Ligands imidazolo et cyclopropenio phosphines : chimie de coordination, réactivité et applications en catalyse de vinylation vs allylation

Clève Dionel Mboyi

▶ **To cite this version:**

Clève Dionel Mboyi. Ligands imidazolo et cyclopropenio phosphines : chimie de coordination, réactivité et applications en catalyse de vinylation vs allylation. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30086 . tel-01298498

HAL Id: tel-01298498

https://theses.hal.science/tel-01298498

Submitted on 6 Apr 2016

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

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

Université de Toulouse

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Chimie organométallique et de coordination*

Présentée et soutenue par

Clève Dionel MBOYI

Le 7 Mai 2015

Titre :

LIGANDS IMIDAZOLO ET CYCLOPROPENIO PHOSPHINES : CHIMIE DE COORDINATION, RÉACTIVITÉ ET APPLICATIONS EN CATALYSE DE VINYLATION VS ALLYLATION

JURY

Mr. Giovanni POLI	*Professeur à l'Université Paris 6*	Président
Mme. Audrey AUFFRANT	*Chargé de recherche CNRS, E.P.,-Palaiseau*	Rapporteur
Mme. Jeanne CRASSOUS	*Directeur de Recherche Université de Rennes 1*	Examinateur
Mr. Abderrahmane AMGOUNE	*Chargé de Recherche CNRS, LHFA, Toulouse*	Examinateur
Mr. Yves CANAC,	*Directeur de Recherche CNRS, LCC, Toulouse*	Co-Directeur
Mr. Remi CHAUVIN	*Professeur à l'Université de Toulouse*	Directeur

---

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)
Directeur(s) de Thèse : Mr. Yves CANAC et Mr. Remi CHAUVIN,

REMERCIEMENTS

Il me sera difficile de remercier tout le monde ici compte tenu du nombre considérable des personnes qui ont contribuées à la réalisation de ce projet.

Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, le Pr Remi Chauvin et le Dr. Yves Canac pour m'avoir confié ce projet et souhaite leur exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir guidé et conseillé pendant ces trois années de thèse. Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie, leur appui scientifique m'a permis d'acquérir un savoir immense.

Je remercie chaleureusement Madame Audrey Auffrant, Chargé de Recherche à l'Ecole Polytechnique Palaiseau et Monsieur Giovanni Poli, Professeur à l'Université Paris 6 qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail et aussi à Madame Jeanne Crassous, Directeur de Recherche à l'Université de Rennes 1 et Monsieur Abderrahmane Amgoune, Chargé de Recherche à l'Université Paul Sabatier Toulouse 3 pour avoir pris le temps d'examiner ce travail. Merci d'avoir pris le temps de lire mon travail avec beaucoup d'attention et de tolérence ainsi que pour vos remarques et commentaires enrichissants au cours de ma soutenance.

Je souhaite aussi remercier tous les permanents de l'équipe «*Carbo*-mères et Catalyseurs Chiraux », Dr. Christine Lepetit, Dr. Valérie Maraval, Cécile Barthes pour leur contribution à ce projet. Je n'oubliérai jamais les moments passés ensemble.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont travaillé antérieurement dans l'équpe et qui ont contribué à la réalisation de ce projet, Dr. Carine Maaliki, Dr. Ibrahim Abdellah, Dr. Thanh-Tung Dang, merci pour vos conseils même après être pari du laboratoire. Merci également aux Dr. Arnaud Rives et Dr. Jean-Mari Ducéré qui ont été là au début de ma thèse et qui m'ont beaucoup conseillé.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont intégré l'équipe *Carbo*-mères et Catalyseurs Chiraux » durant mes trois années de thèse et plus particulèrement ceux avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, Kévin Cocq pour l'animation et sa disponibilité, Corentin Poidevin pour la bon humeur et les calculs théoriques, Dymytrii Listunov pour sa gentillesse, Bemba Sidi Mohamed qui a travaillé avec moi durant son stage de Master, Raphaël Nougué, Dr. Iaroslav Baglai, Abdelmoula El Abbouchi, Chongwei Zhu, Ouafa Lagrida, Chelmia Billot.

Je remerci chaleureusement Amelle Amandine Mankou Makaya, ma complice et ma confidante depuis 2007. Merci de m'avoir supporter et pour sa contribution tant sur le plan scientifique que dans la vie en générale durant ces trois années de thèse. Son soutien à chaque

situation, sa patience, sa confiance, ses conseils et sa joie de vivre m'ont apporté beaucoup d'énergie pour arriver à bout de ce projet. Je n'oubliérais pas son énorme travail de relecture et de correction.

Ce travail a également été rendu possible grace aux différentes aides fournies des services communs du LCC, de l'UPS, de l'IPB. Je voudrais ainsi plus particulierement remercier le Dr. Christian Bijani, Dr. Yannick. Coppel, Francis Lacassin et David Paryl pour tous les conseils et toutes les discussions en RMN. Le Dr. Carine Duhayon, Dr. Remy Brousses, Dr. Laure Vendier et le Dr. Sonia Ladeira pour toute leur contribution en DRX. Merci Carine pour ta patience et tous les efforts deployés pour sortir toutes les structures cristallographiques. Le Dr. Serge Mazères pour son encadrement et ses conseils en UV-visible et fluorescence. Merci à Martine Morin, Brigitte Griessinger, Michel Griessinger, Michel Maupome pour leur gentillesse et leurs aides.

Durant ces trois années de thèse, j'ai fait la connaissance de plusieurs personnes dans le laboratoire, leur gentillesse, leur motivation leurs encouragements m'ont permis d'oublier les difficulters et de percévérer, Dr. Hélène Eury, Dr. Celine Pichon, Dr. Yohan Champouret, Dr. Sandrine Vincendeau, Dr. Pauline Loxq, Dr. Olivia Berthoumieu, Abdellah Beraa, Dr. Jeremy Cure, Marion Gualino, Julie Laborde, Quentin Dufrois et bien d'autres, je leur dis un grand merci et je n'oublierai jamais les moments passés à leurs coté.

J'aimerais aussi remercier mes coéquipiers du « LCC Football Club », « Les blancs et couleurs », Kane Jacob, Regis Laurent, Philippe Prono, Vincent Cesar, Benoit Cormary, Nabil El Brahmi, Cyrille Rebout, qui m'ont permis de décrocher du domaine scientifique.

Je tiens à dire un grand merci à mes amis pour leur soutien sans cesse, leurs encouragements et leurs aides de prêt ou de loin, Laetitia Audrey Ayang Nzame Ayang, Taty-Taty Gemael Cedrick, Elisabeth Lefebvre, Dionzou Mouwanga, Grace Matondo, James Wilfride Mougoubi, Caren Cheryl Pembe, Stephane Mombo, Beranger Moussirou, Cyndra Gera, Igor Sylvano Boussougou Mouketou, merci pour tout.

Enfin je remercie toute ma famille pour son amour inestimable, sa confiance, sa patience, son soutien, son sacrifice et surtout pour toutes les valeurs qu'elle m'a inculqué.

A mes frères, sœurs, cousins et cousines pour leur soutien et leur présence tout au long de mon parcours malgré la distance qui nous sépare. A ma grand-mère Jeannette pour m'avoir inculqué la culture de l'effort, de la percévérence et pour les précieux conseils. A Leger et José pour leur soutien malgré la distance. A tous je dis un grand merci…

SOMMAIRE GENERAL

SOMMAIRE GENERAL 5
RESUME 13
ABSTRACT 15
CONDITIONS GENERALES 17
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES FORMULES CHIMIQUES 19
STRUCTURE DES PHOSPHINES ET HETEROCY-CLES AZOTES 23
INTRODUCTION GENERALE 25
CHAPITRE I : CATALYSE ET SYNTHESE 31
PARTIE A: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 33
1. Introduction 35
1.1. Définition du concept d'activation C-H 35
1.2. Considération orbitalaire 36
2. Activation fonctionnalisation 39
3. Mécanismes de rupture de liaison C-H 41
3.1. Le complexe métallique conduit à une espèce qui réagit avec la liaison C-H 41
3.2. Le ligand du complexe métallique induit la rupture de la liaison C-H sans interaction directe entre le métal et la liaison C-H 42
3.3. Le complexe métallique convertit la liaison C-H en une liaison C-M_T 43
4. Stratégies de formation de liaisons carbone-métal de transition 43
4.1. Activation initiée par addition oxydante sur un centre métallique 46
4.1.1. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par réaction d'insertion 47
4.1.2. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par élimination réductrice 48
4.1.3. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par β-élimination 49
4.1.4. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par transmétallation 50
4.1.5. Activation initiée par une étape de carbopalladation 51
4.2. Activation C-H dirigée par un hétéroatome 52

