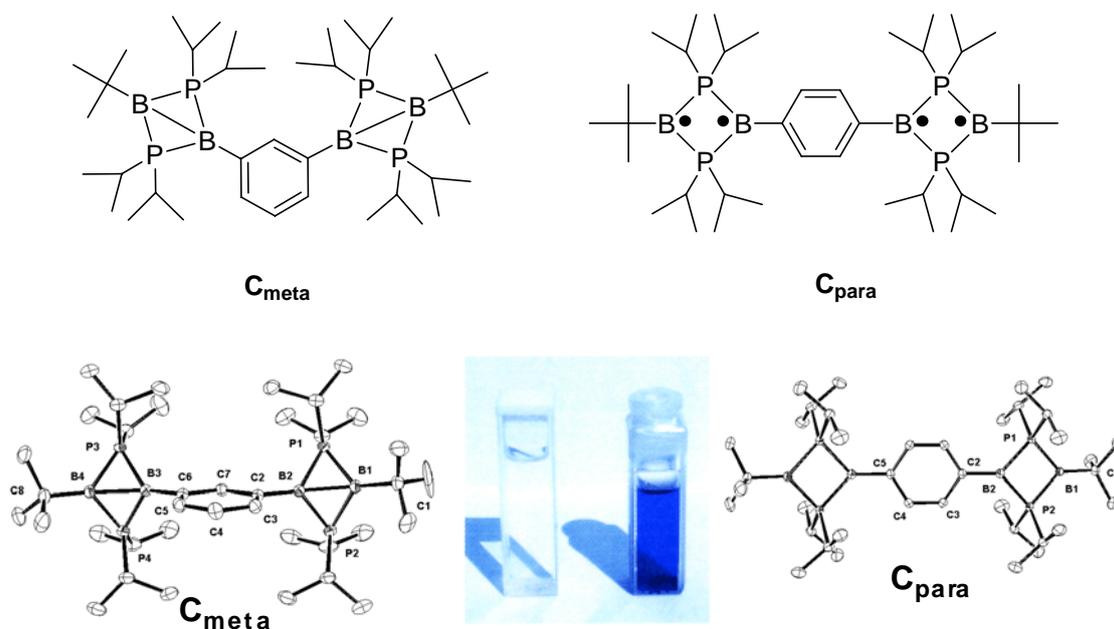


Figure I-12 : Tétraradical  $C_{para}$  et dipapillon  $C_{meta}$

<sup>28</sup> Rodriguez, A.; Tham, F. S.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876-4880.

## V Conclusion et objectifs

A travers tous les exemples que nous venons de présenter, il a pour l'instant été impossible d'isoler un « vrai » diradical au sens propre du terme. Compte tenu de l'extrême réactivité de ces espèces, toutes les stratégies employées pour les stabiliser induisent une perte plus ou moins importante de caractère diradicalaire. Il serait donc plus correct de parler d'espèces diradicaloïdes. Cependant, dans un souci de simplification, nous emploierons le terme « diradical » pour les cycles BPBP plans. Tous les cycles repliés seront quant à eux dénommés comme formes bicycliques ou papillons.

Dans ce premier chapitre, nous avons introduit le concept d'isomérisation.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons l'étude des diradicaux et de leurs isomères, notamment leurs isomères de valence. Après un bref rappel du concept, nous présenterons plus en détail les différents isomères des diradicaux PBPB. Nous reviendrons ensuite sur le mécanisme de formation des diradicaux, mettant au jour un intermédiaire de type butadiène. Nous verrons alors comment nous avons été amenés à étudier la réactivité sous irradiation de ces composés, ce qui nous a conduits à l'isolation d'une nouvelle classe d'isomères.

Si l'isolation des isomères de valence permet une meilleure compréhension théorique de ces espèces, le comportement dynamique intervenant dans l'équilibre entre diradical et bicyclobutane ouvre de nombreuses perspectives d'application, notamment dans le domaine des muscles moléculaires. Le troisième chapitre sera donc consacré à l'étude de ce phénomène. Après avoir illustré l'importance de l'encombrement stérique dans la stabilisation des diradicaux ou des formes bicycliques, nous mettrons en évidence les cas limites permettant l'observation de l'équilibre entre les deux formes. Nous verrons dans quelle mesure il est possible de moduler cet équilibre et montrerons l'importance des effets électroniques sur la stabilisation du diradical et de son isomère.

## **Chapitre II**

# **Isomères et isomères de valence des diradicaux**



## A Rappels bibliographiques

Les isomères sont des molécules de même formule brute mais de formules développées différentes. L'application de cette définition à  $C_6H_6$  conduit à plus de 330 isomères ayant un arrangement tétravalent autour de chaque carbone.<sup>1</sup> En 1966, le chimiste roumain Balaban proposa un nouveau concept : « les isomères de valence ».<sup>2</sup> Ainsi les isomères de valence du benzène furent d'écrits par la formule  $(CH)_6$ , chaque atome de carbone portant un seul atome d'hydrogène. En d'autres termes, les isomères de valence du benzène ne diffèrent que par la manière dont les six fragments CH sont connectés entre eux. Cinq d'entre eux ont déjà été isolés (Figure II-1).



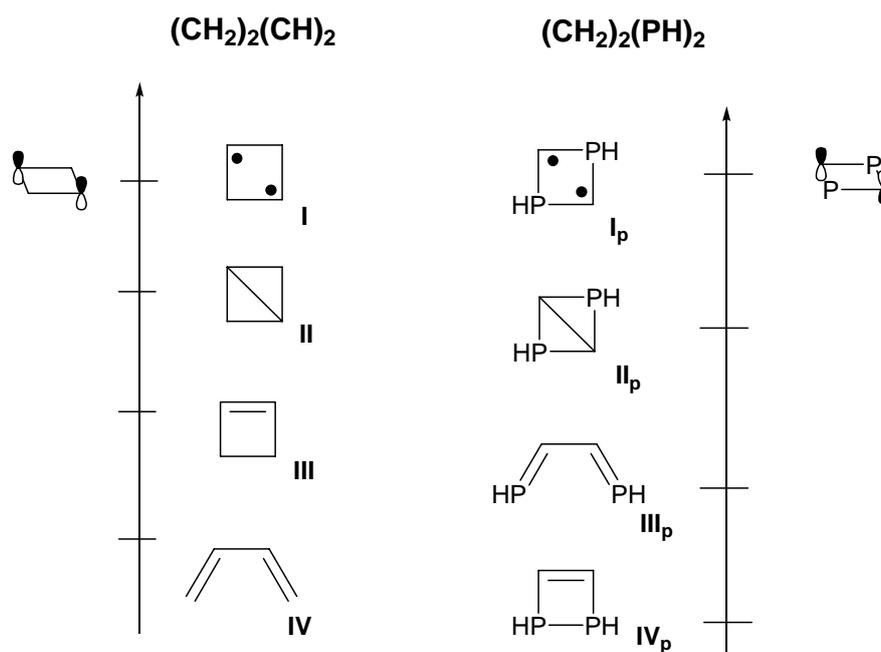
Figure II-1 : les isomères de valence du benzène  $(CH)_6$

Ce concept d'isomère peut être étendu au diradical cyclobutanediyle de formule  $C_4H_6$  dont les isomères de valence peuvent être définis par la formule  $(CH_2)_2(CH)_2$ . Cette définition peut servir de base à une définition plus générale qui regroupe les composés de type  $(E^1H_2)_2(E^2H)_2$ .

Le cyclobutanediyle **I** possède quatre isomères de valence représentés sur la Figure II-2. Le butadiène **IV** est la forme la plus stable. Le bicyclobutane **II** est plus stable de 50 kcal/mol que le cyclobutanediyle **I**. De plus l'isomérisation de l'un en l'autre est autorisée pour des raisons de symétries. Ceci explique pourquoi il n'a pas été possible d'isoler la forme diradicalaire.

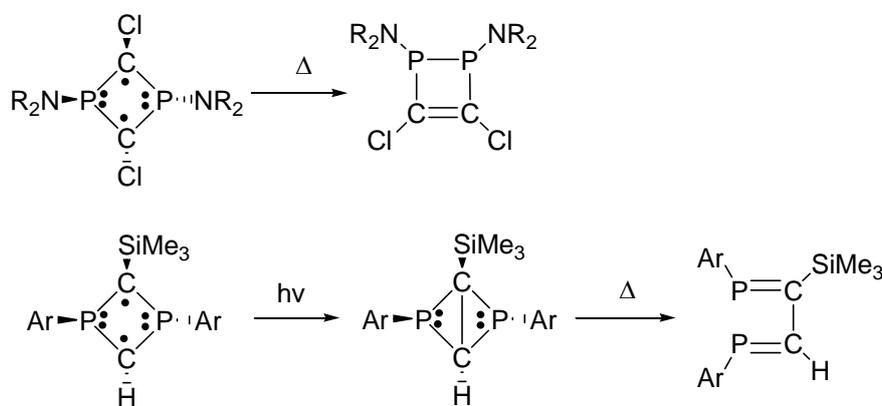
<sup>1</sup> T. C. Dinadayalane, U. D. Priyakumar, G. N. Sastry, *J. Phys Chem. A* **2004**, *108*, 11433.

<sup>2</sup> A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **1966**, *11*, 1097.



**Figure II-2 : Energie relative (l'échelle n'est pas respectée) des différents isomères de valence du cyclobutanediyle I et du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle  $I_p$ .**

Dans le système analogue du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle  $I_p$ , la forme diradicalaire est encore la plus haute en énergie mais, contrairement au cyclobutanediyle, son isomérisation de valence en  $II_p$  est interdite par les règles de symétries. C'est la raison pour laquelle le 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle  $I_p$  a pu être isolé en optimisant les substituants. Par ailleurs, les formes type butadiène et cyclobutène sont beaucoup plus basses en énergie, ce qui explique pourquoi les diradicaux  $I_p$  et formes bicycliques  $II_p$  se réarrangent facilement en ces isomères plus stables, comme illustré dans le schéma suivant.



**Schéma II-1**

## B Objectifs et stratégie

Dans le cas du système BPBP, les calculs théoriques<sup>3</sup> sur le composé parent (BHPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ont montré que les isomère **I<sub>BP</sub>** (diradical) et **II<sub>BP</sub>** (papillon) sont les plus hauts en énergie (Figure II-3). Cependant, de façon surprenante, il nous a été possible en jouant sur les substituants de synthétiser ces deux espèces alors que leurs isomères plus stables n'avaient pas encore été observés.

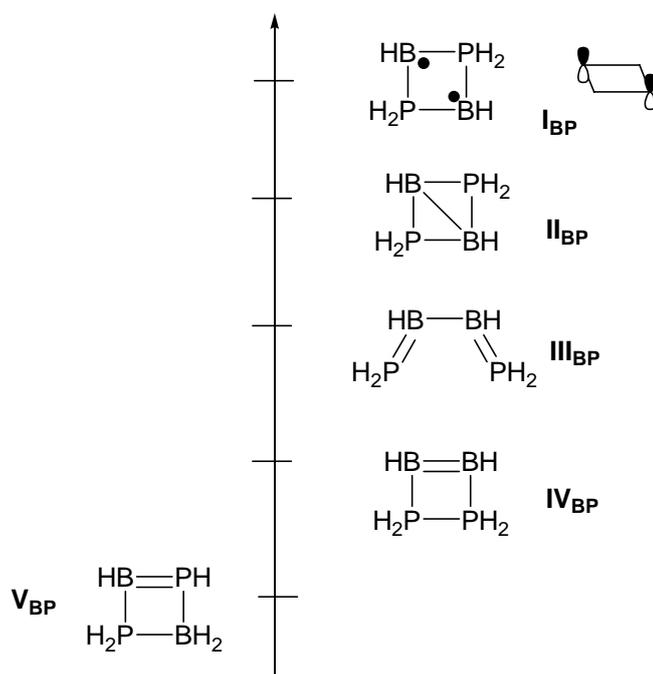
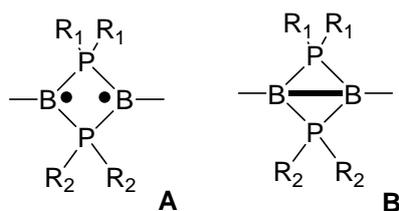


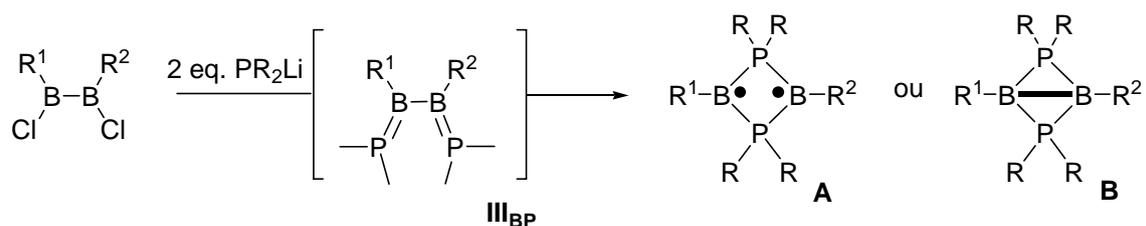
Figure II-3 : isomères du diradical BPBP

Il est clair qu'à l'heure actuelle nous n'avons qu'une compréhension limitée des facteurs qui entrent en jeu dans leur stabilité respective. Nous savons qu'un élément permettant la stabilisation de la forme plane réside dans les interactions 1,3-diaxiales des substituants placés sur les atomes de phosphore et, jusqu'à présent, seule la combinaison de groupements isopropyles sur les atomes de phosphores et des groupements tertibutyles sur les atomes de bore a permis l'isolation de la forme diradicalaire plane. Partant de ce constat, nous avons donc décidé de poursuivre l'étude systématique de l'influence des substituants.

<sup>3</sup> Schoeller, W. W.; Rozhenko, A.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3611-3617



Lors de la synthèse des différents dérivés **A/B** par action du phosphure de lithium sur un 1,2-dichlorodiborane, nous avons pu isoler l'un des isomères de valence précédemment cité : le butadiène **III<sub>BP</sub>**.



**Schéma II-2**

De plus, nous avons découvert que les diradicaux **A** et les papillons **B** présentaient une réactivité intéressante sous irradiation. Par le biais de différentes réactions de migrations, nous avons été à même d'isoler de nouveaux isomères de type **V<sub>BP</sub>**.

## C Résultats et discussion

### I Elucidation du mécanisme de formation des diradicaux et formes bicycliques : Isolation d'un isomère de valence de type butadiène.

Concernant le mécanisme de formation des diradicaux ou des formes bicycliques, deux interrogations se posent. La première est de savoir si la substitution des atomes de chlore du 1,2-dichloro-1,2-diduryldiborane **1** se fait de manière consécutive. Si c'est le cas, il doit être possible d'isoler un diborane monophosphine **2**. Le deuxième point, plus important, est de voir s'il est possible d'observer, voire d'isoler, un intermédiaire de type butadiène **3**.

Dans le but de vérifier notre hypothèse, nous avons choisi de suivre la réaction du 1,2-dichloro-1,2-diduryldiborane **1** avec deux équivalents de diphénylphosphure de lithium ajoutés consécutivement à basse température. En combinant l'utilisation des groupements duryles très encombrés sur les atomes de bore et des diphénylphosphines peu nucléophiles, nous espérons défavoriser au maximum le réarrangement de **3** vers **4**. De plus, les groupes duryles sont des substituants de choix favorisant la cristallisation.

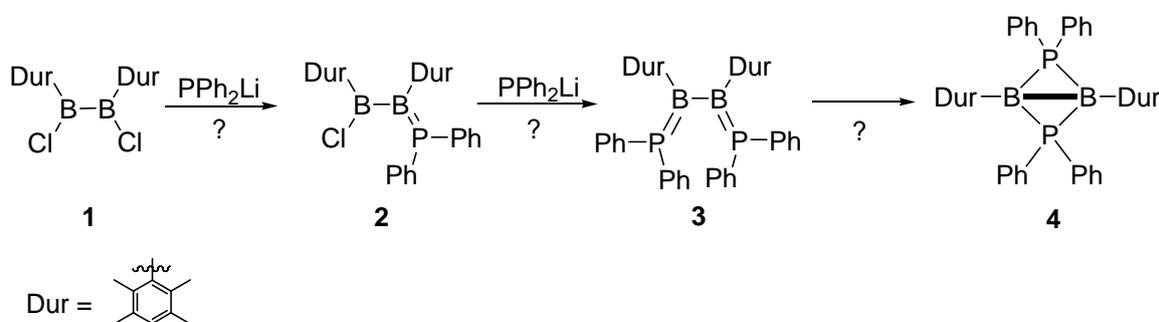
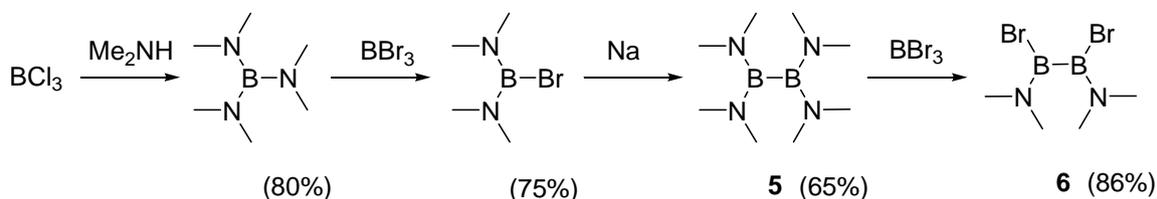


Schéma II-3 : mécanisme supposé

#### I.1 Synthèse du dichloro-diduryle-diborane

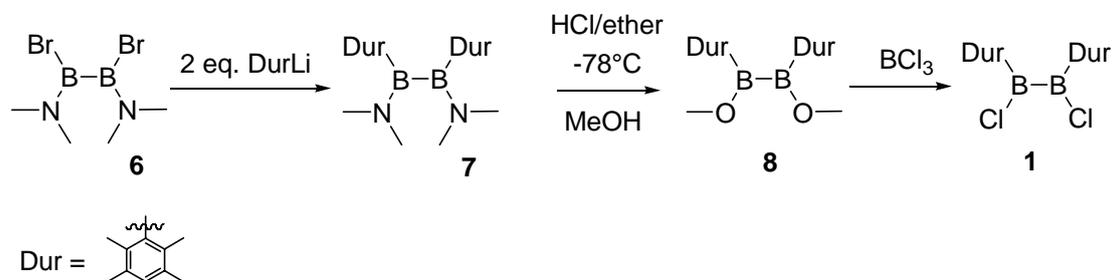
La préparation de la plupart des produits décrits ici requiert des techniques particulières compte tenu de leur sensibilité aux traces d'eau et d'oxygène, mais également en raison de la toxicité et du danger potentiel inhérent à certains des réactifs employés. Les réactions sont donc réalisées sous atmosphère inerte d'argon grâce à des techniques de schlenk et sous hotte.

La synthèse du composé **5** a été effectuée selon le mode opératoire décrit par Ishimaya et Murata.<sup>4</sup> Une fois obtenu, le diborane **5** subit une réaction de redistribution de substituants dans l'éther à 0°C (Schéma II-4). Le composé **6** est obtenu, après distillation, sous forme d'un solide blanc très sensible à l'air et à l'eau. Le rendement de cette étape est de 86%.



**Schéma II-4 : Préparation du 1,2-dibromo-1,2-diaminodiborane 6**

Le diborane **6** est diarylé par réaction de deux équivalents de duryllithium dans l'éther. Le diborane **7** obtenu est ensuite halogéné en deux étapes. D'abord la substitution des groupes amino par des groupes méthoxy à l'aide de méthanol. L'étape suivante est, à nouveau, une réaction de redistribution de substituants, effectuée avec du trichloroborane en excès à 0°C dans le pentane. Le produit **1** est un solide blanc qui cristallise dans le toluène à froid avec un rendement de 77 %. Ce dernier n'est pas stable et doit également être utilisé rapidement.

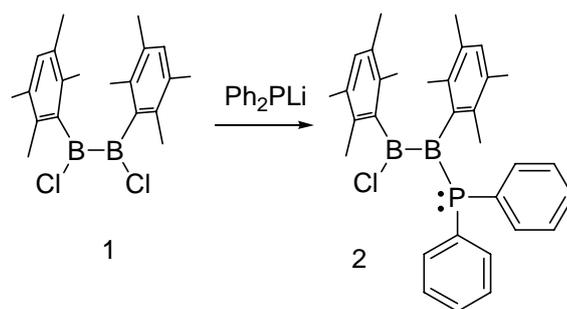


**Schéma II-5 : Préparation du 1,2-dichlorodiborane 1**

## I.2 Isolation du 1-chloro-2-phosphino-diborane

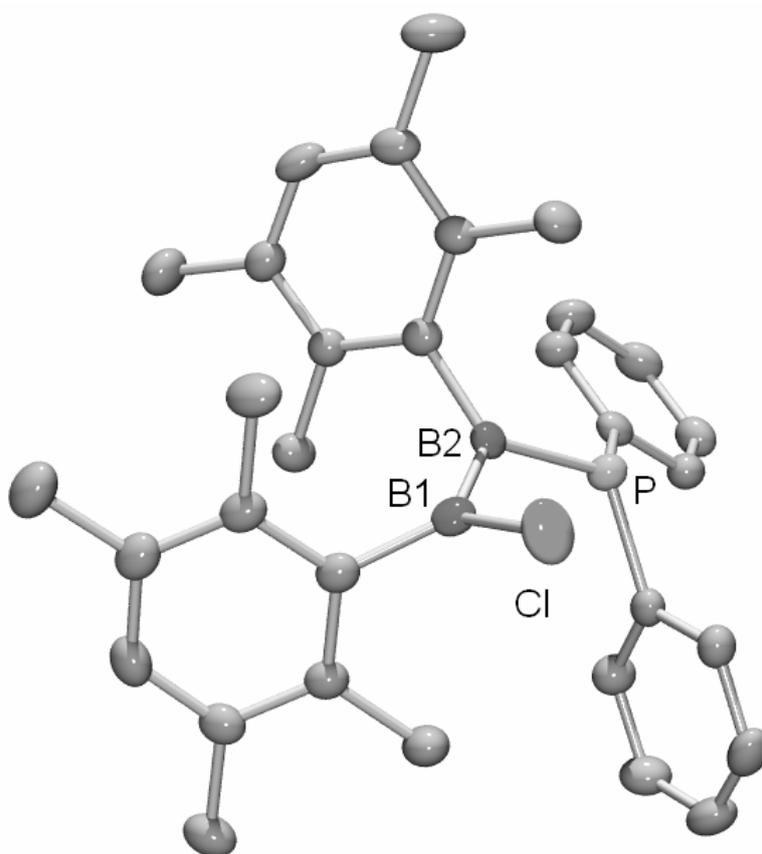
L'addition d'un équivalent de diphenylphosphure de lithium en solution dans le THF à une solution de diborane conduit de manière quantitative au composé **2**. L'atome de phosphore résonne à 17,2 ppm en RMN <sup>31</sup>P alors qu'en RMN <sup>11</sup>B, deux résonances à 81 et 56 ppm sont observées. Ceci est en accord avec la substitution d'un seul atome de chlore.

<sup>4</sup> Ishimaya, T.; Murata, M. *Organic Syntheses* **2002**, 77, 176-177.



**Schéma II-6 : diborane-monophosphine**

Des monocristaux de ce composé ont été obtenus par recristallisation à froid dans l'hexane. Une analyse aux rayons X confirme la structure de ce composé (Figure II-4). La distance B-P est de 1,845 Å, l'atome de phosphore est pyramidal ( $\Sigma = 343,1^\circ$ ) et l'angle dièdre PBBCl est de  $59,8^\circ$ . Ces données structurales indiquent que la paire libre de l'atome de phosphore intervient peu dans la stabilisation de l'orbitale vacante du bore adjacent.



**Figure II-4 : Structure RX du diborane-monophosphine 2.**

### I.3 Isolation de l'intermédiaire butadiène et isomérisation

Afin de mettre en évidence l'existence d'un intermédiaire de type butadiène, nous avons suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  à basse température la réaction du diborane **1** avec deux équivalents de diphénylphosphure de lithium. Immédiatement après l'addition à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , la RMN  $^{31}\text{P}$  révèle un pic fin avec un déplacement chimique de  $+12\text{ ppm}$ . Au fur et à mesure que l'on augmente la température, ce pic disparaît au profit d'un signal à  $-51\text{ ppm}$  dans le même temps. A  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , seul le signal assez élargi à  $-51\text{ ppm}$  est présent dans le spectre RMN. Comment peut-on rationaliser ces observations ?

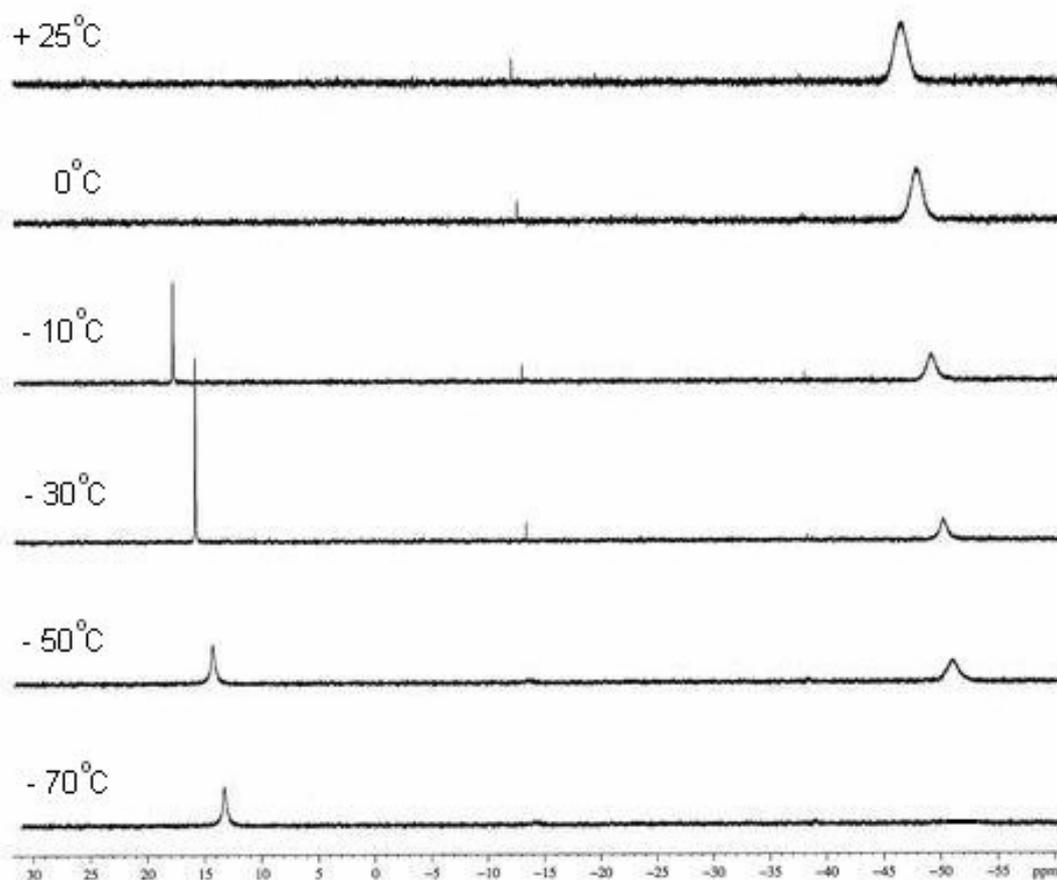


Figure II-5 : RMN à basse température

#### I.3.1 Isolation de l'intermédiaire de type butadiène

Le signal à  $+12\text{ ppm}$  peut correspondre à l'intermédiaire postulé **3**. Du fait de sa relative stabilité à basse température, nous avons réussi à obtenir des monocristaux. L'analyse par diffraction RX a permis de confirmer la formation de l'intermédiaire de type butadiène **3**

(Figure II-6). Ce dernier adopte la conformation *s-trans* la plus stable. Contrairement au 1-chloro-2-phosphino-diborane, les atomes de phosphore sont maintenant dans un environnement plan ( $\Sigma = 350,1^\circ$ ) et la liaison P-B est de 1,8346 Å, témoignant d'une forte interaction entre le doublet libre des atomes de phosphore avec l'orbitale vacante des atomes de bore adjacents.

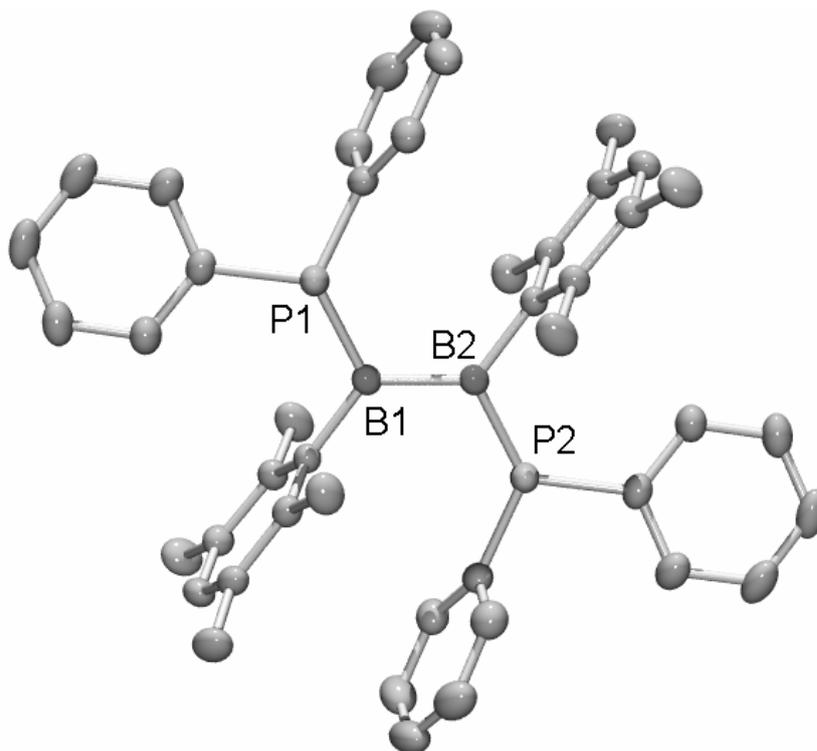
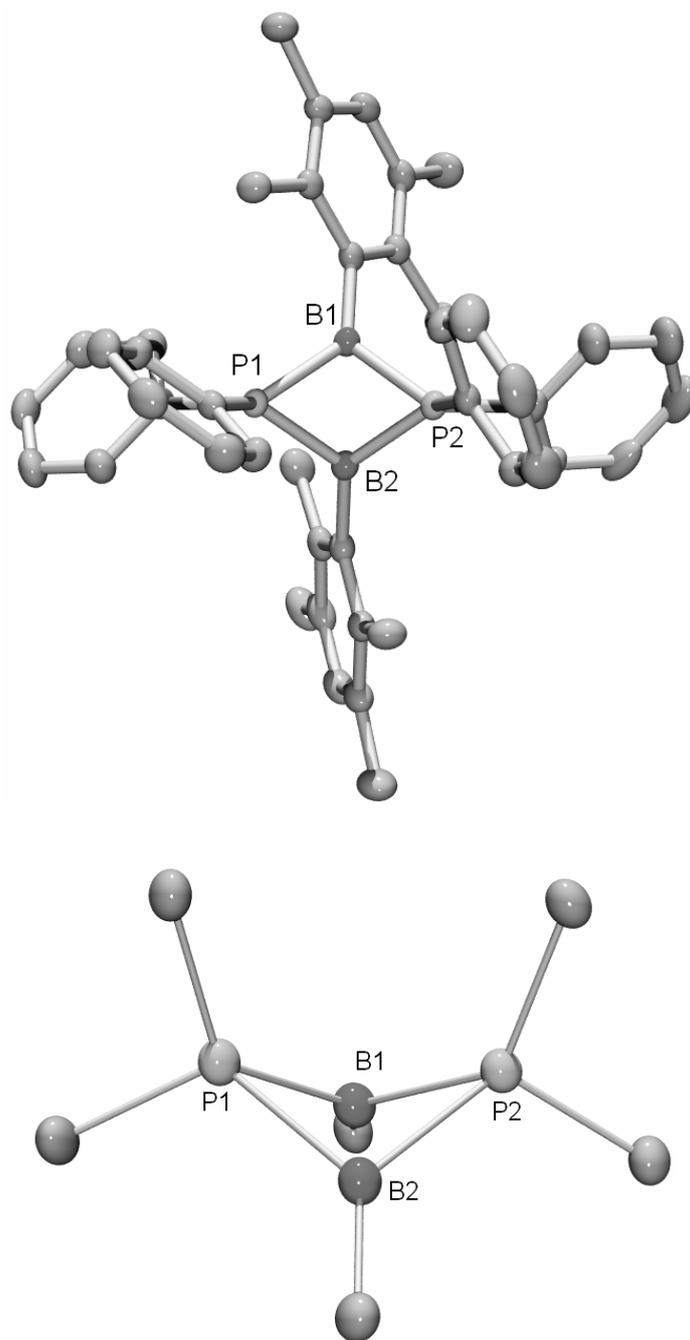


Figure II-6 : Structure RX de l'isomère de type butadiène 3.

### I.3.2      Isomérisation de valence conduisant à la forme bicyclique

Il nous reste à élucider la structure du produit final **4** présentant un signal à -51 ppm en  $^{31}\text{P}$ . Cette valeur peut correspondre au phosphore d'un cycle à trois chaînons très tendu. Par ailleurs, en RMN  $^{11}\text{B}$  ce composé présente un seul pic large à -13,4 ppm, caractéristique d'atomes de bore tétracoordinés. Ces données sont donc en accord avec une structure de type **4**. Par ailleurs, des monocristaux de ce produit ont été obtenus par recristallisation lente à température ambiante dans le toluène. Leur analyse aux rayons X a confirmé la structure proposée pour **4** (Figure II-7). La liaison B-B de 1,97 Å et un angle dièdre PBBP de  $119,6^\circ$  placent le composé **4** dans la zone des bicycles du même type déjà synthétisés (page 22).



**Figure II-7 : Structure RX du bicycle 4. Dans la vue de côté (bas) les substituants ont été masqués.**

Cette isomérisation de valence suggère que l'énergie nécessaire à la planéarisation des atomes de phosphore est supérieure aux contraintes stériques imposée par l'arrangement bicyclique dans **4**.

## II Synthèse de diradicaux et papillons dissymétriques sur le phosphore

Nous venons de voir que le premier intermédiaire impliqué dans le mécanisme de formation des diradicaux était un diborane monophosphine stable. La structure originale de ce composé peut être mise à profit dans la synthèse de diradicaux possédant deux atomes de phosphore différemment substitués. Le groupement tertibutyle a été préféré au motif duryle pour fonctionnaliser les atomes de bore car c'est le seul qui a permis jusqu'ici d'isoler un diradical présentant une structure plane (Schéma II-7).

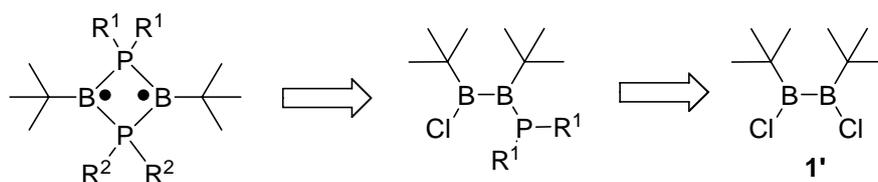


Schéma II-7 : Retrosynthèse des diradicaux dissymétriques sur le phosphore

### II.1.1 Synthèse du 1,2-dichloro-1,2-diterbutyldiborane **1'**

Dans un premier temps, nous avons préparé le 1,2-dichloro-1,2-diterbutyldiborane **1'** selon une procédure similaire à celle précédemment décrite pour le composé **1**. Le diborane **6** est dialkylé par réaction de deux équivalents de tertbutyllithium dans l'éther. Le diborane **7'** obtenu est cependant beaucoup moins stable que son analogue possédant des groupes duryles en raison du manque de protection stérique. L'halogénéation s'effectue comme précédemment. D'abord la substitution des groupes amino par des groupes méthoxy puis une réaction de redistribution de substituants. Il est important de noter que les composés **8'** et **1'** ne sont pas stables thermiquement, et se décomposent assez rapidement à température ambiante. Ils doivent donc être traités rapidement au dessous de 0°C. Le produit **7'** est isolé sous forme d'une huile jaunâtre avec un rendement global de 77 %.

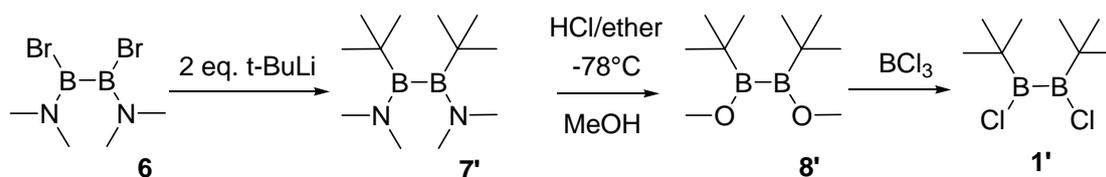


Schéma II-8 : Préparation du 1,2 dichloro-diborane **1'**

## II.1.2 Formation des diradicaux

Nous avons ensuite tenté de former le diborane monophosphine **9** en utilisant le diphénylphosphure de lithium. Cependant quelles que soient les conditions opératoires utilisées, l'ajout d'un équivalent de diphénylphosphure de lithium sur le dichlorodiborane **1'** ne conduit pas au dérivé monophosphine **9** mais à un mélange équimolaire de la forme bicyclique **10** et de diborane de départ (Schéma II-9). Pour des raisons non encore élucidées, la monosubstitution n'est pas possible avec ce fragment phosphoré.

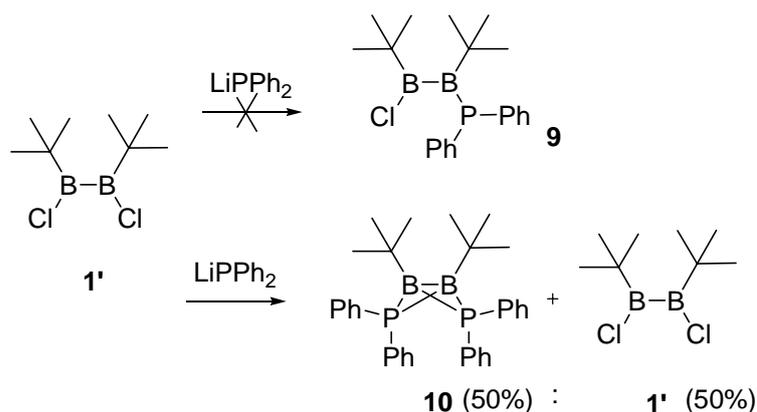


Schéma II-9 :

Nous avons alors utilisé le fragment diisopropylphosphore. Dans ce cas, l'ajout d'un équivalent de diisopropylphosphure de lithium en solution dans le THF à une solution de diborane à  $-80^\circ\text{C}$  conduit au diborane monophosphine **11**, isolé sous forme d'une huile jaune (Schéma II-10). Le composé a été caractérisé par RMN  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ . On détecte notamment un unique signal en RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\delta = 50$  ppm) et deux signaux larges en RMN  $^{11}\text{B}$  ( $\delta = 93$  et  $73$  ppm), confirmant sa structure.

L'ajout de tertibutylphosphine à une solution de **11** dans le THF à  $-80^\circ\text{C}$  conduit au composé **12**. Ce dernier a été isolé sous forme de cristaux orange et a été entièrement caractérisé par RMN. Les atomes de bore résonnent à  $+25$  ppm comme pour le diradical **A1**. Ceci confirme notre hypothèse selon laquelle la forme diradicalaire est stabilisée par les interactions 1,3 des fragments phosphores.

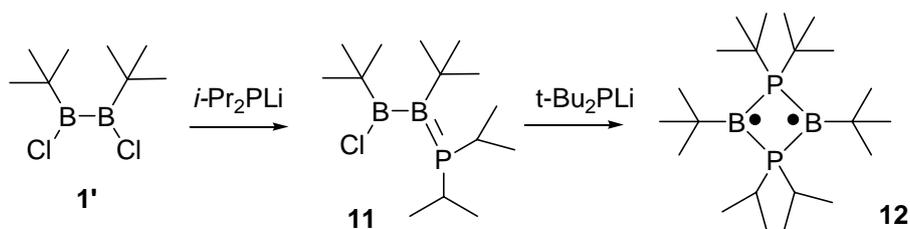


Schéma II-10

L'addition de diphenylphosphure de lithium sur **11** conduit à une solution jaune. Les déplacements chimiques observés en RMN du phosphore (-25 et -40 ppm correspondant respectivement aux groupements diisopropyles et aux diphenyles) et en RMN du bore (-5 ppm) indique que le composé n'est pas un diradical pur ( $^{31}\text{P}$  (isopropyle) = +5 ppm,  $^{11}\text{B}$  = +25 ppm pour **A1**). Cependant, ces valeurs ne sont pas en accord avec une forme bicyclique pure ( $^{31}\text{P}$  (isopropyle) = -45 ppm,  $^{11}\text{B}$  = -15 ppm). A ce stade là, l'étude RMN multi-noyaux n'est pas suffisante pour assigner une structure au composé **13** (Schéma II-11). Des cristaux ont pu être obtenus par cristallisation dans l'hexane à  $-30^\circ\text{C}$  à l'abri de la lumière, mais de façon surprenante, même à l'état solide, le monocristal se réarrange, sûrement par simple exposition à la lumière ou aux rayonnements X. La structure finale a été élucidée comme étant un nouveau produit résultant de la migration [1,2] d'un groupement phényle d'un atome de phosphore sur un atome de bore (Figure II-8). De manière surprenante, le cycle BPBP est conservé. La liaison B1-P1 est de 1,795 Å alors que B2-P2 est égale à 2,053 Å. De plus, l'environnement  $sp^2$  autour de B1 et P1 confirme la présence d'une liaison double entre ces deux atomes. En RMN  $^{31}\text{P}$ , les deux atomes de phosphores résonnent à des champs beaucoup plus faibles sous formes de doublets : l'un assez fin à 6,5 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 301$  Hz) et l'autre plus large à 63,5 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 301$  Hz). En RMN  $^{11}\text{B}$ , deux signaux larges sont observés : l'un à 6 ppm correspondant à un environnement tétragonal et l'autre à 55 ppm plus typique d'un atome de bore tétracoordiné.

Ce comportement inhabituel nous a incités à étudier la réactivité des diradicaux et formes bicycliques sous irradiation.

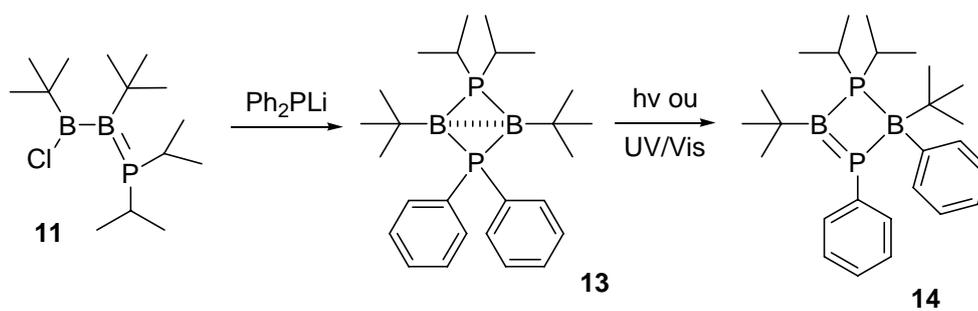


Schéma II-11

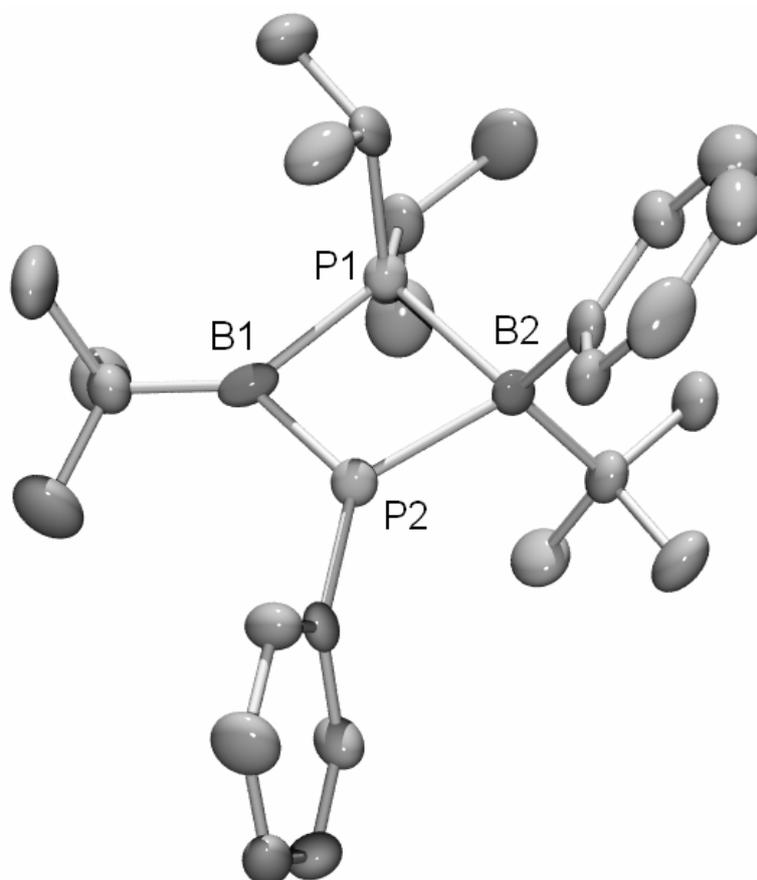


Figure II-8 : Structure RX du produit de réarrangement 14

### III Réactivité des diradicaux et formes bicycliques sous irradiation.

Nous avons tout d'abord irradié les composés qui se rapprochaient le plus du composé **13**, à savoir les composés symétriques possédant des groupements t-Bu sur le bore et diisopropyles ou diphényles sur le phosphore. L'irradiation du diradical **A1** conduit à un mélange complexe dans lequel les signaux caractéristiques d'une espèce analogue à **13** sont absents (Schéma II-12).