4.2.1. Arylation mettant en jeu une étape de transmétallation avec un organoborane .. 53
4.3. Activation C-H promue par une insaturation et formation d'hétérocycles 54
4.3.1. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaison C-S 55
4.3.2. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaisons C-O 56
4.3.2.1. Oxydation allylique en version intermoléculaire 56
4.3.2.2. Oxydation allylique en version intramoléculaire 59
4.3.3. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaisons C-N 63
4.3.3.1. Etude mécanistique de l'amination C-H oxydante de substrats homoallyliques : activation CH vs aminopalladation 67
a) Activation C-H allylique 67
b) Aminopalladation 67
c) Activation CH *vs* aminopalladation 69
5. Conclusion sur les rappels bibliographiques 71
PARTIE B : CATALYSE DE N-ALLYLATION ET N-VINYLATION CH-OXYDANTE : SYNTHESE DE PYRAZOLINES ET TETRAHYDRO-PYRIDAZINES A PARTIR D'HYDRAZONES C-HOMOALLYLIQUES 73
1. Introduction 75
2. Synthese de substrats C-homoallyliques : hydra-zones, N-anilinyl-imines et oximes 75
2.1. Hydrazones C-homoallyliques 75
2.1.1. Réactivité et utilisation en chimie organique 75
2.1.2. Synthèse d'hydrazones C-homoallyliques protégées 76
2.1.2.1. Propriétés spectroscopiques des hydrazones C-homoallyliques 3a-o 78
2.1.3. Synthèse d'hydrazones C-homoallyliques non tosylés 79
2.2. N-anilinylimine C-homoallyliques 82
2.3. Oximes C-homoallyliques 83
3. Synthèse pallado-catalysée des pyrazolines par fonctionnalisation de liaisons C-H : résultats anterieurs 84
3.1. Introduction 84
3.2. Méthodes de synthèse des pyrazolines 86
3.3. Résultats et discussion 87
3.3.1. Première optimisation des conditions réactionnelles 87
3.3.2. Généralisation de la réaction à diverses hydrazones substituées 89
3.3.2.1. Hydrazones non substituées sur le fragment allyle conduisant aux 5-vinyl-2-pyrazolines 89

3.3.2.2. Hydrazones sans substituant sur le fragment allyle conduisant aux dihydropyridazines 90

3.3.2.3. Hydrazones substituées sur le fragment allyle conduisant aux hydrodiazépines 91

4. Cyclisation C-H oxydante d'hydrazones C-homo-allyliques en pyrazolines et tétrahydropyridazines 92

4.1. Introduction 92

4.2. Résultats et discussion 93

4.2.1. Vers la synthèse sélective de pyrazolines: *via* un processus *5-exo-trig* 96

4.2.1.1. Influence du ligand sur le processus *5-exo-trig* 96

4.2.1.2. Synthèse de 5-vinyl-2-pyrazolines variées par le processus *5-exo-trig* 97

4.2.1.3. Rôle de l'acide (APTS) dans la formation de l'espèce catalytique 100

4.2.2. Vers la synthèse sélective des tétrahydropyridazines 101

4.2.2.1. Introduction 101

4.2.2.2. Influence du ligand sur le processus *6-exo-trig* 102

4.2.2.3. Synthèse d'une série de 6-méthylidène-tétrahydropyridazines 103

4.2.3. Proposition de mécanisme pour la cyclisation oxydante pallado-catalysée d'hydrazones C-homoallyliques 105

4.2.4. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'hydrazones C-homoallyliques non protégées 106

4.2.5. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'une o-phénylène diamine N-tosylée N-allylée 107

4.2.6. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'oximes C-homoallyliques 107

PARTIE C : SYSTEMES N_2-HETEROAROMATIQUES : SYNTHESE D'ISOMERES 6-METHYL-PYRYDAZINES ET 5-VINYL-PYRAZOLES 111

1. Étude bibliographique portant sur les pyrazoles et pyridazines 113

1.1. Propriétés biologiques 113

1.2. Nomenclature et propriétés structurales 114

1.3. Méthodes d'accès aux dérivés pyrazoles et pyridazines 115

1.3.1. Synthèse de pyrazoles et pyridazines par cyclo-condensation d'hydrazines sur des dérivés carbonylés 116

1.3.1.1. Réaction avec des dérivés dicarbonylés de type A 116

1.3.1.2. Réaction avec des cétones α,β-acétyléniques de type B 120

1.3.1.3. Réaction avec des dérivés α,β-éthyléniques de type C 121

1.3.1.4. Réaction avec des cétones α,β-éthyléniques possédant un groupement partant (GP) de type D 122

1.3.2. Réactions de cyclisation 1,3-dipolaire 126
2. Résultats et discussion 128
2.1. N-élimination *vs* C-élimination 128
2.2. Isomérisation des 6-méthylidènes 1,4,5,6-tétra-hydro-pyridazines en 6-méthylidènes 1,4-dihydropyridazines 129
2.3. Aromatisation des 1,4-dihydropyridazines en pyri-dazines 131
2.3.1. Mise au point des conditions réactionnelles d'aromatisation 132
2.3.2. Généralisation de l'aromatisation à diverses pyridazines substituées 132
2.3.3. Etude du mécanisme de la réaction d'aromatisation 136
2.4. Aromatisation des 5-vinylpyrazolines en 5-vinylpyra-zoles 138
2.4.1. Généralisation et accès à diverses pyrazoles substituées 138
2.4.2. Etude du mécanisme de l'aromatisation des 5-vinyl-pyrazolines 140
PARTIE D : CHROMOPHORES MULTI-N_2-HETEROAROMATIQUES : SYNTHESE PAR CATALYSE SUR SUBSTRATS MULTIVALENTS 141
1. Etude bibliographique sur les réactions de catalyse multivalente 143
1.1. Introduction 143
1.2. Réactions "multi-composants" 143
1.3. Réactions "domino" 145
1.4. Synthèses divergente et convergente 147
1.5. Réactions multivalentes 147
1.5.1. Composés multivalents obtenus par une réaction de couplage (voie a) 149
1.5.2. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclisation intermoléculaire (voie b) 150
1.5.2.1. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclo-condensation .. 151
1.5.2.2. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclo-addition 154
1.5.3. Composés multivalents obtenus par réaction de type RMC (voie c) 156
1.5.4. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclisation intra-moléculaire (voie d) 157
2. Réaction de catalyse de N-allylation et N-vinylation intramoléculaire d'hydrazones C-homoallyliques : substrats multivalents 158
2.1. Synthèse des substrats de type oligo-hydrazones C-homoallyliques 159
2.2. Catalyse de N-vinylation multivalente *6-exo-trig* 162
2.3. Isomérisation et accès aux oligo-1,4-dihydropyri-dazines 165
2.4. Aromatisation-élimination, accès aux pyridazyl-benzènes 166
2.5. Catalyse de N-allylation multivalente *5-exo-trig* 168

2.6. Récapitulatif 170
3. Proprietés spectroscopiques des oligo-pyridazines 171
3.1. Étude comparative des propriétés structurales expérimentales et théoriques 171
3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible expérimentale et théorique 172
3.3. Propriétés de fluorescences 175
3.4. Etude théorique des effets électroniques des pyridazyl-benzènes 177
3.4.1. Un exemple d'étude similaire sur les phénylbipyridyles dans la bibliographie 177
3.4.2. Etude théorique comparative des effets électroniques des pyridazylbenzènes . 178
3.5. Dérivatisation dipolaire 180
4. Conclusion 187
PARTIE EXPERIMENTALE I 189
CHAPITRE II : CHIMIE DU PHOSPHORE ET DE COORDINATION : IMIDAZOLO ET CYCLOPROPÉNIO-PHOSPHINES 227
INTRODUCTION LIGANDS « EXTREMES » 229
PARTIE A : LIGANDS PAUVRES EN ELECTRONS : ETAT DE L'ART SUR LES AMIDIN*O*PHOSPHINES ET LES CARBEN*IO*PHOSPHINES 231
1. Ligands phosphines pauvres en électrons 233
1.1. Les phosphites 233
1.2. Les aryl(fluoro)phosphines 237
1.3. Les phosphines cationiques : les carbéniophosphines 239
2. Les carbéniophosphines 241
2.1. Systèmes imidazoliophosphines 242
2.1.1. Méthodes de synthèses 242
2.1.2. Les amidiniophosphines 243
2.1.3. Les bis-amidiniophosphines 244
2.1.4. Les di-amidiniophosphines 244
2.1.5. Les amidiniophosphonites 245
2.2. Systèmes non imidazoliophosphines : cyclopropénio-phosphines 246
2.2.1. Les cyclopropéniophosphines 247
2.2.2. Les dicyclopropéniophosphines 247
2.2.3. Les tricyclopropéniophosphines 248
2.3. Coordination et propriétés électroniques des carbénio-phophines 249
2.4. Réactivité des carbéniophosphines 253
2.4.1. Vis-à-vis d'un oxydant 253

2.4.2. Vis-à-vis d'un chlorure 254
2.4.3. Vis-à-vis d'un centre métallique 255
2.5. Applications en catalyse des carbéniophosphines 256
2.5.1. Catalyse en milieu liquide ionique 257
2.5.2. Catalyse en milieu non-ionique 258
PARTIE B : IMIDAZOL*O*- ET IMIDAZOL*IO*PHOSPHINES : SYNTHESE ET CHIMIE DE COORDINATION AU CUIVRE(I) 261
1. Introduction 263
2. Résultats et discussion 264
2.1. Imidazolo- et imidazoliophosphines à squelette phényl-imidazole 264
2.2. Synthèse des complexes de cuivre à ligand BIPHIMIP et BIPHIMIOP 266
2.3. Mise en évidence du caractère datif de la liaison $[N_2C\text{-}P]^+$ 268
2.4. Mécanisme de formation du complexe de Cu(I) NHC-phosphine 269
3. Conclusion 270
PARTIE C : CYCLOPROPENIO-PHOSPHINES : 271
VARIATIONS STRUCTURALES, SYNTHESE ET REACTIVITE 271
1. Les carbéniophosphines fonctionnelles : résultats préliminaires 273
1.1. Introduction 273
1.2. Exemple de synthèse et d'utilisation d'oxydes de phosphines secondaires 275
1.3. Résultats préliminaires dans l'équipe 276
1.4. Propriétés de coordination 277
2. Hydroxy-cyclopropéniophosphines : synthèse et réactivité 279
2.1. Synthèse d'hydroxycarbéniophosphines à partir de cyclopropéniophosphines secondaires 279
2.2. A partir d'amino- et d'oxycyclopropéniophosphines 279
2.3. A partir de chlorocyclopropéniophosphines 280
3. Di-cyclopropéniophosphines : synthèse et chimie de coordination en séries P-*tert*butyle *vs* P-phényle 285
3.1. Dicyclopropéniophosphines P-substituées 286
3.1.1. Synthèse de la dicyclopropénio-P-(*tert*butyl)phosphine 286
3.1.2. Propriétés de coordination des cyclopropénio-P-*tert*butyl-phosphines 289
3.1.2.1. Vis-à-vis d'acides de Lewis non métalliques (oxygène) 289
3.1.2.2. Vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques : complexes $[(Me_2S)AuCl]$ et $[K_2PdCl_4]$ 290

3.1.2.3. Vis-à-vis du complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$ 292
3.1.3. Propriétés de coordination de la cyclopropénio(*tert*butyl)-(phényl)-phosphine avec le complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$ 296
3.1.4. Réactivité du complexe tétranucléaire de Pd(II) 300
3.1.5. Perspectives 303
4. Amino-cyclopropéniophosphines : réarrangement en phosphoniums d'ylures semi-stabilisés 304
4.1. Introduction 305
4.2. Résultats et discussion 306
4.2.1. Synthèse des précurseurs phosphoniums 306
4.2.2. Réactivité des vinyl-phosphoniums 309
5. Conclusion 309
CONCLUSION GÉNÉRALE 311
PARTIE EXPERIMENTALE II 315
ANNEXES 333
Distances 412
Angles 413

RESUME

La première partie des travaux présentés dans ce mémoire concerne la synthèse d'hétérocycles à motifs azo (N_2) fondée sur une étape clef pallado-catalysée. Il a ainsi été démontré que deux familles d'hétérocycles diazotés étaient sélectivement accessibles à partir de précurseurs communs : des hydrazones *C*-homo-allyliques. Des cycles mono-insaturés à cinq chaînons de type pyrazoline ou à six chaînons de type tétrahydropyridazine ont été ainsi préparés par réaction de N-vinylation ou N-allylation CH-oxydante intramoléculaire catalysée par des complexes de palladium(II) à ligands phosphines. Il a été montré que l'issue du processus est fonction de la basicité des ligands ioniques (de type X) du sel de palladium(II) précurseur de l'espèce catalytique. L'utilisation de $Pd(OAc)_2$ favorise ainsi la formation de 6-methylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines *via* un processus *6-endo/exo trig*, alors qu'un complexe plus électrophile $[Pd(MeCN)_2]X_2$; X = OTs, OTf conduit aux 5-vinylpyrazolines suivant un processus *5-exo trig*. L'efficacité particulière des ligands faiblement donneurs tels que l'imidazolophosphine « BIPHIMIP » a été ici mis en évidence. Les 5-vinylpyrazolines et les 1,4,5,6-tétrahydropyridazines obtenues ont ensuite été sélectivement transformées en leurs dérivés aromatiques respectifs, à savoir des 5-vinylpyrazoles et 6-méthylpyridazines, selon un processus d'isomérisation-élimination séquentiel. L'application de cette méthode de synthèse à des substrats di- et tri-hydrazones *C*-homo-allyliques a permis d'accéder à des systèmes tri- ou tétra-aromatiques, en particulier à des pyridazylbenzènes analogues des terphényles ou triphénylbenzènes dont les propriétés électroniques d'absorption et de fluorescence ont été systématiquement étudiées.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de nouveaux ligands phosphorés à caractère donneur « extrême » tels que des ligands imidazolo- et cyclopropénio-phosphines à caractère donneur particulièrement faible. En série neutre, des ligands mono-, di- et tri-imidazolophosphines ont ainsi été caractérisés et utilisés en catalyse de fonctionnalisation de liaisons CH allyliques pour la préparation d'azo-hétérocycles décrite dans la 1ère partie. En série cationique, des cyclopropéniophosphines de deux types ont été préparées : des bis-diisopropylamino-cyclopropénio(hydroxy)phosphines et des bis-diisopropylamino(dicyclopropénio)phosphines, obtenues par réactions d'une dichloro-phosphine avec un carbène libre de type cyclopropénylidène. La réactivité et la chimie de coordination avec des métaux de transition (Pd, Rh, Au, Cu, Pt) de ces ligands cationiques a été ensuite étudiée. En série bis-diisopropylamino(dicyclopropénio)-P-*ter*-butyle, un complexe tétranucléaire de palladium dicationique comportant deux ligands phosphido a été

isolé. L'élimination du P-substituant *ter*-butyle a été attribuée à une forte contrainte électrostatique présente au sein du complexe. Enfin, lors de la tentative d'accès à de nouveaux ylures de phosphonium C-substitués par un motif cyclopropényle, un réarrangement original a été observé. Des vinylphosphoniums C-substitués par un hétérocycle à quatre chaînons de type azétidine ont été ainsi obtenus et entièrement caractérisés.

***Mots-clefs** : fonctionnalisation C-H allylique, hétérocycle azoté, catalyse, palladium, aromatisation, imidazolophosphine, cyclopropéniophosphine, carbène, ylure de phosphonium.*

ABSTRACT

The first part of the work thesis concerns the synthesis of heterocycles with an azo (N_2) pattern based on a pallado-catalyzed key step. It has been shown that two families of dinitrogen heterocycles were selectively accessible from the same precursors, namely *C*-homo-allylic hydrazones. Mono-unsaturated five-membered rings pyrazolines or six-membered tetrahydropyridazines were thus prepared by N-vinylation or N-allylation through CH-oxidative intramolecular reaction catalyzed by palladium(II) complexes with phosphine ligands. It was shown that the outcome of the process depends on the basicity of the ionic ligands (of type X) of the palladium(II) salt precursor of the catalytic species. The use of $Pd(OAc)_2$ was thus found to promote the formation of 6-methylidene-1,4,5,6-tetrahydropyridazines *via* a *6-endo/exo-trig* process, while a more electrophilic complex $[Pd(MeCN)_2X_2]$; X = OTs, OTf, lead to 5-vinylpyrazolines *via* a *5-exo trig* process. The particular efficiency of weakly donating ligands such as the imidazolophosphine "BIPHIMIP" has been highlighted here. The obtained 5-vinylpyrazolines and 1,4,5,6-tetrahydropyridazines were then selectively derivatized to their respective aromatic analogues, namely 5-vinylpyrazoles and 6-methylpyridazines, through a sequential isomerization-elimination process. Application of this synthesis method to di- and tri- *C*-homo-allylic hydrazone substrated allowed access to tri- or tetra-aromatic systems, in particular to poly-pyridazine analogues of terphenyls or triphenylbenzenes whose absorption and fluorescence properties have been systematically studied.

The second part of the thesis is focused on the study of novel phosphorus ligands with "extreme" donor character. In particular, imidazolo- and cyclopropenio-phosphine ligands with a particularly weak donor character have been synthetized. In the neutral series, mono-, di- and tri-imidazolophosphines have been characterized and used in catalysis of allylic C-H bond functionalisation for the preparation of azo-heterocycles described in the first part. In the cationic series, two types of cyclopropeniophosphines were prepared: the bis-diisopropylamino-cyclopropenio(hydroxymethyl) phosphines and the bis-diisopropylamino-(dicyclopropenio)phosphines, obtained by reaction of a dichlorophosphine with a free carbene of the cyclopropenylidene type. The reactivity and coordination chemistry of the latter cationic ligands with transition metals (Pd, Rh, Au, Cu) were then studied. In the bis-diisopropylamino(dicyclopropenio)-P-*tert*-butyl series, a dicationic tetranuclear complex of palladium with two phosphido ligands was isolated. The elimination of the P-*tert*-butyl substituent was attributed to a strong electrostatic constraint within the complex. Finally,

when trying to access novel electron-rich phosphonium ylides C-substituted by a cyclopropenyl moiety, an original rearrangement was observed. Vinylphosphoniums C-substituted by a four-membered heterocycle of the azetidine type have thus been obtained and fully characterized.