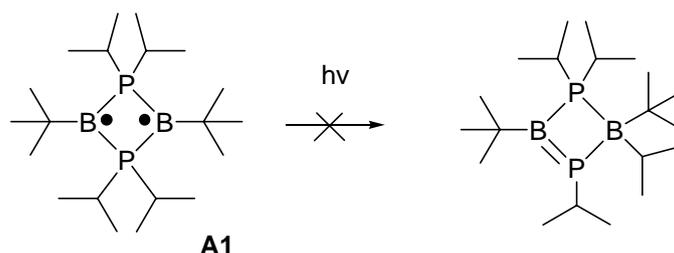


Schéma II-12

En revanche, le papillon **10** réagit exactement de la même manière que le composé **13** (Schéma II-13). En RMN du phosphore, le composé **15** présente le système AB caractéristique avec deux doublets. Ces exemples mettent en évidence la nécessité d'avoir sur l'atome de phosphore un groupe ayant une bonne aptitude à migrer. On peut également noter que la nature des substituants des atomes de bore joue un rôle dans la stabilité du cycle à quatre chaînons obtenu par réarrangement comme illustré dans l'exemple suivant. Lorsque R est un groupe duryle, l'irradiation à température ambiante ne conduit pas au cycle attendu mais à un produit linéaire **17** présentant un enchaînement BPBP dont la structure a été élucidée par diffraction des rayons X (Figure II-9). Ce dernier résulte de l'isomérisation du cycle à quatre chaînons **16**, lequel a pu être observé par RMN  $^{31}\text{P}$  à basse température.

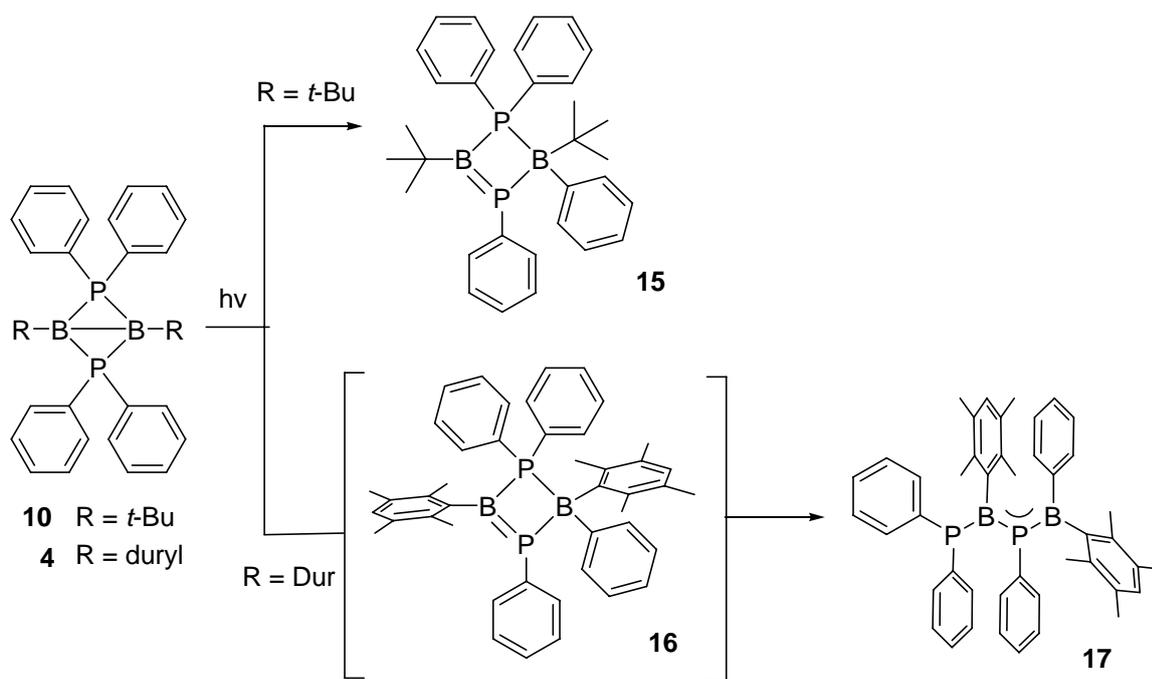


Schéma II-13

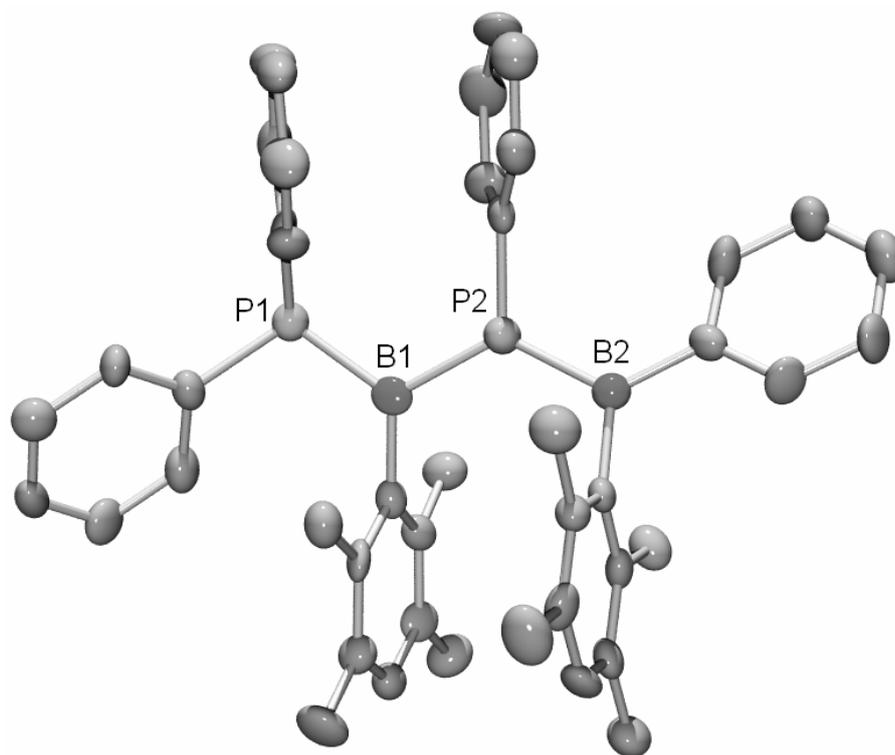


Figure II-9 : Structure RX du composé 17.

Cette étude sur le comportement photochimique des diradicaux et bicycles nous a ainsi permis de caractériser deux nouveaux motifs BPBP. Cependant, notre principal objectif est toujours de préparer un diradical « vrai » stable en augmentant toujours plus l'encombrement stérique autour du cycle BPBP.

## IV Nouvelles approches synthétiques vers des diradicaux

Est-il possible de préparer le composé per-tertiobutylé ? La première réaction de substitution ne pose aucun problème et le diboranemonophosphine **18** est obtenu avec un rendement de 85% (Schéma II-14). L'ajout d'un second équivalent de di-terbutylphosphure de lithium conduit à un mélange complexe de produits, mais aucune trace de cycle BPPB n'est observée ; l'encombrement stérique devant être visiblement trop important pour permettre la cyclisation.

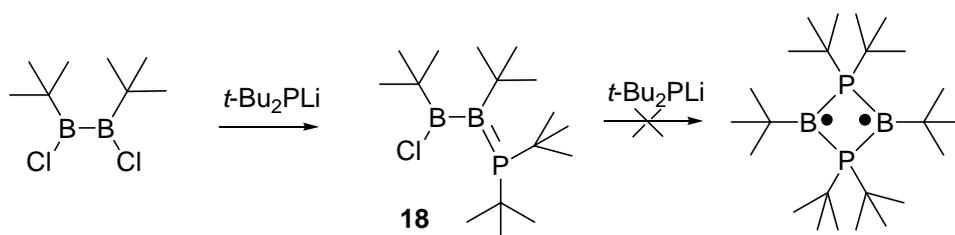


Schéma II-14

Nous nous sommes alors tournés vers des voies de synthèse alternatives dans lesquelles le cycle à 4 chaînons est tout d'abord formé, les substituants étant introduits ultérieurement. Il est connu que le phosphure de lithium réagit sur le dihalogénoborane pour conduire au phosphinoborane intermédiaire qui se dimérise « tête-queue » lorsque les substituants R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ne sont pas trop volumineux (Schéma II-15).<sup>5</sup>

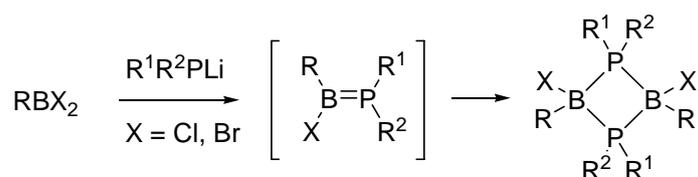


Schéma II-15 : dimérisation de phosphinoboranes

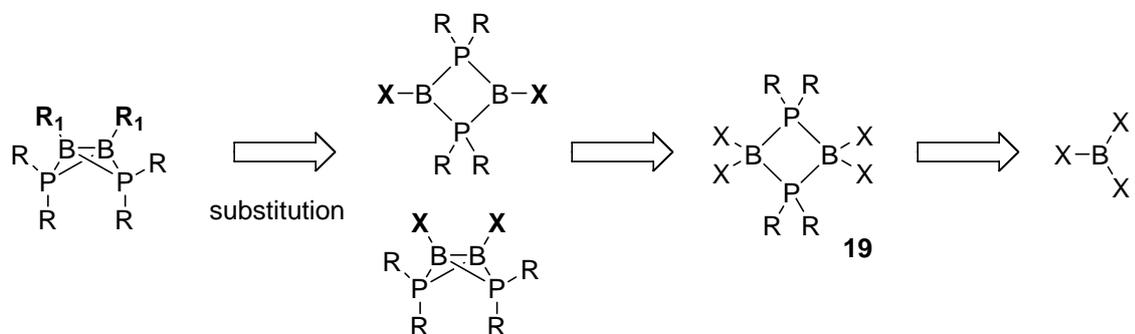
Cependant dans notre optique d'introduire des substituants encombrés, cette méthode n'est pas applicable car le phosphinoborane est stable et ne dimérise pas.<sup>6,7</sup> Une autre variante

<sup>5</sup> (a) Lube, M. S.; Wells, P. S.; White, P.S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007; (b) Gee, W.; Shaw, R. A.; Smith, B. C. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4180-4183.

<sup>6</sup> (a) Pestana, D. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8426-8437; (b) Pestana, D. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6887-6888; (c) Noeth, H.; Staude, S.; Thomann, M.; Paine, R. T. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 611-618; (d) Feng, X. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4615-4616; (e) Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Pakulski, M. Power, J. M. *Chem. Comm.* **1986**, 889-890.

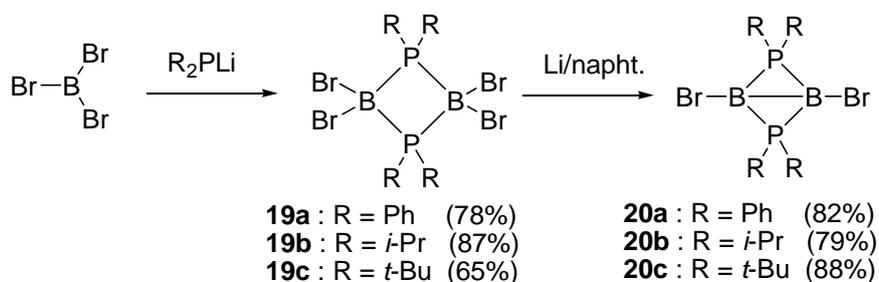
<sup>7</sup> Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503.

consisterait à partir du précurseur **19** où X est un halogène pouvant ensuite être substitué par divers nucléophiles. Cette dernière devrait en outre nous donner accès à une grande variété de dérivés A/B. Le schéma rétrosynthétique suivant résume les différentes étapes de la synthèse.



**Schéma II-16 : Rétrosynthèse proposée pour accéder aux diradicaux très encombrés.**

Les 1,3-dihalogéno-1,3-diborata-2,4-diphosphoniocyclobutanes **19a-c** sont obtenus avec de bons rendements par réaction des phosphures de lithium sur  $\text{BBr}_3$ . Ces précurseurs sont ensuite réduits en utilisant Li/naphtalène dans l'éther à basse température. Après évaporation des solvants, extraction à l'hexane, les formes papillons **20a-c** sont isolées avec de bons rendements (Schéma II-17).



**Schéma II-17 : Synthèse des précurseurs 20.**

Des études par diffraction RX ont permis de confirmer leurs structures bicycliques (Figure II-10). Les composés possédant des substituants phényles et isopropyles possèdent une liaison B-B courte (respectivement 1,824 Å et 1,865 Å) et leurs structures sont très repliées (angles dièdres PBPB : 120,8° et 128,5°). En revanche, le composé avec tertibutyle possède une liaison B-B beaucoup plus longue (2,29 Å) et le cycle BPBP est presque plan (angle : 167,1). Ceci est une confirmation supplémentaire de l'importance primordiale des interactions 1,3-diaxiales.

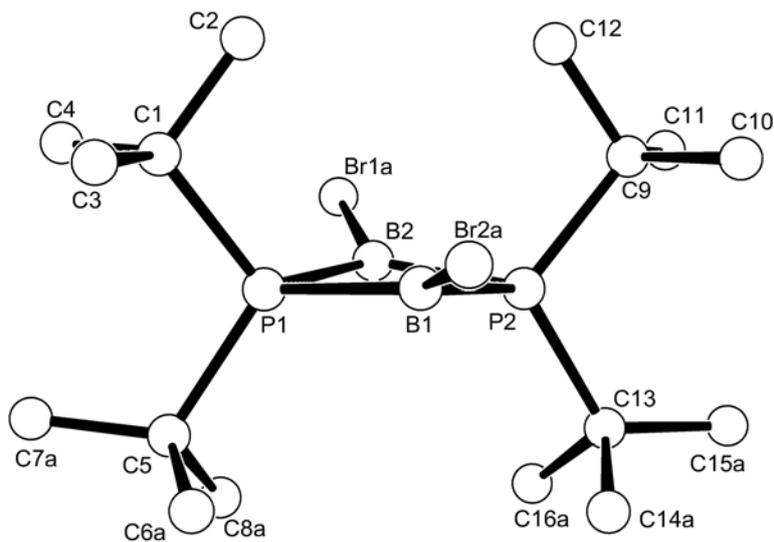
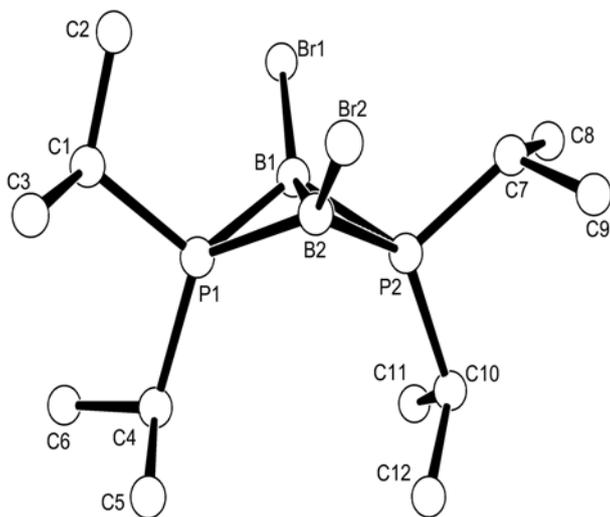
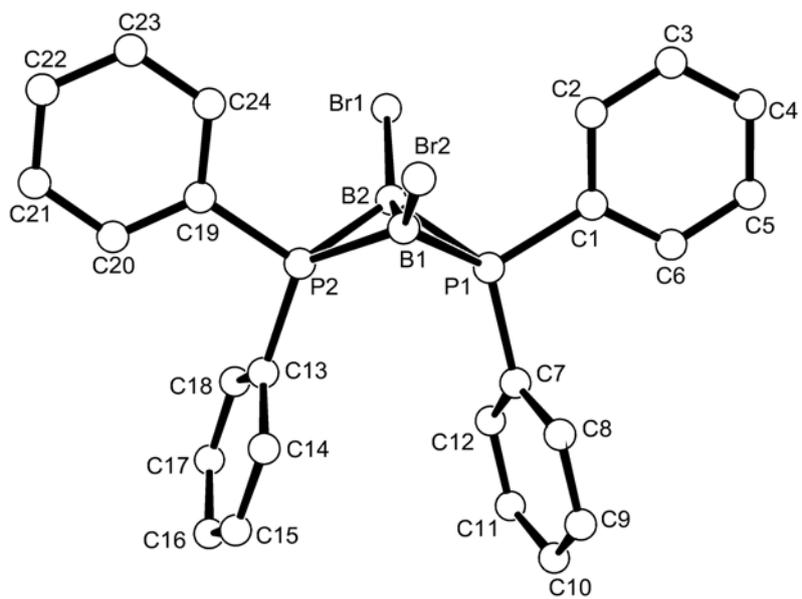


Figure II-10

A ce stade de la synthèse, la présence d'atomes de brome sur les atomes de bore n'apporte pas un encombrement stérique suffisant pour favoriser la forme plane. Rappelons que notre stratégie est d'introduire les substituants volumineux sur le bore *via* des réactions de substitution nucléophile et ainsi favoriser la forme plane.

A l'heure actuelle, nous n'avons pas encore été à même de réaliser cette étape de substitution. Quels que soient les nucléophiles utilisés, aucune réaction n'a été observée.

De même, les précurseurs diborètes sont réticents à la substitution. Toutefois, l'action de *t*BuLi sur les composés **19** conduit aux papillons de manière quantitative, *via* une réaction de réduction (Schéma II-18). Nous verrons dans le chapitre suivant comment ce comportement de *t*BuLi comme agent réducteur a été mis à profit afin d'accéder à des diradicaux fonctionnalisés.

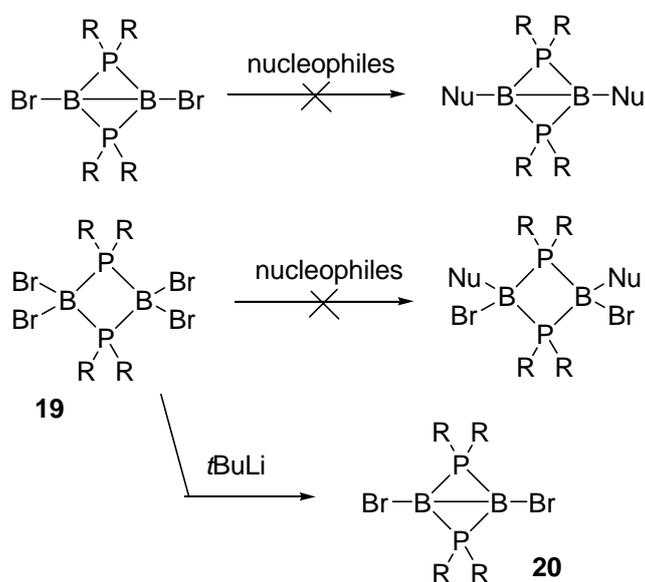
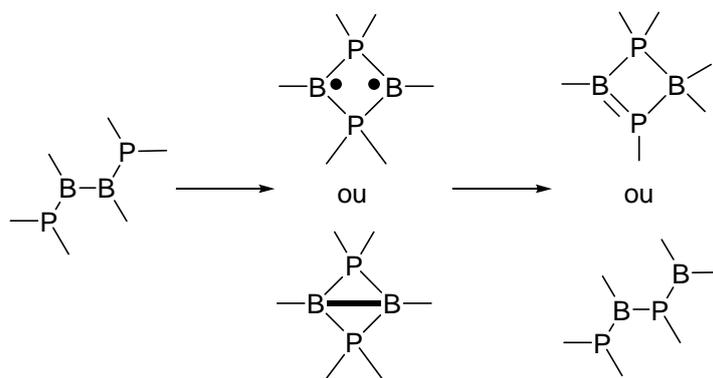


Schéma II-18

## D Conclusion

Dans ce chapitre, deux résultats marquants sont à rappeler :

- L'élucidation du mécanisme de formation des diradicaux et formes bicycliques *via* l'isomère de valence de type butadiène, caractérisé pour la première fois.
- L'isolation et la caractérisation de deux nouveaux isomères du motif BPBP lors de l'étude photochimique des mêmes diradicaux et formes bicycliques.

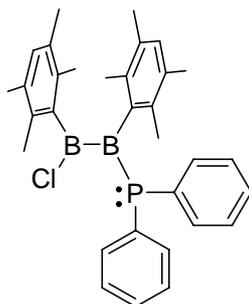




# **Partie expérimentale**



## Synthesis of **2**



To a solution of  $[\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}]_2$  **1** (1.0 g, 2.8 mmol) in toluene (10 mL) was added a solution of  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  (0.53 g, 2.8 mmol) in THF (10 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . All the volatiles were removed in vacuo at  $0^\circ\text{C}$  and the residue was dissolved in hexanes and the salts were filtered off. Compound **2** was crystallized from a saturated solution in hexane at  $-30^\circ\text{C}$  and isolated in 62% yield. The compound is not stable at rt in solution.

**mp:** 127-128°C (dec.)

### NMR :

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 17.2

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 81 and 56

$^1\text{H}$  (400 MHz, THF)

7.27 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

6.85 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

2.19 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),

2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

1.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),

1.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

144.2 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

141.1 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

133.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

133.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

133.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

131.6 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

131.5 (d,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

130.3 (d,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

128.2 (d,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

19.8 (s,  $\text{CH}_3$ ),

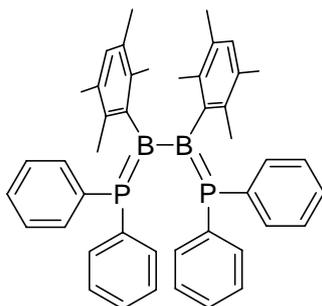
19.7 (s,  $\text{CH}_3$ ),

19.4 (s,  $\text{CH}_3$ ),

19.0 (s,  $\text{CH}_3$ ),

18.9 (s,  $\text{CH}_3$ ).

### Synthesis of **3**



A solution of  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  (1.11 g, 0.6 mmol) in deuterated-THF (0.8 mL) was added to **1** (0.10 g, 0.3 mmol) at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirred for 10 minutes and then transferred via syringe at  $-78^\circ\text{C}$  to a cooled NMR tube and the  $^{31}\text{P}$  NMR indicated the quantitative formation of **3**. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained from a concentrated solution at  $-30^\circ\text{C}$ .

### NMR :

$^{31}\text{P}$  (THF): 12.0 (s)

$^{11}\text{B}$  (THF): 76.0 (s)

$^1\text{H}$  (400 MHz, THF)

7.80 (bs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

7.53 (bs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

7.45 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

7.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

7.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 15.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ )

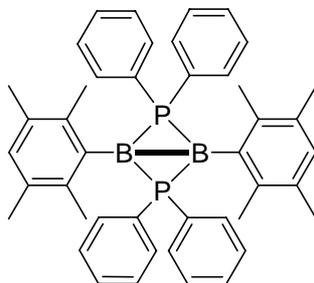
7.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ )

6.94 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ )

2.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),

1.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### Synthesis of **4**



$[\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}]_2$  **1** (1.00 g, 2.8 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and a solution of  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  (1.06 g, 5.6 mmol) in THF (10 mL) was added at  $-78^\circ\text{C}$ . After 30 minutes, the temperature was raised to rt and a change of color from red to yellow was observed. The volatiles were removed in vacuo and the solid was extracted with toluene (30 mL). Cooling of the solution to  $-30^\circ\text{C}$  gave the product as yellow crystals (1.2 g, 66% yield).

## NMR :

$^{31}\text{P}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ ): -51.6 (s)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ ): -13.0 (s)

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

7.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

7.20 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

7.04 (pseudo-t,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

6.79 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ ),

2.23 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),

2.12 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ )

138.9 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ ),

136.0 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ ),

135.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 40$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

134.2 (t,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

133.4 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ ),

131.0 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{Dur}}$ ),

129.7 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

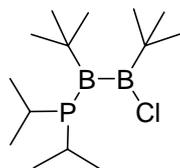
128.4 (t,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{Ph}}$ ),

22.3 (s,  $\text{CH}_3$ ),

21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ),

Other ipso-C atoms not observed.

## Synthesis of **11**



To a solution of  $[\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}]_2$  **1'** (4.11 g, 19.9 mmol) in ether (20 mL) was added a solution of  $i\text{Pr}_2\text{PLi}$  (2.47 g, 19.9 mmol) in THF (10 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ . The mixture was kept 10 minutes at  $-78^\circ\text{C}$  and then allowed to warm to rt. The solvents were removed in vacuo, and the product was extracted from hexane. Removal of hexane in vacuo afforded **11** as a yellow oil (5.1, 93% yield).

## NMR :

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50.3

$^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 73 and 93

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

2.35 (dsept,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 3.9$  Hz, 2H, PCH)

1.29 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 14.1$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

1.20 (bs, 18H,  $t\text{Bu}$ )

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

32.1 (bs,  $t\text{Bu}$ )

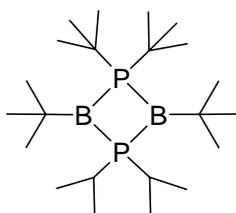
28.2 (bs,  $t\text{Bu}$ )

27.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz, PCH)

25.0 (s, CHCH<sub>3</sub>)

quaternary-C atoms not observed

## Synthesis of **12**



To a solution of **11** in ether was added an ether solution of *t*Bu<sub>2</sub>PLi (1 eq) at -78°C. After 10 minutes at -78°C, the mixture was allowed to warm to rt. After an hour, the solvents were removed in vacuo, and the product was extracted from toluene. Crystallization in toluene afforded **13** as a yellow crystals (69% yield).

mp: 132-134°C

### NMR :

<sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 1.6 and 26.5

<sup>11</sup>B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 28.2

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

2,21 (dsept, *J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, *J*<sub>HP</sub> = 15.3 Hz,  
2H, CHCH<sub>3</sub>)

1,32 (s, 9H, *t*Bu)

1,28 (s, 27H, *t*Bu)

1,20 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, *J*<sub>HP</sub> = 15.3 Hz,  
12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

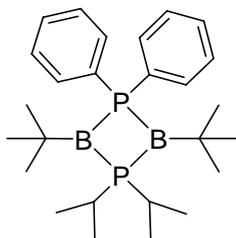
33.5 (t, *J*<sub>PC</sub> = 4.1 Hz, *t*Bu),

33.2 (d, *J*<sub>PC</sub> = 3.5 Hz, *t*Bu),

28.3 (dd, *J*<sub>CP1</sub> = 25.4 Hz, *J*<sub>CP2</sub> = 9.4 Hz,  
PCH),

21.5 (s, CHCH<sub>3</sub>),

## Synthesis of **13**



To a solution of **11** (1.04 g, 3.5 mmol) in ether (10 mL) was added an ether solution (20 mL) of *i*Pr<sub>2</sub>PLi (0.68 g, 3.5 mmol) at -78°C. After 10 minutes at -78°C, the mixture was allowed to warm to rt. After an hour, the solvents were removed in vacuo, and the product was extracted from 50 mL of toluene. Removal of the solvents in vacuo afforded **13** as a yellow light sensitive solid (1.0 g, 69% yield).

### NMR :

<sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -25 and -40

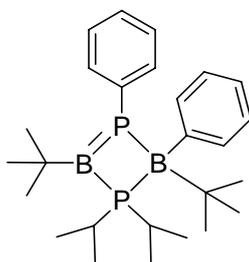
<sup>11</sup>B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -5.2

**<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

7.76 (m, 2H, H<sub>ar</sub>)  
 7.16 (m, 8H, H<sub>ar</sub>)  
 2.00 (m, 2H, PCH)  
 1.45 (s, 18H, tBu)  
 1.08 (dd,  $J_{HP} = 27$  Hz,  $J_{HH} = 9$  Hz, 12H,  
 CHCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

134.1 (d,  $J_{PC} = 4.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>),  
 128.7 (s, CH<sub>ar</sub>),  
 128.1 (d, CH<sub>ar</sub>),  
 35.9 (t, C<sup>tBu</sup>)  
 35.3 (t,  $J_{PC} = 4.5$  Hz, CH<sub>3</sub><sup>tBu</sup>),  
 26.6 (dd,  $J_{CP1} = 20.7$  Hz,  $J_{CP2} = 30.9$  Hz,  
 PCH),  
 21.6 (s, CHCH<sub>3</sub>).  
 ipso-C not observed

**Synthesis of 14**

A solution of **10** (0.10 g, 0.20 mmol) in d<sub>8</sub>-toluene (0.8 mL) was irradiated at rt for 2 hours, during which time the color changed from yellow to colorless. The <sup>31</sup>P NMR data indicated a quantitative isomerization to **14**. Crystals were grown from a saturated solution in toluene at -30°C.

**mp** : 124-127°C

**NMR :**

**<sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** 5.0 (d,  $^2J_{PP} = 301$  Hz)

64.7 (d,  $^2J_{PP} = 301$  Hz)

**<sup>11</sup>B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** 6.6 and 55.6

**<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

7.57 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>),

6.96 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>),

6.88-6.70 (m, 8H, H<sub>ar</sub>),

2.08 (m, 1H, PCH),

1.81 (m, 1H, PCH),

1.02 (s, 9H, tBu),

0.91 (dd,  $J_{HP} = 19.3$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 3H,  
 CHCH<sub>3</sub>),

0.90 (s, 9H, tBu),

0.71 (dd,  $J_{HP} = 16.0$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, 3H,  
 CHCH<sub>3</sub>),

0.57 (dd,  $J_{HP} = 12.6$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.8$  Hz, 3H,  
 CHCH<sub>3</sub>),

0.37 (dd,  $J_{HP} = 14.7$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 3H,  
 CHCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

134.2 (d,  $J_{PC} = 5.3$  Hz)

129.1

128.9

128.6

128.3

125.4

125.0

33.1 (dd,  $J_{CP1} = 5.3$  Hz,  $J_{CP2} = 8.7$  Hz, tBu)

31.8 (dd,  $J_{CP1} = 4.5$  Hz,  $J_{CP2} = 10.9$  Hz,  
 tBu)

23.5 (dd,  $J_{CP1} = 9.5$  Hz,  $J_{CP2} = 35.1$  Hz,  
 PCH)

22.7 (m, PCH)

21.2 (s, CHCH<sub>3</sub>)

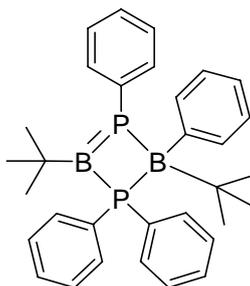
21.0 (s, CHCH<sub>3</sub>)

20.2 (s, CHCH<sub>3</sub>)

20.0 (s, CHCH<sub>3</sub>)

Aromatic carbon atoms not assignable

## Synthesis of **15**



A solution of **10** (0.10 g, 0.22 mmol) in  $d_8$ -toluene (0.8 mL) was irradiated at rt for 2 hours. The  $^{31}\text{P}$  NMR data indicated a quantitative isomerization to **15**.

### NMR:

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -9.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 329$  Hz)

73.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 329$  Hz)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8 and 54

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

8.10 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

8.00 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

7.73 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

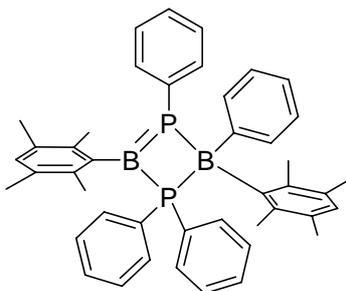
7.33-7.11 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

6.96 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

1.24 (s, 9H, *t*Bu),

1.20 (s, 9H, *t*Bu).

## Compound **16**



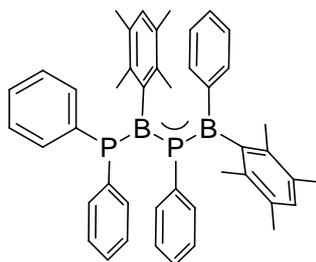
A solution of **4** (0.10 g, 0.20 mmol) in  $d_8$ -toluene (0.8 mL) was irradiated ( $\lambda = 300$  nm) at  $-50^\circ\text{C}$  for one day after which time, a mixture of **4**, **16** and **17** was observed in  $^{31}\text{P}$  NMR.

### NMR :

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 79.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 324$  Hz)

-12.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 324$  Hz)

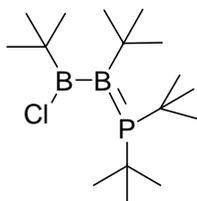
Compound 17:



**NMR :**

$^{31}\text{P}$  ( $d_8$ -toluene): 31.2 (d,  $J_{\text{PP}} = 48.6$  Hz)  
-3.4 (d,  $J_{\text{PP}} = 48.6$  Hz)  
 $^{11}\text{B}$  ( $d_8$ -toluene): 79.9 (broad)

Synthesis of 18:



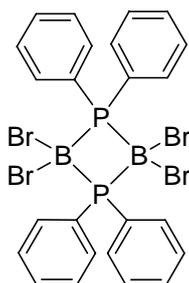
$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 55.0

**General procedure for the preparation of 2,2,4,4-tetrabromo-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,3,3-tetraorgano-1,3,2,4-diphosphadiborete 19:**

One equivalent boron tribromide was added dropwise to a solution of the corresponding lithium phosphide in toluene at  $-78^\circ\text{C}$ . After warming to rt. the solid was filtered off and washed twice with toluene. The solvent was evaporated and the residue washed with hexanes and then extracted with hot toluene to yield pure diboretes (R = Ph : 78%; R = *i*Pr : 87%; R = *t*Bu : 65%).

It's not necessary to separate the product from LiBr byproduct for the next step

Tetraphenyl-diborete 19a



**NMR:**

**$^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz):** 23.9 (br)

**$^{11}\text{B}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 96 MHz):**

-9.7 (t, J(B,P) = 93 Hz)

**$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)**

7.87 – 7.80 (m, 8H),

7.52 – 7.38 (m, 12H)

**$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)**

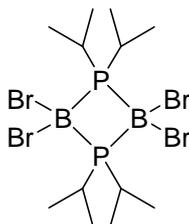
134.9,

131.7,

128.9,

126.2

**Tetra(iPr)-diborete 19b**



**$^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz):** -14.7 (m)

**$^{11}\text{B}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 96 MHz):** -10.6 (t,

J(B,P) = 96 Hz)

**$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)**

3.05 (m, 4H),

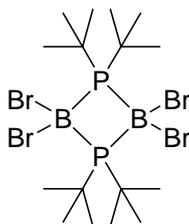
1.56 (m, 24H)

**$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)**

26.0 (m),

20.0 (s)

**Tetra(tBu)-diborete 19c**



**$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 1.81 (s, 36H)**

**$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  = 33.0 (br. s), Cq not resolved**

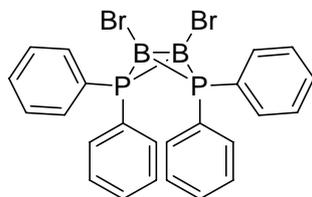
**$^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121.5 MHz)  $\delta$  = 8.0 (m)**

**$^{11}\text{B}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 96 MHz)  $\delta$  = -7.8 (t, J(B,P) = 88 Hz)**

**General procedure for the preparation of butterflies (reduction using tBuLi in DiethylEther):**

Reduction with two eq. tBuLi in toluene (for iPr: Et<sub>2</sub>O), starting at -78°C, warming to rt. Conversion should be checked by <sup>31</sup>P or <sup>11</sup>B NMR. Extraction and crystallization from hexanes at -30°C.

**Tetraphenyl-butterfly 20a**



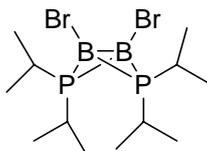
<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 7.57 (m, 8H), 7.44 (m, 4H), 7.36 (m, 8H)

<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz)  $\delta$  = 133.3, 130.3, 128.8 (t, J(C,P) = 4 Hz), 126.0 (t, J(C,P) = 26 Hz)

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz)  $\delta$  = -72.5 (m)

<sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96 MHz)  $\delta$  = -18.4 (t, J(B,P) = 81 Hz)

**Tetra(iPr)-butterfly 20b**



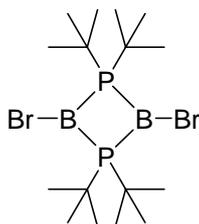
<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 1.91 (m, 4H), 1.16 (m, 24H)

<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz)  $\delta$  = 28.3 (t, J(C,P) = 22 Hz), 20.2

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz)  $\delta$  = -31.9 (m)

<sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96 MHz)  $\delta$  = -13.7 (t, J(B,P) = 95 Hz)

**Tetra(tBu)-butterfly 20c**



<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 1.37 (m, 36H)

<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz)  $\delta$  = 40.3 (t, J(C,P) = 17 Hz), 31.4

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.5 MHz)  $\delta$  = 9.2 (m)

<sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96 MHz)  $\delta$  = 8.1 (t, J(B,P) = 132 Hz)



## **Chapitre III**

# **Diradicaux et isomérisation d'élongation**



## A Introduction bibliographique

### I Isomérisation d'élongation (bond-stretch isomerism)

L'isomérisation d'élongation décrit la relation existant entre deux isomères stables A et B d'une même molécule qui ne diffèrent que par la longueur d'une ou plusieurs liaisons (Figure III-1).

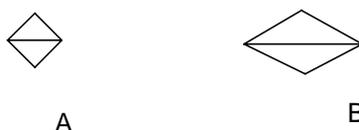


Figure III-1

Pour mieux comprendre la notion d'isomérisation bond-stretch, il faut avant tout revenir à la définition de la liaison chimique. L'interaction entre deux atomes en fonction de leur séparation est généralement représentée par une énergie de surface semblable à celle représentée sur la figure III-2a. Le minimum d'énergie est observé pour  $r = r_0$  qui correspond à la longueur de la liaison entre les deux atomes considérés. Cette position est une position d'équilibre pour le système composé des deux atomes en question. Cependant, en 1972, Stohrer et Hoffmann, étudiant des systèmes hydrocarbonés très tendus comme le tricyclo[2.2.2.0]octane, ont mis en évidence par des calculs théoriques la possibilité d'avoir deux positions d'équilibre  $r_1$  et  $r_2$  (Figure III-2b).<sup>1</sup>

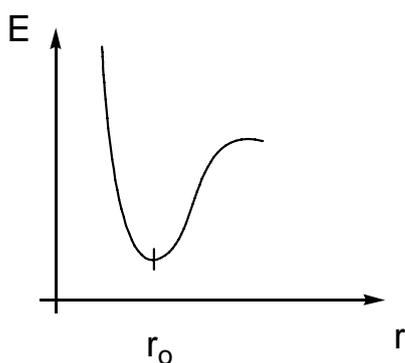


Figure III-2a

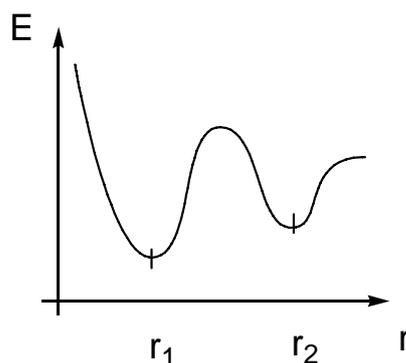
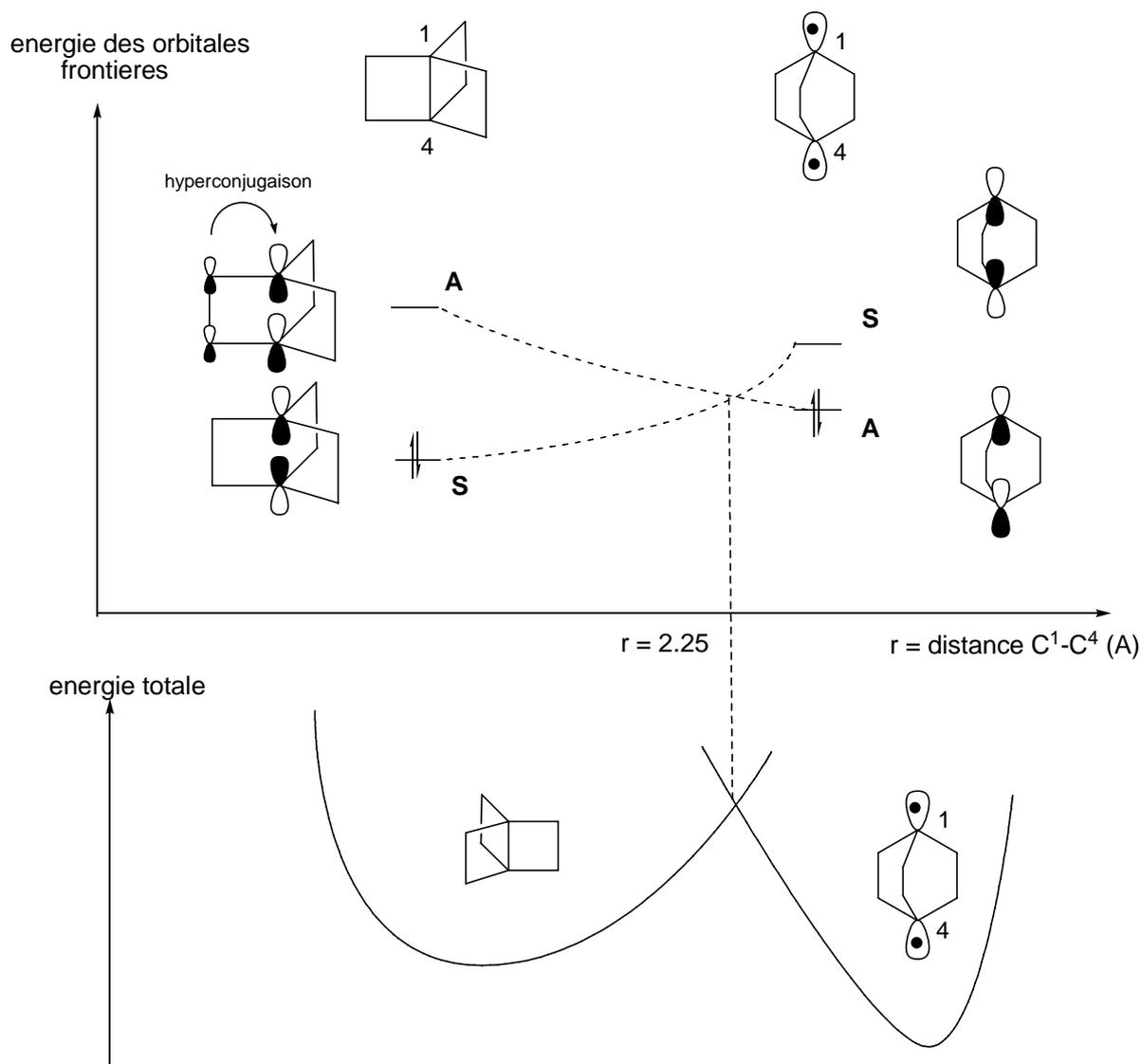


Figure III-2b

<sup>1</sup> Stohrer, W. D.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 779-786.

D'un point de vue orbitalaire, dans la forme tricyclo[2.2.2.0]octane, la liaison C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup> est représentée par deux orbitales moléculaires, l'une symétrique liante S qui est la HO, l'autre antisymétrique A qui est BV. Dans un cas normal, l'orbitale A reste toujours plus haute en énergie et donc inoccupée quelle que soit la distance C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>. Mais dans ce cas précis, pour des valeurs de  $r > 2,25 \text{ \AA}$ , cette orbitale A, davantage stabilisée par hyperconjugaison que l'orbitale S devient plus basse en énergie que l'orbitale S. Il en résulte que pour des valeurs de  $r > 2,25 \text{ \AA}$ , l'orbitale HO est antiliante. Nous avons donc un diradical.



Expérimentalement, seul l'isomère tricyclique a pu être préparé. Toutes les tentatives de synthèse du diradical ont conduit à un produit de réarrangement beaucoup plus stable.

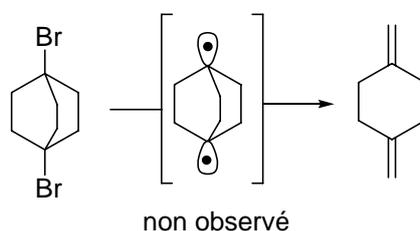


Schéma III-1

Depuis la description de ce premier exemple, de nombreux cas d'isomérisation ont été prévus par le calcul mais les premières tentatives d'isolation n'ont pas abouti.<sup>2</sup> Selon la revue la plus récente dans ce domaine,<sup>3</sup> l'unique preuve expérimentale de la véracité de ce phénomène est donnée par le diradical de Niecke **XVIIIa** pour lequel le même composé a pu être isolé sous les deux formes (Figure III-3). Le diradical **XVIIIa** présente une longueur de liaison C-C trans-annulaire de 2,47 Å tandis que le bicyclic **XIX** est caractérisé par une liaison C-C de 1,52 Å bien plus courte.

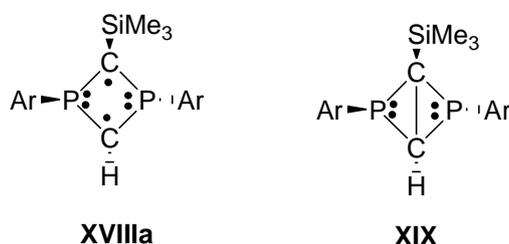


Figure III-3 : Deux isomères d'elongation

## II Coexistence d'isomères d'elongation dans le cas du système BPBP

Dans le cas des systèmes BPBP, le phénomène d'isomérisation a été mis en évidence dans le cas des substituants isopropyles sur les atomes de phosphore et phényles sur les atomes de bore. Dans ce cas seulement les formes **A** (diradical) et **B** (papillon) sont toutes deux des minima d'énergie (Figure III-4).