Keywords:

Allylic C-H functionalization, nitrogen heterocycle, catalysis, palladium, aromatization, imidazolophosphine, cyclopropeniophosphine, carbene, phosphonium ylide.

CONDITIONS GENERALES

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane, le pentane, l'acétonitrile et DMF sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique, et le toluène sur sodium. Les chromatographies sont réalisées par colonne sur gel de silice (60 Å, C.C 70-200 μm).

Appareillage.

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN).

RMN en solution : Bruker DPX 300, Av400 passeur et Av500. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^{1}H, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P et le complexe $[Rh(acac)_3]$ (3,186477 MHz) pour le ^{103}Rh. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br.s (broad, signal large).

Rayons X (RX).

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Carine Duhayon sur les diffractomètres suivants : Bruker Kappa APEX II, Oxford Xcalibur et Gemini.

Point de fusion.

Appareil digital Electrothermal.

Spectrométrie de masse.

Les spectres de masse ont été réalisés par le service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative de Chimie Moléculaire localisée à l'Université Paul Sabatier.

Spectroscopie UV et fluorescence

Les spectres UV ont été enregistrés sur l'appareil Specord 205 spectrophotometer (Analytik Jena, Germany) et la fluorescence sur FLSP920 (Edinburgh Instruments, UK), réalisés avec l'aide du Dr. Serge Mazères (IPBS-CNRS, Toulouse).

Microanalyses. Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC Toulouse).

Etudes théoriques.

Les études théoriques ont été réalisées par Corentin Poidevin, avec le logiciel de calcul ADF.

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES FORMULES CHIMIQUES

Å : angström

Ac : Acétyl

AcOH : Acide acétique

AcONa : Acétate de sodium

Alk : Alkyl

APTS : Acide para-toluènesulfonique

Ar : Aryl

B_2Pin_2 : bis(pinacolato)diborane

ATR : Attenuated total reflectance (réflexion totale atténuée)

BAC: Bis(diisopropylamino)cyclopropénylidène

BIMIP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-bibenzimidazole

BIMINAP:2-(diphénylphosphanyl)-N-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl) 1Hbenzimidazole

BIMIONAP : 2-(diphénylphosphanyl)-N-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl)-N'-méthyl-1H-benzimidazolium

BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl

BINOL : 1,1'-Bi-2-naphtol

Bn : Benzyl

[BMIM][BF_4] : 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

[HMIM][BF_4] : 1-hydrogène-3-méthylimidazolium hydrosulfate

CHC : Cyclohydrocarbonylation

DCC : Dicyclohexylcarbodiimide

C : Complexe décrit dans la bibliographie

$CHCl_3$: Chloroforme

COD : cyclooctadiène

Cy : Cyclohexyl

DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

DCE : 1,2-Dichloroéthane

DCI : Desorption chemical ionization (ionisation chimique)

DCM : Dichlorométhane

DDQ : 2,5-Dichloro-2,5-dicyano-1,4-benzoquinone

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DiPP : 1,3-Diisopropyl-phényle

DMAc : Diméthylacétamide

DMAD : Diméthyl acétylènedicarboxylate

DMAP : 4-Diméthylaminopyridine

DME : 1,2-Diméthoxyéthane

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

ee : excès énantiomérique

équiv. : équivalents

ES : Électrospray

Et : Éthyl

Et_2O : Diéthyl éther

Et_3N : Triéthylamine

EtOH : Éthanol

EWG : Electron-withdrawing group (groupement électro-attracteur)

$Fe(acac)_3$: Acétylacétonate de fer (III)

g : gramme

h : heure

H_2O : Eau

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)

H_2SO_4 : Acide sulfurique

H_3PO_4 : Acide phosphorique

HCHO : Formaldéhyde

HCl : Acide chlorhydrique

HMBC : Heteronuclear Multiple-Bond Correlation

HMDS : Hexaméthyldisilazane

HO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

HOBt : 1-hydroxybenzotriazole

HRMS : High resolution mass spectrometry (spectrométrie de masse haute résolution)

HSQC : Heteronuclear Single Quantum Correlation

HO : orbitale moléculaire la plus haute occupé

Hz : hertz

i-Pr : iso-propyle

IR : Infrarouge

J : constante de couplage nucléaire spin-spin

L : ligand décrit dans la bibliographie

*m*CPBA : Acide méta-chloroperbenzoïque

Me : Méthyl

MeCN : Acétonitrile

MeOH : Méthanol

Mes : mésityle (2,4,6-triméthylbenzène)

MHz : mégahertz

min : minute

mmol : millimole

MP : Melting point (point de fusion)

MS : Mass spectrometry (spectrométrie de masse)

Ms : mésyl (méthanesulfonyl)

m/z : rapport masse-sur-charge

Na_2SO_4 : Sulfate de sodium

$NaBH_4$: Borohydrure de sodium

NaH : Hydrure de sodium

$NaHSO_3$: Bisulfite de sodium

NaN_3 : Azoture de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

n-BuLi : n-Butyllithium

NHC : carbène N-hétérocyclique

NMR : Nuclear magnetic resonance (= RMN)

Nu : Nucléophile

OTf : triflate

OTs : tosylate

PCM : polarizable continuum model

Ph : Phényl

Pip : Pipéridine

$POCl_3$: Trichlorure de phosphoryle

ppm : partie par million

PPTS : *para*-toluène-sulfonate de pyridinium

quant. : Quantitatif

R : groupement organique

RMC : Réaction multi-composants

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RT : Room temperature (= TA)

RX : rayons X

SN : Substitution nucléophile

TCE : 1,1',2,2' tétrachloroéthane

*t*Bu : tert-Butyl

*t*BuOK : tert-Butoxyde de potassium

Tf : Triflyl (trifluorométhanesulfonyl)

TFA : Acide trifluoroacétique

THF : Tétrahydrofurane

TIPS : Triisopropylsilyl

TLC : Thin layer chromatography (= CCM)

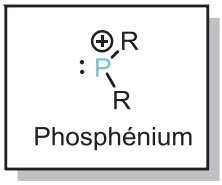
TMEDA : Tétraméthyléthylènediamine

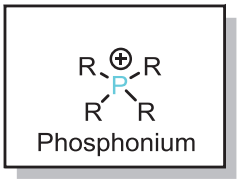
TMS : Triméthylsilyl

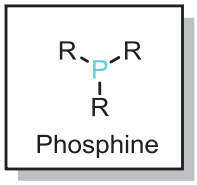
Ts : tosyl (para-toluènesulfonyl)

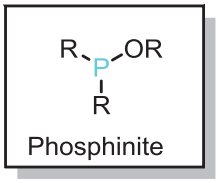
TsCl : Chlorure de tosyle

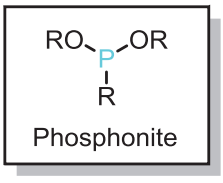
STRUCTURE DES PHOSPHINES ET HETEROCY-CLES AZOTES

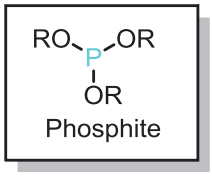


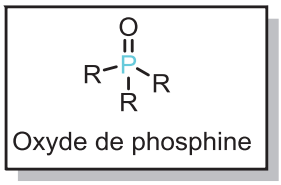


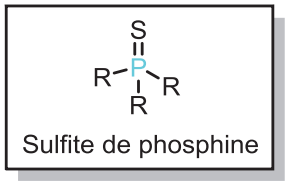


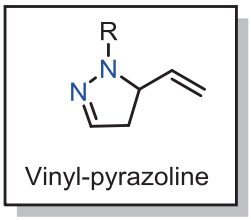


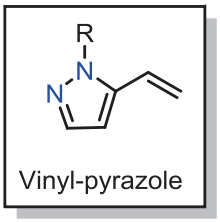


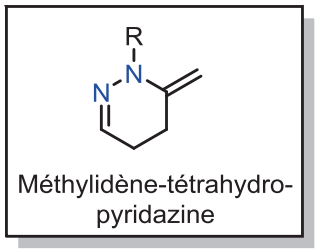


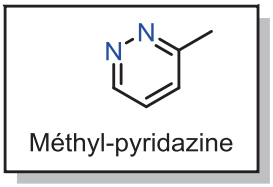


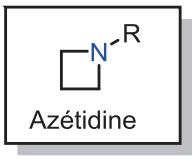


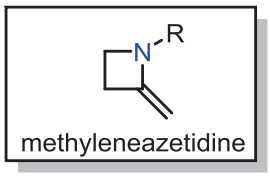












INTRODUCTION GENERALE

Depuis le vingtième siècle, et plus particulièrement après la deuxième guerre mondiale l'industrie chimique est au cœur des grands défis. C'est une source constante d'innovations et un véritable moteur de développement économique dans tous les secteurs d'activité. En réponse aux impératifs d'aujourd'hui, mais surtout aux attentes de demain, les chimistes apportent d'ores et déjà des solutions aux enjeux planétaires liés à l'énergie, au changement climatique, à l'eau, à l'alimentation, à l'accroissement démographique, à la santé, à la préservation des ressources et à la protection de l'environnement. Malheureusement, ce développement considérable de l'industrie chimique s'est accompagné de conséquences néfastes sur l'environnement tels que : les accidents d'usines chimiques (Bhopal, Seveso, AZF Toulouse), l'épuisement des ressources énergétiques (pétrole, gaz, charbon), de nombreuses pollutions nuisibles pour l'homme et l'environnement (distilbène, thalomide, phtalates, pesticides, détergents, plastifiants, médicaments). Ces maux ont obligé l'industrie chimique à réagir en trouvant des solutions nouvelles dans le but de développer une chimie plus propre et plus sûre, mais qui reste compétitive. C'est dans cett optique que vers la fin des années 1990, Paul T. Anastas et John C. Warner[1] ont proposé les 12 principes nécessaires à l'établissement d'une chimie durable qui utilise et produit moins de substances dangereuses, et qui soit, de ce fait, plus respectueuse de l'environnement. Malgré leur apparence "triviale", il ressort de ces principes ("chimie verte") une idée directrice : il s'agit désormais d'envisager les voies de synthèse et de transformation chimiques dans leur globalité et donc la mise au point de nouveaux procédés et de nouvelles méthodes de travailler : réglementations en matière de sécurité et de respect de l'environnement, diverses stratégies déployées à la recherche de nouvelles molécules thérapeutiques (travail sur des quantités plus petites, diminution des quantités de solvants). La catalyse est un pilier de cette "chimie verte" : elle joue un rôle central dans la chimie moderne en permettant de réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental, de diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions, de diminuer la quantité de réactifs utilisés. La synthèse de l'ibuprofène est un exemple particulièrement représentatif. Cet anti-inflammatoire est synthétisé en quantité industrielle depuis les années 1960 par le procédé Boots. Cette synthèse se déroule en six étapes et génère des quantités très importantes de déchets qu'il faut séparer et éliminer : la production annuelle de 13000 tonnes d'ibuprofène génère plus de 20000 tonnes de déchets. Dans les années 1990, la société BHC à mis au point

[1] a) *Green Chemistry: Theory and Practice* P. T. Anastas, J. C. Warner, Oxford Univer University Press: New York, **1998**; b) P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.

un procédé obeissant aux principes de la chimie verte (**Schéma 1**).[2] Cette nouvelle synthèse est effectuée en trois étapes et fait appel à des réactions catalysées. La quantité de sous-produits est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit (acide éthanoïque) est valorisé. Ce processus ne génère finalement pas de déchets.

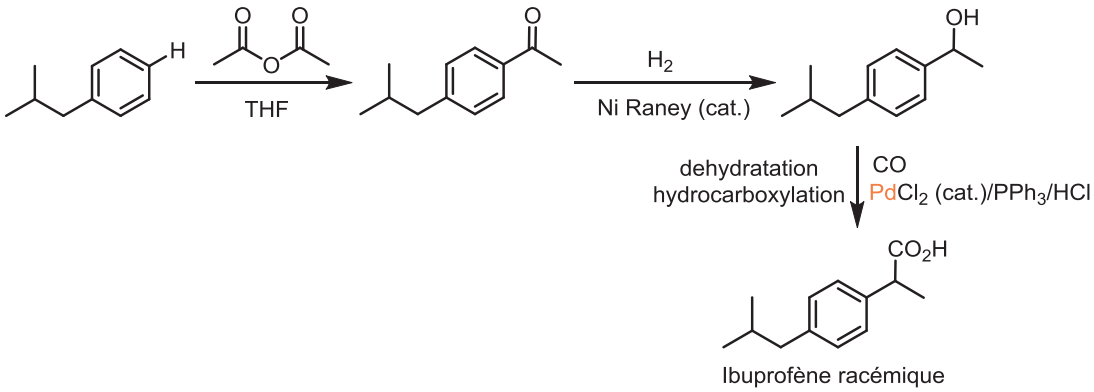


Schéma 1 : Synthèse en trois étapes de l'ibuprofène par le procédé Hoechst-Celanese.

Cet exemple montre que les principes d'économie d'atomes, de réduction de produits dérivés (économie d'étapes) et de catalyse peuvent avoir d'importantes répercussions industrielles et environnementales.

Dans cet esprit, la première partie de la thèse concerne la synthèse d'hétérocycles polyazotés par catalyse organométallique et par catalyse organique. Diverses approches peuvent être envisagées pour appliquer ces principes à la synthèse organique par exemple favoriser l'utilisation de réactions qui ne forment pas de sous produits, telles que les réactions d'addition/cycloaddition et d'isomérisation/cycloisomérisation.[3] Parmi ces différentes voies, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au processus de fonctionnalisation de liaisons C-H et de formation des liaisons C-hétéroatome (C-N).

Après une brève présentation des différentes réactions et mécanismes conduisant à la rupture de liaisons C-H par des complexes de métaux de transition ainsi que leurs utilisations courantes pour la fonctionnalisation de molécules hydrocarbonées, nous nous intéresserons dans un premier temps au développement de réactions de fonctionnalisation de liaisons C-H allyliques ou vinyliques. Nous montrerons dans ce chapitre qu'il est possible d'accéder de façon sélective aux dérivés pyrazolines et tétrahydropyridazines par cyclisation palladocatalysée d'hydrazones C-homo-allyliques. Ensuite, nous présenterons la synthèse des

[2] V. Elango, M. A. Murhpy, B. L. Smith, K. G. Davenport, G. N. Mott, G. L. Moss, US Patent 4981995, **1991**.
[3] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471; b) B. M. Trost, *Angew., Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695.

pyrazoles et pyridazines par catalyse organique. Dans cette partie, nous montrerons la transformation des pyrazolines et tétrahydropyridazines en leurs analogues aromatiques.

Considérant que l'efficacité d'un système catalytique est fortement liée aux propriétés électroniques des ligands mis en jeu, de nombreux résultats de la bibliographie montrent que les carbènes et les phosphines sont des ligands "spectateurs" s'étant avérés des outils performants en catalyse.[4] Tout récemment, l'équipe a montré que les ylures de phosphonium et les amidiniophosphines étaient des variations « extrêmes » des NHC et des phosphanes, respectivement, tout en gardant un caractère de ligand spectateur en catalyse organométallique. Ces deux classes de ligands extrêmes peuvent être considérées de façon systématique comme résultant de l'insertion d'un carbène ou d'un phosphénium dans les liaisons phosphore-métal et carbone-métal, des ligands phosphines et carbènes, respectivement (**Schéma 2**).

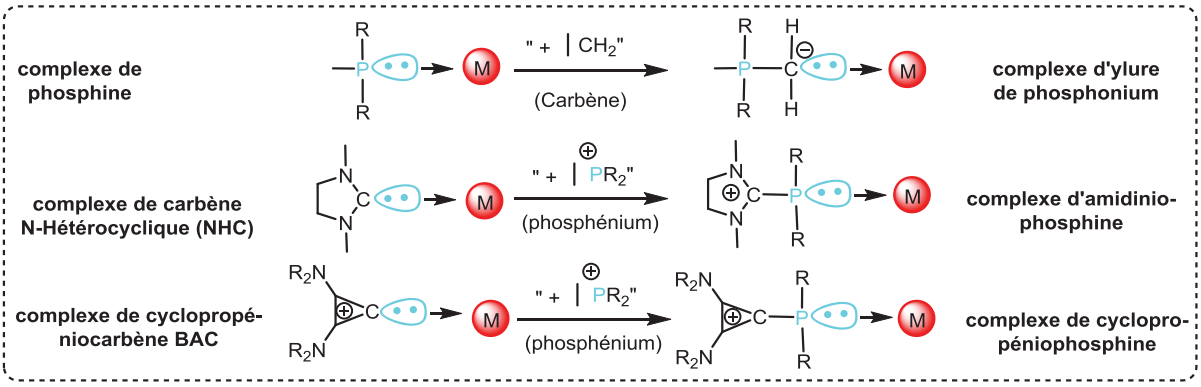


Schéma 2 : Structures des ligands ylures de phosphonium, amidiniophosphines et cyclopropéniophosphines résultants de l'insertion formelle d'un carbène et d'un phosphénium dans des liaisons de coordination parentes phosphine-métal et carbène-métal, respectivement.

La deuxième partie de la thèse concerne la poursuite de l'exploration de la chimie de ligands phosphorés α-cationiques de type imidazolio- et cyclopropéniophosphines (carbénio-phosphines). Dans ce but, la synthèse de phosphines mono- et dicationiques comportant des fragments amidinium ou bis-aminocyclopropénium a été envisagée. Les propriétés de coordination et catalytiques de ces ligands seront étudiées. La nature chargée de ces ligands pourra être mise à profit pour le contrôle de la solubilité relative des complexes dans des phases organiques et aqueuses (coefficients de partage), dans le but de développer des systèmes de catalyse biphasiques où la récupération du catalyseur serait ainsi facilisée.