<sup>2</sup> Parkin, G. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 887-891

<sup>3</sup> Rohmer, M. M.; Bernard, M. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 340-354.

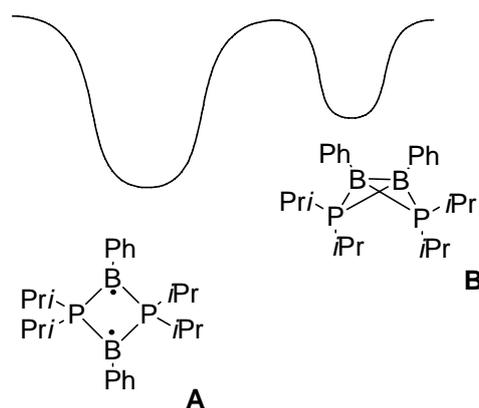
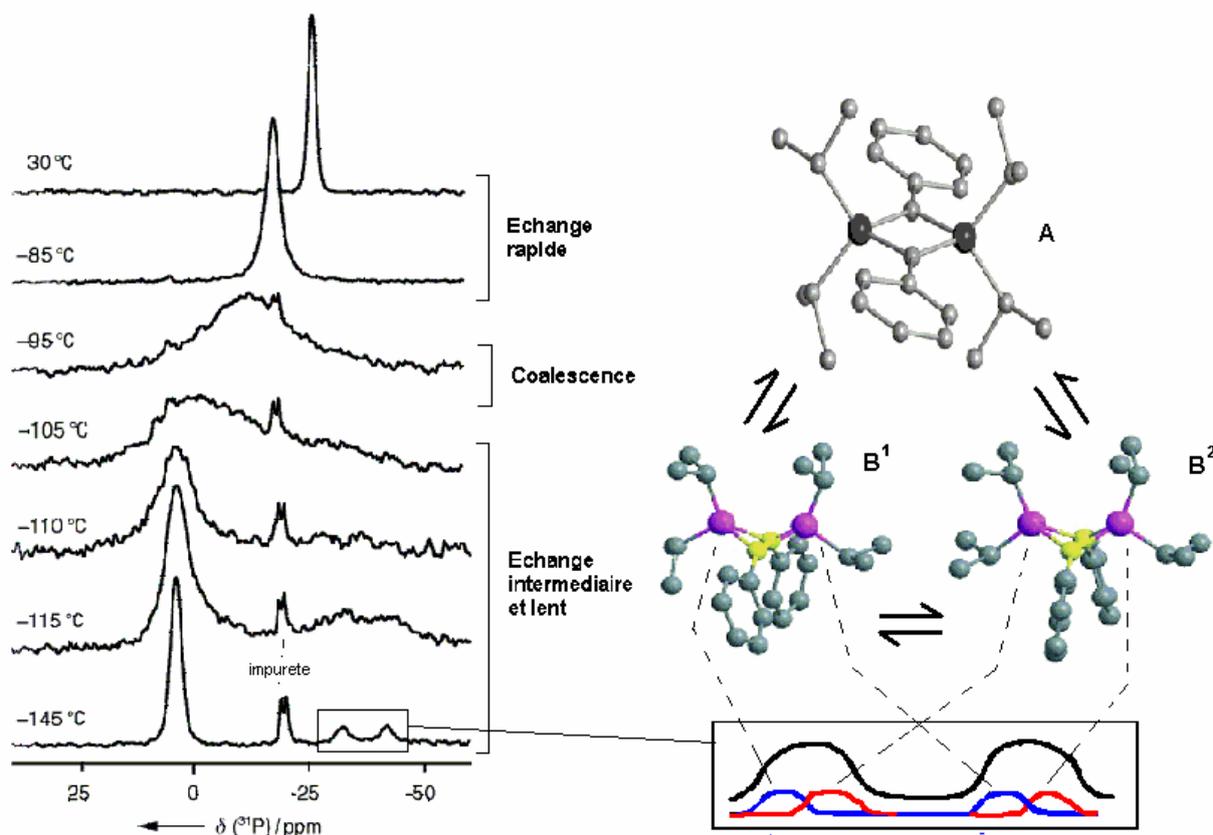


Figure III-4

De plus, l'écart énergétique entre les deux formes est faible et la fermeture du diradical en papillon est autorisée thermiquement. Pour ces deux raisons, nous avons pu observer l'équilibre entre ces deux formes à température ambiante. Cet équilibre a été mis en évidence par des expériences de RMN à température variable. Revenons sur ces expériences.

Le comportement observé en RMN  $^{31}\text{P}$  illustre en réalité l'équilibre établi entre le diradical **A** et deux conformères **B<sup>1</sup>** et **B<sup>2</sup>** de la forme bicyclique **B** (Figure III-5).

L'utilisation du 2-méthylpentane comme solvant a permis de débiter l'expérience à  $-145^\circ\text{C}$ . A cette température, le signal majoritaire résonne à  $+4$  ppm et est attribué à la forme diradicalaire **A**. On observe également deux massifs minoritaires à  $-32,2$  et  $-41,8$  ppm qui ont été attribués à l'aide de calculs *ab initio*. Pour le composé bicyclique **B**, ces calculs montrent l'existence de 10 minima locaux, parmi lesquels **B<sup>1</sup>** et **B<sup>2</sup>** sont les plus bas en énergie. De plus leur énergie est égale. En raison de l'inéquivalence magnétique des atomes de phosphore (un des groupements isopropyles peut être éclipsé), les calculs prédisent qu'ils résonnent sous forme d'un système AX. Les déplacements chimiques en RMN  $^{31}\text{P}$  ont été calculés à  $\delta = -31,9$  et  $-40,3$  ppm pour **B<sup>1</sup>** et  $-36,3$  et  $-43,1$  ppm pour **B<sup>2</sup>**. Les deux signaux minoritaires observés à  $-145^\circ\text{C}$  correspondent donc au recouvrement de ces quatre signaux comme illustré sur la Figure III-5. Enfin, le dernier signal à  $-20$  ppm est attribué à une impureté : la diisopropylphosphine qui apparait sous forme de doublet en raison du couplage entre le phosphore et le proton. Trois espèces sont donc en équilibre et la vitesse d'inter-conversion entre les différentes espèces est inférieure à la vitesse caractéristique de la mesure RMN. Le système est en quelque sorte « figé ». La population du diradical est plus importante que celle du papillon dans une proportion de 3 pour 1, il est donc plus stable.



**Figure III-5 : RMN  $^{31}\text{P}$  et structures calculées**  
(équilibre entre A (diradical), B1 et B2(formes bicycliques))

Au fur et à mesure que la température augmente, les signaux sont de plus en plus larges. Ceci indique un échange entre le diradical et les formes papillons. L'élargissement du signal du diradical dans la zone  $-145^\circ\text{C}$  à  $-110^\circ\text{C}$  est fonction de la température et de l'énergie d'activation nécessaire pour passer du diradical aux formes bicycliques. Il a ainsi été possible de déterminer cette valeur de manière expérimentale  $\Delta G^\ddagger_{-145} = 6,6 \pm 1,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figure III-6).

La coalescence des signaux est observée à  $-95^\circ\text{C}$  avec un massif centré à  $-10 \text{ ppm}$ .

Au dessus de  $-85^\circ\text{C}$ , la forme diradicalaire et les formes papillons sont en échange rapide. Le déplacement chimique du seul signal observé est une valeur moyenne pondérée du déplacement chimique du diradical pur et du papillon. Cette valeur dépend de la température et reflète le changement de population des différents isomères. A température ambiante, la forme papillon est majoritaire dans un rapport 7:1. Dans ce modèle où seules les trois espèces A, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup> sont en équilibre (modèle à trois sites), le déplacement chimique observé est

fonction de la température et de l'énergie libre du système  $\Delta G$ . Il a donc été possible d'extraire les valeurs de  $\Delta H = 1,4 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $\Delta S = 7,2 \pm 1,6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Ces expériences de RMN basse température ont permis d'obtenir le diagramme d'énergie représenté sur la Figure III-6.

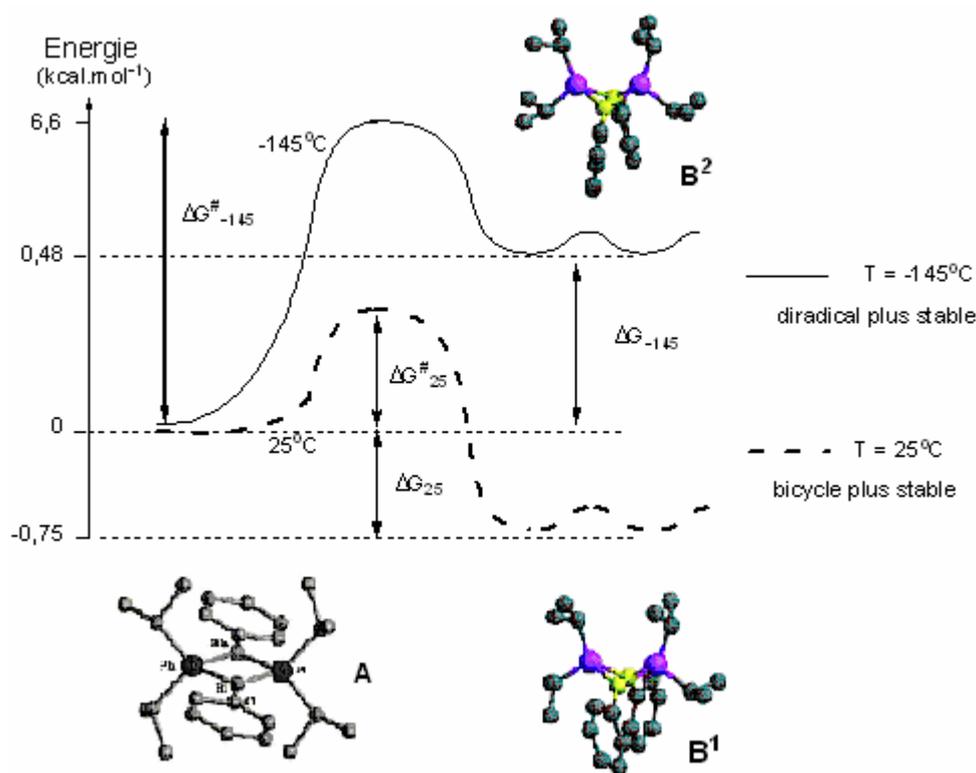


Figure III-6

Dans cet équilibre, étant donnée la valeur élevée de  $\Delta S$ , l'entropie joue un rôle déterminant.  $\Delta G$  dépend ainsi principalement de la valeur du terme  $T\Delta S$ . En fonction de la température, la forme diradicalaire peut devenir plus stable que la forme bicyclique, ce qui explique les grandes variations de populations observées. Dans la forme **A** diradicalaire, les groupements phényles sont coplanaires avec le plan BPBP. Cet isomère possède par conséquent moins de degrés de liberté que la forme **B** bicyclique pour laquelle la rotation des groupements phényles est libre et l'inversion au niveau des atomes de bore est possible. Ceci constitue certainement un exemple unique d'une réaction où la rupture d'une liaison  $\sigma$  est induite par une diminution de la température.

### III Objectifs et stratégie

Rappelons que la coexistence des deux formes diradicalaires n'a été observée que pour le système substitué par des groupes isopropyles sur les atomes de phosphore et des phényles sur les atomes de bore. Dans tous les autres cas, une seule des deux espèces est un minimum d'énergie. Afin de nous aider à mieux comprendre les facteurs mis en jeu dans cet équilibre, nous nous sommes intéressés à l'effet induit par l'introduction de substituants sur les groupements phényles. La substitution en position para a été préférée afin de ne pas modifier l'encombrement stérique apporté par le groupe phényle. Dès lors, nous pourrions négliger les facteurs stériques et étudier uniquement les facteurs électroniques. Le motif de base choisi pour cette étude est le diradical précédemment cité (Schéma III-2). En prenant comme hypothèse que tous les membres de cette série adopteront un comportement dynamique similaire, nous pourrions dans chaque cas, calculer expérimentalement la différence d'énergie entre les formes **A** et **B**.

La voie de synthèse faisant intervenir la réduction d'un 1,3-dihalogéno-1,3-diborata-2,4-diphosponiocyclobutanes a été décrite dans le chapitre précédent (page 47) et est rappelée dans le schéma ci-dessous. Comme substituants, nous avons utilisé des groupements attracteurs : halogènes et trifluorométhyle et donneurs : méthoxy, alkyles et triméthylsilyle.

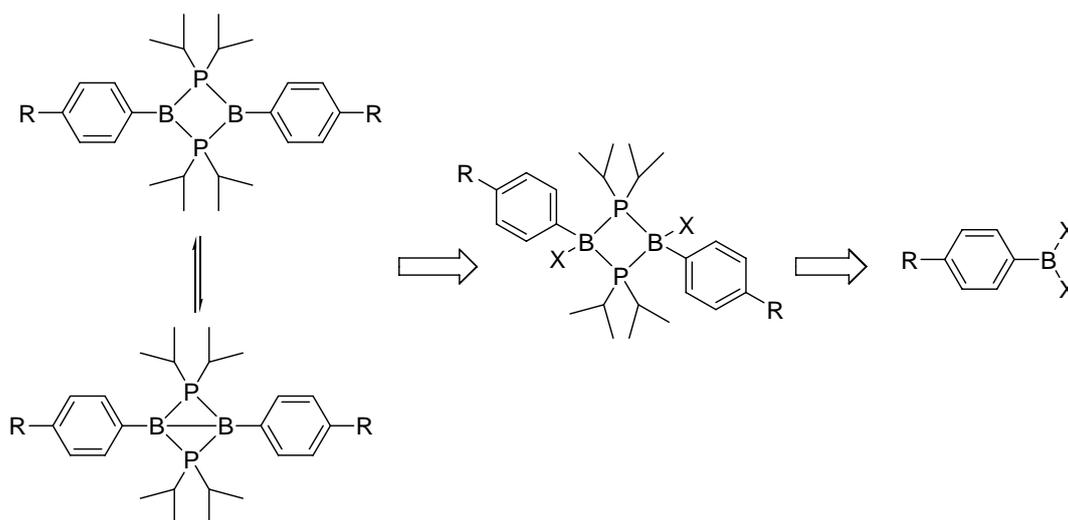


Schéma III-2 : retro synthèse des diradicaux substitués

## B Résultats

### I Synthèse des précurseurs

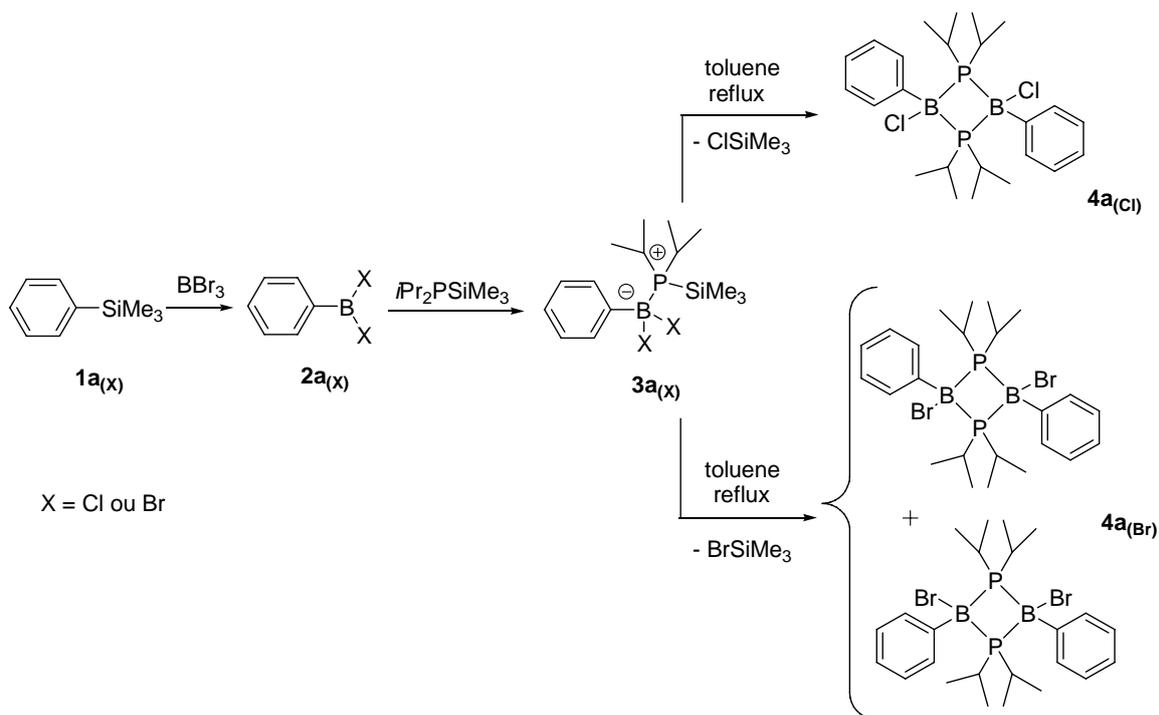
#### I.1 Etude préliminaire et optimisation de la voie de synthèse

Classiquement, le lithium-naphtalène est utilisé dans l'étape de réduction. Cependant, ce réactif s'est révélé incompatible avec certains substituants ( $\text{SiR}_3$ , ...). Or nous avons décrit précédemment le comportement singulier de  $t\text{BuLi}$  comme agent de réduction des dibromodiborètes (cf page 49). Nous avons alors cherché à savoir si ce même réactif pouvait être utilisé dans la synthèse des dérivés ciblés. Une étude préliminaire sur le dérivé le plus simple ( $\text{R} = \text{H}$ ) a tout d'abord été entreprise.

Le dibromo-phénylborane  $\mathbf{2a}_{(\text{Br})}$  est préparé à partir de  $\mathbf{1a}$  selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>4</sup> Le dichloro-phénylborane  $\mathbf{2a}_{(\text{Cl})}$  est quant à lui commercial. L'ajout de diisopropyle-triméthylsilylphosphine sur les composés  $\mathbf{2a}$  dans le toluène à basse température conduit à la formation des adduits  $\mathbf{3a}$  caractérisés en solution par RMN  $^{31}\text{P}$ . Après chauffage à reflux, le chlorure (ou bromure) de triméthylsilyle est libéré ; le phosphinoborane intermédiaire dimérise pour conduire aux diradicaux protégés  $\mathbf{4a}_{(\text{Cl})}$  et  $\mathbf{4a}_{(\text{Br})}$ . La différence d'encombrement des atomes de chlore et de brome peut expliquer pourquoi seul l'isomère *trans* est obtenu dans le cas de  $\mathbf{4a}_{(\text{Cl})}$  alors que les deux isomères du dérivé bromé  $\mathbf{4a}_{(\text{Br})}$ -*trans* et  $\mathbf{4a}_{(\text{Br})}$ -*cis* sont observés (Schéma III-3).

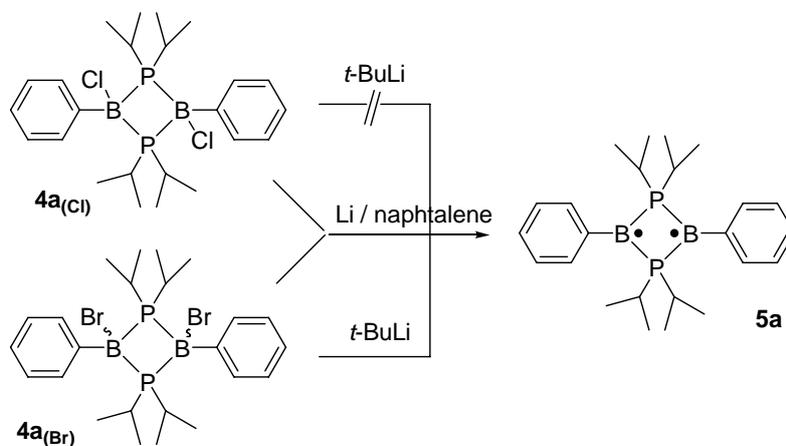
---

<sup>4</sup> Haubold, W.; Herdtle, J.; Gollinger, W.; Einholz, W. *J. Organomet.Chem.* **1986**, 315, 1.



L'étape de réduction a ensuite été étudiée. Dans un premier temps, nous avons confirmé que lithium-naphtalène conduisait bien au diradical désiré **5a**. Puis nous avons testé la réduction avec du tertbutyllithium. Lorsque le composé **4a<sub>(Br)</sub>** est traité avec deux équivalents de tertbutyllithium à 0°C, la réduction est immédiate et **5a** est obtenu avec une grande pureté après une simple extraction à l'hexane. En revanche, **4a<sub>(Cl)</sub>** ne réagit pas avec tertbutyllithium quelles que soient les conditions opératoires (Schéma III-4).

En conclusion de cette étude, les précurseurs bromés seront préférés à leurs analogues chlorés.



## I.2 Synthèse des phényldiborètes substitués

### I.2.1 Réaction de BBr<sub>3</sub> sur un phényle-triméthylsilyle

Parmi toutes les voies d'accès aux phényldihalogénoboranes, la plus simple est la métathèse Bore-Silicium. BBr<sub>3</sub> est un acide le Lewis très fort qui est connu pour rompre des liaisons Si-C(sp<sup>2</sup>) dans des conditions douces avec des rendements quasi quantitatifs et une très grande sélectivité.<sup>4,5</sup> En suivant les procédures décrites dans la littérature, la réaction de BBr<sub>3</sub> sur les précurseurs **1b** (R = SiMe<sub>3</sub>) et **1c** (R = Cl), conduit aux dibromophénylboranes substitués correspondants **2b** et **2c** avec des rendements supérieurs à 90% (Schéma III-5).



|              |                       |       |
|--------------|-----------------------|-------|
| <b>1b-2b</b> | R = SiMe <sub>3</sub> | (93%) |
| <b>1c-2c</b> | R = Cl                | (95%) |
| <b>1d-2d</b> | R = <i>t</i> -Bu      | (88%) |
| <b>1e-2e</b> | R = F                 | (68%) |
| <b>1f-2f</b> | R = Br                | (90%) |

Schéma III-5 : préparation de dibromo-phénylboranes

De la même façon, les composés **2d-2f** substitués respectivement par *t*Bu, F et Br sont obtenus avec de très bons rendements. Quelques limitations sont cependant à noter. L'échange ne peut se faire que sur des cycles aromatiques riches en électrons. Ainsi, on ne peut pas accéder au dérivé trifluorométhyle **2h** par cette méthode. De plus, BBr<sub>3</sub> est un réactif de choix connu pour rompre des liaisons carbone-oxygène, ne permettant pas la synthèse du dérivé méthoxy **2g**.

### I.2.2 Addition de BX<sub>3</sub> sur un ester boronique

Les dérivés **2g** et **2h** (R = OMe et CF<sub>3</sub>) sont obtenus par réaction d'échange entre un ester boronique et le trihalogénoborane correspondant (Schéma III-6)<sup>6</sup>. **2g** a été purifié par distillation sous pression réduite et obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 40%. Dans le cas de R = OMe, la réaction doit être maintenue à -78°C pendant

<sup>5</sup> Kaufmann, D. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 853.

<sup>6</sup> (a) Brown, H. C.; Salunkhe, A. M.; Argade, A. B. *Organometallics* **1992**, 11, 3094-3097; (b) Dandegaonker, S. H.; Gerrard, W.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2076-2078.

12h. Une simple évaporation des produits volatiles conduit à **2h** qui a été engagé sans purification supplémentaire.

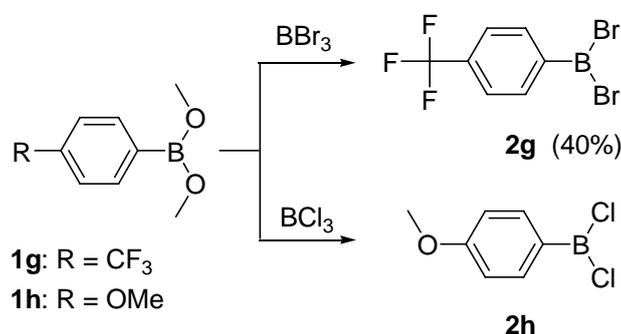


Schéma III-6 : préparation de dihalogéno-phénylboranes

La deuxième étape consiste en la réaction des dihalogénoboranes **2a-h** avec la diisopropyl-triméthylsilyl-phosphine suivie d'une dimérisation consécutive au départ du bromure (chlorure) de triméthylsilyle. Les dérivés **2b-g** en solution dans le toluène sont mis en réaction avec diisopropyletriméthylsilyl-phosphine à basse température. Après 12 h de chauffage à reflux, les diradicaux protégés **4b-g** ont été isolés par cristallisations successives dans le toluène avec des rendements allant de 44 à 92%. Notons que l'extrusion du bromure de triméthylsilyle est plus difficile lorsque des groupes attracteurs sont présents. De plus, la solubilité des différents dérivés est très variable. Si le dérivé silyle est extrêmement soluble dans tous les solvants usuels, y compris l'hexane, tous les autres le sont beaucoup moins. Le dérivé **4g** méthoxy est quant à lui tellement insoluble qu'il n'a pas pu être caractérisé par RMN.

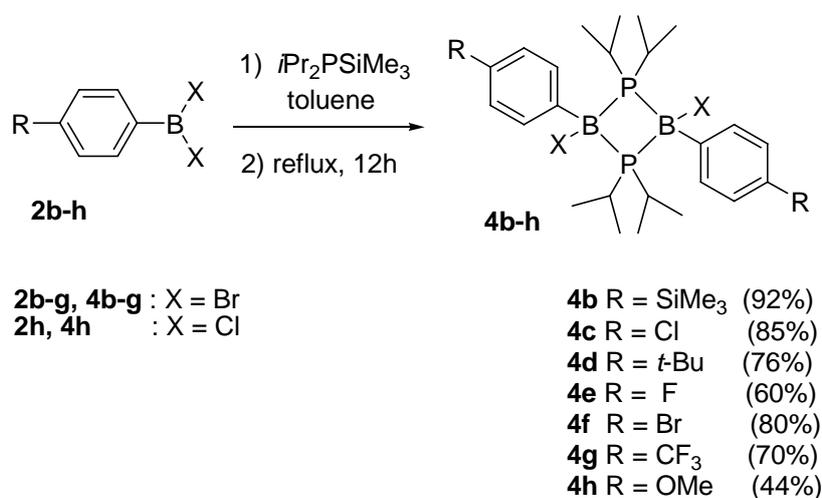


Schéma III-7 : préparation des précurseurs des diradicaux

## II Synthèse et description des diradicaux

La dernière étape consiste en la réduction des précurseurs **4** grâce aux méthodes précédemment décrites (*t*-BuLi dans l'éther ou le THF ou de Li/naphtalène dans le toluène ou le THF) (Schéma III-8).

Dans le cas des dérivés *tert*-butyle, méthoxy, triméthylsilyle et fluoro, la réduction est rapide et les rendements après cristallisation supérieurs à 50%. Dans le cas du dérivé chloré et du CF<sub>3</sub>, aucune condition testée n'a permis d'isoler les diradicaux de manière propre. Le meilleur résultat est obtenu en utilisant 2 équivalents de *t*BuLi ajouté à 0°C sur une solution de précurseur **4e** ou **4g** dans l'éther. Dans ces conditions, les produits ont été observés dans le brut réactionnel parmi un mélange de produits mais n'ont pu être isolés. Le diradical **5f** (R = Br) n'a quant à lui jamais été observé.

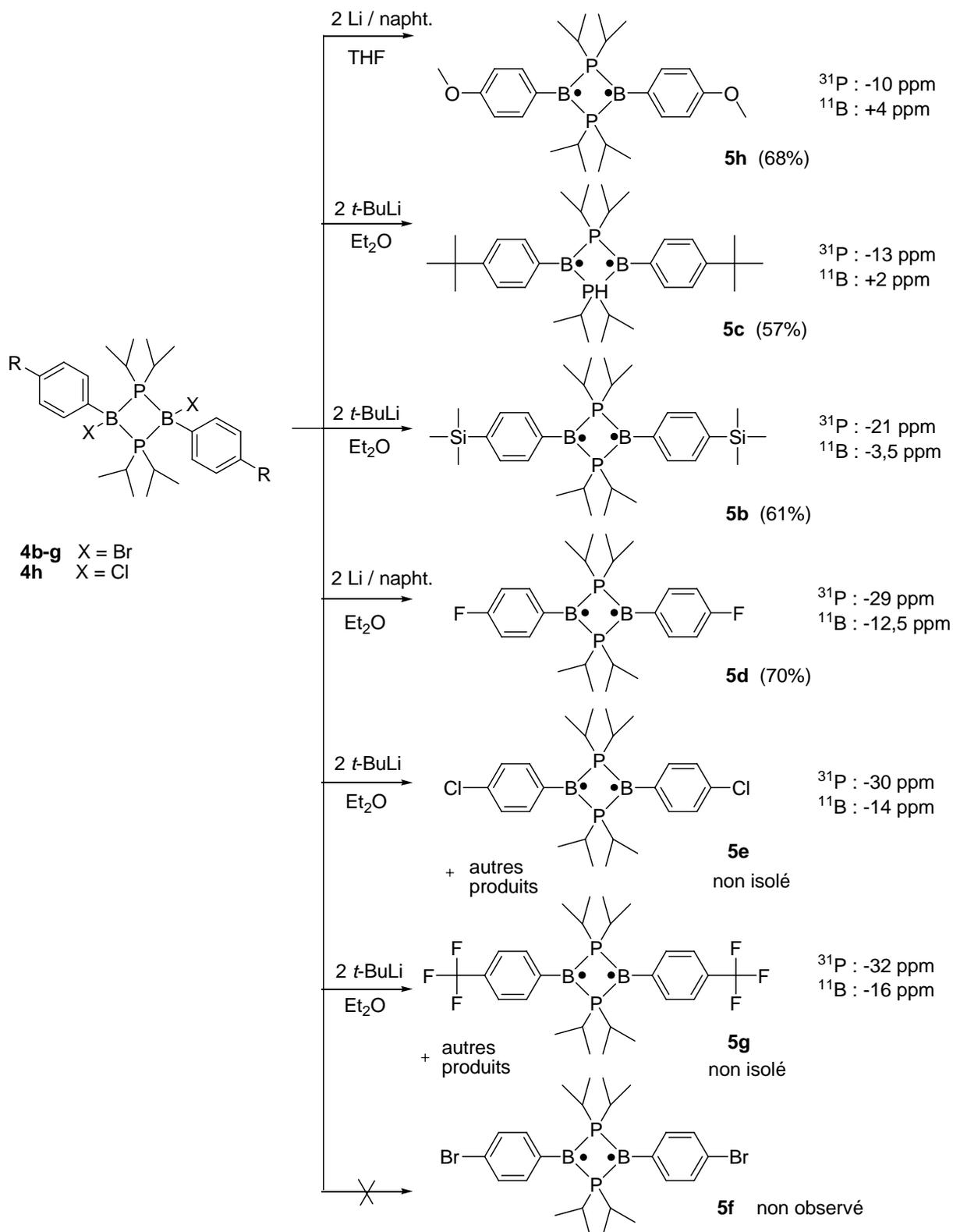


Schéma III-8 : préparation des diradicaux

Intéressons nous maintenant aux données spectroscopiques de ces diradicaux **5**. Leurs déplacements chimiques en solution ( $^{31}\text{P}$  et  $^{11}\text{B}$ ) diffèrent considérablement en fonction de la nature des substituants. Il existe une corrélation entre ces déplacements chimiques et les constantes de Hammett associées à ces substituants<sup>7</sup> (Tableau III-1). Plus le substituant est donneur, plus le déplacement chimique est à champ faible. Ce comportement semble indiquer qu'à une même température, le rapport forme diradicalaire/forme bicyclique est fonction du caractère donneur ou accepteur des substituants.

| substituant           | OMe   | <i>t</i> -Bu | SiMe <sub>3</sub> | H   | F     | Cl   | CF <sub>3</sub> |
|-----------------------|-------|--------------|-------------------|-----|-------|------|-----------------|
| $\sigma_p$            | -0,27 | -0,20        | -0,07             | 0   | 0,06  | 0,23 | 0,54            |
| $^{31}\text{P}$ (ppm) | -10   | -13          | -21               | -26 | -29   | -30  | -32             |
| $^{11}\text{B}$ (ppm) | +4    | +2           | -3,5              | -9  | -12,5 | -14  | -16             |

Tableau III-1

Pour compléter cette étude, des monocristaux ont pu être obtenus pour les dérivés **5b,d,h** en refroidissant à -30°C des solutions saturées de diradical dans de l'hexane. Tous les cristaux obtenus sont violets. L'analyse par diffraction aux rayons X révèle que tous ces diradicaux adoptent une structure très similaire, à savoir un cycle à quatre chaînons BPBP plan avec une liaison B-B très longue (2,56-2,57 Å). Les groupes phényles sont dans tous les cas quasi coplanaires avec le squelette BPBP (angles de torsion allant de 1° pour **5h** (OMe) à 13,5° pour **5c** (*t*Bu)).

| substituant       | B-B (Å) | $\Sigma$ B (°) | B-C <sub>Ph</sub> (Å) | Angle de torsion P1B1C1C2(°) |
|-------------------|---------|----------------|-----------------------|------------------------------|
| OMe               | 2,560   | 359,8          | 1,560                 | 1                            |
| SiMe <sub>3</sub> | 2,576   | 359,6          | 1,558                 | 4                            |
| <i>t</i> -Bu      | 2,564   | 359,0          | 1,552                 | 12,5                         |
| H                 | 2,563   | 359,           | 1,557                 | 13,5                         |

<sup>7</sup> Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195

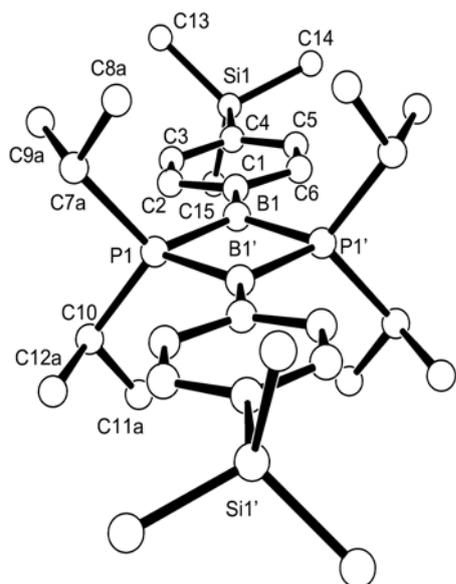


Figure III-7

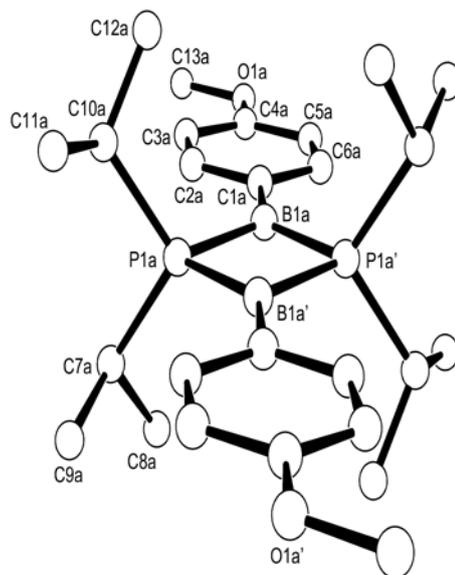


Figure III-8

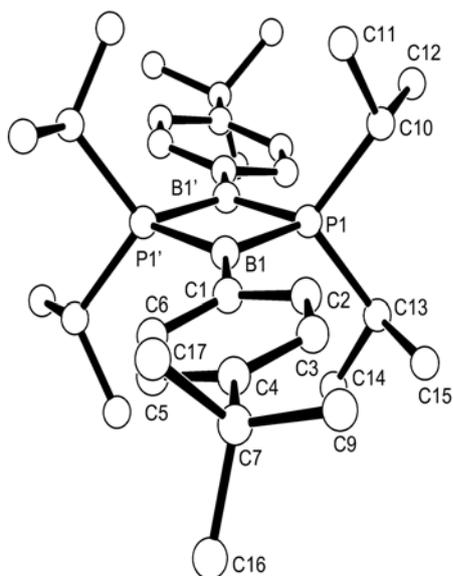


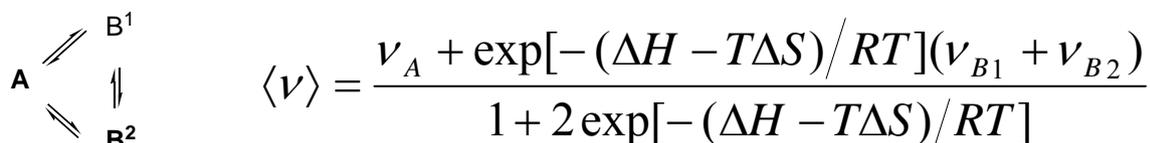
Figure III-9

L'analyse des structures à l'état solide ne permet pas de tirer des conclusions quant à l'influence des substituants. Pour avoir plus d'informations nous avons donc réalisé des expériences de RMN à température variable pour chacun des dérivés.

### III Etude RMN à température variable : Détermination expérimentale des valeurs d'enthalpie et d'entropie

#### III.1 Modèle à trois sites

Le comportement des différents diradicaux à basse température est similaire (voir annexes). Pour des températures supérieures à 85°C nous observons un échange rapide et comme nous l'avons vu au paragraphe II, le déplacement chimique observé est une moyenne pondérée des déplacements chimiques des espèces en équilibre. Il reflète la variation de peuplement des différents conformères suivant la température. En prenant comme hypothèse que trois espèces A, B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup> sont en équilibre et B<sup>1</sup> et B<sup>2</sup> sont de même énergie, le déplacement chimique observé ( $\nu$ ) suit la loi suivante :



$\nu$  : déplacement chimique (ppm) ;  $\Delta H$  : différence d'enthalpie entre A et B (kcal.mol<sup>-1</sup>) ;  $\Delta S$  : différence d'entropie entre A et B (kcal.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) ; T : température (K) ; R : constante des gaz parfaits

Connaissant les valeurs des déplacements chimiques, il est possible de déduire les valeurs des différences d'entropie et d'enthalpie à partir du tracé du déplacement chimique en fonction de la température (Figure III-10).

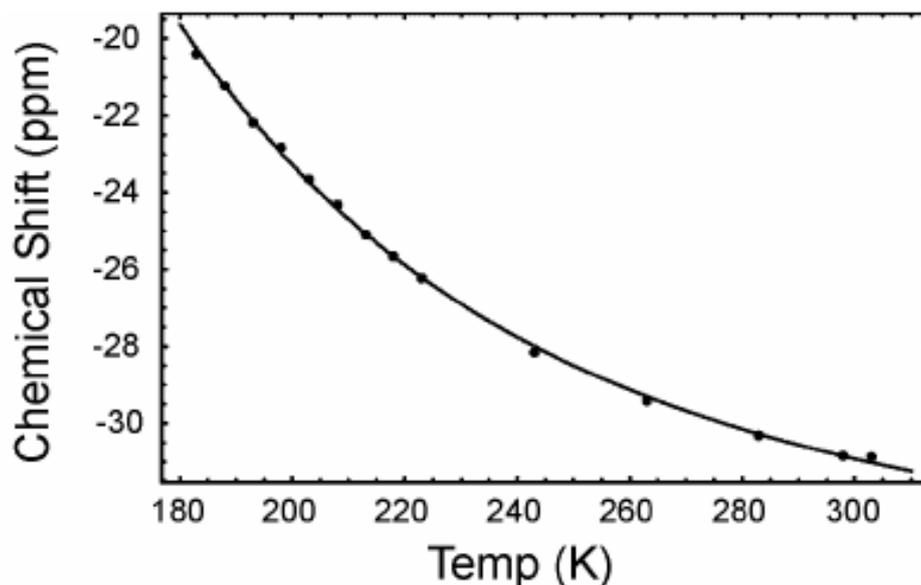


Figure III-10 : relation entre la température et le déplacement chimique  $^{31}\text{P}$

En adoptant le modèle d'échange à trois sites, nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous :

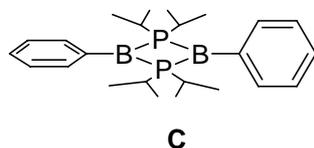
|   | OMe | <i>t</i> Bu | SiMe <sub>3</sub> | H   | F    |
|---|-----|-------------|-------------------|-----|------|
| $\Delta\text{H}$ (kcalmol <sup>-1</sup> ) | 1,6 | 1,8         | 1,7               | 1,4 | 3,6  |
| $\Delta\text{S}$ (calmol <sup>-1</sup> K) | 3,9 | 4,9         | 7,2               | 7,2 | 19,9 |

En plaçant les substituants en position para, nous pensions limiter l'intervention de facteurs stériques et par conséquent nous nous attendions à obtenir des valeurs de  $\Delta\text{S}$  comparables pour tous les composés. Ces résultats ne sont pas du tout en accord avec ces prévisions. Ceci nous a conduits à remettre en cause notre modèle et nous a poussés à effectuer des calculs théoriques afin de voir s'il existait d'autres intermédiaires réactionnels intervenant dans le processus d'équilibre entre le diradical et le papillon.

### III.2 Modèle à quatre sites

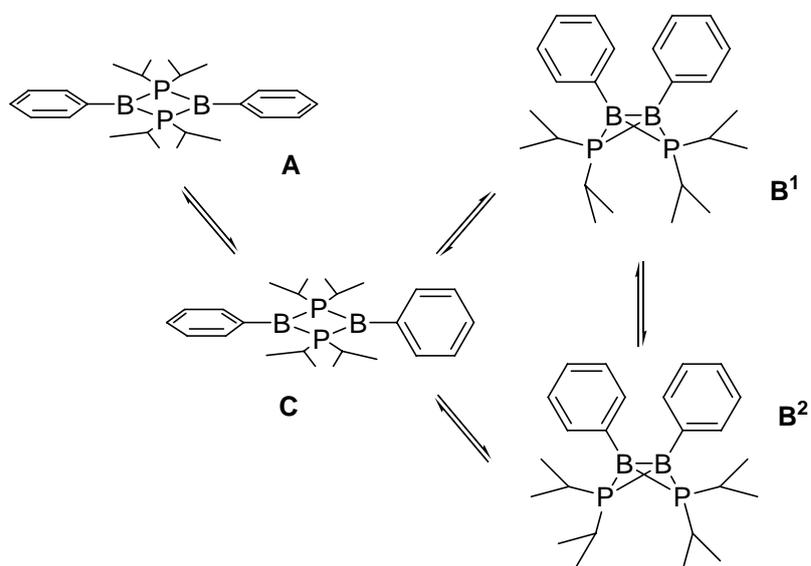
Nous avons alors mené un calcul théorique qui consiste à considérer une forme papillon et à allonger de manière graduelle la liaison B-B. Nous avons ainsi détecté quatre structures représentant des minima sur la surface d'énergie potentielle. Trois d'entre eux sont similaires

à ceux décrits dans le chapitre d'introduction (cf page 69) : **A** la forme diradicalaire avec 2 phényles coplanaires ainsi que **B<sup>1</sup>** et **B<sup>2</sup>** les deux conformères bicycliques. Le quatrième intermédiaire **C** est caractérisé par un cycle BPBP plan, avec un phényle dans le plan du cycle BPBP et l'autre phényle perpendiculaire à ce même plan (Figure III-11).



**Figure III-11 : intermédiaire C**

Ce résultat permet d'envisager le mécanisme présenté Schéma III-9. Ce mécanisme inclut un équilibre entre **A** et **C** ; **C** étant lui-même en équilibre simultané avec **B<sup>1</sup>** et **B<sup>2</sup>**.



Le nouveau diagramme énergétique est représenté ci-dessous.

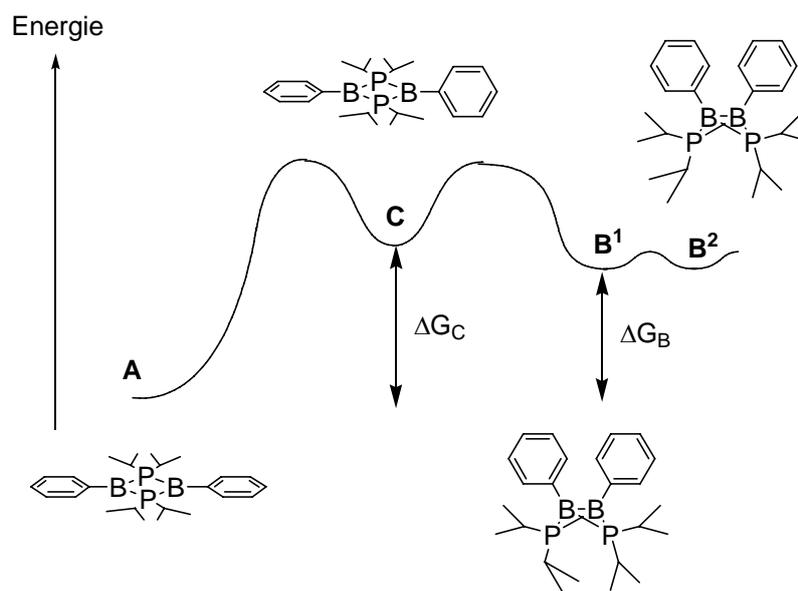


Figure III-12 : diagramme énergétique (à zéro K)

La nouvelle équation liant le déplacement chimique à la température devient :

$$\langle \nu \rangle = \frac{\nu_A + \nu_C \exp[-(\Delta H_C - T\Delta S_C)/RT] + (\nu_{B1} + \nu_{B2}) \exp[-(\Delta H_B - T\Delta S_B)/RT]}{1 + \exp[-(\Delta H_C - T\Delta S_C)/RT] + 2 \exp[-(\Delta H_B - T\Delta S_B)/RT]}$$

### III.3 Résultats et conclusion

L'équation décrite précédemment possède trop d'inconnues pour être résolue de manière simple. Pour la simplifier, nous avons été amenés à calculer les valeurs des entropies pour les intermédiaires A, B et C. Avec  $\Delta S_B = 7,2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}$  et  $\Delta S_C = 8,5 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour tous les composés considérés, les valeurs de  $\Delta H_B$  ont pu être déduites de l'équation (ces valeurs ne sont que des valeurs approchées puisque les valeurs exactes de  $\Delta S$  n'ont pas été calculées pour tous les composés).

|   | OMe  | <i>t</i> Bu | SiMe <sub>3</sub> | H    | F    |
|---|------|-------------|-------------------|------|------|
| $\Delta H_B \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$ | 2,83 | 2,75        | 2,32              | 1,69 | 1,42 |

Ainsi, plus le substituant est donneur, plus  $\Delta H_B$  est grand donc plus  $\Delta G_B$  est grand (car  $\Delta S_B$  est indépendant du substituant), ce qui correspond à une stabilisation de la forme diradicalaire par rapport à la forme bicyclique.

## IV Rationnalisation

### IV.1 Modèle électrostatique

En envisageant le problème en se basant sur un modèle purement électrostatique, on peut considérer que des groupes donneurs ont pour effet de renforcer la densité électronique au niveau des atomes de bore. Deux charges négatives se repoussant, la rupture de la liaison devrait être favorisée en augmentant la densité électronique. Ces considérations vont dans le sens de nos observations.

### IV.2 Diagrammes orbitales

Tentons maintenant de rationaliser les résultats observés dans le cas de notre diradical singulet d'un point de vue orbitalaire en nous limitant à l'effet de substituants  $\pi$  donneurs ou accepteurs. Nous chercherons ainsi à déterminer l'influence de ces substituants sur l'écart énergétique entre formes bicycliques **B** et forme plane **A**.

Dans la forme bicyclique, l'influence de ces groupements est minime. On peut donc considérer que toutes les formes bicycliques diversement substituées ont une énergie similaire. Ceci permet de simplifier le problème puisqu'il ne reste qu'à comparer l'énergie de la forme plane pour chacun des dérivés. Rappelons au passage que l'énergie d'une molécule est égale à la somme des énergies des orbitales occupées. Par conséquent, notre objectif est de montrer comment des substituants modifient les orbitales occupées de la forme plane dite diradicalaire.

Considérons maintenant la forme plane dite diradicalaire. Son diagramme orbitalaire est construit en combinant les orbitales  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  d'un motif diradical simple non perturbé (Figure III-13, gauche) avec les orbitales des substituants placés sur les atomes de phosphore ( $\Phi_{3-6}$ ) (Figure III-13, droite). L'orbitale  $\Phi_2$  ne possédant pas la symétrie appropriée, elle n'interagit pas et forme la BV. En revanche, les orbitales  $\Phi_1$ ,  $\Phi_4$  et  $\Phi_6$  sont de même symétrie et interagissent entre elles pour former la HO du système final. Dans notre cas, l'interaction  $\Phi_1$ - $\Phi_4$  est supérieure à l'interaction  $\Phi_1$ - $\Phi_6$  car l'écart énergétique  $\Delta(\Phi_1$ - $\Phi_4)$  est inférieur à  $\Delta(\Phi_1$ - $\Phi_6)$ . Ceci a deux conséquences directes. D'une part, la HO résultante est

plus basse en énergie que  $\Phi_1$  ce qui traduit le fait que l'interaction est stabilisante. D'autre part, l'interaction entre  $\Phi_6$  et  $\Phi_7$  est très faible (en première approximation elle peut être négligée). Par conséquent, de faibles perturbations de  $\Phi_1$  (induites par un groupe placé sur les atomes de bore) n'entraîneront des modifications notables qu'au niveau de la HO (énergie de  $\Phi_7$  est indépendante des substituants). L'énergie de la forme plane est donc directement liée à celle de la HO. Plus la HO est basse, plus l'énergie globale est faible, plus la molécule est stable.

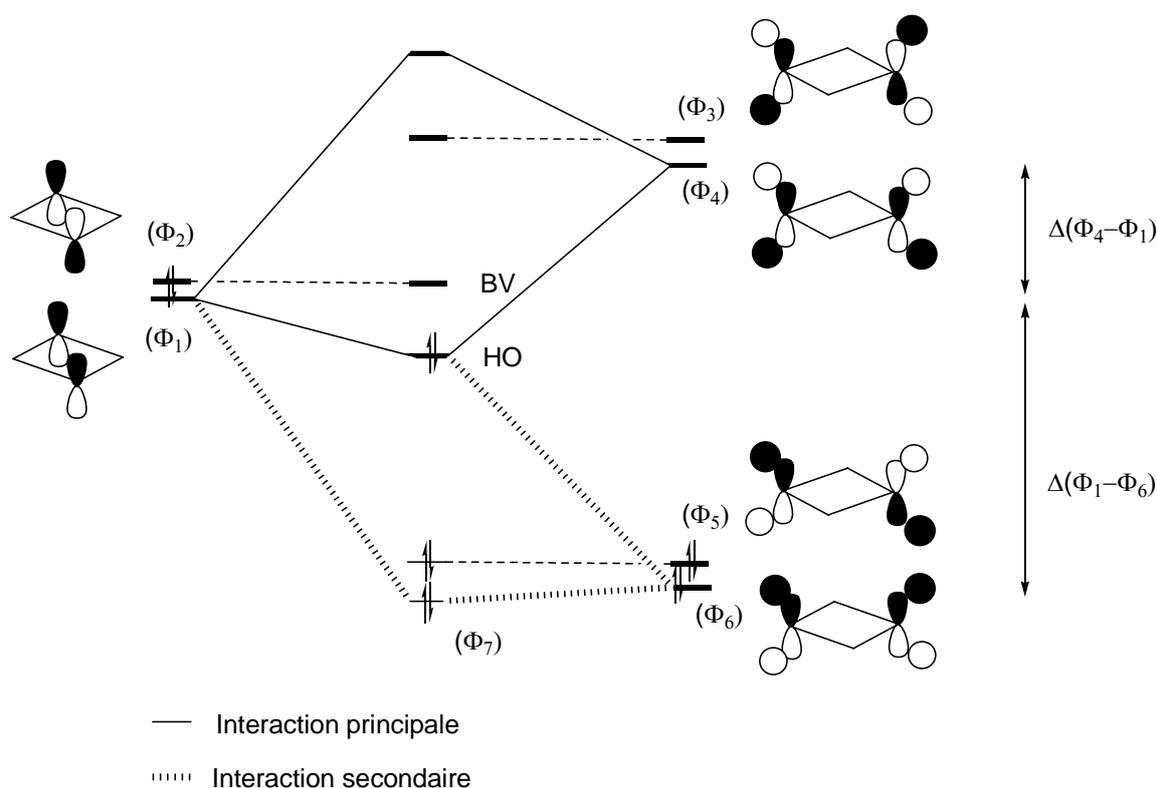


Figure III-13

Voyons maintenant concrètement comment l'énergie de la HO est influencée par l'introduction de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs sur les atomes de bore (Figure III-14).

Un groupe donneur déstabilisant l'orbitale  $\Phi_1$ , l'écart énergétique entre les orbitales  $\Phi_1^D$  et  $\Phi_4$  est réduit.  $HO^D$  est donc plus basse en énergie que HO. Réciproquement, dans le cas d'un accepteur,  $HO^A$  est plus haute en énergie que HO.

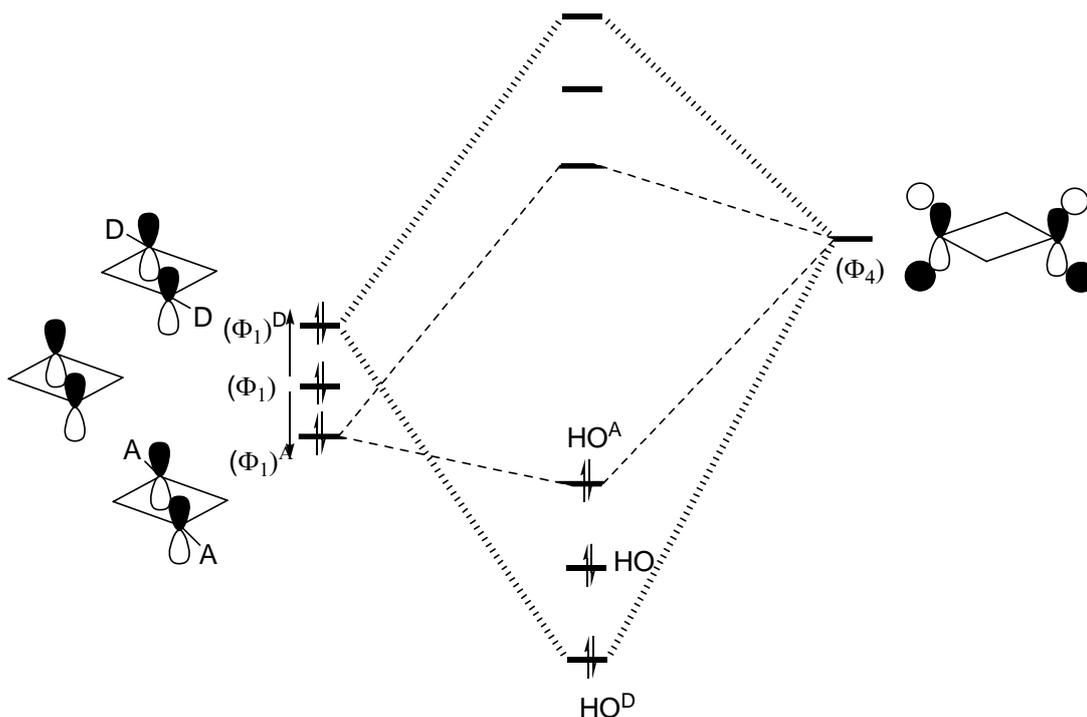


Figure III-14

Ainsi l'énergie de la forme plane est diminuée dans le cas d'un substituant donneur, donc des groupements donneurs permettent d'augmenter l'écart énergétique entre forme plane et forme bicyclique (Figure III-15). En conclusion, le diagramme orbitalaire proposé permet de rationaliser les résultats expérimentaux obtenus lors des études RMN à température variable.

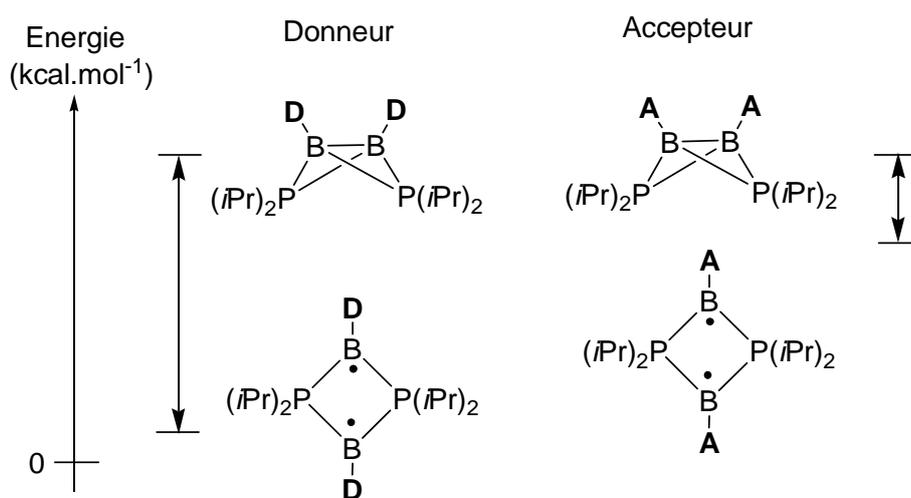
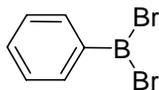


Figure III-15

# **Partie expérimentale**

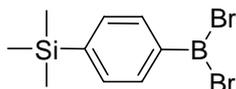


Synthesis of 2a(Br) :



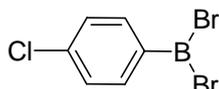
**2a(Br)** was prepared following a procedure described in the literature : *J. Organomet. Chem*, **1986**, *315*, 1-8.

Synthesis of 2b :



**2b** was prepared following a procedure described in the literature : *Chem. Ber.* **120**, 901-905.

Synthesis of 2c



**2c** was prepared following a procedure described in the literature : *J. Organomet. Chem*, **1986**, *315*, 1-8.

**NMR :**

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 56.7

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

8.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

7.45 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )

$^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

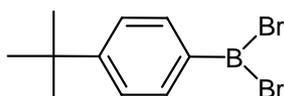
142.7 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ )

139.1 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

128.8 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

ipso-C atom not observed.

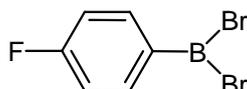
Synthesis of 2d :



$\text{BBr}_3$  (1.9 ml, 20.1 mmol) was added dropwise to a chloroform solution (3 mL) of (4-tert-butylphenyl)trimethylsilane (3.90 g, 18.9 mmol) at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirred for 1 hour at room temperature (r.t.), heated up to  $60^\circ\text{C}$  and stirred for an additional hour. All the volatile products were removed under vacuum. Distillation under reduced pressure afforded the product as a colorless liquid (5.04 g, 88%)

**NMR:** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 56.3 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )8.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),1.27 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )159.8 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),138.1 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),125.5 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),35.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),31.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),

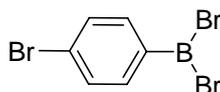
ipso-C atom not observed.

Synthesis of 2e :

$\text{BBr}_3$  (1.2 ml, 12.7 mmol) was added dropwise (4-fluorophenyl)trimethylsilane (2.14 g, 12.7 mmol) at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature. All the volatile products were removed under vacuum. Distillation under reduced pressure afforded the product as a colorless liquid (2.29 g, 68%).

**NMR:** $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 56.0 $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -101.0 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )8.28 (t-like,  $J_{\text{app}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),7.16 (t-like,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HF}} = 8.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )167.8 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 259.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),141.0 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 9.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),115.7 ppm (d,  $^2J_{\text{CF}} = 21.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

ipso-C atom not observed.

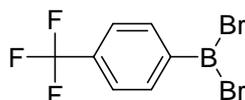
Synthesis of 2f :

$\text{BBr}_3$  (2.65 ml, 28.1 mmol) was added dropwise to (4-bromophenyl)trimethylsilane (6.44 g, 28.1 mmol) at rt. The reaction mixture was stirred for 2 hours at room temperature and then 1 hour at  $55^\circ\text{C}$ . All the volatile products were removed under vacuum. Distillation under reduced pressure afforded the product as a white solid (8.25 g, 90%).

**mp = 17-18°C****NMR:** $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 57.0 $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )7.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ )7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )139.1 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )131.8 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ )

quaternary-C atom not observed.

### Synthesis of **2g**:



BBr<sub>3</sub> (1.3 ml, 14.0 mmol) was added dropwise to dimethyl-4-trifluoromethane-phenylboronate (1.53 g, 7.0 mmol) at -80°C. The reaction mixture was stirred for 1 hour. All the volatile products were removed under vacuum. Distillation under reduced pressure afforded the product as a colorless liquid (0.9 g, 40%).

### NMR :

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>): 57.2

<sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>): -62.6

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

8.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>)

7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>)

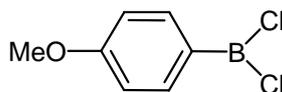
<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

137.9 (s, CH<sub>aro</sub>)

125.1 (m, CH<sub>aro</sub>)

quaternary-C atom not observed.

### Synthesis of **2h**:



To a solution of dimethyl-4-methoxyphenylboronate (0.51 g, 2.8 mmol) in dichloromethane (5 mL) cooled at -80°C was added BCl<sub>3</sub> (0.47g, 4.0 mmol). The reaction mixture was stirred for 12 hours at -80°C. All the volatile products were removed under vacuum. The reaction was quantitative and the product was engaged without further purification.

### NMR:

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): 53.5

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

8.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>),

6.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>),

3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

165.6 (s, C<sub>aro</sub>),

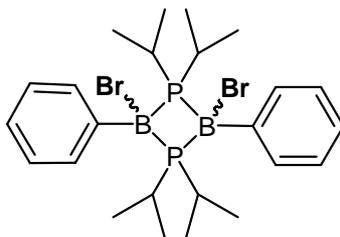
139.7 (s, CH<sub>aro</sub>),

113.9 (s, CH<sub>aro</sub>),

55.6 (s, OCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

## Synthesis of **4a(Br)**



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (1 eq) was added to a solution of phenyldibromoborane (1 eq) in toluene at -80°C. The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to -30°C (76%).

mp: 230-234 °C

### NMR:

#### Cis isomer

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): -4.5

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): -3.0

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.89 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.26 (m, 2H, H<sub>ar</sub>),

3.62 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

3.06 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

1.36 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

134.1 (s, CH<sub>ar</sub>),

127.8 (s, CH<sub>ar</sub>),

127.0 (s, C<sub>ar</sub>),

29.0 ((pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.0 Hz, PCH),

23.6 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.7 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atoms not observed.

#### Trans isomer

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): -8.9

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): -3.0

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.26 (m, 2H, H<sub>ar</sub>),

3.15 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.36 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

134.1 (s, CH<sub>ar</sub>),

127.8 (s, CH<sub>ar</sub>),

126.9 (s, C<sub>ar</sub>),

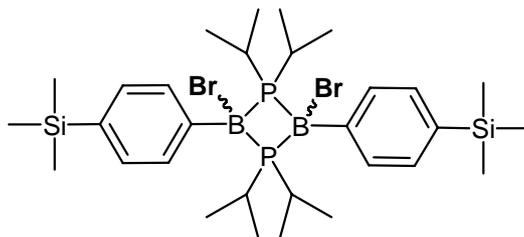
26.1 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 13.1 Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atoms not observed.

### Synthesis of **4b**:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (4.76 g, 25.0 mmol) was added to a solution of dibromo(4-(trimethylsilyl)phenyl)borane (8.0 g, 25.0 mmol) in toluene (60 mL) at  $-80^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was heated to  $70^{\circ}\text{C}$  for 2 hours. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to  $-30^{\circ}\text{C}$  (8.2 g, 92%).

mp: 226-231 $^{\circ}\text{C}$

#### NMR:

#### Cis isomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-5.1$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-3.5$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.61 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

3.05 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

1.37 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.95 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.27 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

138.6 (s, C<sub>ar</sub>),

133.3 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 4,6$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

132.7 (s, CH<sub>ar</sub>),

28.9 (br t,  $^1J_{\text{PC}} = 17.7$  Hz, PCH),

23.6 (br t,  $^1J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.8 (s, CHCH<sub>3</sub>),

$-0.82$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

#### Trans isomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-8.7$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-3.5$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.23 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.36 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.81 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 14.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.27 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

138.5 (s, C<sub>ar</sub>),

133.4 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 3,8$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

132.7 (s, CH<sub>ar</sub>),

26.0 (br t,  $^1J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz, PCH),

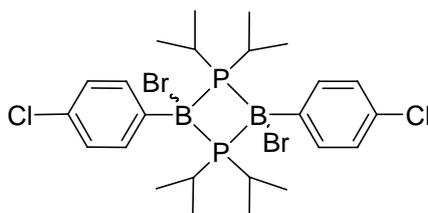
21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

$-0.82$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of **4c**:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (1.84 g, 9.7 mmol) was added to a solution of dibromo(4-chlorophenyl)borane (2.72 g, 9.7 mmol) in toluene (30 mL) at -80°C. The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to -30°C (2.62 g, 85%).

mp: 262-264°C

NMR :

Trans isomer

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>): -9.5

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>): -3.6

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

7.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

3.13 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>)

1.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

0.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

135.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz, CH<sub>ar</sub>),

128.0 (s, CH<sub>ar</sub>),

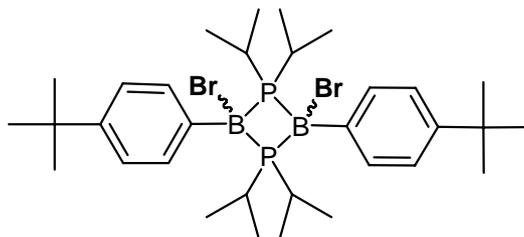
26.1 (br t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 13.1 Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

quaternary-C atoms not observed.

### Synthesis of **4d**:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (1.33 g, 7.0 mmol) was added to a solution of (2.13 g, 7.0 mmol) in toluene (20 mL) at  $-80^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to  $-30^{\circ}\text{C}$  (1.81 g, 76%).

mp: 226-228  $^{\circ}\text{C}$

### NMR:

#### Cis isomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-5.5$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-3.4$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.60 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

3.03 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>),

1.36 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

0.94 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

149.9 (s, C<sub>ar</sub>),

133.7 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

125.1 (s, CH<sub>ar</sub>),

34.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

31.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

28.9 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz, PCH),

23.6 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 9.1$  Hz, PCH),

20.8 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.1 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

#### Trans isomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-8.8$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-3.4$

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.22 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.36 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

1.33 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

0.80 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

149.8 (s, C<sub>ar</sub>),

133.8 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 3.9$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

124.6 (s, CH<sub>ar</sub>),

35.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

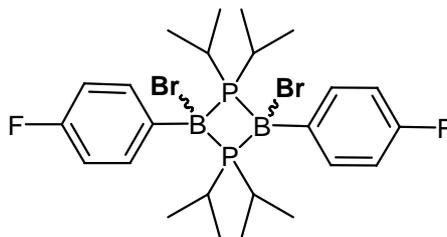
26.0 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.1 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of **4e**:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (1.64 g, 8.6 mmol) was added to a solution of dibromo(4-fluorophenyl)borane (2.29 g, 8.6 mmol) in toluene (20 mL) at  $-80^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to  $-30^{\circ}\text{C}$  (1.50 g, 60%).

mp: 175-176 $^{\circ}\text{C}$

### NMR:

### Trans isomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-9.6$

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $-3.6$

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $-115.3$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.87 (t-like,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.04 (t-like,  $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HF}} = 8.7$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.16 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.35 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

0.81 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 13.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

162.5 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 245.1$  Hz, C<sub>ar</sub>),

135.6 (s, CH<sub>ar</sub>),

114.7 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 19.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

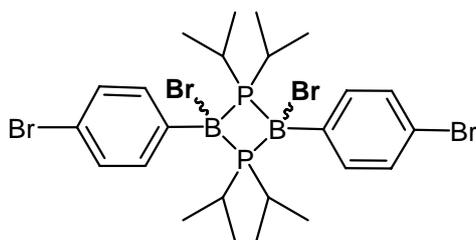
26.0 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 13.0$  Hz, PCH),

21.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of 4f:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (2.45 g, 12.9 mmol) was added to a solution of dibromo(4-fluorophenyl)borane (4.21 g, 8.6 mmol) in toluene (40 mL) at -80°C. The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to -30°C (3.76 g, 80%).

mp: 234-244°C

### NMR :

#### Cis isomer

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : -5.0

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>) : -3.5

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

3.60 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>)

2.97 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>)

1.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

0.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

135.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, CH<sub>ar</sub>),

130.9 (s, CH<sub>ar</sub>),

28.9 (br t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 18.0 Hz, PCH),

23.6 (br t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 9.0 Hz, PCH),

21.6 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.6 (s, CHCH<sub>3</sub>),

quaternary-C atoms not observed.

#### Trans isomer

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : -8.9

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>) : -3.5

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

3.15 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>)

1.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

0.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

135.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, CH<sub>ar</sub>),

130.5 (s, CH<sub>ar</sub>),

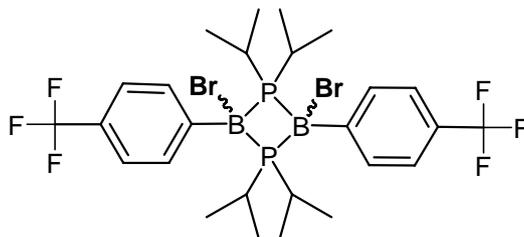
26.1 (br t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 13.0 Hz, PCH),

21.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.3 (s, CHCH<sub>3</sub>),

quaternary-C atoms not observed.

## Synthesis of **4g**:



(*i*Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (1.45 g, 7.6 mmol) was added to a solution of dibromo(4-trifluoromethanophenyl)borane (2.40 g, 7.6 mmol) in toluene (20 mL) at -80°C. The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to -30°C (1.88 g, 70%).

mp: 220-237°C

### RMN :

### Cis isomer

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) :-5.4

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>) :-3.3

<sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) :-62

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

7.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

3.63 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>)

3.03 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>)

1.36 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

0.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

134.3 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, CH<sub>ar</sub>),

124.4 (s, CH<sub>ar</sub>),

29.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.3 Hz, PCH),

23.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 8.4 Hz, PCH),

21.5 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.6 (s, CHCH<sub>3</sub>),

quaternary-C atoms not observed.

### Trans isomer

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) :-9.4

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>) :-3.3

<sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>): -62

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)

8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>)

3.20 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>)

1.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

0.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)

134.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, CH<sub>ar</sub>),

124.4 (s, CH<sub>ar</sub>),

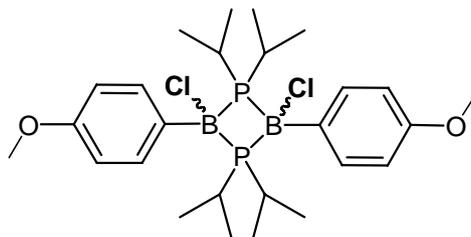
26.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 13.2.0 Hz, PCH),

21.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

20.2 (s, CHCH<sub>3</sub>),

quaternary-C atoms not observed.

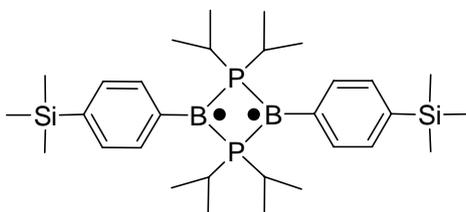
### Synthesis of **4h**:



$(i\text{Pr})_2\text{PSiMe}_3$  (533 mg, 2.8 mmol) was added to a solution of (528 mg, 2.8 mmol) in toluene (5mL) at  $-80^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was heated to reflux overnight. All the volatile products were removed under vacuum. White crystals were obtained by cooling saturated solutions of product in toluene to  $-30^\circ\text{C}$  (335 mg, 44%).

**NMR: Poor solubility, assignment impossible**

### Synthesis of **5b**:



1.85 mL of *t*-butyl-lithium (1.7M, pentane) was added to a diethylether solution (20 mL) of  $[(i\text{Pr})_2\text{PB}(\text{Br})\text{-}p\text{-trimethylsilyl-Ph}]$  (1.12 g, 1.57 mmol) at  $0^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for one hour. All the volatile products were removed under vacuum and the purple residue was dissolved in hexanes (40 mL). The salts were removed by filtration. Purple single crystals (61% yield) were obtained by cooling saturated solutions of product in hexanes to  $-30^\circ\text{C}$ .

**mp:** 119-120°C

**NMR:**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -21.0

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -3.5

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

7.81 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

7.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),

2.12 (d of sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 3.6$  Hz, 4H,  $\text{CHCH}_3$ ),

1.14 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 16.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 24H,  $\text{CHCH}_3$ ),

0.29 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

137.6 (s,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

135.7 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 5,4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

133.1 (s,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),

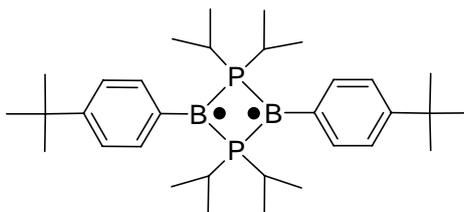
28.5 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 21.5$  Hz, PCH),

21.4 (s,  $\text{CHCH}_3$ ),

0.5 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of **5c**:



1.84 mL of t-butyl-lithium (1.5M, pentane) was added to a diethylether solution (8 mL) of [(*i*Pr)<sub>2</sub>PB(Br)-*p*-tBu-Ph] (1.02 g, 1.38 mmol) at 0°C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for one hour. All the volatile products were removed under vacuum and the purple residue was dissolved in hexanes (40 mL). The salts were removed by filtration. Purple single crystals (57% yield) were obtained by cooling saturated solutions of product in hexanes to -30°C.

mp: 144-145°C

### NMR:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -13.0

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): = 2.0

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

2.20 (d of sept., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 3.6 Hz, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.30 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

1.19 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 24H, CHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

148.9 (s, C<sub>ar</sub>),

135.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,7 Hz, CH<sub>ar</sub>),

124.6 (s, CH<sub>ar</sub>),

34.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

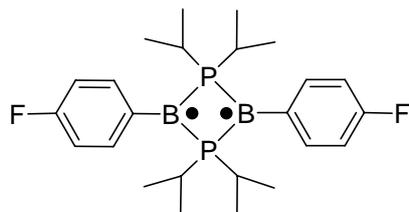
31.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),

28.2 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 20.1 Hz, PCH),

21.1 (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of **5d**:



A freshly prepared solution of Li-naphtalene (1.6 mL, 0.5M, thf) was added dropwise to a THF solution (7 mL) of [(*i*Pr)<sub>2</sub>PB(Br)-*p*-fluoro-Ph] (244 mg, 0.62 mmol) at -80°C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for one hour. All the volatile products were removed under vacuum and the purple residue was dissolved in hexanes (40 mL). The salts were removed by filtration and pentane was removed under vacuum. Naphtalene was sublimed by heating to 80°C under vacuum for 30 minutes. A purple solid was obtained (70% yield). Attempts to grow crystals failed.

### NMR:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -29.0

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -12.5

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -116

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

7.52 (t-like, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

6.99 (t-like, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.8 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

1.88 (d of sept., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 3.6 Hz, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 24H, CHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

162.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 242.5 Hz, C<sub>ar</sub>),

137.5 (s, CH<sub>ar</sub>),

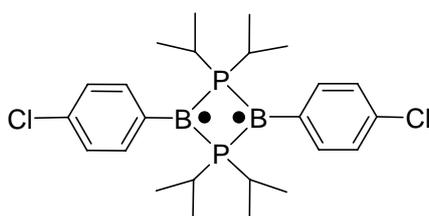
114.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 19.6 Hz, CH<sub>ar</sub>),

28.5 (pseudo-t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 22.3 Hz, PCH),

21.3 ppm (s, CHCH<sub>3</sub>),

ipso-C atom not observed.

### Synthesis of **5e**:

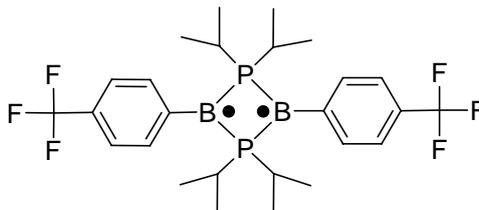


### RMN :

<sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -29

<sup>11</sup>B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -14

### Synthesis of **5g**:

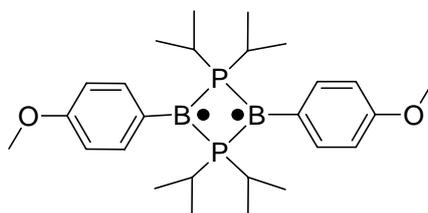


### NMR :

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -32

$^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -16

### Synthesis of **5h**:



A freshly prepared solution of Li-naphtalene (2.5 mL, 0.5M, thf) was added dropwise to a tetrahydrofuran solution (20 mL) of [(*i*Pr)<sub>2</sub>PB(Br)-*p*-methoxy-Ph] (335 mg, 0.62 mmol) at -80°C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. and stirred for one hour. All the volatile products were removed under vacuum and the purple residue was dissolved in hexanes (40 mL). The salts were removed by filtration and pentane was removed under vacuum. Naphtalene was sublimed by heating to 80°C under vacuum for 30 minutes. Purple single crystals (68% yield) were obtained by cooling saturated solutions of product in hexanes to -30°C.

mp: 126-128°C

### NMR:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -10.0

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4.0

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

7.67 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

6.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 4H, H<sub>ar</sub>),

3.40 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>),

2.17 (d of sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^2J_{\text{HP}} = 3.7$  Hz, 4H, CHCH<sub>3</sub>),

1.21 (dd,  $^3J_{\text{HP}} = 16.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 24H, CHCH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

159.5 (s, C<sub>ar</sub>),

137.4 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 6,8$  Hz, CH<sub>ar</sub>),

114.0 (s, CH<sub>ar</sub>),

55.0 (s, OCH<sub>3</sub>),

28.5 (pseudo-t,  $^1J_{\text{PC}} = 20.6$  Hz, PCH),

21.4 (s, CHCH<sub>3</sub>),

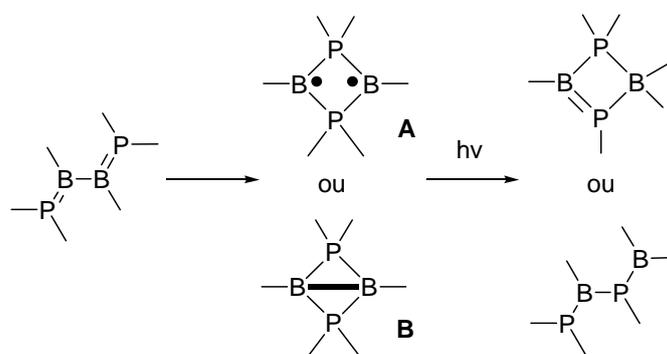
ipso-C atom not observed.

## **Conclusion et Perspectives**

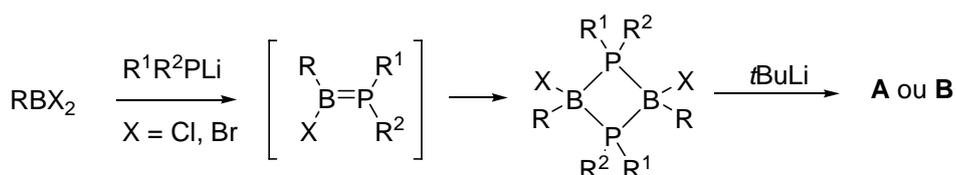


L'objectif de cette première partie était d'étudier les diradicaux BPBP et en particulier de mieux comprendre les facteurs stériques et électroniques à l'origine de leur stabilisation.

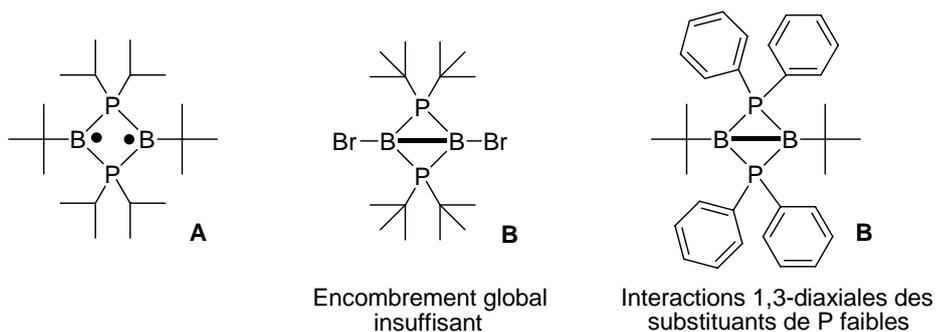
Dans ce contexte, nous avons isolé de nouveaux isomères du diradical BPBP et prouvé le mécanisme de formation des diradicaux *via* isomérisation de valence d'un isomère de type butadiène.



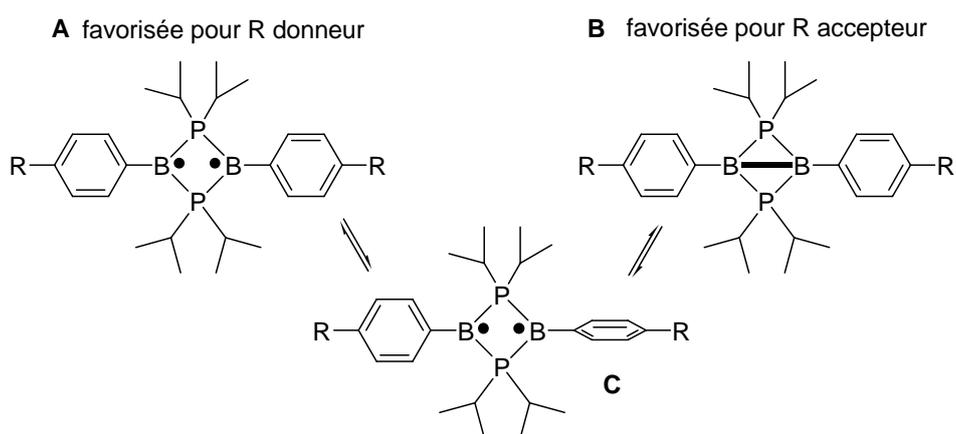
En outre nous avons mis au point une nouvelle voie d'accès, dont la dimérisation d'un phosphinoborane est l'étape clé. Cette dernière approche nous a donné accès à une large gamme de dérivés présentant des fonctionnalités variées, tant d'un point de vue stérique qu'électronique. L'étude de ces composés a permis de rationaliser l'influence des substituants sur la stabilité relative des formes planes **A** et bicycliques **B**.



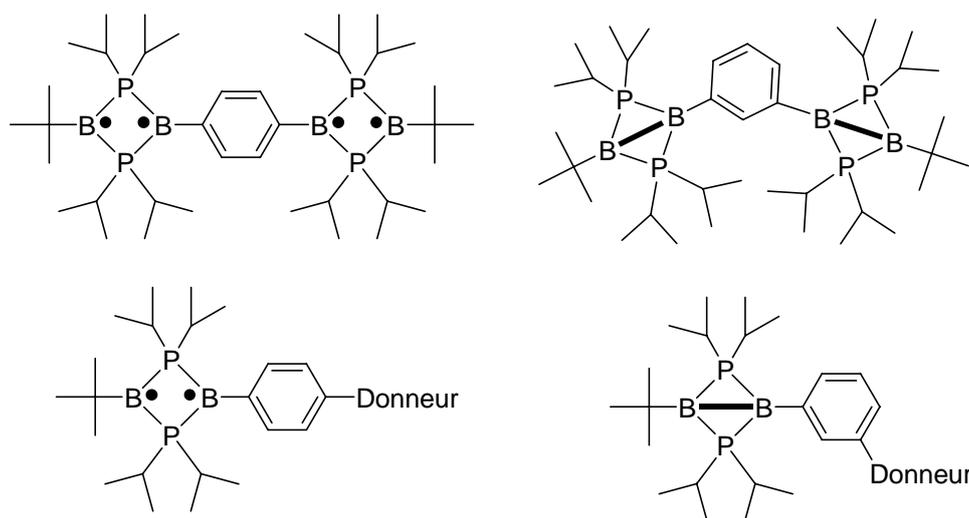
La stabilisation de la forme **A** est principalement assurée par des facteurs stériques. Nous avons montré qu'un encombrement global minimal autour du cycle BPBP est nécessaire et que la stabilisation apportée par les interactions 1,3-diaxiales des substituants placés sur les atomes de phosphore est prédominante. Ainsi, avec des groupements tertiobutyles sur les atomes de phosphore, la présence d'atomes de brome sur les bores n'est pas suffisante pour conduire à un cycle plan. De même, les faibles interactions 1,3-diaxiales des phényles ne permettent pas de stabiliser la forme plane.



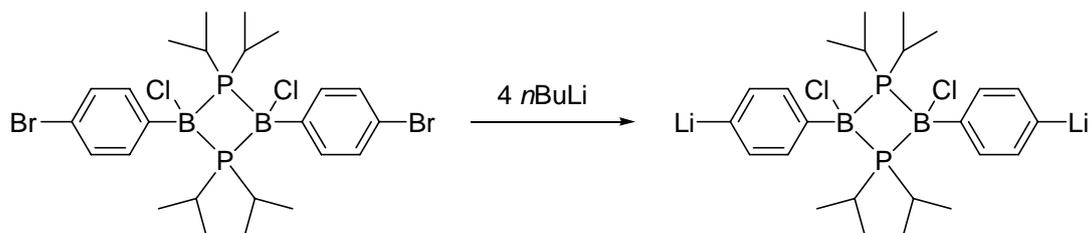
En pratique, nous avons montré que pour que la forme **A** soit un minimum d'énergie, les atomes de phosphore doivent être au moins substitués par des groupements isopropyles. Dans ce cas de figure, la présence de substituants phényles sur les bores conduit à des formes **A** et **B** qui sont toutes deux des minima d'énergie. Plus intéressant encore, un équilibre entre ces deux formes en solution a été mis en évidence par des expériences de RMN à température variable. Il s'agit du premier exemple où l'isomérisation d'élongation a pu être observée. Par la suite, nous avons montré comment cet équilibre pouvait être contrôlé en jouant sur les propriétés électroniques des substituants du bore. Des groupements donneurs favorisent la forme **A** plane mais cette stabilisation se fait au détriment du caractère diradicalaire. Nous avons également montré que l'inversion **A/B** passe par un intermédiaire réactionnel **C** de structure cyclique plane dans lequel les groupements phényles sont respectivement coplanaire et perpendiculaire au plan BPBP.



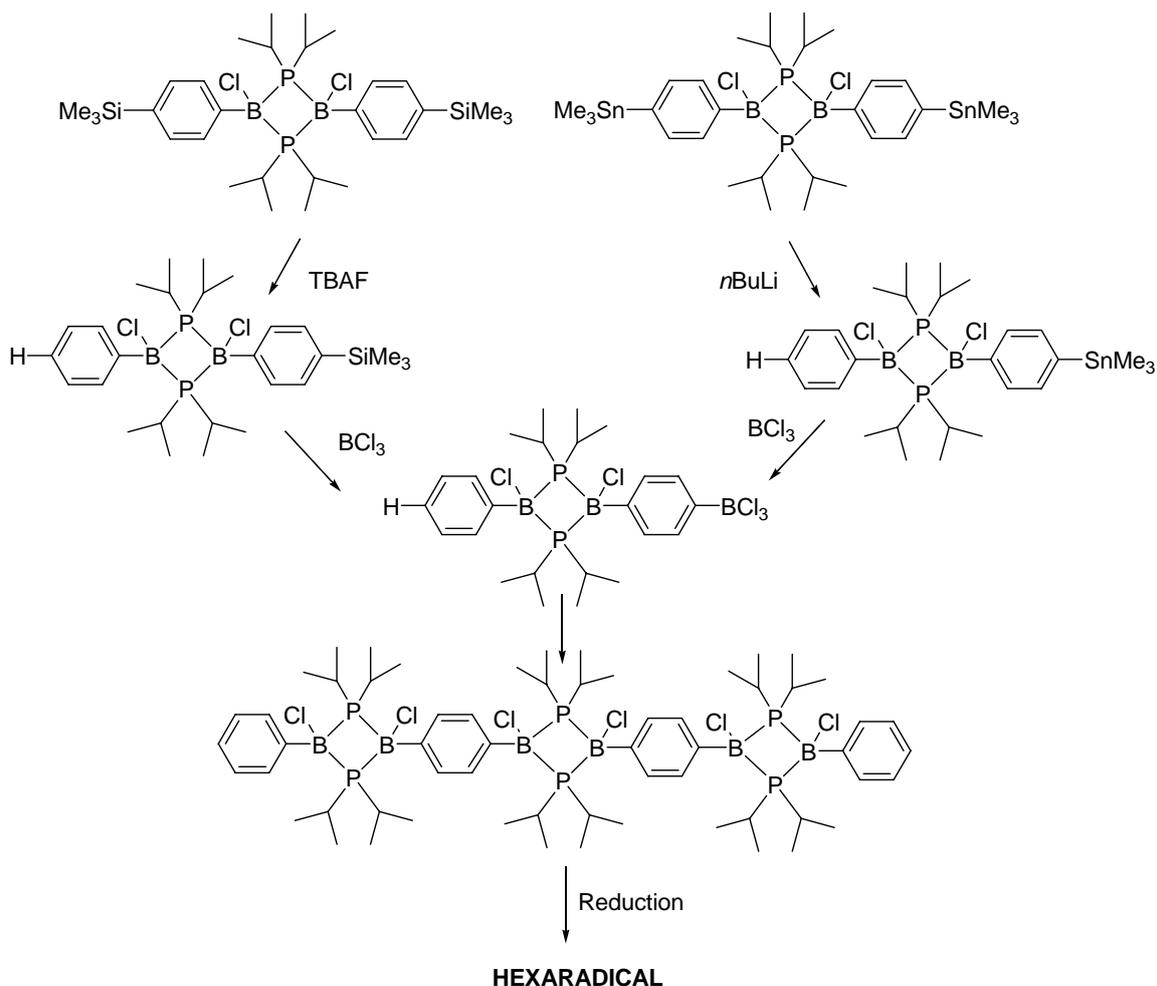
A la lumière de ces résultats, il est possible d'expliquer le comportement observé dans le cas des tétraradicaux. En effet, chaque motif diradicalaire peut être considéré comme un groupe donneur. Lorsque ce dernier est en position para la forme plane est donc favorisée. En position méta, ce substituant n'a pas d'influence notable sur la stabilisation de la structure diradicalaire.



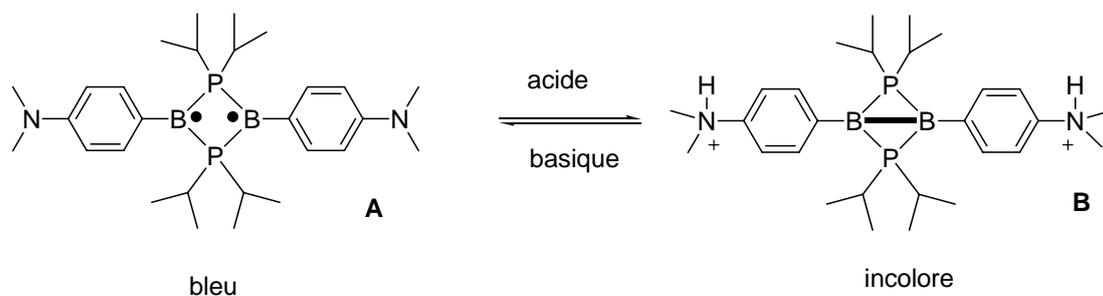
A partir des précurseurs dont nous maîtrisons bien la synthèse, une réaction de dilithiation est possible et devrait permettre d'introduire n'importe quel groupe fonctionnel sur le noyau aromatique.