[4] a) G. Vougioukalakis, R. Grubbs, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 367 ; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810; c) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598; d) J. Owen, J. Labinger, J. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126,* 8247.

CHAPITRE I : CATALYSE ET SYNTHESE

PARTIE A: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les réactions d'activation de liaison C-H, c'est-à-dire les réactions au cours desquelles l'atome d'hydrogène dans une liaison carbone-hydrogène est remplacé par un autre atome ont reçu une attention considérable.[5] Les atomes de carbone des hydrocarbures sont traditionnellement considérés comme non réactifs : leur fonctionnalisation directe permettant donc aux chimistes organiciens de contrôler leur réactivité et par conséquent de faire usage des hydrocarbures à l'origine inutilisables. A ce titre, la catalyse homogène par les métaux de transition s'est avérée un des outil performant pour la fonctionnalisation C-H tout en contrôlant la régio- et la chimiosélectivité de la réaction. Elle permet d'accéder de façon simple et efficace aux nombreux types de molécules organiques. La bibliographie présente un large spectre des méthodes d'activation de liaison C-H, il sera donc difficile de toutes les détailler dans ce rapport. Notre étude se limitera ici à une description de quelques réactions et mécanismes d'activation C-H.[6]

Un exemple de coupure d'une liaison C-H en position *ortho* d'un azobenzène par un complexe de nickel a été rapporté en 1963 par Joseph Kleiman et Michael Dubeck.[7] Par la suite en 1965, une première addition oxydante de liaison C-H sur un complexe de ruthénium (en équilibre avec un complexe π-coordiné) a été observée par Joseph Chatt (**Schéma 3**).[8] Depuis la publication de ces travaux, plusieurs réactions catalytiques ont été impliquées dans la fonctionnalisation de liaisons C-H par catalyse homogène.[9]

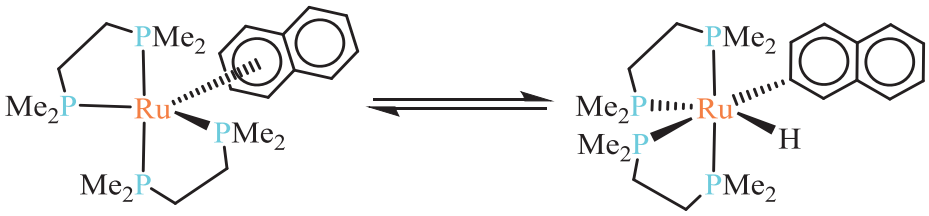


Schéma 3 : Synthèse d'un complexe aryl-ruthénium par activation d'une liaison C(sp^2)-H.

1.1. Définition du concept d'activation C-H

Actuellement dans la bibliographie, le terme d'activation C-H est utilisé de façon abusive en particulier quand il s'agit de simple deprotonation. Elle est souvent présentée comme un

[5] a) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H.; *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154 ; b) Shilov, A. E.; Shul.pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879 ; c) Dyker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698.
[6] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, *417*, 507.
[7] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544.
[8] J. Chatt, J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.
[9] F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077.

processus qui fonctionnalise les atomes de carbone non réactifs. Toutefois, le terme non réactif est utilisé pour se référer à des atomes de carbone qui ne sont pas adjacents à un groupement attracteur, allylique, benzylique, et même des atomes de carbones sp^2, qui sont nettement activés. Alors que certains considèrent l'activation CH classique comme un processus assisté par des complexes de métaux de transition, de nombreux auteurs classent l'activation CH comme n'importe quel procédé qui permet l'élimination d'un atome d'hydrogène par des procédés autres que la déprotonation. Compte tenu de ces éléments, sera considérée comme réaction d'activation CH, une réaction qui appartient à l'une des trois catégories suivantes : fonctionnalisations allylique et benzylique, [10] fonctionnalisation éloignée [11] et fonctionnalisation des alcanes libres [12] (**Schéma 4**). Dans ces catégories, les mécanismes d'activation CH font intervenir l'insertion d'un complexe métallique dans la liaison CH puis l'abstraction d'un atome d'hydrogène par une espèce radicalaire ou une base.

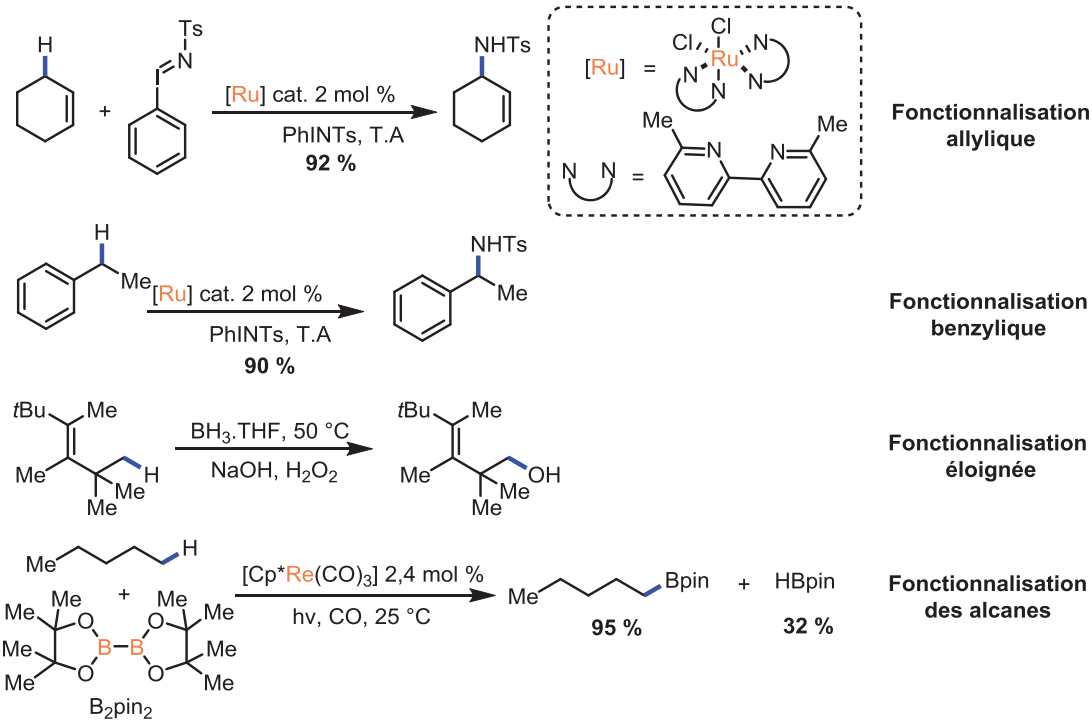


Schéma 4 : Différentes catégories de réactions de fonctionnalisation CH.

1.2. Considération orbitalaire

Depuis de nombreuses années, les méthodes catalytiques ont été utilisées pour la synthèse des composés biaryles. Ces méthodes impliquent généralement la réaction entre un

[10] S.-M. Au, J.-S. Huang, C.-M. Che, W.-Y. Yu, *J. Org. Chem.* **2000**, 7858.
[11] Laaziri, H.; Bromm, L. O.; Lhermitte, F.; Gschwind, R. M.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6940.
[12] H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391.

halogénure ou pseudohalogénure d'aryle et un réactif organométallique et nécessitent l'utilisation des métaux de transition (**Schéma 5**).

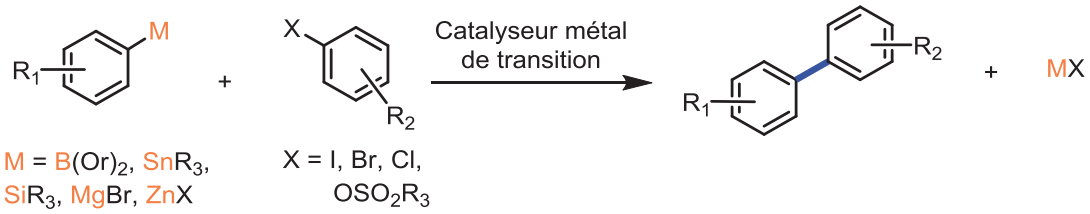


Schéma 5 : Différentes méthodes de couplages croisés aryle-aryle.

Parmi ces méthodes, les plus connues sont les couplages croisés dis de Suzuki-Miyaura, Stille ou Negishi. Une optimisation de ces méthodes, afin d'obtenir des conditions douces, en utilisant une faible quantité de catalyseur, et un large spectre de substrats, a été réalisée. En 2011, Liu *et coll.*[13] ont optimisés le couplage croisé de Suzuki en utilisant une charge de palladium de 0,5 mol%, sans ligand, dans un mélange de solvant (DMF-H_2O), à T.A et avec des temps de réaction de l'ordre de quelques dizaines de minutes (**Schéma 6**).