Nous pouvons également envisager la préparation d'oligo-radicaux par les voies de synthèse décrites ci-dessous, dont les premières étapes sont en cours de réalisation.



Et finalement, pourquoi ne pas envisager dans un futur proche des applications en chimie analytique, comme illustré dans l'exemple ci-dessous ? Le groupement donneur amino peut en fonction de l'acidité du milieu être transformé en ammonium accepteur, induisant une différence d'absorption notable puisque les diradicaux sont intensément colorés (bleu-violet) tandis que les structures bicycliques sont incolores.



## **Partie II**

**Vers les diradicaux organiques...**



## A Introduction bibliographique

Suite à notre étude des diradicaux inorganiques, nous nous sommes intéressés au motif CNCN **III** isoélectronique des diradicaux de Niecke, Lappert et Power. La déprotonation d'un iminium cyclique **I**, pourrait conduire à un intermédiaire zwitterionique **II** isoélectronique du diradical(oïde) **III**. Cette hypothèse nous a donc conduits à nous intéresser aux réactions de formation des iminiums cycliques.

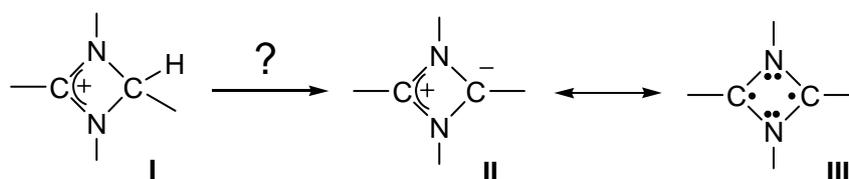


Schéma IV-1 : Retrosynthèse des diradicaux de type CNCN

## I Les sels d'iminiums cycliques

### I.1 Importance

Parmi tous les sels d'iminium décrits dans la littérature, les imidazoliniums **IV** et imidazoliums **V** ont trouvé des applications nombreuses, que ce soit en tant que liquides ioniques,<sup>1</sup> mais également dans les cellules photovoltaïques et autres systèmes de transport ioniques.<sup>2</sup>

En catalyse homogène, ces sels sont les précurseurs de choix des carbènes NHCs<sup>3,4</sup> de type **VI** utilisés comme ligands<sup>5</sup> dans de nombreux catalyseurs. Ces complexes carbéniques

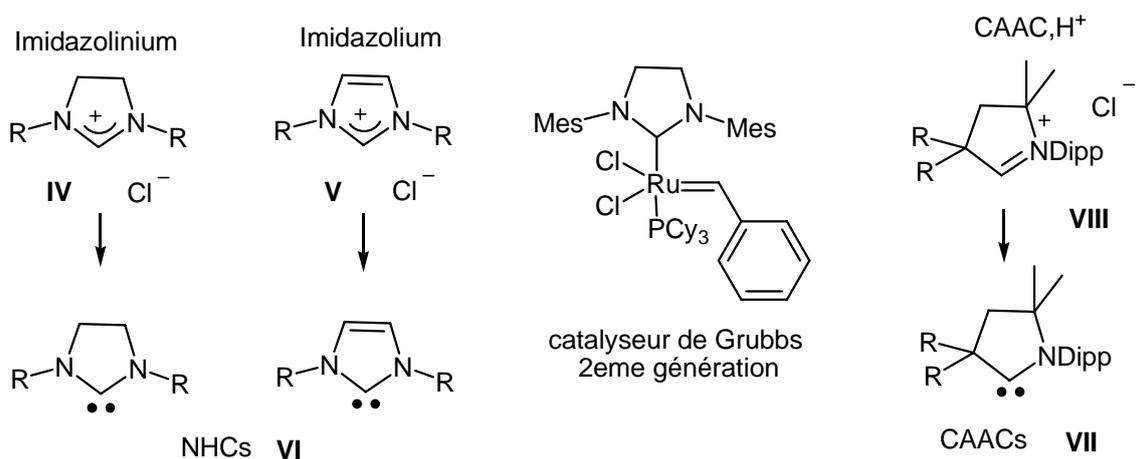
<sup>1</sup> (a) Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*; Oxford University Press: New York, 1999. (b) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003. (c) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691. (d) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773-3789.

<sup>2</sup> Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; Wiley-Interscience, 2005.

<sup>3</sup> (a) Arduengo, A. J. III, Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363. (b) Arduengo, A. J. III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.

<sup>4</sup> For reviews on NHCs, see: (a) Hahn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348-1352. (b) Kuhn, N.; Al-Sheikh, A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857. (c) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246. (d) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273. (e) César, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636. (f) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815-1828. (g) Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951-961. (h)

ont notamment permis le développement de la réaction de métathèse dont la découverte et les applications ont été récompensées par le prix Nobel 2005. Une avancée récente en matière de ligands carbéniques a été la synthèse par notre groupe de ligands CAACs **VII**. Ces derniers, préparés à partir des sels d'iminium **VIII**, sont compétitifs avec les NHCs dans le domaine de la catalyse homogène.<sup>6</sup>



**Figure IV-1 : carbènes NHCs, CAACs et leurs précurseurs cationiques. Catalyseur de Grubbs pour la réaction de métathèse.**

## I.2 Préparation des sels d'imidazoliums IV

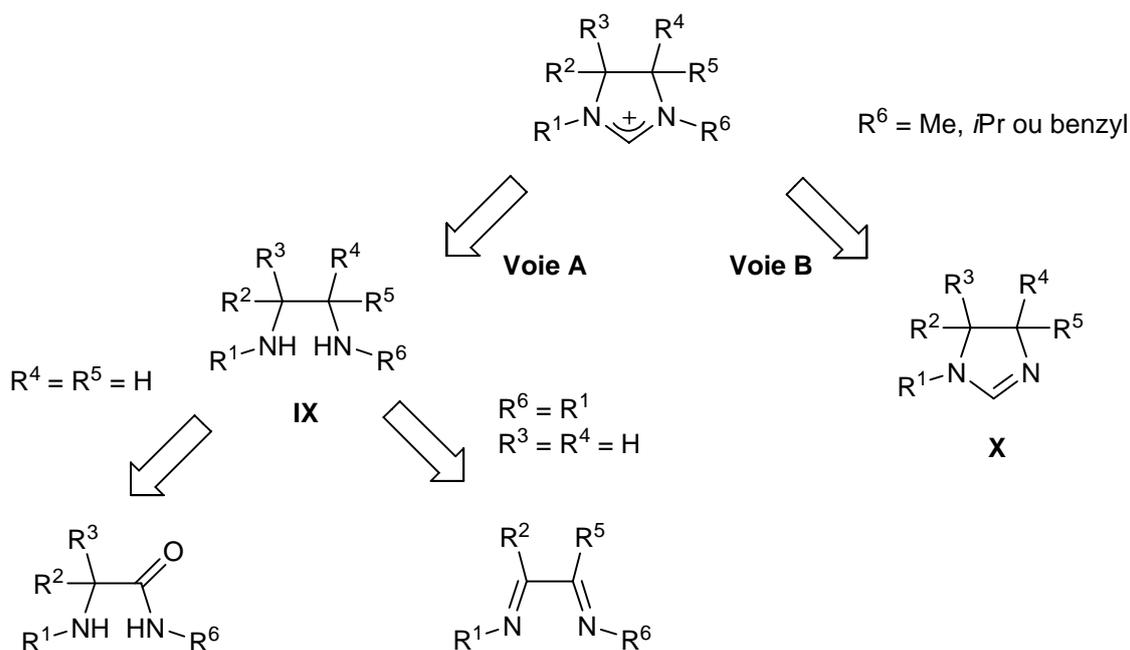
Parmi les voies d'accès aux sels d'imidazolium,<sup>7</sup> les deux approches principales sont : la condensation de 1,2-diamines **IX** avec un orthoformate<sup>8</sup> (voie A, Schéma IV-2) ou la N-alkylation d'une imidazoline **X** (Voie B, Schéma IV-2).

Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309. (i) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.

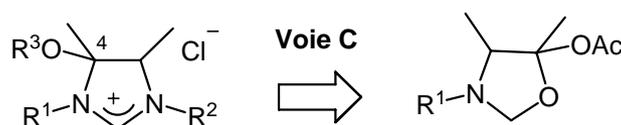
<sup>5</sup> See for examples: (a) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Kovacevic, A.; Faller, J.W.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2163-2167. (b) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Yates, B. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317-8328. (c) Ho, V. M.; Watson, L. A.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1446-1450. (d) Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Jones, C.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277-1279. (e) Duin, M. A.; Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Elsevier, C. J. *Chem. Commun.* **2003**, 400-401. (f) Cavell, K. J.; McGuinness, D. S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671-681.

<sup>6</sup> (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709. (b) Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236-7239. (c) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488-3491

<sup>7</sup> Voir par exemple: (a) Paczal, A.; Benyei, A. C.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969-5979. (b) Jazzar, R.; Liang, H.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3201-3205. (c) van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Guidici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882. (d) Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 3105-3107. (e) Rivas, F. M.; Riaz, U.; Giessert, A. J.; Smulik, A.; Diver, S. T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2673-2676. (f) Hahn, F. E.; Paas, M.; Le Van, D.; Lügger, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243-5246. (g) Xu, G.; Gilbertson, S. R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4605-4608. (h) Clavier, H.; Coutable, L.; Toupet, L.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5237-5254. (i) Bappert, E.; Helmchen, G. *Synlett* **2004**, 1789-1793. (j) Yoshida, H.; Sugiura S.; Kunai, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2767-2769.



Dans la voie A, les diamines **IX** symétriquement substituées sur les atomes d'azote ( $R^1 = R^6$ ) sont faciles d'accès à partir des diimines correspondantes. Leur réaction avec un orthoformate conduit à un imidazolium possédant un proton sur les positions 4 et 5 respectivement. Par contre, les diamines possédant deux substituants en position 4 ( $R^2$  et  $R^3 \neq H$  ou  $R^4$  et  $R^5 \neq H$ ) sont plus complexes à synthétiser. La voie B, quant à elle, permet une plus grande variété de substituants en position 4 à partir des imidazolines de type **X**, mais l'étape de N-alkylation est limitée aux groupes méthyle, isopropyle ou benzyle. Or il est connu que des groupes encombrants sur les azotes favorisent une bonne activité catalytique pour les complexes correspondants. Finalement, seule une voie alternative (Voie C, Schéma IV-3) permet de préparer de sels d'imidazolium disubstitués en position 4 portant des groupements encombrants sur les deux atomes d'azote (Schéma IV-3).<sup>9</sup>



<sup>8</sup> Arduengo, A. J. III; Krafczyk, R.; Schmutzler, R. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523-14534.

<sup>9</sup> Fürstner, A.; Alcarazo, M.; César, V.; Lehmann, C. W. *Chem. Commun.* **2006**, 2176-2178

### I.3 Préparation des sels d'iminium CAAC,H<sup>+</sup>

Les CAAC,H<sup>+</sup> **VIII** quant à eux sont préparés par addition d'un époxyde sur un anion aza-allyle suivie d'un piégeage par l'anhydride triflique. La formation « *in situ* » d'un groupe partant TfO<sup>-</sup> induit la cyclisation par substitution nucléophile intramoléculaire et formation d'un iminium cyclique. De façon intéressante, cette méthode permet également de former des sels d'iminium chiraux **VIIIb**. L'attaque d'un anion aza-allyl chiral sur un électrophile relativement encombré comme le 1,2-époxy-2-méthylpropane est stéréosélective et seul le produit résultant de l'attaque de la position équatoriale est formé.<sup>6</sup>

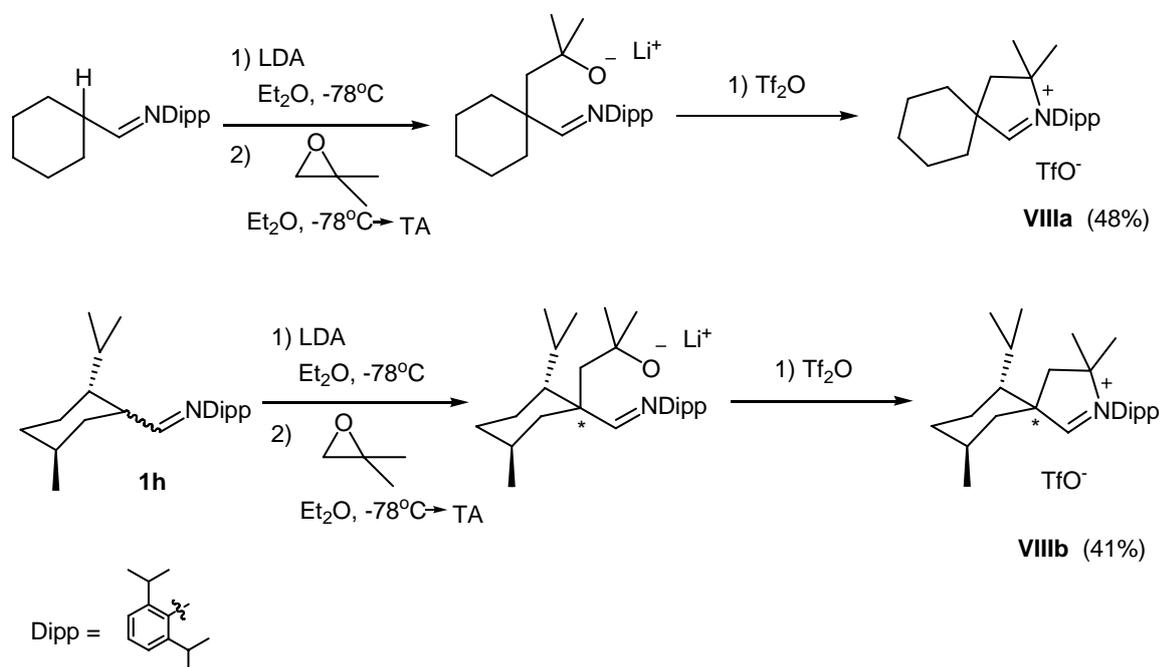


Schéma IV-4 : Préparation des sels d'iminium CAAC,H<sup>+</sup>

Cependant, le développement des ligands CAACs est actuellement limité par le coût et les rendements modérés de la voie de synthèse utilisée.

Nous nous sommes donc attachés à trouver une meilleure méthode d'accès. Pour ce faire, nous nous sommes penchés sur les méthodes de formation de liaisons carbone-azote communément utilisées en chimie organique.

## II La réaction d'hydroamination d'oléfines

Les hétérocycles saturés contenant des atomes d'azotes sont au cœur de nombreuses structures de produits naturels,<sup>10</sup> et de ce fait, les chimistes organiciens ont été amenés à développer des réactions de cyclisation de plus en plus variées impliquant la formation de liaisons carbone-azote. Une des méthodes de choix est l'hydroamination intramoléculaire d'alcènes, dans laquelle la liaison carbone-azote est formée par addition d'une amine sur une oléfine.<sup>11</sup> Cette réaction peut être soit initiée par un électrophile ( $X^+$ ), soit catalysée (Schéma IV-5).

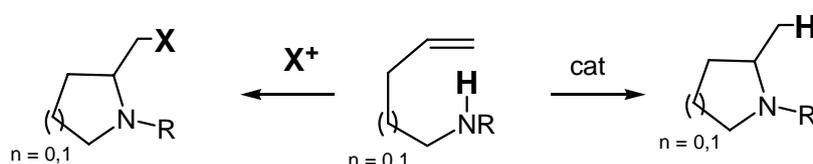


Schéma IV-5 : Réaction d'hydroamination d'oléfines

Le brome,<sup>12</sup> l'iode ou le sélénium<sup>13</sup> peuvent activer la double liaison (Schéma IV-6). Ils permettent la formation d'un intermédiaire cationique, qui subit une attaque nucléophile intramoléculaire conduisant à l'amine cyclique **XII**. On notera toutefois que dans toutes ces méthodes, le composé final **XII** résulte de l'addition formelle de « N-X » sur la double liaison.

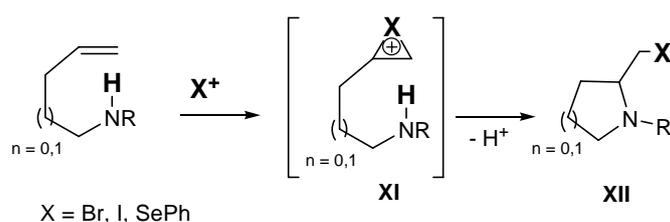


Schéma IV-6 : Réaction d'hydroamination initiée par un électrophile

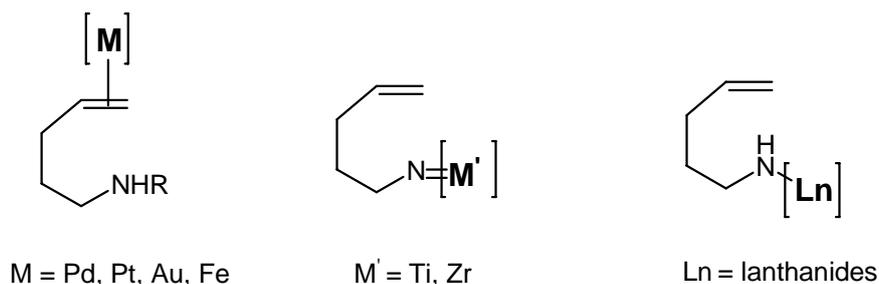
<sup>10</sup> O'Hagan, D. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 435-446.

<sup>11</sup> For reviews, see: (a) Matsunaga, S. *J. Synth. Org. Chem. Japan* **2006**, *64*, 778-779. (b) Hultsch, K. C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391. (c) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3159. (d) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686. (e) Roesky, P. W.; Muller, T. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708-2710. (f) Pohlki, F.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114. (g) Muller, T.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-703.

<sup>12</sup> a) Mangelinckx, S.; Giubellina, N.; De Kimpe, N. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2353-2399; b) De Kimpe, N.; De Smaele, D. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 607-614.

<sup>13</sup> De Kimpe, N.; Boelens, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 916-918.

Certains complexes de métaux de transition ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,<sup>14</sup>,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,<sup>15</sup>  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,<sup>16</sup>  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,<sup>17</sup>  $\text{Au}^{\text{I}}$ ,<sup>18</sup> etc...) sont connus pour catalyser cette réaction. Les organo-lanthanides<sup>19</sup>, les métaux alcalins ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ )<sup>20</sup> ou les complexes de métaux de transition du groupe IV<sup>21</sup> (Ti, Zr) permettent l'activation de la fonction amine. Dans le cas des organolanthanides, un intermédiaire de type métal-amide intervient alors que pour les éléments du groupe IV, c'est un complexe métal-imide qui est mis en jeu (Schéma IV-7).



**Schéma IV-7 : Complexes utilisés pour catalyser la réaction d'hydroamination**

L'utilisation de l'iode hyper-valent (acide ortho-iodoxybenzoïque (IBX)) permet l'oxydation de la fonction amine, le radical azote formé conduit à la cyclisation radicalaire (Schéma IV-8).<sup>22</sup>

<sup>14</sup> Komeyama, K.; Morimoto, T.; Takaki, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3004-3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2938-2941.

<sup>15</sup> Michael, F. E.; Cochran, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4246-4247.

<sup>16</sup> Bender, C. F.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070-1071.

<sup>17</sup> a) Zulys, A.; Dochnahl, M.; Hollmann, D.; Loehnwitz, K.; Herrmann, J.-S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7794. b) Dochnahl, M.; Pissareck, J.-W.; Blechert, S.; Loehnwitz, K.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2006**, 3405.

<sup>18</sup> Zhang, J.; Yang, C.-G.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798-1799.

<sup>19</sup> a) Gribkov, D. V.; Hultsch, K. C.; Hampel, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748-3759; b) D. Riegert, J. Collin, A. Meddour, E. Schulz, A. Trifonov, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2514-2517; c) E. Arnea, M. S. Eisen, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 855-859; d) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686.

<sup>20</sup> Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043.

<sup>21</sup> For reviews, see: a) P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1918-1926; b) A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225-233; c) N. Hazari, P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 839-849; d) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946.

<sup>22</sup> a) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. L. Zhong, K. Sugita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2212-2220; b) K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. L. Zhong, S. Barluenga, K. W. Hunt, R. Kranich, J. A. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2233-2244; c) K. C. Nicolaou, Y. L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 636-639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 622-625; d) K. C. Nicolaou, Y. L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 639-642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 625-628.

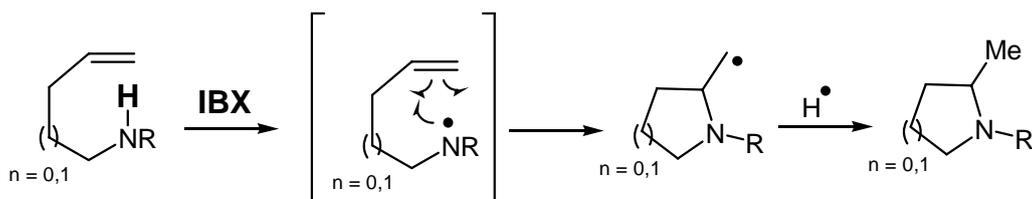


Schéma IV-8 : Hydroamination catalysée par l'iode hypervalent

Par ailleurs, Hartwig et *al.* ont montré que la cyclisation pouvait être simplement catalysée par des acides de Bronsted comme l'acide triflique ou l'acide sulfurique.<sup>23,24</sup> Ils ont montré que les cycles à 5 chaînons étaient accessibles soit *via* des cyclisations 5-*endo*-trig, soit 5-*exo*-trig. De plus, la préparation de cycles à 6 chaînons est également possible. Les auteurs ont proposé un mécanisme faisant intervenir un transfert intramoléculaire du proton sur la double liaison. Cette approche reste cependant limitée aux amines de faible basicité et en particulier aux amines protégées par un groupement tosylé (Schéma IV-9).

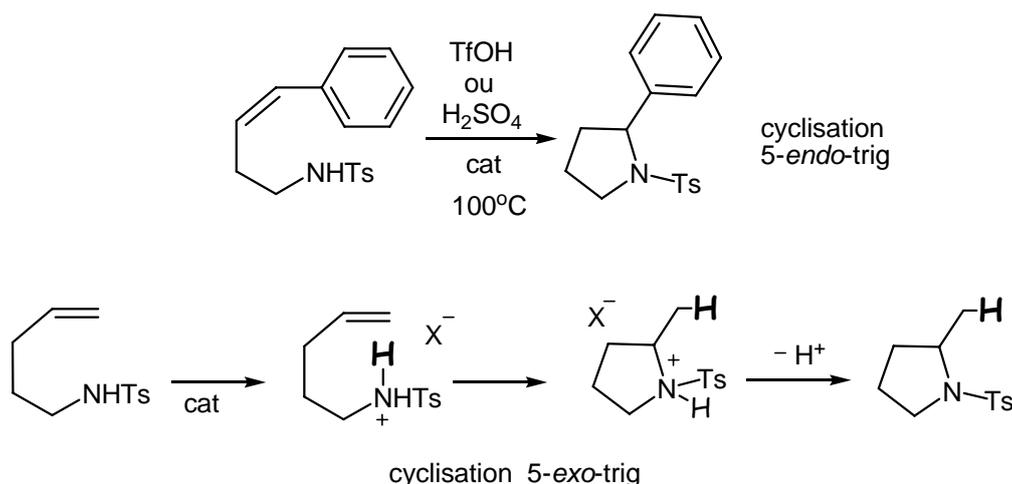


Schéma IV-9 : réaction d'hydroamination intramoléculaire catalysée par un acide de Bronsted.

<sup>23</sup> Schlummer, B.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471-1474.

<sup>24</sup> Voir aussi pour les hydroaminations intermoléculaires: (a) Rosenfeld, D. C.; Shekhar, S.; Takemiya, A.; Utsunomiya, M.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179-4182. (b) Motokura, K.; Nakaagiri, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4617-4620. (c) Lapis, A. A. M.; DaSilveira Neto, B. A.; Scholten, J. D.; Nachtigall, F. A.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6775-6779. (d) Li, Z. G.; Zhang, J. L.; Brouwer, C.; Yang, C. G.; Reich, N. W.; He, C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175-4178. (e) Anderson, L. L.; Arnold, J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542-14543.

## B Résultats

### I Stratégie

Il paraît raisonnable de penser que la réaction d'hydroamination peut être généralisée aux imines. Ceci est d'autant plus probable que les imines sont moins basiques que les amines, donc le transfert du proton devrait être facilité. Ainsi, après avoir préparé les synthons imine-oléfine, nous avons pu étudier les conditions nécessaires à la cyclisation intramoléculaire conduisant aux CAAC,  $H^+$  ciblés. Ensuite, nous avons essayé de généraliser cette méthode en variant la nature, le nombre et la position des groupements. Enfin, nous avons tenté d'étendre cette méthode à d'autres fonctions azotées afin d'accéder à différents hétérocycles cationiques comme les sels d'imidazolium.

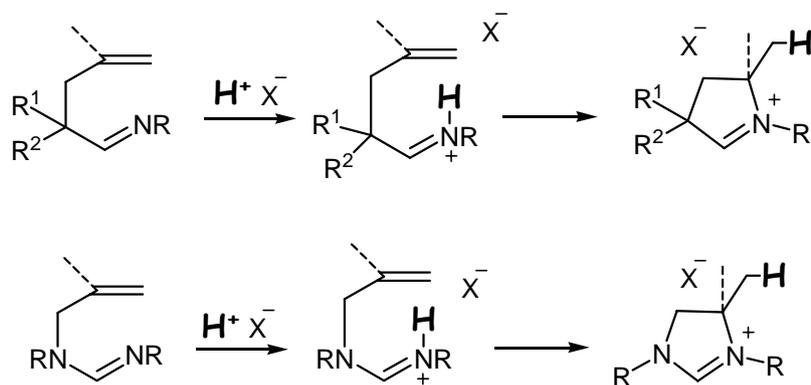


Schéma IV-10

### II La réaction d'Hydro-iminiumum

Afin de vérifier la faisabilité de la réaction d'hydro-iminiumum, la synthèse du CAAC/ $H^+$  **4a** (ne différant de **VIIIa** que par le contre ion) a été choisie comme réaction test. La synthèse débute par la condensation de la 2,6-diisopropylaniline (DippNH<sub>2</sub>) et du cyclohexane carboxaldehyde en présence de tamis moléculaire. L'imine **1a** est obtenue sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 92%. L'introduction du groupe homo-allyle se fait en « un pot ». La séquence débute par une déprotonation de **1a** conduisant à l'anion 1-aza-allyl correspondant, suivie d'un piégeage à température ambiante par le 3-bromo-2-méthylpropène. Après évaporation des solvants et extraction à l'hexane, l'aldimine **2a** est isolée sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 94% (Schéma IV-11).

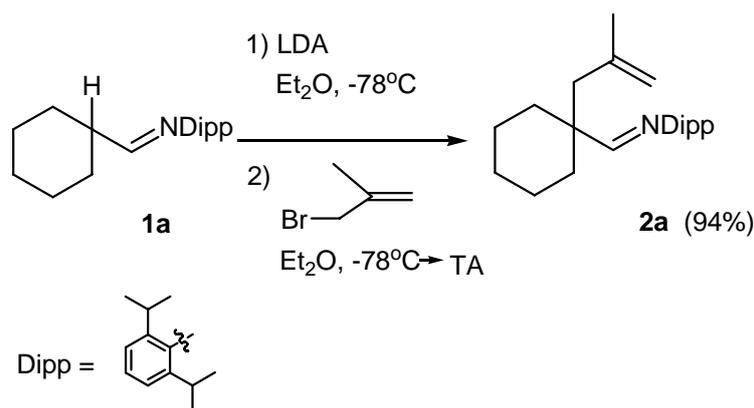


Schéma IV-11 : Préparation de l'imine **2a**

L'addition d'une quantité stœchiométrique d'une solution de HCl dans l'éther à une solution de **2a** à  $-78^{\circ}\text{C}$  conduit à la formation immédiate d'un précipité blanc. Après 15 minutes à  $-78^{\circ}\text{C}$ , le mélange réactionnel est remonté à température ambiante et agité pendant 15 minutes supplémentaires. Après filtration, un solide blanc est isolé avec un rendement de 92% (Schéma IV-12). Le produit formé a été entièrement caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . On retrouve bien les signaux caractéristiques de **3a** avec notamment un signal à 117 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ , attribué au fragment éthylénique et indique que ce composé est acyclique. Enfin, un signal à 15,5 ppm en RMN  $^1\text{H}$  ainsi que le déblindage des signaux correspondant au fragment  $\text{N}=\text{CH}$  en RMN  $^{13}\text{C}$  (**2a**: 173.6 ppm; **3a**: 189.8 ppm) révèlent la protonation de l'atome d'azote.

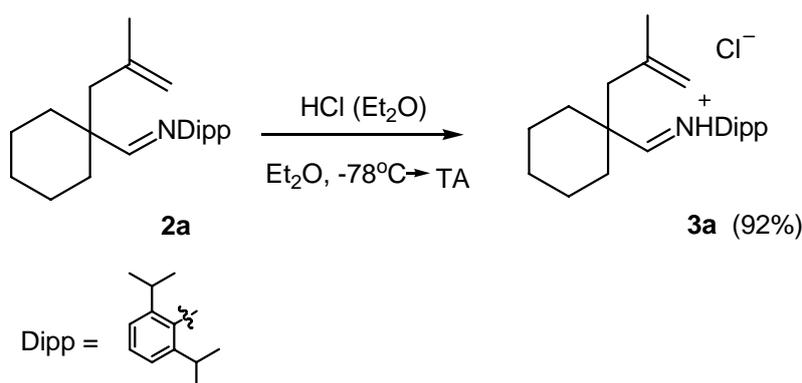


Schéma IV-12 : Préparation de l'iminium acyclique **3a**

Des monocristaux de **3a** ont été obtenus par refroidissement d'une solution saturée dans le chloroforme. L'analyse aux rayons X de ces cristaux confirme la structure de l'iminium **3a** (Figure IV-2).

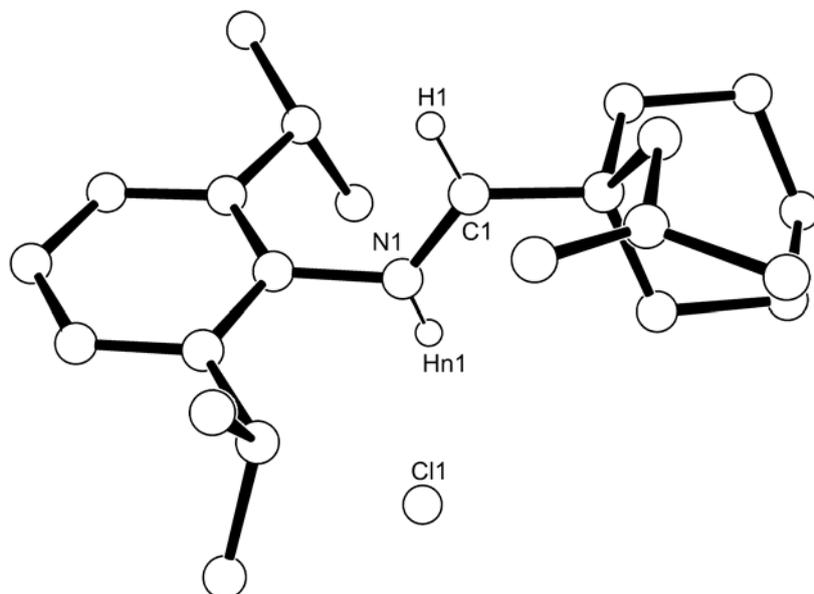


Figure IV-2 : structure RX du sel d'iminium **3a**

L'étape cruciale de cette voie de synthèse est la cyclisation intramoléculaire. Dans notre cas, une suspension de **3a** dans l'acétonitrile a été chauffée pendant 18 h à 50°C dans un tube scellé. Dans ces conditions, **3a** est converti en **4a**. Après évaporation des produits volatils, **4a** est purifié par lavages successifs à l'éther. Le sel d'iminium cyclique est isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

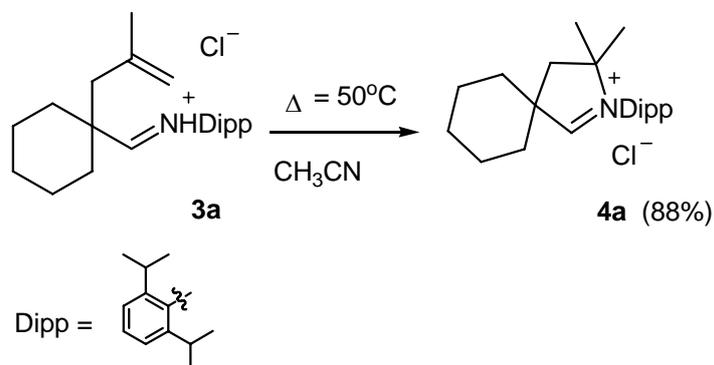


Schéma IV-13 : cyclisation de **3a** en **4a**

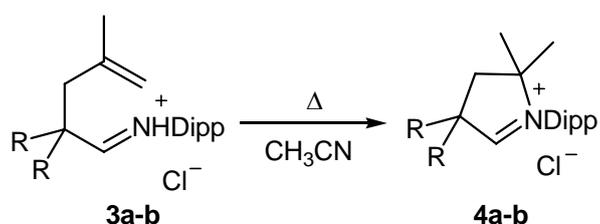
Les deux dernières étapes de la synthèse (**2a** → **4a**) peuvent être réalisées en « un pot » dans le toluène et dans ce cas le produit final précipite. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un excès d'HCl (2 équivalents). Le rendement global de cette réaction est de 83% à partir de l'imine **1a**, ce qui représente une amélioration importante par rapport à la synthèse déjà reportée (48%). De plus, cette nouvelle voie utilise le même précurseur **1a** mais évite l'emploi du 1,2-époxy-2-méthylpropane et de l'anhydride trifluoromethane sulfonique onéreux.

## II.1 Etude de l'influence des substituants

Afin d'étudier plus en détail les facteurs stériques et électroniques mis en jeu dans la réaction d'hydro-iminiumation, différents aldimines-alcènes **2b-g** ont été préparés selon la même méthode. Dans tous les cas, l'addition de HCl sur ces précurseurs conduit à la formation des iminiums acycliques **3b-g** après protonation de l'atome d'azote.

Les réactions de cyclisation ont alors été suivies par RMN, en utilisant l'acetonitrile comme solvant puisque ce dernier solubilise à la fois l'iminium ouvert et le produit final.

Lorsque deux groupements méthyles remplacent le groupement cyclohexyle de **3a**, la formation de **4b** nécessite un chauffage de 24h à 50°C contre 18h à la même température pour former **4a**.



|                         | T(°C) <sup>a</sup> | t(h) <sup>a</sup> | % <sup>b</sup> |
|-------------------------|--------------------|-------------------|----------------|
| <b>3a-4a:</b> CHRR = Cy | 50                 | 18                | 88             |
| <b>3b-4b:</b> R = Me    | 50                 | 24                | 92             |

**Schéma IV-14 : influence des substituants placés sur le carbone adjacent**

[a] température et durée nécessaires à une conversion complète en **4**.

[b] rendement isolé à partir de **2** sans isolation de **3**.

Dans la série où seul le substituant placé sur l'atome d'azote change, la formation de **4c** (R = Mésityle) requière un chauffage à 70°C pendant 24h alors qu'avec un substituant plus encombrant (R = Dipp), le chauffage à 50°C pendant la même durée conduit à la cyclisation complète. En revanche lorsque le groupe donneur *t*-Bu est employé, la cyclisation de **3c** en **4c** n'a pas lieu. Dans ce cas, la plus grande basicité de l'atome d'azote empêche le transfert du proton. Ces premiers résultats montrent que la présence de groupes encombrants de part et d'autre du fragment NCC facilite la cyclisation, mettant en évidence un effet Thorpe-Ingold.

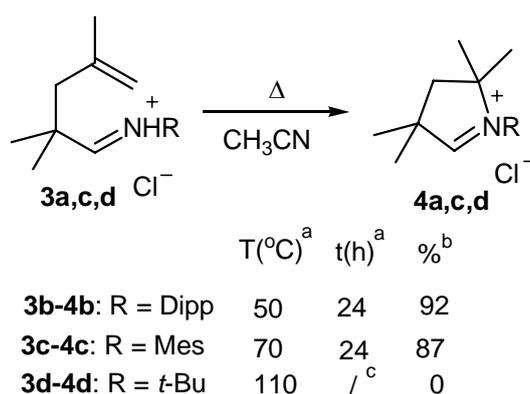


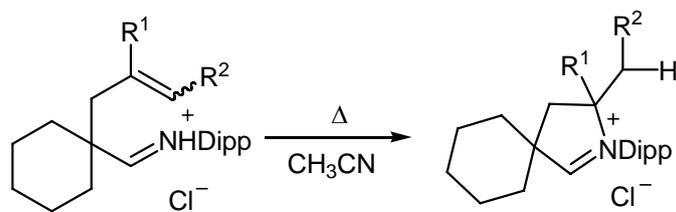
Schéma IV-15 : influence du substituant placé sur l'atome d'azote

[a] température et durée nécessaires à une conversion complète en **4**.

[b] rendement isolé à partir de **2** sans isolation de **3**.

[c] pas de réaction.

L'influence du fragment oléfinique sur la cyclisation a ensuite été étudiée à partir des quatre précurseurs **3a** et **3e-g** possédant tous un groupement Dipp sur l'atome d'azote et un cyclohexyle sur le carbone adjacent. La température de cyclisation augmente dans la série **3a** -> **3g**. De plus, dans tous les cas, la réaction conduit exclusivement aux iminiums cycliques à 5 chaînons par un processus de cyclisation 5-*exo*-trig. Aucune trace de cycle à six chaînons n'a été détectée. De manière surprenante, la cyclisation de **3g** conduit exclusivement au cycle à cinq chaînons malgré la présence d'un groupe phényle placé sur le carbone terminal de l'oléfine qui aurait du stabiliser le carbocation benzylique intermédiaire. Ces observations suggèrent un mécanisme faisant intervenir un transfert intramoléculaire du proton sur la double liaison dans l'étape cinétiquement déterminante, similaire au mécanisme proposé par Hartwig<sup>23</sup> pour l'hydroamination catalysée par des acides.



**3a, 3e-g**

**4a, 4e-g**

|   | T(°C) <sup>a</sup> | t(h) <sup>a</sup> | % <sup>b</sup>  |
|---|--------------------|-------------------|-----------------|
| <b>3a-4a:</b> R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = H | 50                 | 18                | 88              |
| <b>3e-4e:</b> R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = H  | 70                 | 48                | 90              |
| <b>3f-4f:</b> R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Me | 90                 | 14                | 93              |
| <b>3g-4g:</b> R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Ph | 150                | 72 <sup>c</sup>   | 61 <sup>d</sup> |

**Schéma IV-16 : influence du fragment oléfinique**

[a] température et durée nécessaires à une conversion complète en **4**.

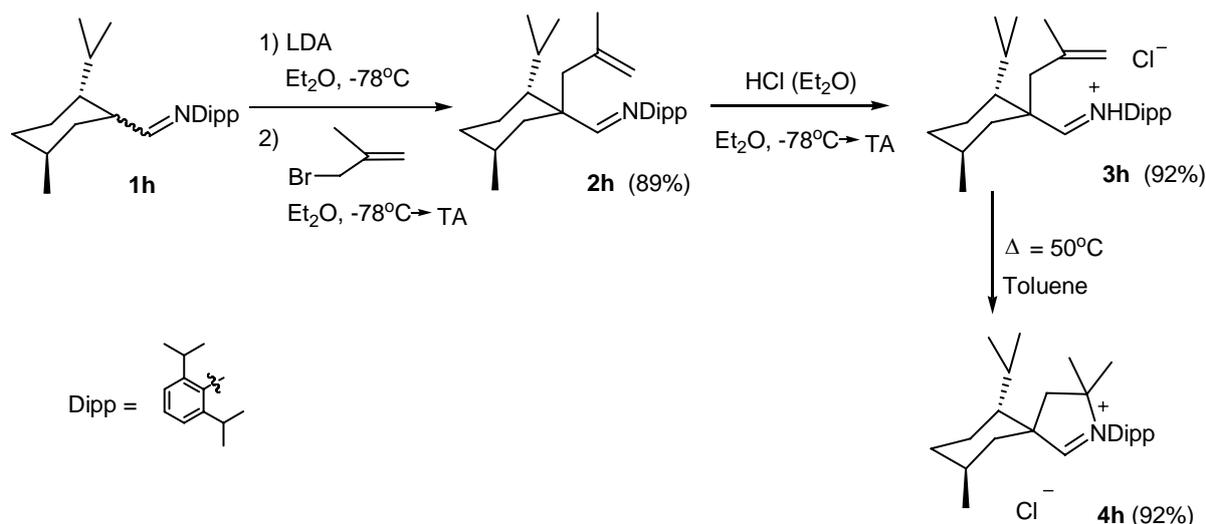
[b] rendement isolé à partir de **2** sans isolation de **3**.

[c] la réaction n'est pas complète et a été arrêtée après 72h.

[d] rendement RMN.

## II.2 Formation de CAAC,H<sup>+</sup> chiraux

Dans un second temps, nous avons cherché à préparer le CAACs chiral présenté en introduction afin de comparer l'excès énantiomérique et le rendement (Schéma IV-17). La réaction de **1h** qui existe sous la forme d'un mélange de diastéréomeres 90/10, avec LDA dans l'éther suivie de l'addition du 3-bromo-2-méthylpropene conduit de manière stéréosélective à la seule aldimine **2h** avec un rendement de 89% et le nouveau centre stéréogène ainsi créé est de configuration *S* (Schéma IV-17). Le sel d'iminium **3h** obtenu par addition d'HCl et isolé avec un rendement de 92%. Ce dernier cyclise après chauffage d'une solution de **3h** dans le chloroforme pendant 5h à 50°C. Le sel d'iminium cyclique est isolé avec un rendement de 92%. L'analyse par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de ce produit montre que seul le diastéréomère **4h** est formé lors de cette réaction.



**Schéma IV-17 : formation du CAAC,H<sup>+</sup> chiral 4h**

Finalement, nous avons voulu mettre en évidence une éventuelle induction asymétrique dans l'étape de cyclisation précédemment décrite et voir si l'attaque se fait sur une face particulière. Nous avons donc choisi de préparer le dérivé **2i** (Schéma IV-18) possédant un groupement allyle. La cyclisation devrait induire la formation d'un nouveau centre stéréogène en position alpha de l'azote. Dans le cas d'une attaque préférentielle sur une face, nous devrions observer un excès diastéréomérique pour le composé final **4i**. Le composé **2i** est préparé selon la procédure décrite pour **2h**. Le rendement est de 94% et **2i** est obtenu sous forme d'un seul énantiomère. Le chauffage d'une solution de **3i** dans l'acétonitrile à 100°C pendant 12 h conduit à l'hétérocycle **4i** isolé avec un rendement de 86%. L'excès diastéréomérique a été mesuré par RMN <sup>1</sup>H comme étant de 82%. La configuration absolue du diastéréomère majoritaire a été déterminée grâce une étude de diffraction des rayons X sur des monocristaux obtenus par recristallisation dans le chloroforme (Figure IV-3).

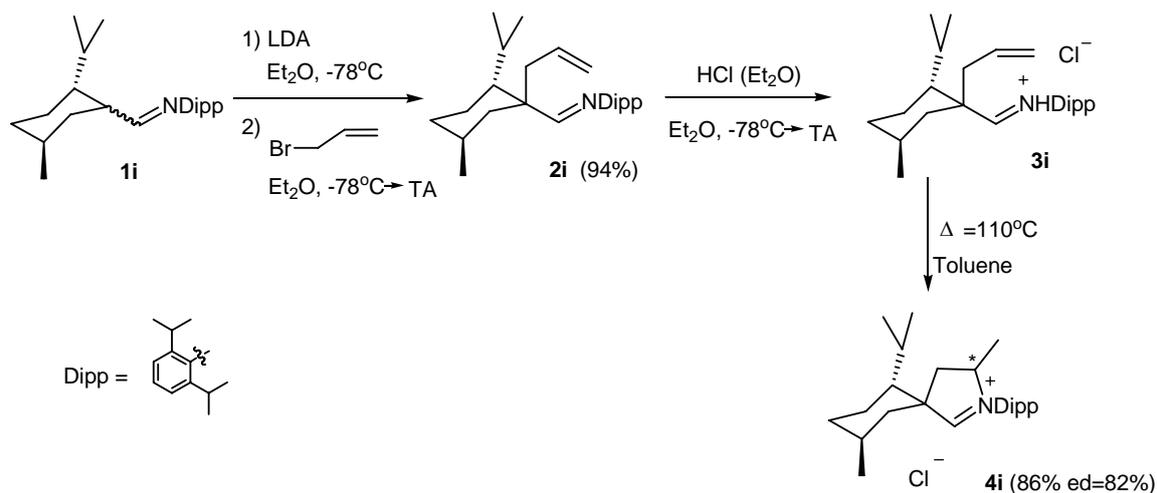


Schéma IV-18 : Induction asymétrique

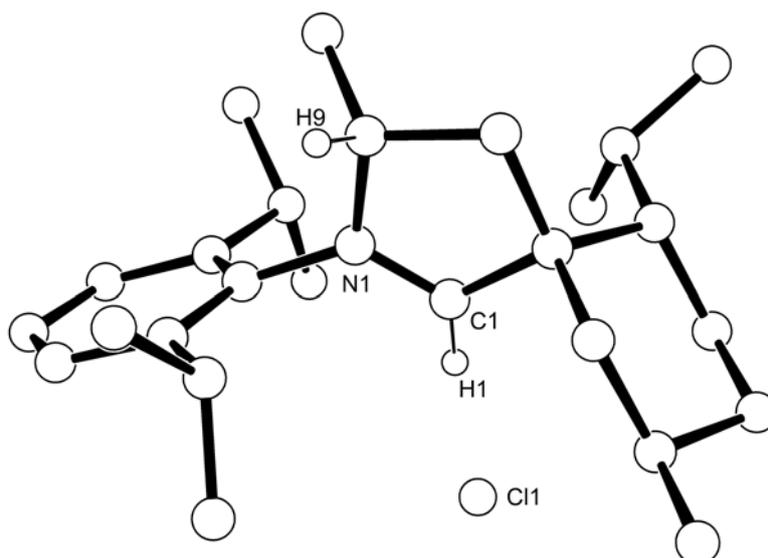
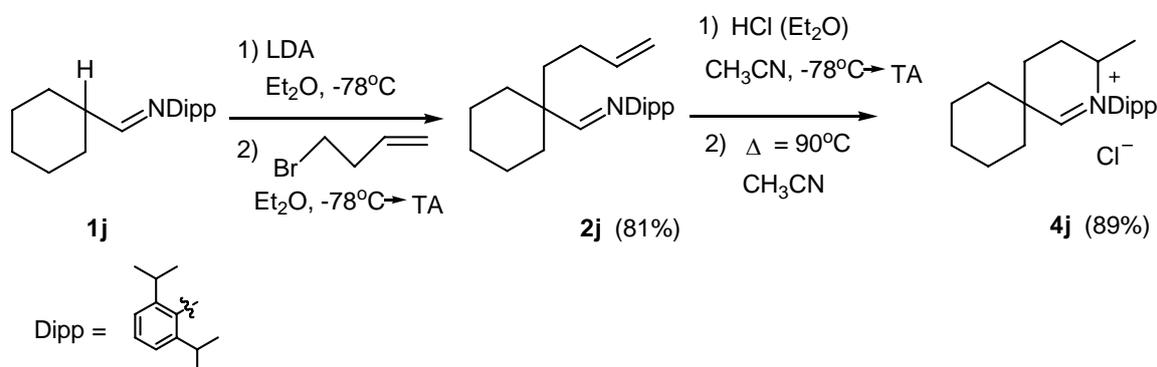


Figure IV-3 : structure de l'isomère majoritaire de l'iminium cyclique 4i

### II.3 Formation de cycles à 6 chaînons

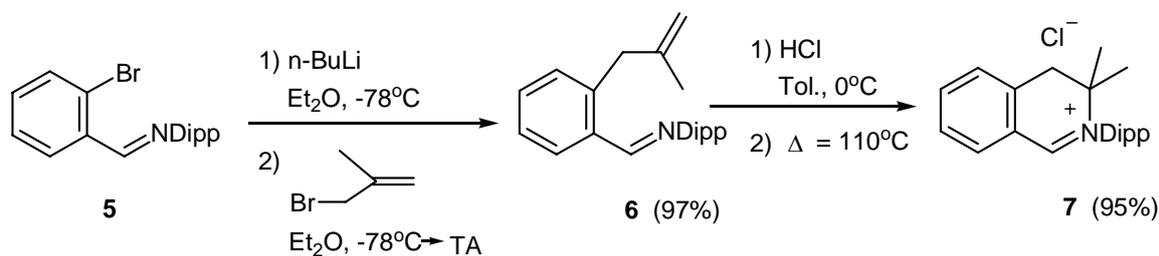
Puisque les cyclisations des précurseurs décrits précédemment conduisent exclusivement aux iminiums à 5 chaînons, un moyen d'accéder à des cycles à 6 chaînons consiste à utiliser un précurseur **2j** dont le fragment oléfinique possède un carbone supplémentaire. Ce dernier a été préparé en utilisant la méthode précédemment décrite à partir du 4-bromo-butène comme électrophile. L'imine **2j** a été isolée sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 81%. Comme précédemment, **4j** est obtenu après chauffage à 90 pendant 40h et isolé avec un rendement de 89%. La température nécessaire à la formation du cycle à 6 chaînons est

supérieure à celle de l'analogue possédant un carbone en moins. Cette tendance a également été observée pour la réaction d'hydroamination catalysée par des acides.<sup>23</sup>



## II.4 Aro CAAC,H<sup>+</sup>

Afin de généraliser la réaction d'hydroiminiumation, notre attention s'est tournée vers la préparation de sels de 3,4-dihydroisoquinolinium. Ces sels sont généralement obtenus par addition d'électrophiles sur les dihydroisoquinolines correspondantes.<sup>25</sup> Cependant, cette synthèse est limitée à des groupements peu volumineux sur l'atome d'azote. Le 6,6-diméthyl dihydroisoquinolinium **7** a été préparé par notre nouvelle méthode à partir de l'aldimine **5** reportée dans la littérature. Dans un premier temps, le précurseur **6** est préparé en un pot à partir de l'aldimine **5**. Le composé **6** est isolé avec un rendement de 97% sous forme d'une huile jaune. L'addition d'HCl sur une solution de **6** dans le toluène suivie du chauffage à 110°C pendant 24 h conduit au sel de 6,6-diméthyl dihydroisoquinolinium **7**, isolé avec un rendement de 95% (Schéma IV-20).



<sup>25</sup> (a) Chrzanowska, M.; Rozwadowska, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3441-3370. (b) Bohe, L.; Kammoun, M.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 803-805. (c) Bulman Page, P. C.; Buckley, B. R.; Appleby, L. F.; Alsters, P. A. *Synthesis* **2005**, 3405-3411.

Nous avons vu précédemment que la réaction d'hydroiminiumation permettait un accès facile aux sels d'iminiums précurseurs des CAACs. Les amidines étant plus basiques que les imines, la réaction précédente peut-elle être généralisée aux amidines pour conduire aux sels d'imidazolium ?

### III La réaction d'Hydro-amidiniumation

Notre première cible a été le sel d'imidazolium **11a** possédant un seul substituant méthyle en position 3 (Figure IV-4)

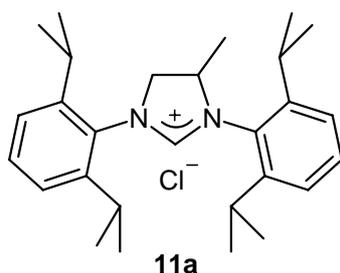


Figure IV-4 : sel d'imidazolium **11a**

Dans une première étape, le lithien est formé *in situ* par déprotonation rapide à basse température de la bis-diisopropylphenylformamidine **8a** par un équivalent de *n*-butyllithium dans le THF. La réaction du bromure d'allyle à 50 °C conduit au composé **9a**. Ce dernier est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 94% et a été entièrement caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . (Schéma IV-21). Il est également possible d'isoler le lithien en réalisant la réaction dans l'hexane et en filtrant le précipité ainsi obtenu. De plus, il est intéressant de noter que malgré la faible solubilité de la formamidine de départ, le composé **9a** est extrêmement soluble dans tous les solvants usuels.

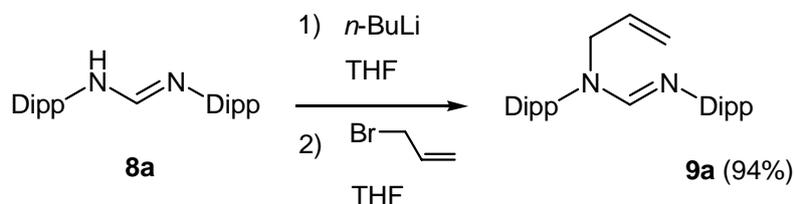
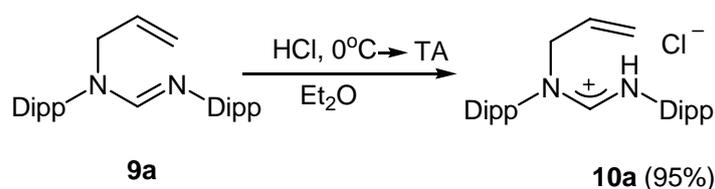


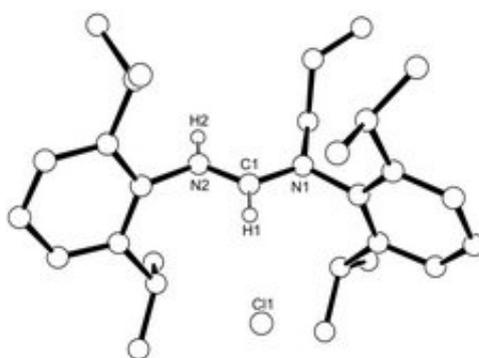
Schéma IV-21

L'ajout d'une quantité stœchiométrique d'une solution de HCl dans l'éther à une solution de **9a** dans l'éther, l'hexane ou le toluène à 0°C entraîne l'apparition d'un épais précipité blanc à température ambiante. Après filtration, lavage à l'hexane, le composé **10a** est obtenu avec un rendement de 95% (Schéma IV-22). En RMN  $^1\text{H}$ , la présence d'un doublet ( $^3J_{\text{HH}} = 12.0 \text{ Hz}$ ) à 14 ppm montre que l'atome d'azote a été protoné.



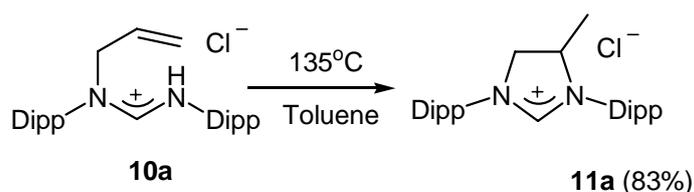
**Schéma IV-22 : formation du formamidinium 10a**

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée dans le chloroforme. La structure du formamidinium **10a** a été confirmée par analyse aux rayons X (Figure IV-5).



**Figure IV-5**

Le composé **10a** est mis en suspension dans le toluène et est chauffé à 135 °C pendant 36 heures. La formation de **11a** est indiquée par la formation d'un épais précipité blanc. Après filtration et lavage à l'éther ou au toluène, le sel d'imidazolinium **11a** est entièrement caractérisé par les méthodes spectroscopiques usuelles. Il est obtenu sous forme racémique avec un rendement de 83% (Schéma IV-23).



**Schéma IV-23 : cyclisation de 10a en 11a**

Des monocristaux obtenus par recristallisation dans un mélange chloroforme/acétonitrile ont permis de confirmer sa structure. Dans la Figure IV-6, seul un seul énantiomère est représenté.

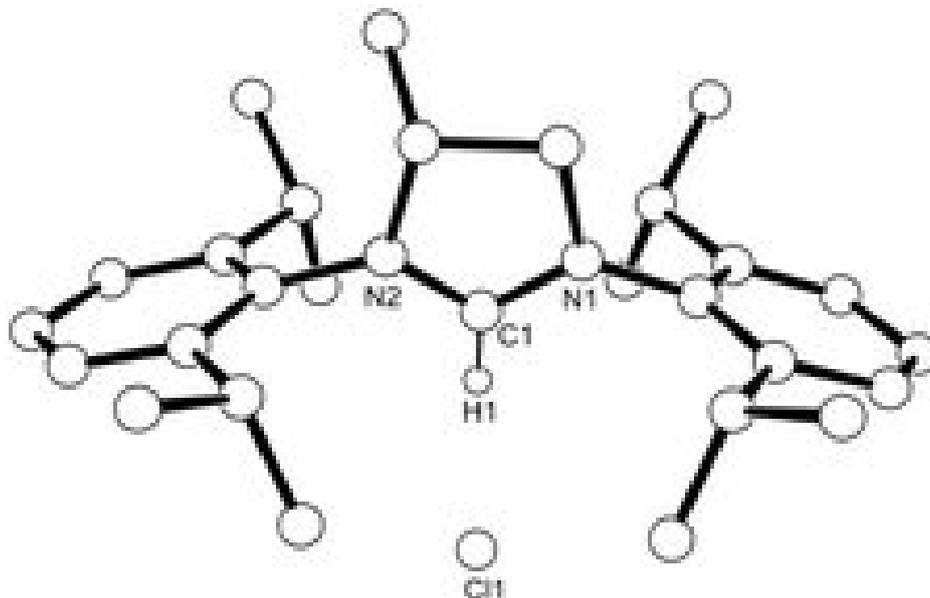


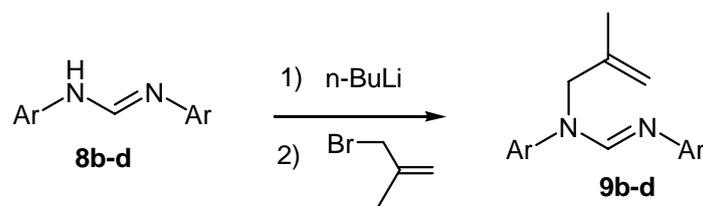
Figure IV-6

Afin d'optimiser cette réaction, nous avons testé différentes températures et solvants. Ainsi nous avons pu déterminer la température minimale permettant d'obtenir **11a** (135°C dans le toluène). Concernant l'influence du solvant, on peut noter que l'utilisation de l'acétonitrile conduit au même résultat mais nécessite des temps de réaction plus longs par rapport au toluène. Enfin la cyclisation est possible en l'absence de solvant, en chauffant le solide à son point de fusion pendant 10 minutes.

### III.1 Imidazolinium 3,3-disubstitués

Fort de ces résultats, nous avons voulu démontrer qu'il était possible d'accéder à des sels d'imidazoliums disubstitués en position 3 et que la méthode était généralisable à d'autres formamidines possédant des groupements aryles moins encombrants.

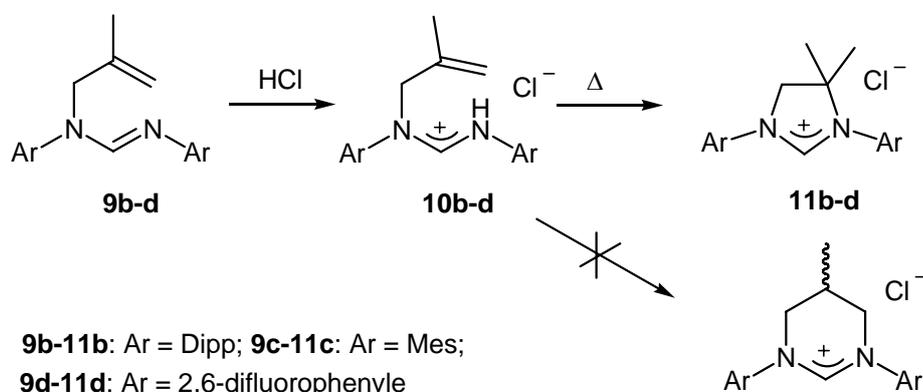
En utilisant la même approche synthétique que précédemment, différentes formamidines-N-alkylées **9b-d** ont été préparées avec de très bons rendements (Schéma IV-24).



**8b,9b:** Ar = Dipp (89%)  
**8c,9c:** Ar = Mes (91%)  
**8d,9d:** Ar = 2,6-difluorophenyle (92%)

**Schéma IV-24 : préparation des formamidines N-alkylées 9b-d**

Comme précédemment, l'addition de HCl à des solutions de formamidines-N-alkylées **9b-d** dans l'éther, l'hexane ou le toluène à 0°C conduit à la formation de précipités blancs. Les iminiums acycliques **10b-d** sont simplement isolés par filtration et mis en suspension dans le toluène puis chauffés en tube scellé. Dans tous les cas, on isole exclusivement les sels d'imidazoliniums **11b-d** (Schéma IV-25). Aucun cycle à six chaînons n'a été observé. **11b** est obtenu avec un rendement de 80% après chauffage à 110 °C pendant 24 heures. Comme pour la réaction d'hydro-iminiumation, la cyclisation est plus aisée avec le méthylallyle qu'avec l'allyle non substitué. Lorsque les groupements Dipp sont remplacés par des mésityles, un chauffage à 135°C pendant 12 heures est nécessaire et l'hétérocycle **11c** est isolé avec un rendement de 78%. En utilisant les mêmes conditions expérimentales, il est possible d'isoler **11d** avec un rendement de 79%. Ceci prouve la versatilité de la méthode d'une part, mais montre également que contrairement à la réaction d'hydroiminiumation, l'utilisation de groupements peu encombrés sur les atomes d'azote est possible. La stabilité accrue du formamidinium acyclique par rapport à son analogue iminium en est l'explication la plus logique.



**Schéma IV-25 : formation des sels d'imidazolinium**

### III.2 Méthode « One pot »

Puisque la N-alkylation des formamidines par des électrophiles est décrite dans la littérature, il paraît logique d'envisager une approche beaucoup plus simple. La réaction du bromure d'allyle ou le 3-bromo-2-méthylpropène sur les formamidines devrait conduire *in situ* aux sels d'iminium acyclique par simple substitution de l'atome de brome par l'azote de la formamidine. Le chauffage à la température de cyclisation devrait conduire aux bromures d'imidazoliniums (Schéma IV-26).

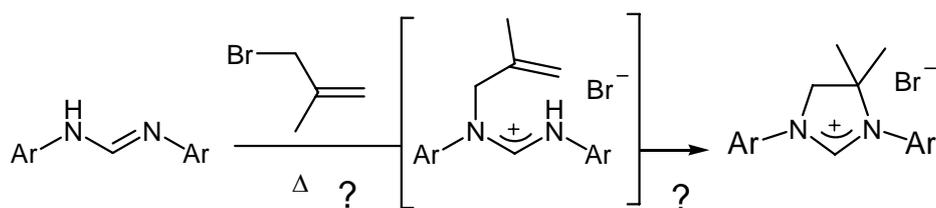


Schéma IV-26 : méthode « one pot »

Lorsque le groupement Dipp est utilisé, la réaction s'effectue sans difficulté et conduit de manière univoque aux sels attendus **11a** et **11b** après chauffage à 110°C pendant 12 heures.

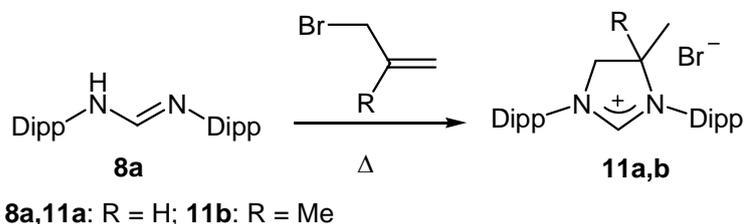
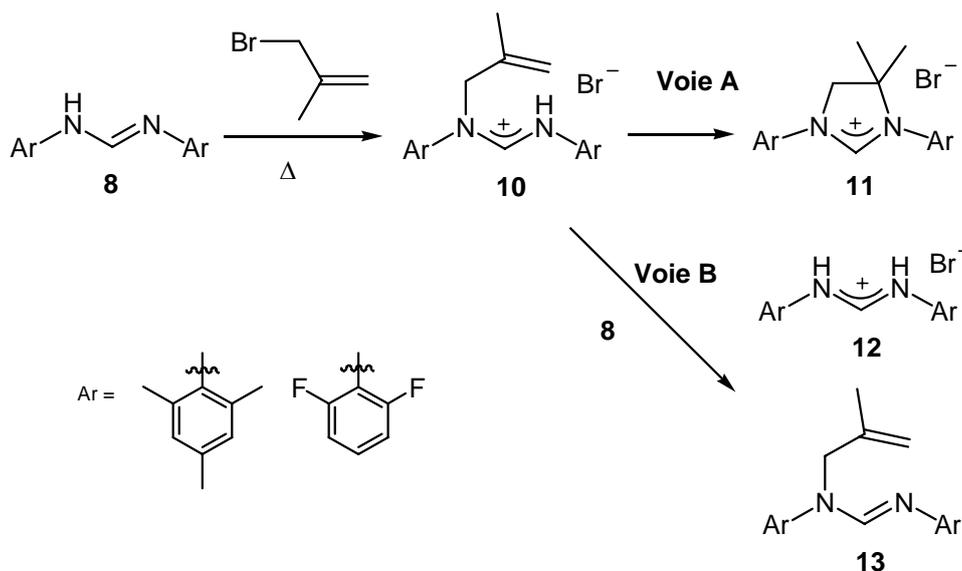


Schéma IV-27 : formation des sels d'imidazolinium **11a,b** par la méthode « one pot »

En revanche, la réaction du 3-bromo-2-méthylallyle avec des formamidines possédant des substituants moins encombrants sur les atomes d'azote conduit à la formation de deux sous-produits **12** et **13** sont obtenus en plus du sel d'iminium ciblé **11** (Schéma IV-28). Dans un premier temps, la N-alkylation de l'azote de la formamidine conduit à l'iminium protoné ouvert **10**. Ce dernier peut se cycliser en **11** (Voie A, Schéma IV-28), tandis que **12** et **13** sont obtenus par réaction acido-basique entre l'iminium intermédiaire **10** et le composé de départ présent dans le milieu (Voie B, Schéma IV-28). Le composé **13** non ionique est facilement séparable des sels. Par contre les deux sels **11** et **12** n'ont pu être séparés.

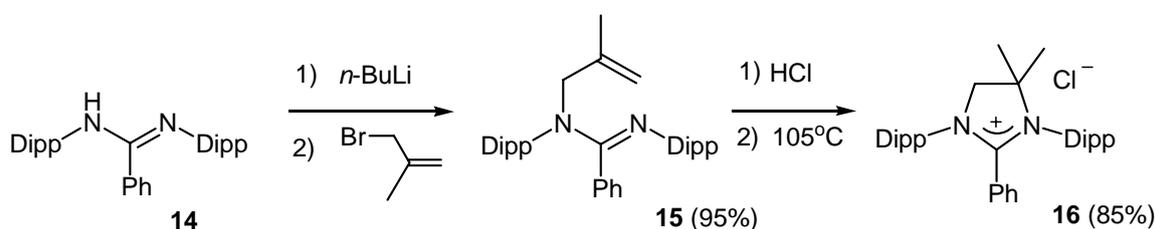


**Schéma IV-28 : réactions secondaires de la réaction one pot**

En conclusion, la méthode « one-pot » est très attirante de part sa simplicité de mise en œuvre mais ne permet pas d'obtenir les produits purs. Par conséquent, nous préférons par la suite utiliser la première méthode décrite.

### III.3 C-aryl imidazoliniums

L'étape suivante a consisté à étudier la généralisation de cette méthode aux amidines. L'amidine **14** a été préparée selon un mode opératoire décrit dans la littérature.<sup>26</sup> L'allylation ne présente là encore aucune difficulté et conduit au composé **15** avec un rendement de 95%. L'ajout d'un équivalent de HCl suivi du chauffage à 105 °C pendant 12 heures conduit au C-aryl-imidazolium **16** isolé avec un rendement de 85%. La facilité de la cyclisation s'explique par la présence du groupement phényle qui agit selon un effet Thorpe-Ingold.

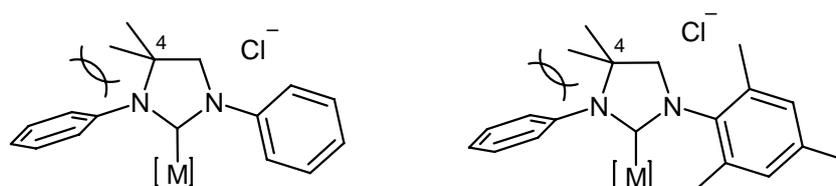


**Schéma IV-29 : Préparation du C-phényl-imidazolium 16**

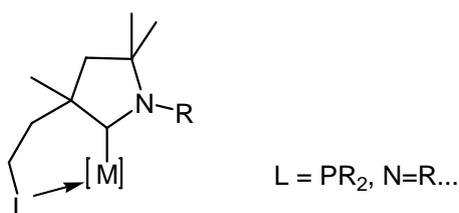
<sup>26</sup> Bambilra, S.; van Leusen, D.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Chem. Comm.* **2003**, 522-523.

## C Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis au point une nouvelle réaction d'hydro-iminiumation qui permet la préparation de sels d'iminiums et d'imidazolium cycliques avec d'excellents rendements et un coût de mise en œuvre réduit. Les sels d'iminiums cycliques CAAC, $H^+$  sont préparés avec des rendements deux fois supérieurs à la méthode initiale et l'anhydride triflique et le 1,2-époxy-2-méthylpropane ont été remplacés par des réactifs beaucoup moins coûteux : HCl et le chlorure de méthallyle. Le coût de revient de la préparation de sels d'imidazolium a quant à lui été divisé par 16 ! De plus, cette nouvelle approche permet d'accéder facilement à des motifs disubstitués en position 4. Cette substitution originale permet de bloquer la rotation d'un substituant latéral et de différencier ainsi les deux côtés du ligand. Les complexes organométalliques correspondants sont actuellement testés dans des réactions de métathèse. Nous envisageons également la synthèse de sels d'imidazoliums possédant des substituants différents sur les deux atomes d'azote.



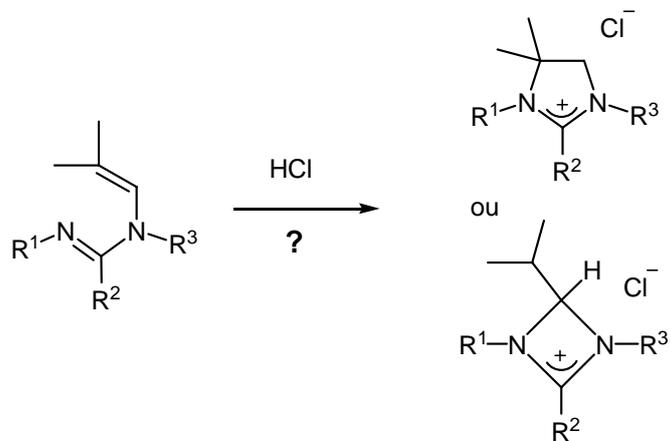
L'objectif sera ensuite la préparation de CAAC, $H^+$  fonctionnalisés, afin d'accéder à des ligands bidentates.



Les exemples de cyclisations décrits dans ce chapitre suivent les règles de Baldwin<sup>27</sup> et les cyclisations selon un mode exo ont toujours été observées. La cyclisation 4-exo-trig étant favorisée par rapport au processus 5-endo-trig, on peut maintenant s'interroger sur la possibilité de synthétiser un cycle à 4 chaînons, qui rappelons le, était une de nos premières

<sup>27</sup> Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 738.

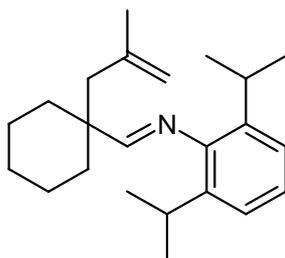
motivations. Le précurseur de choix serait le composé décrit ci-dessous, dont la synthèse est actuellement à l'étude.



# **Partie expérimentale**

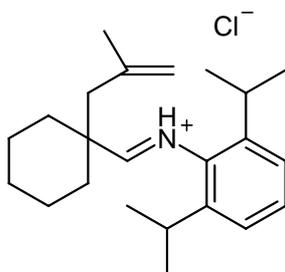


## Synthesis of 2a



An Et<sub>2</sub>O solution (20 mL) of LDA (1.18 g, 11.0 mmol) cooled to -78 °C was added to an Et<sub>2</sub>O solution (20 mL) of aldimine **1a** (3.00 g, 11.0 mmol) at -78 °C. After 15 minutes the mixture was left to warm to room temperature and stirring was continued for an additional two hours. The volatiles were then removed under vacuum affording an oily yellow/orange residue, which was dissolved in Et<sub>2</sub>O (30 mL) and cooled to -78 °C. 3-Bromo-2-methylpropene (1.11 mL, 11.1 mmol) was then slowly added. After 15 minutes the solution was warmed to room temperature and stirring was continued for an additional 12 hours. Removal of the volatiles under vacuum and extraction with hexanes afforded alkenyl aldimine **2a** as a light yellow oil in 94% yield. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.1 MHz): δ 173.6 (N=CH), 149.1 (C<sub>ipso</sub>), 142.3 (C=CH<sub>2</sub>), 137.7 (C<sub>ortho</sub>), 123.9 (C<sub>para</sub>), 123.0 (C<sub>meta</sub>), 115.5 (=CH<sub>2</sub>), 46.6 (C<sub>c-hex</sub>), 44.5 (CH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2c-hex</sub>), 27.7 (CHCH<sub>3</sub>), 26.1 (CH<sub>2c-hex</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>C=), 23.8 and 23.6 (CHCH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2c-hex</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.0 MHz): δ 7.60 (s, 1 H, CH=N), 7.18-7.09 (m, 3 H, H<sub>aro</sub>), 4.95 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>), 4.80 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>), 3.06 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (m, 2 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>C=), 1.71-1.44 (m, 8 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.21 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8, 12 H, CHCH<sub>3</sub>); MS(EI) *m/z*: 326 [M + H]<sup>+</sup>.

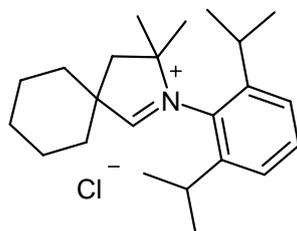
## Synthesis of 3a



To an hexane solution (10 mL) of alkenyl aldimine **2a** (1.00 g, 3.1 mmol), cooled to -78 °C, was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.54 mL, 2.0 M, 3.1 mmol). Precipitation of a white powder was immediately observed. After 15 minutes the mixture was warmed to room temperature and stirring was continued for an additional 15 minutes. Filtration of the white precipitate, washing with hexanes (2 × 10 mL), and drying under vacuum afforded the alkenyl iminium salt **3a** in 92% yield. M.p. 83 °C dec.; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.1 MHz): δ 189.8 (NH=CH), 143.0 (C<sub>ortho</sub>), 140.5 (C=CH<sub>2</sub>), 135.4 (C<sub>ipso</sub>), 130.4 (C<sub>para</sub>), 124.5 (C<sub>meta</sub>), 117.0 (=CH<sub>2</sub>), 46.7 (C<sub>c-hex</sub>), 45.7 (CH<sub>2</sub>), 34.0 (CH<sub>2c-hex</sub>), 28.7 (CHCH<sub>3</sub>), 25.1 (CH<sub>3</sub>C=), 25.0 (CH<sub>2c-hex</sub>), 24.0 (CHCH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2c-hex</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.0 MHz): δ 15.50 (s, 1 H, NH), 7.98 (s, 1 H, CH=N), 7.37 (t, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>para</sub>), 7.22 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2 H, H<sub>meta</sub>), 4.99 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>), 4.82 (s, 1 H, C=CH<sub>2</sub>), 2.99 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 2.68 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (m, 2 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.90 (m, 2 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.84 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>C=),

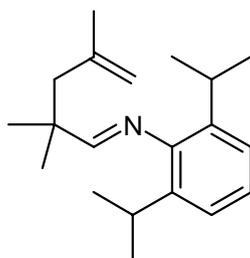
1.73 (m, 2 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.58 (m, 4 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.24 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12 H, CHCH<sub>3</sub>); MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 4a



An acetonitrile solution (10 mL) of alkenyl iminium salt **3a** (1.00 g, 2.8 mmol) in a tube sealed by a Teflon stop-cock was heated at 50 °C for 18 hours. The volatiles were removed under vacuum to afford CAAC/H<sup>+</sup> **4a** as a white powder in 88% yield. Alternatively, to an acetonitrile solution (10 mL) of alkenyl aldimine **2a** (1.00 g, 3.1 mmol), cooled to -78 °C, was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (3.08 mL, 2.0 M, 6.2 mmol). The solution was warmed to room temperature and sealed with a Teflon stop-cock, then heated at 50 °C for 18 hours. The volatiles were removed under vacuum to afford CAAC/H<sup>+</sup> **4a** as a white powder in 88% yield. M.p. 168 °C; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.1 MHz): δ 193.0 (N=CH), 144.6 (C<sub>ortho</sub>), 131.9 (C<sub>para</sub>), 129.0 (C<sub>ipso</sub>), 125.4 (C<sub>meta</sub>), 82.9 (CCH<sub>3</sub>), 53.6 (C<sub>c-hex</sub>), 45.6 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2c-hex</sub>), 30.0 (CHCH<sub>3</sub>), 29.1 (CH<sub>3</sub>), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 24.2 (CH<sub>2c-hex</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>2c-hex</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300.0 MHz): δ 10.69 (s, 1 H, CH=N), 7.42 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1 H, H<sub>para</sub>), 7.23 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2 H, H<sub>meta</sub>), 2.57 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2 H, CHCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.34 (m, 10 H, CH<sub>2c-hex</sub>), 1.47 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 6 H, CHCH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 6 H, CHCH<sub>3</sub>); MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

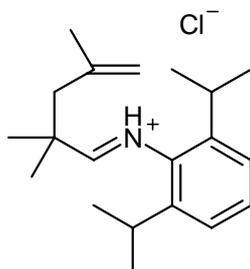
### Synthesis of 2b:



Two oven dried, argon flushed Schlenk flasks were respectively loaded with **1b** (3.00 g, 13.0 mmol), THF (20 mL) and Me<sub>2</sub>NLi (0.662 g, 13.0 mmol). Both flasks were cooled to -78 °C and the Me<sub>2</sub>NLi/THF solution was slowly added to the amine/THF solution. After 15 minutes at -78 °C the mixture was left to warm to room temperature and stirring was continued for an additional four hours. The volatiles were then removed under vacuum affording an oily yellow/orange residue which was dissolved in Et<sub>2</sub>O (30 mL) and cooled to -78 °C. At this point 3-bromo-2-methylpropene (1.44 mL, 14.3 mmol) was slowly added. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm to room temperature and stirring was continued for an additional 12 hours. Removal of the volatiles under vacuum and extraction with hexanes afforded **2b** as a light yellow oil in 97% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 173.5 (N=CH), 148.9 (C<sup>1-DIPP</sup>), 142.5 (C=), 137.6 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 123.9 (CH<sup>4-DIPP</sup>), 123.0 (CH<sup>3,5-DIPP</sup>), 115.2 (=CH<sub>2</sub>), 47.7 (CH<sub>2</sub>), 40.9 (C), 27.7, 25.2, 23.6; <sup>1</sup>H: δ 7.63 (s, 1H, CH=N), 7.13 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, H<sup>aryl</sup>), 7.09 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 4.96 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.82 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.98

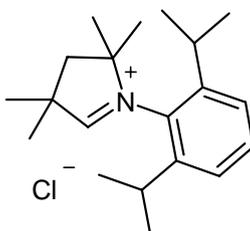
(sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 2.37 (s, 2H), 1.88 (s, 3H), 1.32 (s, 6H), 1.21 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ). MS(EI)  $m/z$ : 286  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

### Synthesis of **3b**:



An oven dried, argon flushed Schlenk flask was loaded with **2b** (1.00 g, 3.5 mmol), hexanes (10 mL) and was cooled to  $-78^\circ\text{C}$ , at which point was added a solution of HCl in  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.75 mL, 2.0 M, 3.5 mmol). Precipitation of a white powder was immediately observed. After 15 minutes at  $-78^\circ\text{C}$  the mixture was left to warm to room temperature and stirring was continued for an additional 15 minutes. Filtration of the white precipitate, washing with hexanes ( $2 \times 10$  mL), and drying under vacuum furnished **3b** in 95% yield. M.p.  $65^\circ\text{C}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  189.7 (NH=CH), 142.3 ( $\text{C}^{2,6\text{-DIPP}}$ ), 140.3 (C=), 134.3 ( $\text{C}^{1\text{-DIPP}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}^{4\text{-DIPP}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}^{3,5\text{-DIPP}}$ ), 116.0 (=CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>), 42.5 ( $\text{C}^{\text{Cy}}$ ), 28.1, 25.4, 24.3, 23.2;  $^1\text{H}$ :  $\delta$  15.83 (br s, 1H), 8.15 (s, 1H, CH=N), 7.16 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{aryl}}$ ), 6.99 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{aryl}}$ ), 4.74 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.70 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 2.38 (s, 2H), 1.60 (s, 3H), 1.42 (s, 6H), 1.01 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ).

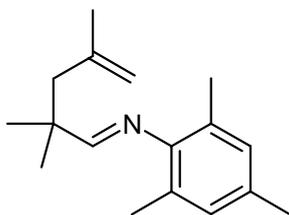
### Synthesis of **4b**:



An oven dried, argon flushed Schlenk flask was loaded with **3b** (0.900 g, 2.8 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL). The mixture was heated at  $50^\circ\text{C}$  for 24 hours, at which point the volatiles were removed under vacuum to afford **4b** in 87% yield. Alternatively, a one-pot procedure analogous to that for the preparation of **4a** was used, starting from **2b**, the mixture being heated at  $50^\circ\text{C}$  for 24 hours. Cyclic iminium salt **4b** was obtained in 92% yield. M.p.  $150^\circ\text{C}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  193.2 (N=CH), 144.3 ( $\text{C}^{\text{DIPP}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}^{\text{DIPP}}$ ), 128.8 ( $\text{C}^{\text{DIPP}}$ ), 125.2 ( $\text{CH}^{\text{DIPP}}$ ), 83.6 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.1 (CH<sub>2</sub>), 48.3 ( $\text{C}^{\text{Cy}}$ ), 29.8, 28.4, 26.6, 22.1;  $^1\text{H}$ :  $\delta$  10.28 (s, 1H, CH=N), 7.44 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^{\text{aryl}}$ ), 7.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{\text{aryl}}$ ), 2.57 (sept,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 2.40 (s, 2H), 1.63 (s, 6H), 1.48 (s, 6H), 1.26 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ), 1.11 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ); MS(FAB)  $m/z$ : 286  $[\text{M}]^+$ .

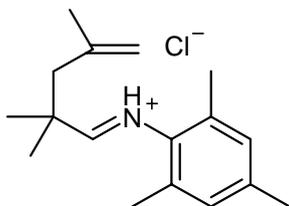
The syntheses of **2c-4c** were performed analogously to those of **2b-4b** above, instead using aldimine **1c**.

### Synthesis of **2c**



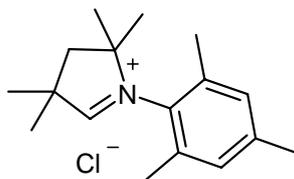
**2c** was isolated in 91% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 174.5 (N=CH), 148.6 (C<sup>Mes</sup>), 142.5 (C=), 132.5 (C<sup>Mes</sup>), 128.8 (CH<sup>Mes</sup>), 126.8 (C<sup>Mes</sup>), 115.0 (=CH<sub>2</sub>), 48.3 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3, 25.0, 20.8, 18.2; <sup>1</sup>H: δ 7.65 (s, 1H, CH=N), 6.90 (s, 2H, H<sup>aryl</sup>), 4.96 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 4.82 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.14 (s, 6H), 1.87 (s, 3H), 1.34 (s, 6H); MS(EI) *m/z*: 244 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of **3c**



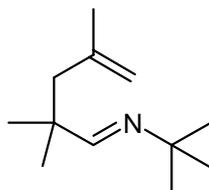
**3c** was isolated in 96% yield. M.p. 76°C; NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 191.7 (NH=CH), 140.1 (C=), 139.0 (C<sup>Mes</sup>), 133.2 (C<sup>Mes</sup>), 131.5 (C<sup>Mes</sup>), 129.1 (CH<sup>Mes</sup>), 115.5 (=CH<sub>2</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>), 42.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9, 23.9, 20.4, 17.6; <sup>1</sup>H: 14.57 (br s, 1H), 8.58 (s, 1H, CH=N), 6.59 (s, 2H, H<sup>aryl</sup>), 4.61 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 2H), 2.00 (s, 3H), 1.92 (s, 6H), 1.45 (s, 3H), 1.26 (s, 6H).

### Synthesis of **4c**



Heating **3c** at 70°C for 24 hours provided **4c** in 78% yield. Alternatively, a one-pot procedure analogous to that for the preparation of **4a** was used, starting from **2c**, the mixture being heated at 70°C for 24 hours. Cyclic iminium salt **4c** was obtained in 87% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 192.8 (N=CH), 141.2 (C<sup>Mes</sup>), 133.3 (C<sup>Mes</sup>), 130.7 (CH<sup>Mes</sup>), 130.3 (C<sup>Mes</sup>), 84.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 49.2 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>), 19.3 (CH<sub>3</sub><sup>Mes</sup>); <sup>1</sup>H: 9.15 (s, 1H, CH=N), 7.00 (s, 2H, H<sup>aryl</sup>), 2.37 (s, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.20 (s, 6H), 1.63 (s, 6H), 1.54 (s, 6H).

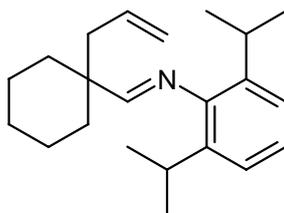
## Synthesis of 2d



The synthesis of **2d** was performed analogously to that of **2b** above, instead using aldimine **1d**. **2d** was isolated in 87% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 165.0 (N=CH), 143.3 (C=), 114.2 (=CH<sub>2</sub>), 56.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.9 (CH<sub>2</sub>), 39.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H: 7.27 (s, 1H, CH=N), 4.55 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.42 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 1.93 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

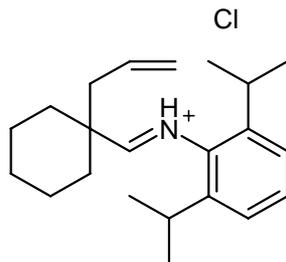
A solution of **3d** was generated in situ and detected by <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy. Further heating at 110 °C did not induce ring closure to cyclic product **4d**. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 182.6 (N=CH), 140.9 (C=), 116.5 (=CH<sub>2</sub>), 53.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.4 (CH<sub>2</sub>), 41.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>).

## Synthesis of 2e



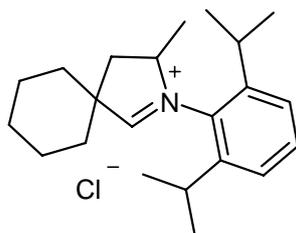
**2e**: A solution of lithium diisopropylamide (0.928 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was cooled to -78 °C, and to this was added a solution of imine **1a** (2.35 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL). The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The volatiles were then removed in vacuo, and the remaining off-white solid was stored in a glovebox. A portion of this solid (1.00 g, 3.61 mmol) was dissolved in Et<sub>2</sub>O (10 mL), and to this was added allyl bromide (0.374 mL, d = 1.398 g mol<sup>-1</sup>, 0.523 g, 4.33 mmol, predominantly *trans*) slowly at room temperature. The mixture was stirred for a further 2 hours, and the Et<sub>2</sub>O and excess allyl bromide were removed in vacuo. Hexanes (10 mL) were added and the mixture was reduced to dryness. Hexanes (10 mL) were again added, and the resulting suspension was filtered through Celite. The filtrate was reduced to dryness, more hexanes (10 mL) were added, and the suspension was filtered again through Celite. The volatiles were removed from the resulting filtrate in vacuo to provide **2e** as a colorless oil in 83% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 173.2 (N=CH), 149.2 (C<sup>1-DIPP</sup>), 137.5 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 134.1 (CH=), 123.9 (CH<sup>4-DIPP</sup>), 122.9 (CH<sup>3,5-DIPP</sup>), 117.8 (=CH<sub>2</sub>), 43.6 (C<sup>Cy</sup>), 42.9 (br, CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 27.6 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 26.1 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 22.4 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H: δ 7.66 (s, 1H, CH=N), 7.29-7.16 (m, 3H, H<sup>aryl</sup>), 6.13-5.99 (m, 1H, CH=), 5.29-5.23 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.17 (sept, J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.52 (d, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06, 1.75, 1.59 (3 × m, 10H total, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.33 (d, J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(ESI) *m/z*: 311 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 3e:



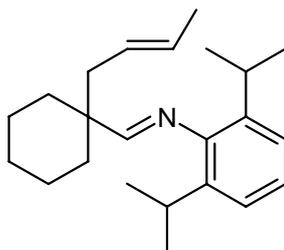
To a solution of **2e** (0.926 g, 2.97 mmol) in hexanes (10 mL) at room temperature was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.63 mL, 2.0 M, 3.27 mmol). The resulting white suspension was stirred for two hours then filtered, washed with hexanes (10 mL) and dried, providing **3e** as a white solid in 70% yield. M.p. 73-76°C; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 191.2 (N=CH), 143.5 (C<sup>2,6</sup>-DIPP), 136.6 (C<sup>1</sup>-DIPP), 133.0, 130.8 (CH<sup>4</sup>-DIPP and CH=), 125.1 (CH<sup>3,5</sup>-DIPP), 120.4 (=CH<sub>2</sub>), 47.3 (C<sup>Cy</sup>), 42.0 (br, CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 29.2 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 25.8 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 23.1 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H: δ 8.42 (s, 1H, CH=N), 7.47 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.71 Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 7.33 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.80 Hz, 2H, H<sup>aryl</sup>), 5.90-5.85 (m, 1H, CH=), 5.30-5.20 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 2.96 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.76 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.70 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.26 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.34, 1.71, 1.49, (3 × m, 2+4+4H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.21 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.81 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(ESI) *m/z*: 312 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 4e:



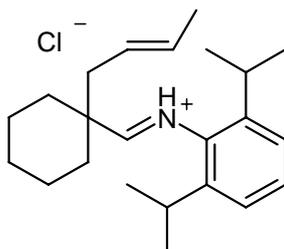
A solution of **3e** (0.400 g, 0.442 mmol) in acetonitrile (5 mL) in a sealable Schlenk tube was heated to 110°C for 8 hours. The acetonitrile was then removed and hexanes (10 mL) were added. The resulting suspension was filtered, washed with hexanes (5 mL) and dried to provide **4e** as a white solid in 81% yield. Alternatively, a one-pot procedure analogous to that for the preparation of **4a** was used, starting from **2e**, the mixture being heated at 70°C for 48 hours. Cyclic iminium salt **4e** was obtained in 90% yield. M.p. 149-150°C; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 193.5 (N=CH), 145.0, 143.8 (C<sup>2,6</sup>-DIPP), 132.6 (C<sup>4</sup>-DIPP), 131.6 (C<sup>1</sup>-DIPP), 126.0 (C<sup>3,5</sup>-DIPP), 73.4 (N-CH), 55.0 (C<sup>Cy</sup>), 40.1, 34.6, 32.2, 25.6, 22.4, 22.0 (CH<sub>2</sub>), 29.8, 29.7 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 25.8, 25.2, 23.4, 22.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>) 18.5 (NCHCH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H: δ 10.58 (s, 1H, CH=N), 7.58-7.38 (m, 3H, H<sup>aryl</sup>), 4.90 (m, 1H, N-CH), 2.80-2.73 (m, 3H, includes 1H from CH<sub>2</sub><sup>ring</sup> and CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.13-1.43 (m, 14H, remaining CH<sub>2</sub> plus NCHCH<sub>3</sub>), 1.29-1.16 (overlapping d × 4, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>). MS(ESI) *m/z*: 312 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 2f:



A solution of lithium diisopropylamide (0.928 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was cooled to -78°C, and to this was added a solution of imine **1a** (2.35 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL). The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The volatiles were then removed in vacuo, and the remaining off-white solid was stored in a glovebox. A portion of this solid (1.00 g, 3.61 mmol) was dissolved in Et<sub>2</sub>O (10 mL), and to this was added crotyl chloride (0.422 mL, 4.33 mmol, predominantly *trans*) slowly at room temperature. The mixture was stirred for a further 3 hours, and the Et<sub>2</sub>O and excess crotyl chloride were removed in vacuo. Hexanes were added and the suspension was cooled to -20°C for one hour, then filtered through Celite. The filtrate was reduced to dryness, and more hexanes were added, at which point the above cooling and filtration procedures were repeated. The volatiles were removed from the resulting filtrate in vacuo to provide **2f** as a pale yellow oil in 69% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ 173.6 (N=CH), 149.4 (C<sup>1-DIPP</sup>), 137.5 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 128.2, 126.5 (CH=, *E* isomer), 126.3, 125.6 (CH=, *Z* isomer), 123.8 (C<sup>4-DIPP</sup>), 122.9 (C<sup>3,5-DIPP</sup>), 43.8 (C<sup>Cy</sup>), 41.6 (br, CH<sub>2</sub>, both *Z* and *E*), 33.3 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 27.6 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 26.2 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 22.5 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 18.2 (=CCH<sub>3</sub>, *E* isomer), 13.2 (=CCH<sub>3</sub>, *Z* isomer); <sup>1</sup>H: δ 7.60 (s, 1H, CH=N), 7.24-7.13 (m, 3H, H<sup>aryl</sup>), 5.64 (br m, 2H, CH=), 3.14 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.81 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.46, 2.41 (2 × unresolved d, 2H total, =CCH<sub>2</sub> for both *Z* and *E* isomers), 2.03-1.59 (m × 3, 11H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.80 (unresolved d, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 1.30 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.90 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(EI) *m/z*: 326 [M + H]<sup>+</sup>.