Malgré ces progrès et l'industrialisation de ces techniques, les couplages C-C croisés traditionnels souffrent de plusieurs inconvénients majeurs liés surtout aux composés "organométalliques" stoechiométriques. En effet, leur préparation, leur coût, leur régioisomères, leur instabilité et aussi leur traitement en fin de réaction constituent les limites de ces systèmes.

L'activation de liaisons C-H constitue donc une alternative à ces couplages croisés, permettant de diminuer drastiquement la quantité de déchets produits au cours de la réaction et également d'éviter l'utilisation des composés organométalliques.[14] La fonctionnalisation des substrats π-donneurs tels que les hydrocarbures insaturés (oléfines, acétyléniques, aromatiques) par des réactifs électrophiles est facilitée pour des substrats nucléophiles. Dans les réactions avec des substrats faiblement π-donneurs (désactivés) et plus encore avec des hydrocarbures faiblement σ-donneurs, l'électrophile se doit de fournir la force motrice nécessaire pour la réaction, d'où la nécessité d'utiliser les électrophiles à très forte demande d'électron.

[13] C. Liu, Q. Ni, F. Bao, J. Qiu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1260.
[14] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695.

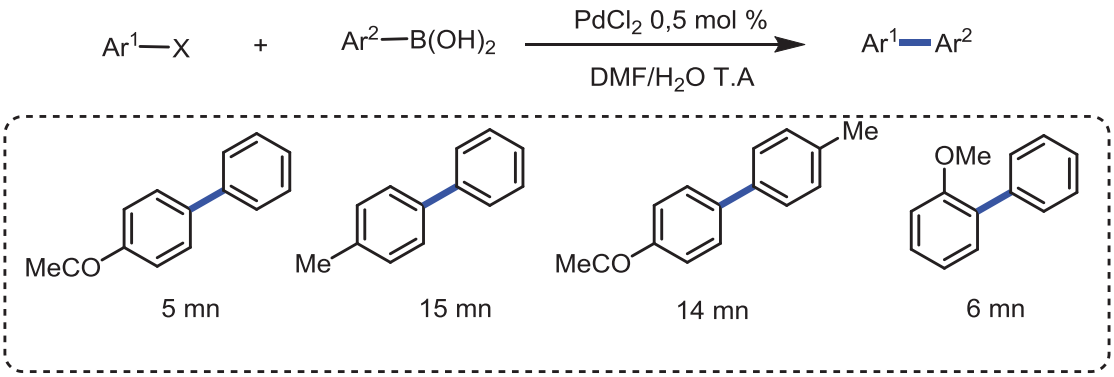


Schéma 6 : Optimisation de la réaction de Suzuki par Liu *et coll*.

La principale raison est que dans ces composés, l'orbitale σ_{CH} est très basse en énergie et peu polarisée, et ces liaisons ne peuvent donc réagir qu'en présence d'acides de Lewis forts (superacides, **Schéma 7** à droite).[15]

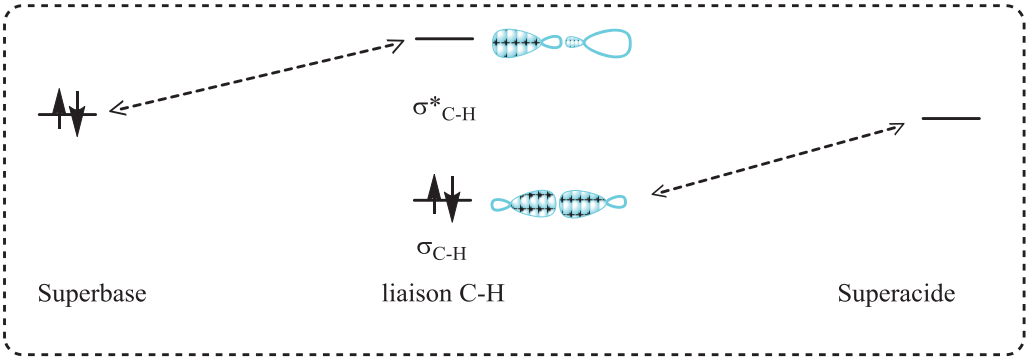


Schéma 7 : Rupture de liaison C-H en présence d'un superacide ou d'une superbase.

Ces liaisons σ_{C-H} sont sensibles par exemple à l'attaque par des acides de Lewis forts. De même, l'orbitale σ^*_{CH} est très peu polarisée et haute en énergie. Elle possède donc un faible caractère accepteur d'électrons et ne peut donc réagir qu'en présence de bases fortes (superbases, **Schéma 7** à gauche).[16]

Or, les orbitales d'énergie intermédiaire et de symétrie variée de complexes peuvent interagir avec celles de liaisons C-H (**Schéma 8**).[17] Par exemple, un orbitale d_{z^2} vacante peut

[15] a) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1393 ; b) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413.
[16] M. Schlosser, *Modern Synthetic Methods: Superbases as Powerful Tools in Organic Synthesis* **1992**, *6*, 227.
[17] a) *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*; 2nd ed.; A. Rauk, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**, p186 ; b) S. Sakaki, *Topics in Organometallic Chemistry: Theoretical Studies of C-H σ-Bond Activation and Related Reactions by Transition-Metal Complexes* **2005**, *12*, 31.

interagir avec l'orbitale σ_{CH} de même symétrie, et l'orbitale $d_{x,z}$ occupée peut interagir avec l'orbitale σ^* de même symétrie.

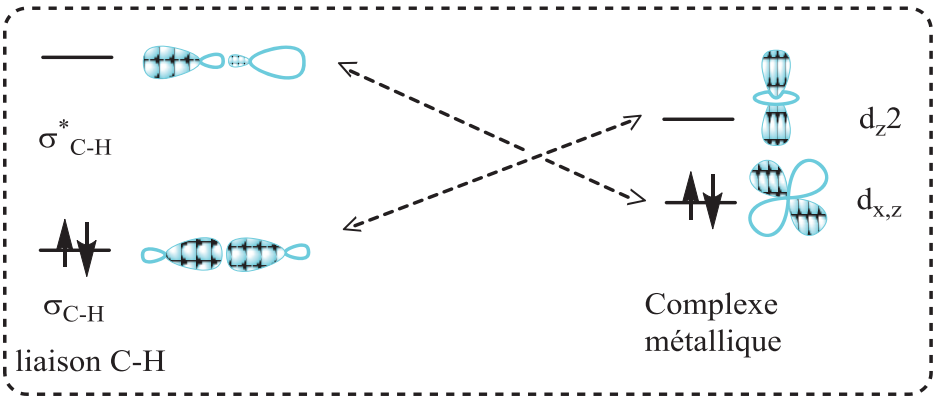


Schéma 8 : Activation de liaison C-H par un complexe de métal de transition.

Enfin, le développement d'une réaction impliquant la rupture d'une liaison C-H par un complexe nécessite la sélection du métal de transition adapté (nature, degré d'oxydation). La géométrie et l'énergie des orbitales d du centre métallique peuvent être ensuite finement ajustées par un choix approprié des ligands.

2. Activation fonctionnalisation

Pour les mécanismes de rupture de liaison sp^3 C-H (hydrocarbure saturé), R. Crabtree a décrit deux approches.[18] "L'approche organométallique" implique une interaction directe entre le métal et l'alcane, alors que "l'approche par chimie de coordination" est calquée sur le mode d'oxydation sélective des alcanes par les enzymes[19] c'est-à-dire où l'alcane interagit avec un ligand (carbène, nitrène, ou oxo) hautement réactif d'un complexe métallique.[20] Le développement de telles méthodologies ouvre ainsi de nouvelles voies de synthèse plus efficaces pour la construction de structures originales.[21] Par la suite, M. Sanford *et coll*. ont différencié ces deux mécanismes suivant la coupure de liaison C-H. Cette coupure de liaison C-H peut en effet intervenir dans les sphères de coordination interne ou externe du métal.[22]

[18] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *2437*.
[19] *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, ed. B. Meunier, ICP, London, **2000**.
[20] a) H. M. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861; b) H. M. Davies, M. S. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3518; c) A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2439.
[21] K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67.
[22] A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2439.

Le mécanisme de rupture de liaison C-H à l'intérieur de la sphère de coordination comporte deux étapes distinctes : (i) la coupure de la liaison C-H pour obtenir une espèce métal-alkyle/aryle, et (ii) fonctionnalisation par un réactif externe ou lié au centre métallique (**Schéma 9**). Ce mécanisme opère généralement pour des liaisons C-H les moins substituées.[23]

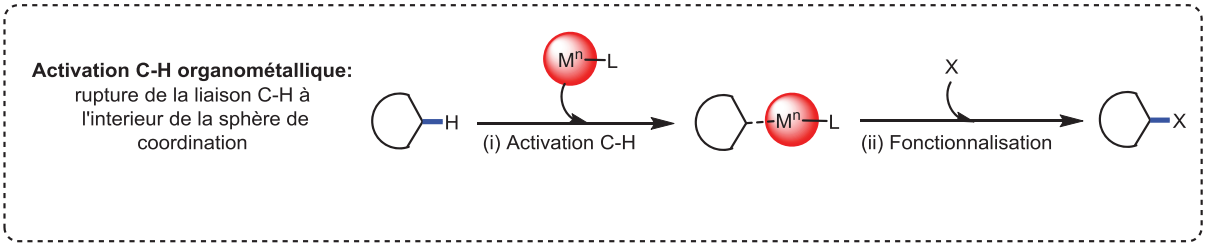


Schéma 9 : Mécanisme d'activation et fonctionnalisation C-H organo-métallique par sphère interne.