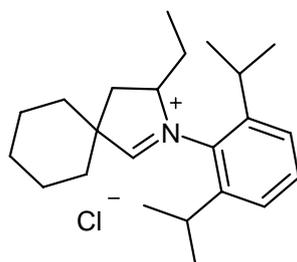
### Synthesis of 3f:



To a solution of **2f** (0.805 g, 2.47 mmol) in hexanes (10 mL) at room temperature was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.36 mL, 2.0 M, 2.72 mmol). The resulting white suspension was stirred for one hour, then filtered and dried, providing **3f** as a white solid in 65% yield. M.p. 81-83°C; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ 191.5 (N=CH), 143.6 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 136.7 (C<sup>1-DIPP</sup>), 131.4, 130.9 (CH=, *E* isomer), 129.6, 124.3 (CH=, *Z* isomer), 125.4 (C<sup>4-DIPP</sup>), 125.2 (C<sup>3,5-DIPP</sup>), 47.8 (C<sup>Cy</sup>, *Z* isomer), 47.6 (C<sup>Cy</sup>, *E* isomer), 41.0 (br, =CCH<sub>2</sub>, both *Z* and *E*), 33.3, 25.9, 23.6, 23.2 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 29.3 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 18.4 (=CCH<sub>3</sub>, *E* isomer), 13.6 (=CCH<sub>3</sub>, *Z* isomer); <sup>1</sup>H: δ 8.31 (s, 1H total, N=CH, both *Z* and *E* isomers), 7.44 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.74 Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 7.32 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.71 Hz, 2H, H<sup>aryl</sup>), 5.75-5.46 (m × 2, 2H, CH=), 2.95 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.81 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.67, 2.61 (2 × d, *J*<sub>HH</sub> = 7.20 Hz, 2H total, =CCH<sub>2</sub> for both *Z* and *E* isomers), 2.34-1.59 (m ×

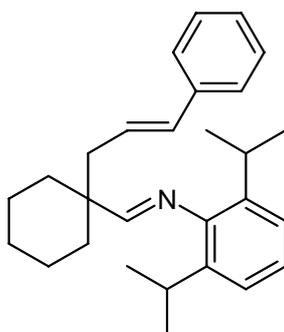
3, 11H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.69 (unresolved d, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 1.21 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 4f:



A solution of **2f** (0.789 g, 2.42 mmol) in toluene (10 mL) in a sealable Schlenk tube was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  and to this was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (2.42 mL, 2.0 M, 4.84 mmol). The mixture was then warmed to room temperature and the tube was closed and heated to  $90^{\circ}\text{C}$  for 14 hours. The volatiles were removed in vacuo to provide **4f** in 93% yield. M.p.  $142^{\circ}\text{C}$ ; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  194.4 (N=CH), 145.4, 144.3 (C<sup>2,6</sup>-DIPP), 132.9 (C<sup>4</sup>-DIPP), 132.4 (C<sup>1</sup>-DIPP), 126.4 (C<sup>3,5</sup>-DIPP), 78.7 (N-CH), 55.3 (C<sup>Cy</sup>), 38.8, 35.0, 32.5, 26.9, 26.2, 26.0, 25.7 (CH<sub>2</sub>), 30.2, 30.1 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 23.9, 23.1, 22.8, 22.3 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 11.3 (CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>); <sup>1</sup>H:  $\delta$  10.31 (s, 1H, CH=N), 7.44 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.80$  Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 7.32 (m, 2H, H<sup>aryl</sup>), 4.67 (m, 1H, N-CH), 2.80-2.57 (m, 3H, 2H from CH<sup>*i*-Pr</sup> plus 1H from NCHCH<sub>2</sub><sup>ring</sup>), 2.11-1.92 (m, 3H, includes 1H from NCHCH<sub>2</sub><sup>ring</sup>), 1.81 (m, 4H), 1.67-1.46 (m, 6H, includes CH<sub>2</sub><sup>Et</sup>), 1.30-1.17 (d  $\times$  4,  $J_{\text{HH}} =$  approx. 6.8 Hz, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 0.87 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.40$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>Et</sup>). Assignments for the aliphatic region of the <sup>1</sup>H NMR spectrum were made based on HH coupling correlations of the N-CH and CH<sub>3</sub><sup>Et</sup> protons from a COSY spectrum; MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

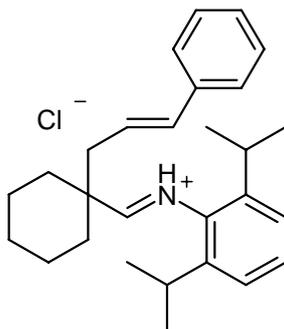
### Synthesis of 2g:



A solution of lithium diisopropylamide (0.928 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ , and to this was added a solution of imine **1a** (2.35 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL). The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The volatiles were then removed in vacuo, and the remaining off-white solid was stored in a glovebox. A portion of this solid (1.16 g, 4.19 mmol) was dissolved in Et<sub>2</sub>O (15 mL) and to this was added cinnamyl bromide (0.619 mL,  $d = 1.332$  g mol<sup>-1</sup>, 0.825 g, 4.19 mmol) slowly at room temperature. The mixture was stirred for a further 3 hours, and the Et<sub>2</sub>O was removed in vacuo. Hexanes were added and the suspension was cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$  for one hour, then filtered through Celite. The filtrate was reduced to dryness, and more hexanes were added, at which point the above cooling and filtration procedures were repeated. The volatiles were removed from the resulting filtrate in vacuo to provide **2g** as a pale yellow oil, which

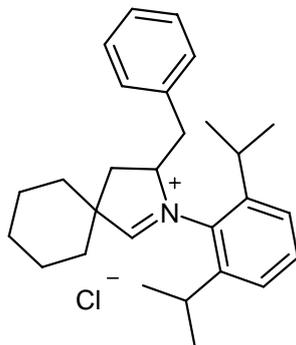
solidified upon cooling, in 76% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ 173.2 (N=CH), 149.2 (C<sup>1-DIPP</sup>), 137.6 (C<sup>1-Ph</sup>), 137.5 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 134.6, 127.2 (CH=), 128.6, 126.1 (C<sup>Ph</sup>), 126.0 (CH<sup>Ph</sup>), 123.9 (C<sup>4-DIPP</sup>), 122.9 (C<sup>3,5-DIPP</sup>), 44.2 (=CCH<sub>2</sub>), 41.6 (C<sup>Cy</sup>), 33.4 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 27.7 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 26.0 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 22.3 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H: δ 7.56 (s, 1H, CH=N), 7.33-7.04 (m, 8H, H<sup>aryl</sup>), 6.51-6.31 (m, 2H, CH=), 3.03 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.87 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.55 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.99 Hz, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 1.93-1.60 (m × 2, 11H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.17 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.87 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(EI) *m/z*: 388 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of **3g**:



A solution of **2g** (0.760 g, 1.96 mmol) in toluene (10 mL) was cooled to -78°C and to this was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (0.981 mL, 2.0 M, 1.96 mmol). The mixture was then warmed to room temperature, whereupon a white solid precipitated. The suspension was then stirred overnight, filtered, rinsed with toluene (5 mL), and dried to provide **3g** as a white powder in 57% yield. M.p. 93-96°C; NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}: δ 189.6 (N=CH), 142.6 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 136.4, 135.5 (C<sup>Ph</sup> and C<sup>1-DIPP</sup>), 135.3, 130.1 (CH=), 127.8 (C<sup>4-DIPP</sup>), 128.6, 126.3 (CH<sup>Ph</sup>), 124.3 (C<sup>3,5-DIPP</sup>), 122.3 (CH<sup>Ph</sup>), 46.8 (C<sup>Cy</sup>), 40.7 (=CCH<sub>2</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 28.6 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 24.5 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 22.4 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H: δ 7.90 (s, 1H, N=CH), 7.40-7.20 (m, 8H, H<sup>aryl</sup>), 6.66 (d, *J*<sub>HH</sub> = 15.7 Hz, 1H, PhCH=), 6.29 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=), 3.02 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.75 Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.94 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.35 Hz, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 2.43, 1.86, 1.57 (m × 3, 11H, CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 1.19 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.72 Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(FAB) *m/z*: 388 [M]<sup>+</sup>.

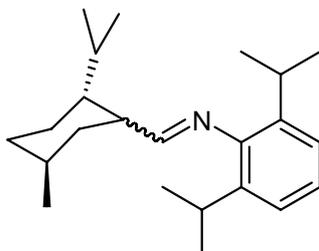
### Synthesis of **4g**:



A small sample of **3g** (150 mg, 0.354 mmol) was added to a sealable Schlenk tube, the tube was closed and the sample heated neat at 150°C for 24 hours. The resulting solid was found by <sup>1</sup>H NMR to be a 56:44 mixture of starting material **3g** and product **4g**. Heating at this temperature for a further 48 hours increases the ratio of the species to 39:61 (**3g/4g**). No traces of isomeric cyclized products were observed. Diagnostic data for **4g** (as determined

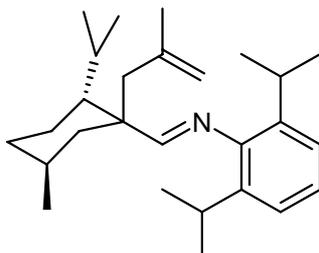
from NMR spectroscopy of the **3g/4g** mixture): NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 193.8 (N=CH), 76.9 (N-CH), 54.4 (C<sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H: δ 10.90 (N=CH), 4.76 (br m, 1H, N-CH), 2.70 (unresolved dt, 1H, CH<sub>2</sub><sup>benzyl</sup> or CH<sub>2</sub><sup>ring</sup>), 2.08 (unresolved dt, 1H, CH<sub>2</sub><sup>benzyl</sup> or CH<sub>2</sub><sup>ring</sup>). A correlation is found between the N-CH proton (δ 4.76) and signals at δ 2.9, 2.7, 2.5 and 2.1 by means of a COSY <sup>1</sup>H NMR spectrum.

### Synthesis of aldimine **1h**:



In a Schlenk tube containing activated molecular sieves (10 g), menthyl-3-carboxaldehyde (90/10 mixture of diastereomers)<sup>19</sup> (33.8 mL, 181 mmol) was added dropwise at room temperature to a solution of 2,6-diisopropylaniline (30.6 g, 173 mmol) in toluene (100 mL). The suspension was stirred for 12 hours at 100°C. After filtration, the molecular sieves were washed with hexane (60 mL). Evaporation of the solvent, and heating under vacuum at 100°C to remove all volatiles, afforded **1h** (80% d.e.) as a oily yellow solid (52.0 g, 92%). Major diastereomer: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.43 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 1H, N=CH), 7.14-7.05 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 2.98 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 2.54 (m, 2H), 1.94-1.70 (m, 4H), 1.59-1.38 (m, 2H), 1.17 (2 × overlapping d, *J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 0.97 (2 × overlapping d, *J*<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 0.90 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 171.6 (N=CH), 148.9 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 138.0 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 124.1 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 123.1 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 48.5 (CH), 45.2 (CH), 39.2 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH), 29.5 (CH), 27.7 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 23.9 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 23.7 (2 × CH<sub>3-*i*-Pr</sub> plus 1 × CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 21.6 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>); MS(HR-ESI) *m/z*: 328.3004 [M + H]<sup>+</sup> (calcd.: 328.3004).

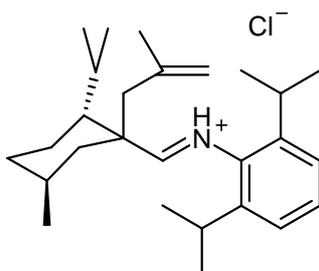
### Synthesis of alkenyl aldimine **2h**:



An Et<sub>2</sub>O solution (20 mL) of Me<sub>2</sub>NLi (0.467 g, 9.2 mmol) at -78°C was added to an Et<sub>2</sub>O solution (20 mL) of **1h** (3.00 g, 9.2 mmol) at -78°C. After 15 minutes the mixture was warmed to r.t. and stirred for an additional four hours. The volatiles were removed under vacuum affording an oily yellow/orange residue, which was dissolved in Et<sub>2</sub>O (30 mL) and cooled to -78°C. 3-Bromo-2-methylpropene (0.92 mL, 9.2 mmol) was slowly added. After 15 minutes the solution was warmed to r.t., and stirred for an additional 12 hours. Removal of the volatiles under vacuum and extraction with hexanes afforded alkenyl aldimine **2h** as a light yellow oil (3.11 g, 89%): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21 (s, 1H, N=CH), 7.33 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.27 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 5.23 and 5.04 (s × 2, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.22 (sept, *J*<sub>HH</sub>

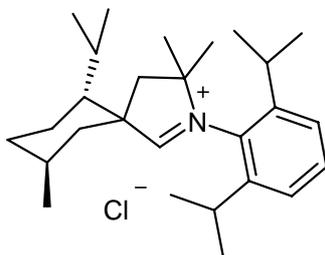
= 6.8 Hz, 2H), 2.84 (m, 2H), 2.53 (m,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1H), 2.23 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.8$  Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.07 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, 1H), 1.89 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, 1H), 1.77-1.55 (m, 4H), 1.42 (m, 12H), 1.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H), 1.16 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 3H), 1.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.1 (N=CH), 149.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 142.8 (C=), 137.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 123.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 116.4 (=CH<sub>2</sub>), 49.2, 47.7, 45.7, 44.1, 35.8, 29.3, 27.8, 26.5, 26.0, 24.0, 23.9, 23.7, 23.2, 23.1, 19.1; MS(EI)  $m/z$ : 382 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of alkenyl aldiminium **3h**:



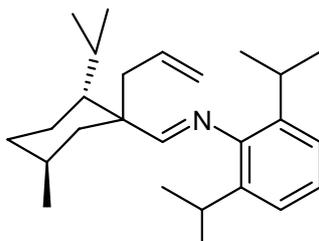
To a hexane solution (10 mL) of **2h** (1.00 g, 2.6 mmol) at  $-78^\circ\text{C}$  was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.30 mL, 2.0 M, 2.6 mmol). Precipitation of a white powder was immediately observed. After 15 minutes the mixture was warmed to r.t. and stirred for an additional 15 minutes. Filtration of the precipitate, washing with hexanes ( $2 \times 10$  mL), and drying under vacuum afforded the alkenyl iminium salt **3h** as a white powder (1.01 g, 92%): mp  $60\text{--}62^\circ\text{C}$  dec.;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.66 (br s, 1H, NH), 8.31 (s, 1H, N=CH), 7.24 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 5.08 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.93 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.07 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz, 1H), 2.95 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H), 2.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz, 1H), 2.43 (br d,  $J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, 1H), 2.30 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H), 1.95 (s, 2H), 1.86-1.50 (m, 6H), 1.34 (m, 2H), 1.26 (dd,  $J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 12H), 0.99 (br t,  $J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 6H), 0.79 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.9 (N=CH), 143.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 139.2 (C=), 134.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 124.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 119.2 (=CH<sub>2</sub>), 51.7 (C<sub>men</sub>), 46.6 (CH<sub>3</sub>/CH), 45.7 (CH<sub>2</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>3</sub>/CH), 28.8 (CH<sub>3</sub>/CH), 26.1 (CH<sub>3</sub>/CH), 26.0 (CH<sub>3</sub>/CH), 24.2 (CH<sub>3</sub>/CH), 23.9 (CH<sub>3</sub>/CH), 23.4 (CH<sub>3</sub>/CH), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>/CH), 18.3 (CH<sub>3</sub>/CH).

### Synthesis of CAAC,H<sup>+</sup> **4h**:



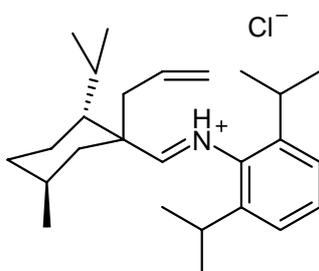
An oven dried, argon flushed, sealable Schlenk tube with a Teflon stopcock was loaded with **3h** (1.00 g, 2.4 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL). The mixture was heated at  $55^\circ\text{C}$  for six hours. The volatiles were removed under vacuum to afford **4h** as a white powder (0.92 g, 92%): mp  $157^\circ\text{C}$ ; the spectroscopic data are similar to those reported for the trifluoromethane sulfonate salt.<sup>15a</sup>

### Synthesis of alkenyl aldimine **2i**:



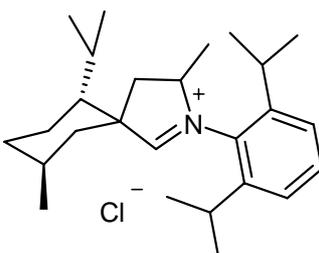
Following the same procedure used for **2h**, but with 3-bromo-2-methylpropene, **2i** was obtained as a light yellow oil (94%):  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.98 (s, 1H, N=CH), 7.16-7.06 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.02-5.88 (m, 1H, CH=), 5.20 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.16 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.97 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H), 2.67-2.45 (m, 2H), 2.26-2.15 (m, 1H), 2.00-1.66 (m, 4H), 1.46-1.26 (m, 4H), 1.20 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 12H), 1.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H), 1.16 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 3H), 1.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.9 (N=CH), 149.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 134.7 (CH=), 123.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 123.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 118.4 (=CH<sub>2</sub>), 48.4 ( $\text{C}_{\text{men}}$ ), 48.1, 44.9, 41.8, 35.8, 29.2, 27.7, 25.6, 24.4, 23.8, 23.7, 23.3, 23.0, 19.2; MS(EI)  $m/z$ : 368 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.

### Synthesis of alkenyl aldiminium salt **3i**:



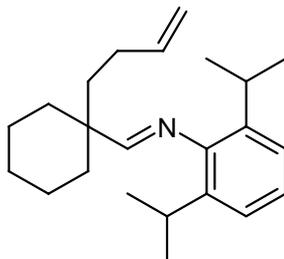
Following the same procedure used for **3h**, but starting from **2i** (1.00 g, 2.7 mmol), **3i** was obtained as a white solid (0.99 g, 90%): mp 60°C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.47 (br s, 1H), 8.15 (s, 1H, N=CH), 7.26 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.75 (m, 1H, CH=), 5.21 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.19 (br d, =CH<sub>2</sub>), 3.08 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.1, 13.9$  Hz, 1H), 2.84 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H), 2.66 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.1, 13.9$  Hz, 1H), 2.44 (dd,  $J_{\text{HH}} = 12.8, 13.9$  Hz, 1H), 2.08 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 1H), 1.79 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1H), 1.69 (d,  $J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 1H), 1.53 (br s, 1H), 1.45 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, 2H), 1.22 (br s, 1H), 1.16 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12H), 0.96 (br s, 1H), 0.99 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 6H), 0.69 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  185.1 (N=CH), 141.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 131.3 (CH=), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 120.6 (=CH<sub>2</sub>), 50.0 ( $\text{C}_{\text{men}}$ ), 47.3 (CH), 44.7, 40.5, 34.8, 29.9, 28.3, 25.4, 23.7, 23.5, 22.9, 22.3, 18.3.

### Synthesis of CAAC, H<sup>+</sup> **4i**:



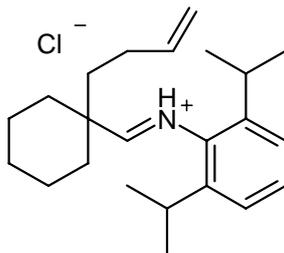
Cyclic iminium salt **4i** was prepared in one pot starting from **2i**. An oven dried, argon flushed, sealable Schlenk tube with a Teflon stopcock was loaded with **2i** (1.00 g, 2.7 mmol), toluene (10 mL) and was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ , at which point was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.36 mL, 2.0 M, 2.7 mmol). Precipitation of a white powder (**3i**) was immediately observed. After 15 minutes at  $-78^{\circ}\text{C}$  the mixture was left to warm to r.t. and stirred for an additional 15 minutes. The mixture was heated at  $110^{\circ}\text{C}$  for 24 hours, after which time the volatiles were removed under vacuum to afford **4i** as a 91:9 ratio of diastereomers (0.86 g, 86%). The major isomer was obtained optically pure by recrystallization from chloroform at  $-30^{\circ}\text{C}$ : mp  $150^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  10.45 (s, 1H, N=CH), 7.60 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.46-7.42 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.87 (sext,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 1H, CH), 2.97 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H), 2.67-2.45 (m, 2H) 2.26-2.15 (m, 1H), 2.00-1.66 (m, 4H), 1.46-1.26 (m, 4H), 1.20 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 12H), 1.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H), 1.16 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 3H), 1.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 3H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  194.6 (N=CH), 145.6 (C<sub>ar</sub>), 144.3 (C<sub>ar</sub>), 133.1 (CH<sub>ar</sub>), 132.0 (C<sub>ar</sub>), 126.7 (CH<sub>ar</sub>), 126.5 (CH<sub>ar</sub>), 72.8 (CH), 60.2, 50.3, 48.5 (CH<sub>2</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 31.1, 30.3, 29.9, 27.4, 26.6, 25.4, 24.0 (CH<sub>2</sub>), 23.7, 23.5, 23.3, 22.6, 19.1, 18.4; MS(ESI)  $m/z$ : 368 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of **2j**:



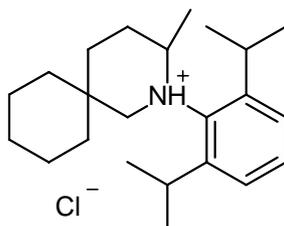
A solution of lithium diisopropylamide (0.928 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ , and to this was added a solution of imine **1a** (2.35 g, 8.66 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL). The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The volatiles were then removed in vacuo, and the remaining off-white solid was stored in a glovebox. A portion of this solid (1.00 g, 3.61 mmol) was suspended in hexanes (10 mL) and to this was added 4-bromobutene (0.403 mL,  $d = 1.33$  gmol<sup>-1</sup>, 0.535 g, 3.97 mmol) slowly at room temperature. The mixture was stirred for a further 3 hours, the hexanes were removed in vacuo, and the residue was dried thoroughly. More hexanes were added and the suspension was cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$  for one hour, then filtered through Celite. The filtrate was once more reduced to dryness, and more hexanes were added, at which point the above cooling and filtration procedures were repeated. The volatiles were removed from the resulting filtrate in vacuo to provide **2j** as a pale yellow oil in 81% yield. NMR (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  173.6 (N=CH), 149.3 (C<sup>1-DIPP</sup>), 139.0 (CH=), 137.6 (C<sup>2,6-DIPP</sup>), 123.9 (C<sup>4-DIPP</sup>), 123.0 (C<sup>3,5-DIPP</sup>), 114.5 (=CH<sub>2</sub>), 43.4 (C<sup>Cy</sup>), 37.5 (br, =CCH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 28.2 (=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.7 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 26.2 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 22.5 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H:  $\delta$  7.48 (s, 1H, CH=N), 7.15-7.03 (m, 3H, H<sup>aryl</sup>), 5.91-5.78 (m, 1H, CH=), 5.07-4.96 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 2.99 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.89$  Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.13, 1.88, 1.66, 1.57 (4 × m, 14H total, CH<sub>2</sub>), 1.18 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.87$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 3j:



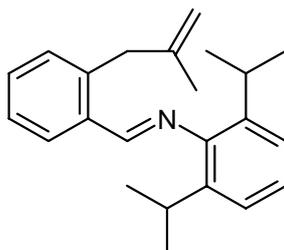
A solution of **2j** (0.954 g, 2.93 mmol) in hexanes (15 mL) was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  and to this was added a solution of HCl in Et<sub>2</sub>O (1.61 mL, 2.0 M, 3.22 mmol). The mixture was then warmed to room temperature, whereupon a white solid precipitated. The suspension was then stirred for one hour, filtered, rinsed with hexanes and dried to provide **3j** as a white powder in 57% yield. M.p.  $64\text{--}66^{\circ}\text{C}$ ; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  192.6 (N=CH), 143.9 (C<sup>2,6</sup>-DIPP), 138.6 (CH=), 135.8 (C<sup>1</sup>-DIPP), 131.4 (C<sup>4</sup>-DIPP), 125.3 (C<sup>3,5</sup>-DIPP), 116.0 (=CH<sub>2</sub>), 47.6 (C<sup>Cy</sup>), 37.7 (br, =CCH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 29.5 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 29.0 (=CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>), 23.8 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 23.5 (CH<sub>2</sub><sup>Cy</sup>); <sup>1</sup>H:  $\delta$  14.77 (NH), 8.41 (s, 1H, CH=), 7.50 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.74$  Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 7.33 (unresolved d, 2H, H<sup>aryl</sup>), 5.93-5.82 (m, 1H, CH=), 5.15-5.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=), 2.96 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.81$  Hz, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.39, 2.17, 1.98, 1.73, 1.48 (m  $\times$  5, 2+2+2+6+2H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.78$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>); MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 4j:



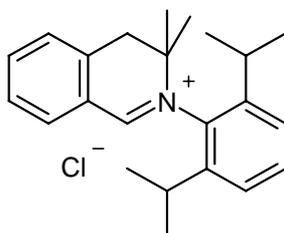
A solution of **3j** (0.160 g, 0.442 mmol) in acetonitrile (0.5 mL) in a sealable Schlenk tube was heated to  $90^{\circ}\text{C}$  for 40 hours. The acetonitrile was then removed and the residue was stirred with Et<sub>2</sub>O (15 mL). The resulting powdery suspension was filtered and dried to provide **4j** as a white solid in 68% yield. Alternatively, a one-pot procedure analogous to that for the preparation of **4a** was used, starting from **2j**, the mixture being heated at  $90^{\circ}\text{C}$  for 40 hours. Cyclic iminium salt **4j** was obtained in 89% yield. M.p.  $129\text{--}130^{\circ}\text{C}$ ; NMR (CD<sub>3</sub>CN) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  191.5 (N=CH), 144.0, 143.4 (C<sup>2,6</sup>-DIPP), 137.6 (C<sup>1</sup>-DIPP), 132.3 (C<sup>4</sup>-DIPP), 126.2, 126.0 (C<sup>3,5</sup>-DIPP), 63.8 (N-CH), 42.8 (C<sup>Cy</sup>), 32.7, 31.6, 26.1, 25.4, 23.5, 20.3, 20.2 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sup>*i*-Pr</sup>), 25.6, 25.2, 23.0, 22.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>), 18.0 (NCHCH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H:  $\delta$  9.09 (s, 1H, CH=N), 7.59 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.79$  Hz, 1H, H<sup>aryl</sup>), 7.44 (m, 2H, H<sup>aryl</sup>), 4.20 (m, 1H, N-CH), 2.72-2.56 (overlapping sept  $\times$  2, 2H, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 2.35-2.24 (m, 1H, 1H from NCHCH<sub>2</sub><sup>ring</sup>), 2.08-1.60 (br m, 13H, CH<sub>2</sub> plus 1H from NCHCH<sub>2</sub><sup>ring</sup>), 1.36-1.29 (m, 9H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup> plus NCHCH<sub>3</sub>), 1.22-1.16 (m, 6H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>). A correlation is found between the N-CH proton ( $\delta$  4.20) and signals at  $\delta$  2.3 (1H of CH<sub>2</sub>), 2.1 (1H of CH<sub>2</sub>) and 1.3 (CH<sub>3</sub>) by means of a COSY <sup>1</sup>H NMR spectrum; MS(FAB)  $m/z$ : 326 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of alkenyl aldimine **6**:



A solution of *n*-BuLi in hexanes (3.6 mL, 1.6 M, 5.8 mmol) was added dropwise to an Et<sub>2</sub>O solution (20 mL) of **5** (2.00 g, 5.8 mmol) at  $-78^{\circ}\text{C}$ . After 15 minutes, the mixture was warmed to r.t. and stirred for an additional hour. The mixture was then cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  and 3-bromo-2-methylpropene (0.59 mL, 5.8 mmol) was slowly added. After 15 minutes, the solution was warmed to r.t. and stirred for an additional 12 hours. Removal of the volatiles under vacuum and extraction with hexanes afforded **6** as a light yellow oil (1.80 g, 97%): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.49 (s, 1H, N=CH), 8.32-8.28 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.32-8.28 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.50-7.44 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.33-7.30 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.26-7.18 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 4.89 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.48 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.07 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 1.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  160.7 (N=CH), 149.8 (C<sub>ar</sub>/C=), 145.2 (C<sub>ar</sub>/C=), 140.0 (C<sub>ar</sub>), 137.8 (C<sub>ar</sub>), 134.6 (C<sub>ar</sub>), 131.3 (CH<sub>ar</sub>), 131.1 (CH<sub>ar</sub>), 127.6 (CH<sub>ar</sub>), 127.2 (CH<sub>ar</sub>), 124.2 (CH<sub>ar</sub>), 123.2 (CH<sub>ar</sub>), 112.7 (=CH<sub>2</sub>), 40.9 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>3</sub>); MS(EI) *m/z*: 320 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of dihydroisoquinolinium **7**:



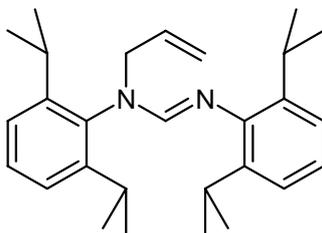
Salt **7** was prepared from **6** following the same procedure as for the synthesis of **4b**. Precipitation of the residue from Et<sub>2</sub>O afforded **7** as a white powder (95%): mp  $118^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.98 (s, 1H, N=CH), 8.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.82 (br dd, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.80-7.47 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 7.31 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 3.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 1.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>), 1.21 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3*i*-Pr</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  172.0 (NH=CH), 143.8 (C<sub>ar</sub>), 139.5 (CH<sub>ar</sub>), 138.1 (CH<sub>ar</sub>), 136.7 (C<sub>ar</sub>), 135.0 (C<sub>ar</sub>), 131.2 (CH<sub>ar</sub>), 129.0 (CH<sub>ar</sub>), 125.1 (CH<sub>ar</sub>), 125.0 (CH<sub>ar</sub>), 67.8 (N-C), 40.7 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>); MS(HR-ESI) *m/z*: 320.2373 [M]<sup>+</sup> (calcd.: 320.2378).

### Synthesis of alkenyl formamidines **9a-e**:

To a THF solution (40 mL) of the corresponding formamidines **8** (5.5 mmol) at  $-78^{\circ}\text{C}$  was added a solution of *n*-BuLi in hexanes (5.5 mmol). The mixture was stirred for 30 minutes, then was allowed to warm to r.t. and stirred for a further 12 hours. The mixture was again cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ , and 3-bromopropene (5.5 mmol) or 3-bromo-2-methylpropene (5.5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for 30 minutes at  $-78^{\circ}\text{C}$  then heated at  $50^{\circ}\text{C}$  for

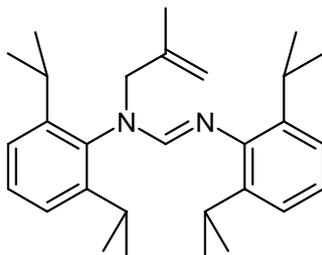
12 hours. Removal of the volatiles under vacuum and extraction with hexanes afforded derivatives **9a-e**.

### Synthesis of **9a** :



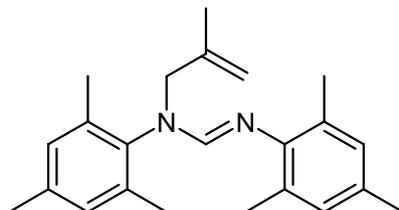
Derivative **9a** was obtained as a white solid (94%): mp 62°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.37-6.99 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{ar}}$  and  $\text{N}=\text{CH}$ ), 6.26-6.13 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5.19 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.15 (br s, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.42 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33-3.18 (m, 4H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 1.30 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.15 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.1 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 148.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 147.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 133.4 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 128.9, 124.4, 122.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta/para}}$ ), 118.3 ( $=\text{CH}_2$ ), 53.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 28.0 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 24.4 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 23.8 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ); MS(EI)  $m/z$ : 405 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ .

### Synthesis of **9b** :



**9b** was obtained as a white solid (89%): mp 73°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.34-6.96 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{ar}}$  and  $\text{N}=\text{CH}$ ), 4.84 (s, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.68 (s, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.41 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.24 (m, 4H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 1.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.20 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.12 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.2 ( $\text{N}=\text{CH}$ ), 148.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 147.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 141.5 (C), 140.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 128.7, 124.4, 122.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta/para}}$ ), 115.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 55.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 28.0 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 25.6 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 24.5 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 23.8 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ); MS(EI)  $m/z$ : 419 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ .

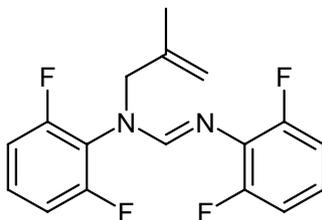
### Synthesis of **9c** :



**9c** was obtained as a white solid (91%): mp 72°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.91 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.80 (br s, 1H,  $\text{N}=\text{CH}$ ), 6.69 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.77 (br s, 2H,  $=\text{CH}_2$ ), 4.36 (br s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.28

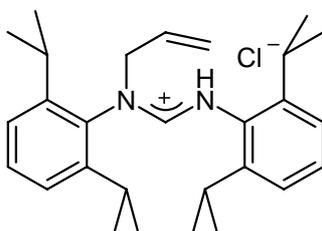
(s, 10H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 8H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 153.4 (N=CH), 148.8 (C<sub>ar</sub>), 143.4 (C<sub>ar</sub>), 140.6 (C), 137.6 (C<sub>ar</sub>), 137.4 (C<sub>ar</sub>), 131.2 (C<sub>ar</sub>), 130.0, 129.4 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 115.1 (=CH<sub>2</sub>), 54.2 (CH<sub>2</sub>), 22.6, 21.3, 21.2, 19.7, 18.8 (CH<sub>3</sub>); MS(EI) *m/z*: 335 [M + H]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 9d :



**9d** was obtained as a yellow oil (92%): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.89 (m, 1H, N=CH), 7.26 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.00 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.87 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 4.87 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.81 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.63 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 159.2 (d, *J*<sub>CF</sub> = 226.0 Hz, C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 156.4 (dd, *J*<sub>CF</sub> = 244.1, 6.0 Hz, C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 155.8 (N=CH), 140.6 (C), 128.2 (t, *J*<sub>CF</sub> = 8.8 Hz, CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 122.4 (t, *J*<sub>CF</sub> = 9.6 Hz, CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 114.1 (=CH<sub>2</sub>), 112.4 (d, *J*<sub>CF</sub> = 22.4 Hz, CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 111.5, (br s, CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 51.7 (CH<sub>2</sub>), 20.0 (CH<sub>3</sub>), C<sup>ipso</sup> not observed; MS(EI) *m/z*: 323 [M + H]<sup>+</sup>.

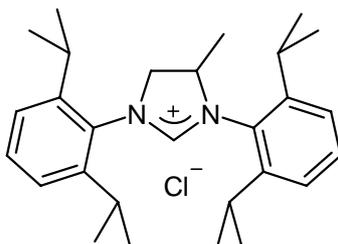
### Synthesis of alkenyl formamidinium 10a:



Following the procedure described for the synthesis of **3a**, derivative **10a** was obtained from **9a** as a white powder (95%). Crystals were grown from chloroform: mp 151°C dec.; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0 (d, *J*<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 1H, NH), 7.52-7.40 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.36-7.19 (m, 6H, H<sub>ar</sub> + N=CH), 5.97 (m, 1H, CH=), 5.64 (d, *J*<sub>HH</sub> = 16.9 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.38 (d, *J*<sub>HH</sub> = 10.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.14 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 3.00 (sept, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 1.40 (br d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 1.32 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 1.22 (br d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 1.15 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3-*i*-Pr</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 155.5 (N=CH), 146.0 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 145.8 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 135.7 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 132.2 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 131.0 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 129.9 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 128.0 (CH=), 125.3 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 124.2 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 123.8 (=CH<sub>2</sub>), 57.2 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 25.5 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 24.4 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 24.0 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>), 23.6 (CH<sub>3-*i*-Pr</sub>); MS(HR-ESI) *m/z*: 405.3266 [M]<sup>+</sup> (calcd.: 405.3264).

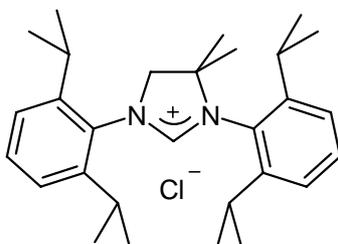
**Synthesis of NHC,H<sup>+</sup> 11a-e from 9a-e:** Following the procedure described for the synthesis of **4b**, but heating at the temperature and during time indicated hereafter, derivatives **11a-e** were isolated as white solids after washing with toluene and ether.

### Synthesis of 11a :



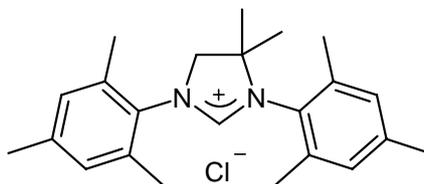
**11a:** 36 h at 135°C; 83% yield; mp 204°C; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>, 20:1): δ 9.39 (s, 1H, N=CH), 7.53 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.56 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 4.88 (m, 1H, CH), 4.63 (t, *J*<sub>HH</sub> = 11.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 11.8, 10.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.04 (m, 4H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 1.45 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m, 12H, CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 1.26-1.21 (m, 12H, CH<sub>*3i*-Pr</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>, 20:1): δ 161.5 (N=CH), 148.4 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 147.7 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 147.6 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 147.3 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 132.4 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 130.7 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 128.7 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 126.2 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 126.0 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 63.5 (CH), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 29.9 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 26.2 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 25.6 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 24.1 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 24.0 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 23.5 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>); MS(FAB) *m/z*: 405 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 11b :



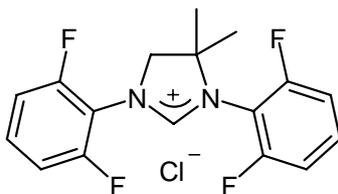
**11b:** 24 h at 110°C; 80% yield; mp 212°C; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 10.45 (s, 1H, N=CH), 7.58 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.43 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 4.23 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (m, 4H, CH<sub>*i*-Pr</sub>), 1.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 1.40 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 1.30 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>*3i*-Pr</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 161.9 (N=CH), 149.9 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 148.1 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 132.8 (CH<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 131.5 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 127.5 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 126.6 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 126.4 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 72.2 (C), 67.0 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 30.6 (CH<sub>*i*-Pr</sub>), 27.8 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 27.4 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 26.2 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 24.4 (CH<sub>*3i*-Pr</sub>), 23.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); MS(FAB) *m/z*: 419 [M]<sup>+</sup>.

### Synthesis of 11c :



**11c:** 12 h at 135°C; 78% yield; mp 166°C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 9.76 (s, 1H, N=CH), 7.01 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.98 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 2.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 159.4 (N=CH), 140.5 (C<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 140.3 (C<sub>ar</sub><sup>para</sup>), 137.0 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 135.0 (C<sub>ar</sub><sup>ortho</sup>), 133.8 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 130.6 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 130.2 (CH<sub>ar</sub><sup>meta</sup>), 127.4 (C<sub>ar</sub><sup>ipso</sup>), 71.5 (C), 64.0 (CH<sub>2</sub>), 27.2, 21.2, 21.1, 20.1, 18.3 (CH<sub>3</sub>); MS(FAB) *m/z*: 335 [M]<sup>+</sup>.

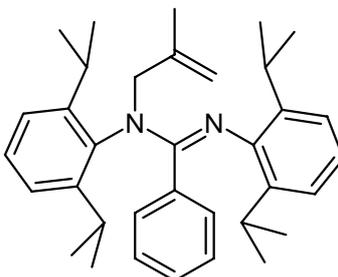
### Synthesis of **11d** :



**11d**: 12 h at 135°C; 79% yield; mp 186°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  9.54 (s, 1H, N=CH), 7.56 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.45 (m 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 (m 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  162.1 (N=CH), 160.2 (dd,  $J_{\text{CF}} = 249.7$ , 6.0 Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 158.1 (dd,  $J_{\text{CF}} = 248.2$ , 6.0 Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho}}$ ), 134.8 (t,  $J_{\text{CF}} = 10.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 132.9 (t,  $J_{\text{CF}} = 10.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 114.0 (dd,  $J_{\text{CF}} = 7.4$ , 3.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 113.8, (dd,  $J_{\text{CF}} = 6.8$ , 3.3 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta}}$ ), 72.9 (C), 64.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_3$ ); MS(HR-ESI)  $m/z$ : 323.1178 [ $\text{M}$ ] $^+$  (calcd.: 323.1171).

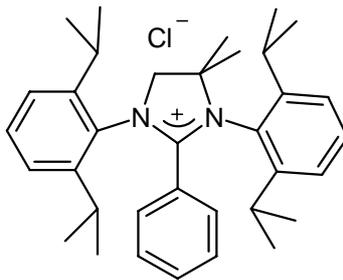
**Synthesis of NHC, $\text{H}^+$ s **11a,b** from **8a****: A tube sealed by a Teflon stop-cock was loaded with **8a** (2.00g, 5.5 mmol), toluene (20 mL) and 3-bromopropene (0.474 mL, 5.5 mmol) or 3-bromo-2-methylpropene (0.54 mL, 5.5 mmol). Heating for 36 hours at 135°C or 24 h at 110°C afforded **11a** and **11b**, respectively, as white solids after removal of the volatiles in vacuo, and washing with toluene. **11a**: 1.76 g, 66%; mp 200°C. **11b**: 1.92 g, 70%; mp 204°C.

### Synthesis of **15**:



Following the procedure for **9a**, amidine **14** (1.17 g, 2.7 mmol) was converted to its corresponding alkenyl derivative using one equivalent of *n*-BuLi and 3-bromo-2-methylpropene. The alkenyl amidine was obtained as a white solid (1.25 g, 95%): mp 90°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.42-6.84 (m, 11H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.25 (s, 1H, = $\text{CH}_2$ ), 4.98 (s, 1H, = $\text{CH}_2$ ), 4.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 3.17 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 1.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.19 (2  $\times$  overlapping d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 0.98 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.7 (N=C), 147.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho-DIPP}}$ ), 145.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 142.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 141.4 (C=), 138.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho-DIPP}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 128.9, 128.4, 128.0, 127.0, 124.4, 122.6, 121.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{meta,para}}$ ), 110.5 (=CH $_2$ ), 58.6 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 28.4 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 26.6 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 23.2 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 22.3 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ); MS(FAB)  $m/z$ : 495 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ .

## Synthesis of **16** :



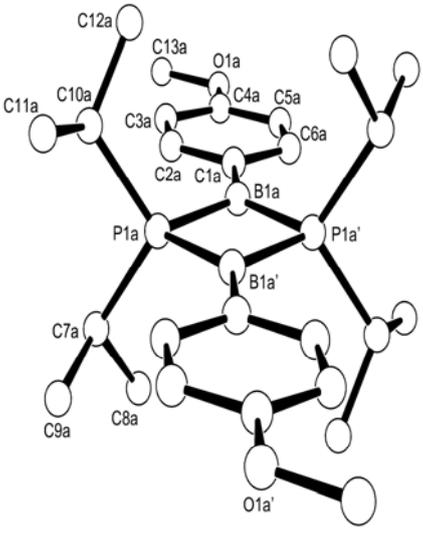
Following the procedure described for the synthesis of **4b**, **16** was obtained from **15** in 85% yield: mp 181°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.40-7.24 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.17-7.03 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.92 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 1.71 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 1.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 0.86 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 0.70 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  165.8 ( $\text{N}=\text{C}$ ), 147.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho-DIPP}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ortho-DIPP}}$ ), 134.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}^{\text{para}}$ ), 129.5, 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 126.2, 125.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}^{\text{ipso}}$ ), 70.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 66.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 29.1 ( $\text{CH}_{i\text{-Pr}}$ ), 26.3 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 25.6 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 25.1 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 24.5 ( $\text{CH}_{3i\text{-Pr}}$ ), 23.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); MS(FAB)  $m/z$ : 495  $[\text{M}]^+$ .

# **Annexes**



# X-Ray Structures

Are presented here only the structures which have not been deposited on the Cambridge Crystallographic Data Base.

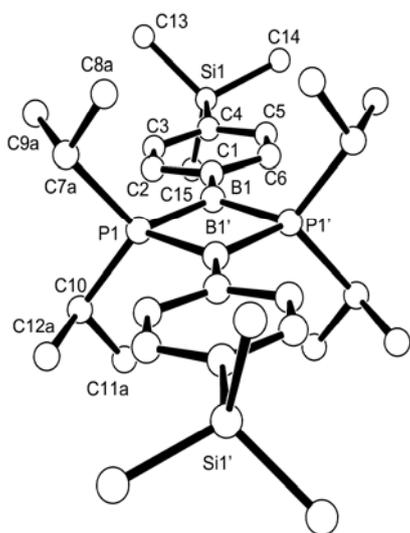
|  |   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
|--|---|--|----------------|-------------|-------------|----------------------|------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------|---|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---|--------|-----------------------|--------|----------------------------|-------------------|-------------------|---|--------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------|------------|-----------------------------|------------------------------------|--|
|   | <p><b>Diradical-OMe</b></p> <table border="0"> <tr> <td>Crystal system</td> <td>Triclinic</td> </tr> <tr> <td>Space group</td> <td>P-1</td> </tr> <tr> <td>Unit cell dimensions</td> <td></td> </tr> <tr> <td><math>a = 9.0843(15) \text{ \AA}</math></td> <td><math>\alpha = 79.186(2)^\circ</math></td> </tr> <tr> <td><math>b = 9.1351(15) \text{ \AA}</math></td> <td><math>\beta = 75.049(2)^\circ</math></td> </tr> <tr> <td><math>c = 17.421(3) \text{ \AA}</math></td> <td><math>\gamma = 72.593(2)^\circ</math></td> </tr> <tr> <td>Volume</td> <td><math>1323.2(4) \text{ \AA}^3</math></td> </tr> <tr> <td>Density (calculated)</td> <td><math>1.180 \text{ Mg/m}^3</math></td> </tr> <tr> <td>Absorption coefficient</td> <td><math>0.185 \text{ mm}^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td>Crystal size</td> <td><math>0.16 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3</math></td> </tr> </table> | Crystal system   | Triclinic      | Space group | P-1         | Unit cell dimensions |            | $a = 9.0843(15) \text{ \AA}$ | $\alpha = 79.186(2)^\circ$ | $b = 9.1351(15) \text{ \AA}$ | $\beta = 75.049(2)^\circ$ | $c = 17.421(3) \text{ \AA}$ | $\gamma = 72.593(2)^\circ$      | Volume         | $1323.2(4) \text{ \AA}^3$ | Density (calculated)                    | $1.180 \text{ Mg/m}^3$ | Absorption coefficient | $0.185 \text{ mm}^{-1}$ | Crystal size           | $0.16 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3$ |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Crystal system   | Triclinic   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Space group  | P-1   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Unit cell dimensions   |   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| $a = 9.0843(15) \text{ \AA}$   | $\alpha = 79.186(2)^\circ$  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| $b = 9.1351(15) \text{ \AA}$   | $\beta = 75.049(2)^\circ$   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| $c = 17.421(3) \text{ \AA}$  | $\gamma = 72.593(2)^\circ$  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Volume   | $1323.2(4) \text{ \AA}^3$   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Density (calculated)   | $1.180 \text{ Mg/m}^3$  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Absorption coefficient   | $0.185 \text{ mm}^{-1}$   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Crystal size   | $0.16 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3$   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| <table border="0"> <tr> <td>Empirical formula</td> <td><math>\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{O}_2\text{P}_2</math></td> </tr> <tr> <td>Formula weight</td> <td>470.16</td> </tr> <tr> <td>Temperature</td> <td>100(2) K</td> </tr> <tr> <td>Wavelength</td> <td>0.71073 \AA</td> </tr> <tr> <td>Z</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>F(000)</td> <td>508</td> </tr> <tr> <td>Theta range for data collection</td> <td>1.22 to 26.37°</td> </tr> <tr> <td>Index ranges</td> <td>-11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 20</td> </tr> <tr> <td>Reflections collected</td> <td>9694</td> </tr> <tr> <td>Independent reflections</td> <td>5273 [R(int) = 0.0497]</td> </tr> <tr> <td>Completeness to theta = 26.37°</td> <td>97.3 %</td> </tr> <tr> <td>Absorption correction</td> <td>Sadabs</td> </tr> <tr> <td>Max. and min. transmission</td> <td>0.9817 and 0.9710</td> </tr> <tr> <td>Refinement method</td> <td>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>Data / restraints / parameters</td> <td>5273 / 0 / 300</td> </tr> <tr> <td>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></td> <td>0.940</td> </tr> <tr> <td>Final R indices [I &gt; 2σ(I)]</td> <td>R1 = 0.0466, wR2 = 0.0962</td> </tr> <tr> <td>R indices (all data)</td> <td>R1 = 0.0893, wR2 = 0.1086</td> </tr> <tr> <td>Extinction coefficient</td> <td>0.0000(13)</td> </tr> <tr> <td>Largest diff. peak and hole</td> <td>0.396 and -0.363 e.Å<sup>-3</sup></td> </tr> </table> | Empirical formula   | $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{O}_2\text{P}_2$ | Formula weight | 470.16      | Temperature | 100(2) K             | Wavelength | 0.71073 \AA                  | Z                          | 2                            | F(000)                    | 508                         | Theta range for data collection | 1.22 to 26.37° | Index ranges              | -11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 20 | Reflections collected  | 9694                   | Independent reflections | 5273 [R(int) = 0.0497] | Completeness to theta = 26.37°              | 97.3 % | Absorption correction | Sadabs | Max. and min. transmission | 0.9817 and 0.9710 | Refinement method | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> | Data / restraints / parameters | 5273 / 0 / 300 | Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.940 | Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0466, wR2 = 0.0962 | R indices (all data) | R1 = 0.0893, wR2 = 0.1086 | Extinction coefficient | 0.0000(13) | Largest diff. peak and hole | 0.396 and -0.363 e.Å <sup>-3</sup> |  |
| Empirical formula  | $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{O}_2\text{P}_2$  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Formula weight   | 470.16  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Temperature  | 100(2) K  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Wavelength   | 0.71073 \AA   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Z  | 2   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| F(000)   | 508   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Theta range for data collection  | 1.22 to 26.37°  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Index ranges   | -11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 20   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Reflections collected  | 9694  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Independent reflections  | 5273 [R(int) = 0.0497]  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Completeness to theta = 26.37°   | 97.3 %  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Absorption correction  | Sadabs  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Max. and min. transmission   | 0.9817 and 0.9710   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Refinement method  | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Data / restraints / parameters   | 5273 / 0 / 300  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>  | 0.940   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]  | R1 = 0.0466, wR2 = 0.0962   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| R indices (all data)   | R1 = 0.0893, wR2 = 0.1086   |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Extinction coefficient   | 0.0000(13)  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |
| Largest diff. peak and hole  | 0.396 and -0.363 e.Å <sup>-3</sup>  |  |                |             |             |                      |            |                              |                            |                              |                           |                             |                                 |                |                           |   |                        |                        |                         |                        |   |        |                       |        |                            |                   |                   |   |                                |                |                                   |       |                             |                           |                      |                           |                        |            |                             |                                    |  |

*Bond lengths [Å] and angles [°].*

---

|                     |            |                      |            |
|---------------------|------------|----------------------|------------|
| P(1A)-C(10A)        | 1.861(3)   | P(1A)-C(7A)          | 1.868(3)   |
| P(1A)-B(1A)#1       | 1.883(3)   | P(1A)-B(1A)          | 1.895(3)   |
| O(1A)-C(4A)         | 1.375(2)   | O(1A)-C(13A)         | 1.420(3)   |
| B(1A)-C(1A)         | 1.559(3)   | B(1A)-P(1A)#1        | 1.883(3)   |
| C(1A)-C(2A)         | 1.393(3)   | C(1A)-C(6A)          | 1.418(3)   |
| C(2A)-C(3A)         | 1.389(3)   | C(3A)-C(4A)          | 1.384(3)   |
| C(4A)-C(5A)         | 1.385(3)   | C(5A)-C(6A)          | 1.381(3)   |
| C(7A)-C(9A)         | 1.514(3)   | C(7A)-C(8A)          | 1.517(3)   |
| C(10A)-C(12A)       | 1.522(3)   | C(10A)-C(11A)        | 1.527(3)   |
|                     |            |                      |            |
| P(1B)-C(7B)         | 1.854(3)   | P(1B)-C(10B)         | 1.860(3)   |
| P(1B)-B(1B)         | 1.888(3)   | P(1B)-B(1B)#2        | 1.891(3)   |
| O(1B)-C(4B)         | 1.376(2)   | O(1B)-C(13B)         | 1.412(3)   |
| B(1B)-C(1B)         | 1.551(3)   | B(1B)-P(1B)#2        | 1.891(3)   |
| C(1B)-C(2B)         | 1.398(3)   | C(1B)-C(6B)          | 1.406(3)   |
| C(2B)-C(3B)         | 1.386(3)   | C(3B)-C(4B)          | 1.382(3)   |
| C(4B)-C(5B)         | 1.384(3)   | C(5B)-C(6B)          | 1.376(3)   |
| C(7B)-C(8B)         | 1.522(3)   | C(7B)-C(9B)          | 1.531(3)   |
| C(10B)-C(12B)       | 1.514(3)   | C(10B)-C(11B)        | 1.533(3)   |
|                     |            |                      |            |
| C(10A)-P(1A)-C(7A)  | 101.67(11) | C(10A)-P(1A)-B(1A)#1 | 119.10(12) |
| C(7A)-P(1A)-B(1A)#1 | 119.15(12) | C(10A)-P(1A)-B(1A)   | 116.60(11) |
| C(7A)-P(1A)-B(1A)   | 115.61(12) | B(1A)#1-P(1A)-B(1A)  | 85.43(12)  |
| C(4A)-O(1A)-C(13A)  | 116.75(18) | C(1A)-B(1A)-P(1A)#1  | 137.59(19) |
| C(1A)-B(1A)-P(1A)   | 127.84(19) | P(1A)#1-B(1A)-P(1A)  | 94.57(12)  |
| C(2A)-C(1A)-C(6A)   | 115.4(2)   | C(2A)-C(1A)-B(1A)    | 119.6(2)   |
| C(6A)-C(1A)-B(1A)   | 125.0(2)   | C(3A)-C(2A)-C(1A)    | 123.6(2)   |
| C(4A)-C(3A)-C(2A)   | 119.1(2)   | O(1A)-C(4A)-C(3A)    | 124.3(2)   |
| O(1A)-C(4A)-C(5A)   | 116.2(2)   | C(3A)-C(4A)-C(5A)    | 119.4(2)   |
| C(6A)-C(5A)-C(4A)   | 120.9(2)   | C(5A)-C(6A)-C(1A)    | 121.6(2)   |
| C(9A)-C(7A)-C(8A)   | 109.6(2)   | C(9A)-C(7A)-P(1A)    | 112.99(17) |
| C(8A)-C(7A)-P(1A)   | 109.96(17) | C(12A)-C(10A)-C(11A) | 109.71(19) |
| C(12A)-C(10A)-P(1A) | 110.15(17) | C(11A)-C(10A)-P(1A)  | 113.05(17) |

|                      |            |                      |            |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| C(7B)-P(1B)-C(10B)   | 101.03(11) | C(7B)-P(1B)-B(1B)    | 115.64(11) |
| C(10B)-P(1B)-B(1B)   | 120.15(12) | C(7B)-P(1B)-B(1B)#2  | 120.55(12) |
| C(10B)-P(1B)-B(1B)#2 | 115.72(11) | B(1B)-P(1B)-B(1B)#2  | 84.87(12)  |
| C(4B)-O(1B)-C(13B)   | 116.7(2)   | C(1B)-B(1B)-P(1B)    | 132.1(2)   |
| C(1B)-B(1B)-P(1B)#2  | 132.6(2)   | P(1B)-B(1B)-P(1B)#2  | 95.13(12)  |
| C(2B)-C(1B)-C(6B)    | 115.4(2)   | C(2B)-C(1B)-B(1B)    | 122.4(2)   |
| C(6B)-C(1B)-B(1B)    | 122.1(2)   | C(3B)-C(2B)-C(1B)    | 123.0(2)   |
| C(4B)-C(3B)-C(2B)    | 119.1(2)   | O(1B)-C(4B)-C(3B)    | 124.7(2)   |
| O(1B)-C(4B)-C(5B)    | 115.2(2)   | C(3B)-C(4B)-C(5B)    | 120.1(2)   |
| C(6B)-C(5B)-C(4B)    | 119.7(2)   | C(5B)-C(6B)-C(1B)    | 122.6(2)   |
| C(8B)-C(7B)-C(9B)    | 110.2(2)   | C(8B)-C(7B)-P(1B)    | 110.85(17) |
| C(9B)-C(7B)-P(1B)    | 113.18(16) | C(12B)-C(10B)-C(11B) | 109.8(2)   |
| C(12B)-C(10B)-P(1B)  | 110.63(17) | C(11B)-C(10B)-P(1B)  | 113.25(16) |



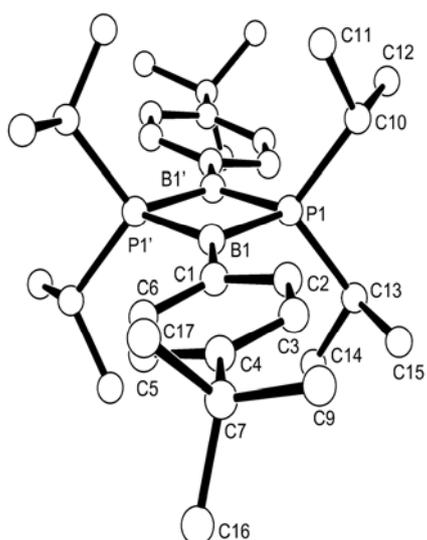
### Diradical-SiMe3

|                        |                                    |
|------------------------|------------------------------------|
| Crystal system         | Monoclinic                         |
| Space group            | P2(1)/c                            |
| Unit cell dimensions   |                                    |
| a = 12.928(7) Å        | $\alpha = 90^\circ$                |
| b = 12.395(6) Å        | $\beta = 102.004(7)^\circ$         |
| c = 10.960(6) Å        | $\gamma = 90^\circ$                |
| Volume                 | 1717.8(15) Å <sup>3</sup>          |
| Density (calculated)   | 1.072 Mg/m <sup>3</sup>            |
| Absorption coefficient | 0.213 mm <sup>-1</sup>             |
| Crystal size           | 0.22 x 0.12 x 0.08 mm <sup>3</sup> |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> BPSi        |
| Formula weight                    | 277.24                                      |
| Temperature                       | 90(2) K                                     |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |
| Z                                 | 4   |
| F(000)                            | 604   |
| Theta range for data collection   | 1.22 to 26.37°                              |
| Index ranges                      | -11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 20     |
| Reflections collected             | 9694  |
| Independent reflections           | 5273 [R(int) = 0.0497]                      |
| Completeness to theta = 26.37°    | 97.3 %                                      |
| Absorption correction             | Sadabs                                      |
| Max. and min. transmission        | 0.9817 and 0.9710                           |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters    | 5273 / 0 / 300                              |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.940                                       |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0466, wR2 = 0.0962                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0893, wR2 = 0.1086                   |
| Extinction coefficient            | 0.0000(13)                                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.396 and -0.363 e.Å <sup>-3</sup>          |

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].**

|                     |           |                     |           |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| P(1)-C(7B)          | 1.79(2)   | P(1)-C(10)          | 1.844(6)  |
| P(1)-B(1)           | 1.884(7)  | P(1)-B(1)#1         | 1.899(7)  |
| P(1)-C(7A)          | 1.94(3)   | Si(1)-C(15)         | 1.848(7)  |
| Si(1)-C(14)         | 1.859(7)  | Si(1)-C(13)         | 1.873(6)  |
| Si(1)-C(4)          | 1.875(5)  | B(1)-C(1)           | 1.558(9)  |
| B(1)-P(1)#1         | 1.899(7)  | C(1)-C(2)           | 1.391(8)  |
| C(1)-C(6)           | 1.392(7)  | C(2)-C(3)           | 1.392(8)  |
| C(3)-C(4)           | 1.377(7)  | C(4)-C(5)           | 1.391(7)  |
| C(5)-C(6)           | 1.387(7)  | C(7A)-C(8A)         | 1.489(11) |
| C(7A)-C(9A)         | 1.531(10) | C(7B)-C(8B)         | 1.489(11) |
| C(7B)-C(9B)         | 1.531(10) | C(10)-C(11B)        | 1.485(10) |
| C(10)-C(11A)        | 1.490(10) | C(10)-C(12B)        | 1.529(9)  |
| C(10)-C(12A)        | 1.532(9)  |                     |           |
|                     |           |                     |           |
| C(7B)-P(1)-C(10)    | 101.1(9)  | C(7B)-P(1)-B(1)     | 112.4(8)  |
| C(10)-P(1)-B(1)     | 116.8(3)  | C(7B)-P(1)-B(1)#1   | 121.9(9)  |
| C(10)-P(1)-B(1)#1   | 119.3(3)  | B(1)-P(1)-B(1)#1    | 85.9(3)   |
| C(10)-P(1)-C(7A)    | 101.1(7)  | B(1)-P(1)-C(7A)     | 122.4(6)  |
| B(1)#1-P(1)-C(7A)   | 112.3(5)  | C(15)-Si(1)-C(14)   | 110.3(4)  |
| C(15)-Si(1)-C(13)   | 109.1(3)  | C(14)-Si(1)-C(13)   | 110.0(3)  |
| C(15)-Si(1)-C(4)    | 109.2(3)  | C(14)-Si(1)-C(4)    | 108.7(3)  |
| C(13)-Si(1)-C(4)    | 109.5(3)  | C(1)-B(1)-P(1)      | 132.6(4)  |
| C(1)-B(1)-P(1)#1    | 132.9(5)  | P(1)-B(1)-P(1)#1    | 94.1(3)   |
| C(2)-C(1)-C(6)      | 115.2(5)  | C(2)-C(1)-B(1)      | 121.8(5)  |
| C(6)-C(1)-B(1)      | 122.9(5)  | C(1)-C(2)-C(3)      | 121.7(6)  |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 123.0(6)  | C(3)-C(4)-C(5)      | 115.4(5)  |
| C(3)-C(4)-Si(1)     | 122.4(4)  | C(5)-C(4)-Si(1)     | 122.2(4)  |
| C(6)-C(5)-C(4)      | 121.8(5)  | C(5)-C(6)-C(1)      | 122.7(5)  |
| C(8A)-C(7A)-C(9A)   | 111.2(9)  | C(8A)-C(7A)-P(1)    | 108.3(14) |
| C(9A)-C(7A)-P(1)    | 106.7(13) | C(8B)-C(7B)-C(9B)   | 111.4(9)  |
| C(8B)-C(7B)-P(1)    | 116.4(17) | C(9B)-C(7B)-P(1)    | 113.7(17) |
| C(11B)-C(10)-C(12B) | 112.5(8)  | C(11A)-C(10)-C(12A) | 111.6(8)  |
| C(11B)-C(10)-P(1)   | 115.0(9)  | C(11A)-C(10)-P(1)   | 108.2(7)  |
| C(12B)-C(10)-P(1)   | 122.0(10) | C(12A)-C(10)-P(1)   | 106.7(7)  |



### Diradical-tBu

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Crystal system                | Monoclinic                                  |
| Space group                   | C2  |
| Unit cell dimensions          |   |
| $a = 17.321(3) \text{ \AA}$   | $\alpha = 90^\circ$                         |
| $b = 9.5482(18) \text{ \AA}$  | $\beta = 102.926(2)$                        |
| $c = 10.0113(19) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$                         |
| Volume                        | $1613.7(5) \text{ \AA}^3$                   |
| Density (calculated)          | $1.075 \text{ Mg/m}^3$                      |
| Absorption coefficient        | $0.153 \text{ mm}^{-1}$                     |
| Crystal size                  | $0.34 \times 0.15 \times 0.07 \text{ mm}^3$ |

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Empirical formula                     | $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BP}$                              |
| Formula weight                        | 261.16   |
| Temperature                           | 100(2) K   |
| Wavelength                            | $0.71073 \text{ \AA}$  |
| Z                                     | 4  |
| F(000)                                | 572  |
| Theta range for data collection       | $2.45$ to $28.28^\circ$  |
| Index ranges                          | $-23 \leq h \leq 23$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-13 \leq l \leq 13$ |
| Reflections collected                 | 6133   |
| Independent reflections               | 3459 [R(int) = 0.0433]   |
| Completeness to theta = $28.28^\circ$ | 95.1 %   |
| Absorption correction                 | Sadabs   |
| Max. and min. transmission            | 0.9894 and 0.9498  |
| Refinement method                     | Full-matrix least-squares on $F^2$                                 |
| Data / restraints / parameters        | 3459 / 1 / 170   |
| Goodness-of-fit on $F^2$              | 1.038  |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]  | $R1 = 0.0502$ , $wR2 = 0.1197$                                     |
| R indices (all data)                  | $R1 = 0.0792$ , $wR2 = 0.1389$                                     |
| Absolute structure parameter          | $-0.02(14)$  |
| Largest diff. peak and hole           | $0.793$ and $-0.714 \text{ e.\AA}^{-3}$                            |

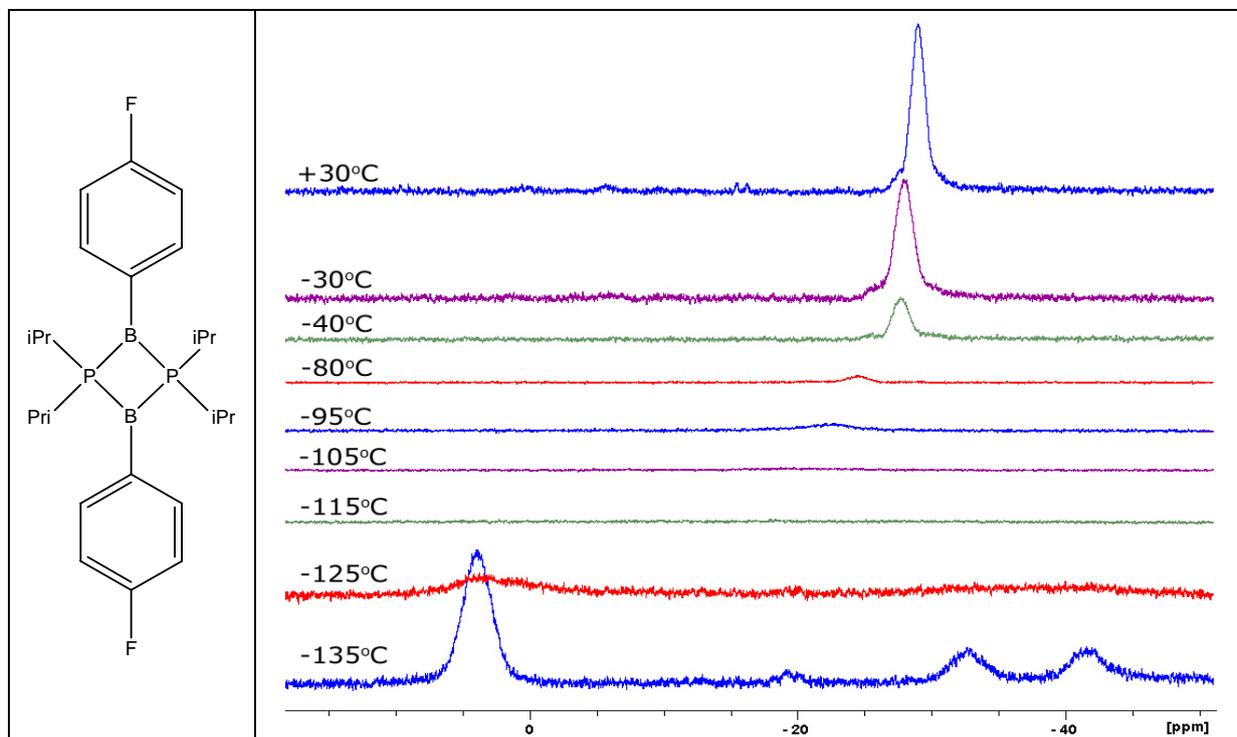
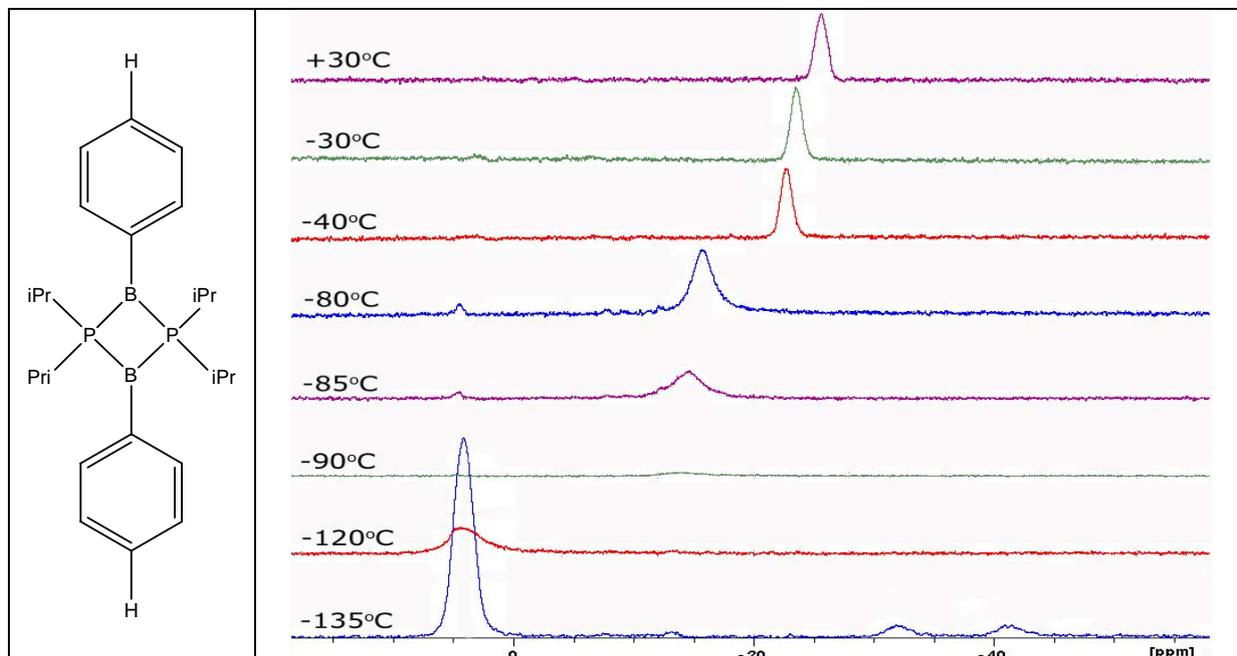
**Bond lengths [Å] and angles [°].**

---

|                   |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| P(1)-C(13)        | 1.866(3)   | P(1)-C(10)        | 1.872(3)   |
| P(1)-B(1)#1       | 1.885(3)   | P(1)-B(1)         | 1.898(3)   |
| B(1)-C(1)         | 1.553(4)   | B(1)-P(1)#1       | 1.885(3)   |
| C(1)-C(2)         | 1.399(4)   | C(1)-C(6)         | 1.412(4)   |
| C(2)-C(3)         | 1.387(4)   | C(3)-C(4)         | 1.398(4)   |
| C(4)-C(5)         | 1.396(4)   | C(4)-C(7)         | 1.528(3)   |
| C(5)-C(6)         | 1.390(4)   | C(7)-C(9)         | 1.534(4)   |
| C(7)-C(16)        | 1.538(5)   | C(7)-C(17)        | 1.543(4)   |
| C(10)-C(11)       | 1.516(5)   | C(10)-C(12)       | 1.520(5)   |
| C(13)-C(15)       | 1.526(5)   | C(13)-C(14)       | 1.528(5)   |
|                   |            |                   |            |
| C(13)-P(1)-C(10)  | 100.43(12) | C(13)-P(1)-B(1)#1 | 116.49(16) |
| C(10)-P(1)-B(1)#1 | 119.20(17) | C(13)-P(1)-B(1)   | 117.87(17) |
| C(10)-P(1)-B(1)   | 118.68(17) | B(1)#1-P(1)-B(1)  | 85.34(13)  |
| C(1)-B(1)-P(1)#1  | 134.4(2)   | C(1)-B(1)-P(1)    | 131.0(2)   |
| P(1)#1-B(1)-P(1)  | 94.62(13)  | C(2)-C(1)-C(6)    | 116.0(2)   |
| C(2)-C(1)-B(1)    | 121.6(2)   | C(6)-C(1)-B(1)    | 122.4(3)   |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 122.3(3)   | C(2)-C(3)-C(4)    | 121.6(3)   |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 116.5(2)   | C(5)-C(4)-C(7)    | 120.6(2)   |
| C(3)-C(4)-C(7)    | 122.9(2)   | C(6)-C(5)-C(4)    | 122.1(3)   |
| C(5)-C(6)-C(1)    | 121.3(3)   | C(4)-C(7)-C(9)    | 112.4(2)   |
| C(4)-C(7)-C(16)   | 108.8(3)   | C(9)-C(7)-C(16)   | 108.5(3)   |
| C(4)-C(7)-C(17)   | 109.3(3)   | C(9)-C(7)-C(17)   | 108.8(3)   |
| C(16)-C(7)-C(17)  | 109.0(3)   | C(11)-C(10)-C(12) | 110.4(3)   |
| C(11)-C(10)-P(1)  | 111.3(2)   | C(12)-C(10)-P(1)  | 111.9(2)   |
| C(15)-C(13)-C(14) | 109.7(3)   | C(15)-C(13)-P(1)  | 112.6(2)   |
| C(14)-C(13)-P(1)  | 110.5(2)   |                   |            |

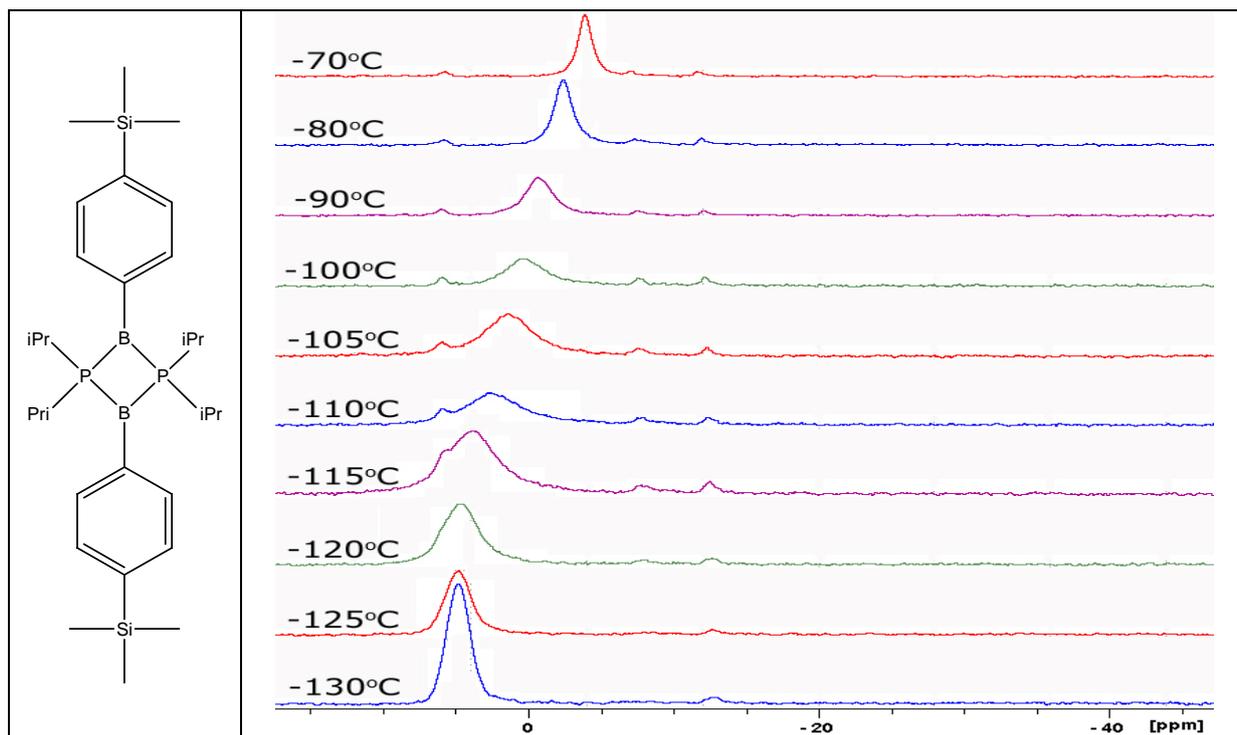
# Low temperature NMR

Dynamic NMR data for the diradical derivatives from  $-135^{\circ}\text{C}$  to  $+30^{\circ}\text{C}$  in 2-methyl pentane

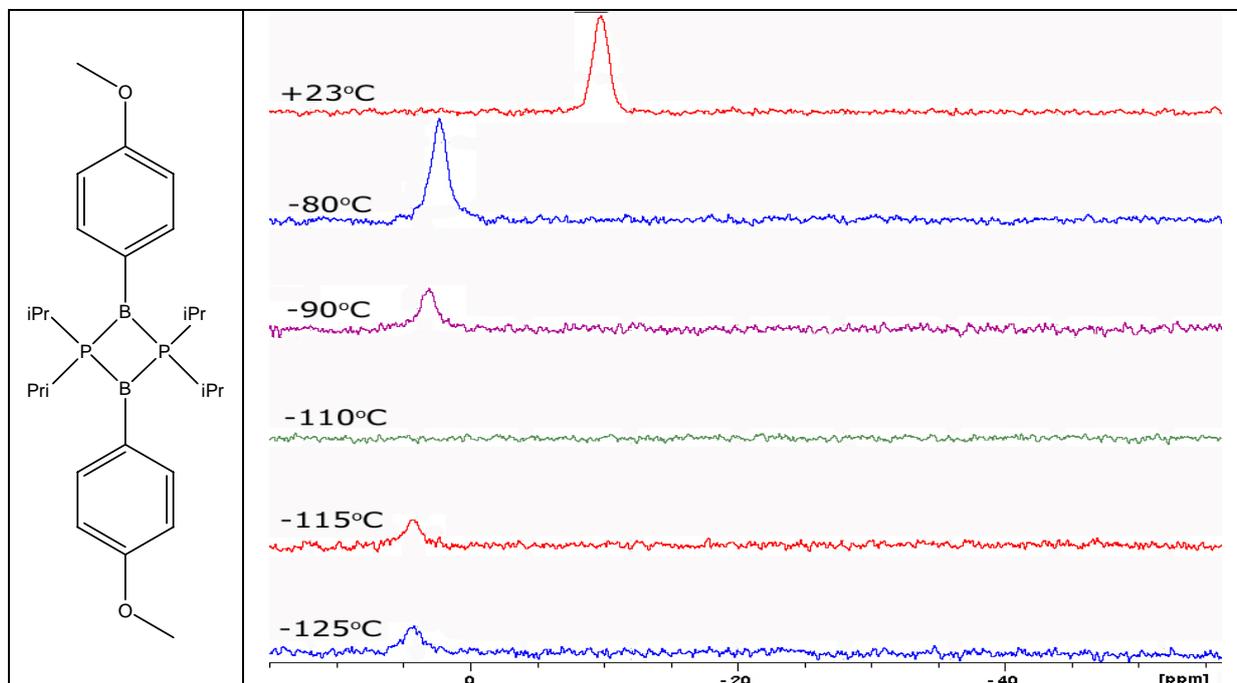


Comments: both behaviors are very similar except that at  $-135^{\circ}\text{C}$ , in the case of the F-derivative, the ratio diradical/butterfly is smaller.

## Diradical SiMe<sub>3</sub>

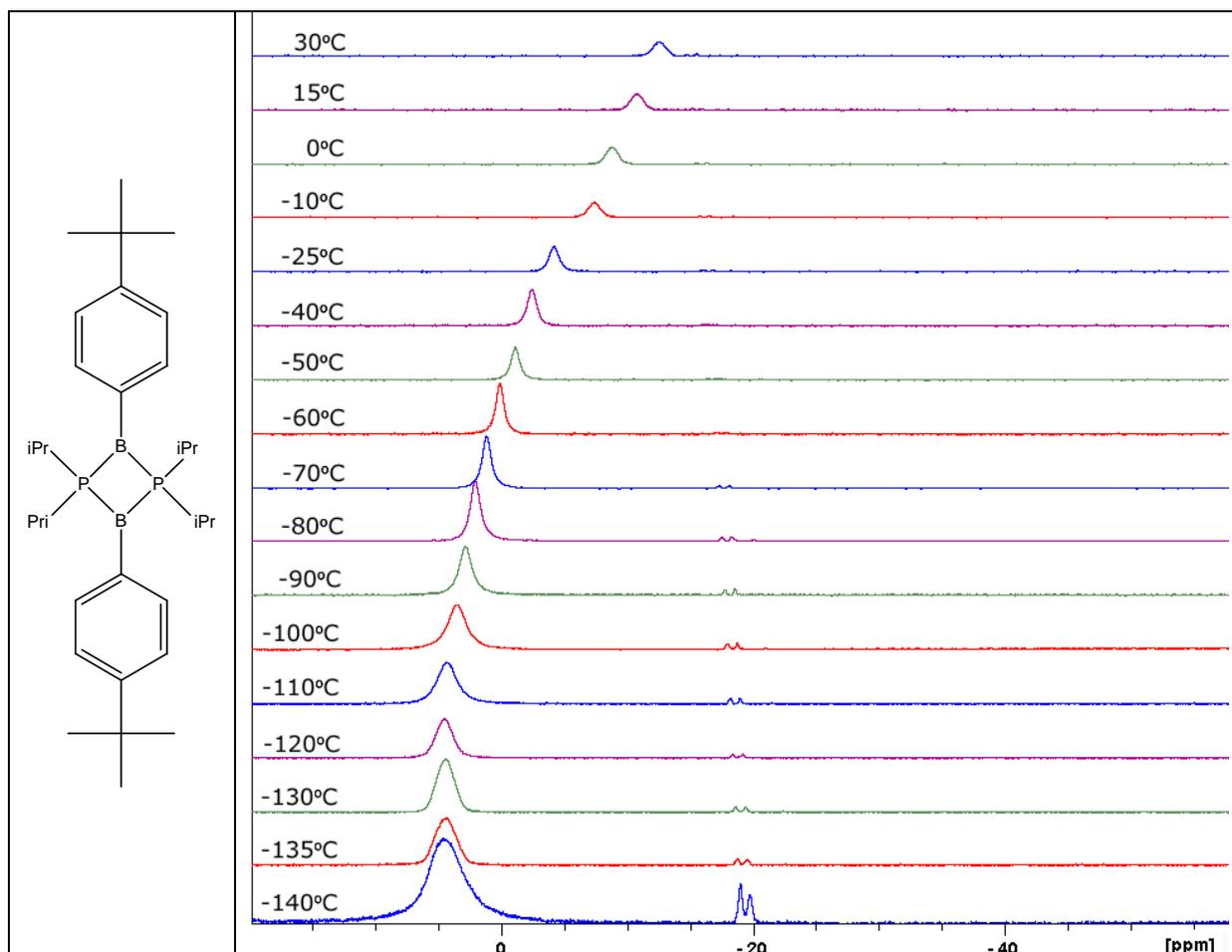


## Diradical MeO

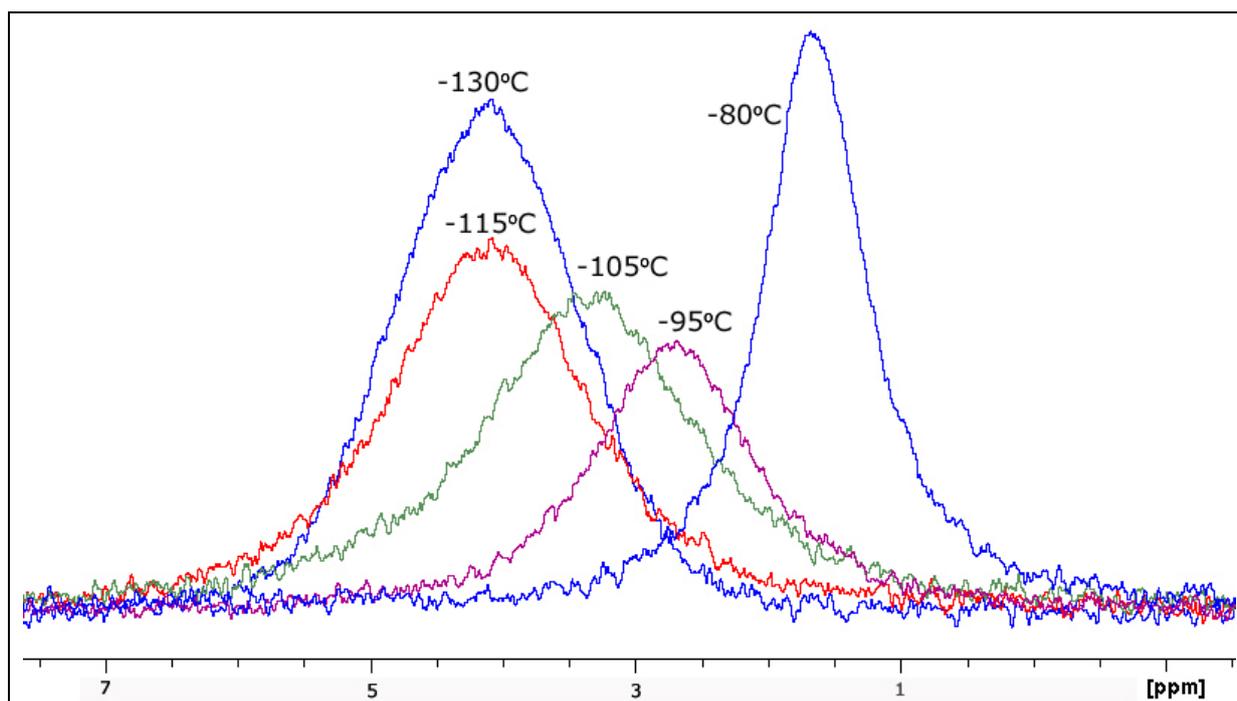


Comments: no real coalescence.

## Diradical tBu



With the same scan number (below)



**Chemical shift vs temperature for the different diradical derivatives from  
-50°C to +95°C (NMR experiments in toluene)**

| Temperature <sup>1</sup><br>(°C) | Chemical shifts (ppm) <sup>2</sup> |          |                   |         |         |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|-------------------|---------|---------|
|                                  | F                                  | H        | SiMe <sub>3</sub> | tBu     | MeO     |
| -50                              | -30.107                            | -18.616  | -14.790           | -1.023  | 0.576   |
| -45                              | -30.482                            | -19.309  | -15.529           | -1.658  | 0.013   |
| -40                              | -30.816                            | -19.950  | -16.274           | -2.35   | -0.577  |
| -35                              | -31.114                            | -20.538  | -16.937           | -3.016  | -1.187  |
| -30                              | -31.345                            | -21.038  | -17.570           | -3.697  | -1.762  |
| -25                              | -31.554                            | -21.527  | -18.182           | -4.385  | -2.373  |
| -20                              | -31.726                            | -21.914, | -18.763           | -5.055  | -2.974  |
| -15                              | -31.901                            | -22.300  | -19.313           | -5.718  | -3.546  |
| -10                              | -32.03                             | -22.613  | -19.828           | -6.42   | -4.159  |
| -5                               | -32.17                             | -22.910  | -20.331           | -7.065  | -4.724  |
| 0                                | -32.275                            | -23.163  | -20.787           | -7.74   | -5.272  |
| 5                                | -32.291                            | -23.374  | -21.214           | -8.3504 | -5.856  |
| 10                               | -32.354                            | -23.586  | -21.621           | -8.983  | -6.365  |
| 15                               |                                    | -23.730  | -21.997           | -9.552  | -6.892  |
| 20                               | -32.428                            | -23.894, | -22.357           | -10.134 | -7.388  |
| 25                               |                                    | -24.026  | -22.671           | -10.67  | -7.89   |
| 30                               |                                    |          | -22.973           | -11.184 | -8.365  |
| 35                               | -32.457                            |          | -23.267           | -11.704 | -8.822  |
| 40                               |                                    |          | -23.540           | -12.173 | -9.251  |
| 45                               |                                    |          | -23.786           | -12.652 | -9.656  |
| 50                               |                                    | -24.385  | -24.005           | -13.045 | -10.005 |
| 55                               |                                    |          | -24.214           | -13.483 | -10.401 |
| 60                               |                                    |          | -24.393           | -13.855 | -10.76  |
| 65                               |                                    |          |                   | -14.522 |         |
| 70                               |                                    |          | -24.723           |         | -11.568 |
| 75                               |                                    |          |                   |         |         |
| 80                               |                                    |          |                   |         |         |
| 85                               |                                    |          | -25.115           | -15.399 | -12.254 |
| 95                               |                                    |          | -25.300           | -15.939 | -12.786 |

(1) The previous temperatures have to be corrected following the equation:

$$\text{Actual Temperature} = \text{Temperature (from table)} * 1.0347 - 0.6721 + 273$$

(2) The chemical shifts are not calibrated.