Le mécanisme de rupture de liaison C-H à l'extérieur de la sphère de coordination imite des réactions d'oxydation catalysées par des métallo-enzymes (de fer) tels que le cytochrome P450 et la méthane mono-oxygénase (MMO).

Ces procédés se déroulent par l'intermédiaire de (i) la formation d'un complexe de métal à l'état d'oxydation élevé contenant un ligand X activé (oxo, imido- ou carbène) suivie de (ii) la réaction du ligand X avec une liaison C-H. Cette dernière étape peut procéder par voie d'insertion directe (**Schéma 10iia**) ou par abstraction d'atome d'hydrogène (**Schéma 10iib**). La caractéristique clé du mécanisme de sphère externe est que le substrat alcane/arène n'interagit pas directement avec le centre métallique, mais avec un ligand coordonné. Le mécanisme en sphère externe permet principalement la fonctionnalisation des liaisons C-H portées par des atomes de carbone tertiaire ou en position α de groupements donneurs.

Pour les réactions où un atome d'hydrogène est remplacé par un hétéroatome ou un atome de carbone, R. Crabtree a utilisé le terme de "fonctionnalisation C-H". Le terme "d'activation C-H", est plus spécifiquement utilisé pour décrire l'approche organométallique en effet, d'après A. Shilov une "véritable activation C-H" inclut la formation intermoléculaire d'une liaison σ M-C (métal-carbone).[24]

[23] H. Davies, J. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417.
[24] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879.

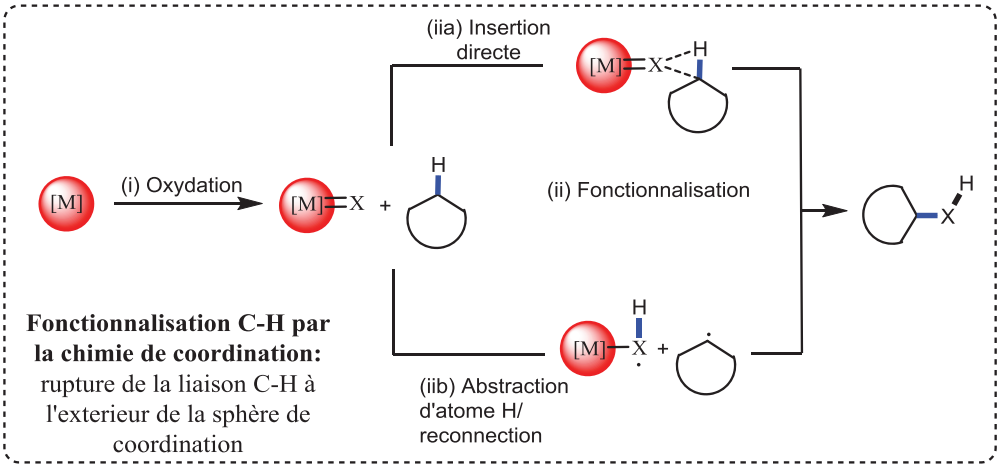


Schéma 10 : Mécanisme de fonctionnalisation C-H par sphère externe.

3. Mécanismes de rupture de liaison C-H

La rupture d'une liaison C-H par un métal de transition conduit à une espèce réactive,[21] *via* trois modes d'activations possibles en fonction du degré et de la nature de l'interaction entre le complexe métallique et le substrat carboné.

3.1. Le complexe métallique conduit à une espèce qui réagit avec la liaison C-H

Dans ce processus, le complexe métallique active un autre réactif qui réagit à son tour avec le substrat hydrocarboné. Un exemple de ce mode d'activation est l'oxydation d'alcanes par le réactif de Fenton [$Fe(OH_2)_6^{2+}/H_2O_2$] dans l'eau à pH 2 (**Schéma 11**).[25]

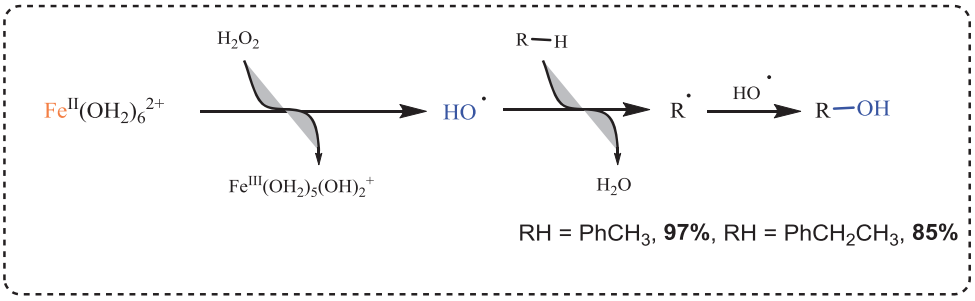


Schéma 11: Oxydation d'alcanes par le réactif de Fenton (non organométallique).

[25] a) D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, T. Matsushita, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 409; b) C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 155.

3.2. Le ligand du complexe métallique induit la rupture de la liaison C-H sans interaction directe entre le métal et la liaison C-H

Au cours de ce processus, le métal de transition porte un ligand activé X qui peut réagir avec la liaison C-H par insertion directe ou abstraction d'un atome d'hydrogène (**Schéma 10**).[22]

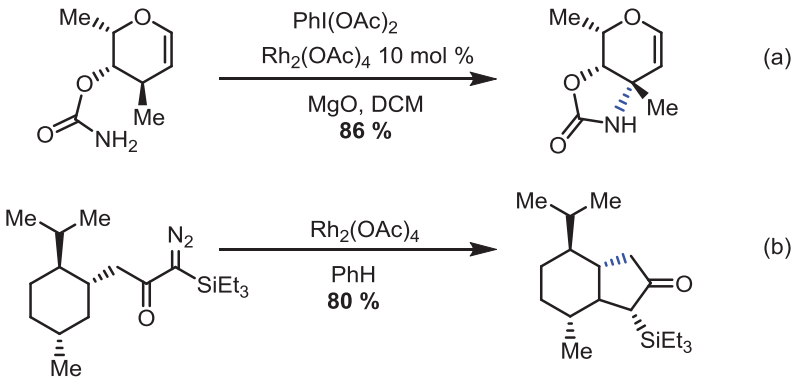


Schéma 12 : Exemples des réactions de rupture des liaisons C-H sans intéraction directe avec le métal.

Les exemples représentatifs de ce processus sont l'oxydation de molécules hydrocarbonées par le cytochrome P-450 (M_T = Fe et X = O)[26] et l'insertion de carbènes de dirhodium dans les liaisons C-H (M_T = Rh et X = CR_2) (**Schéma 12**)[27].

La catalyse d'insertion de substrats de type diazo esters et diazo amides dans des liaisons C-H procède respectivement par abstraction d'hydrogène et insertion directe (**Schéma 13**).

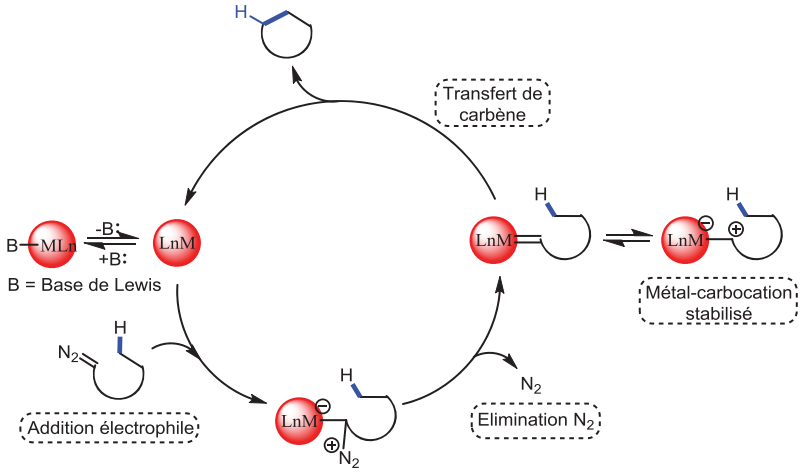


Schéma 13 : Mécanisme d'insertion de substrats diazo dans les liaisons C-H.

[26] *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*; P. Ortiz de Montellano, Ed.; Plenum Press: New York, **1995**.
[27] M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, *110* (2), 704.

3.3. Le complexe métallique convertit la liaison C-H en une liaison C-M_T

Dans ce cas, le complexe de métal de transition réagit avec la liaison C-H pour conduire à une liaison C-M_T.[28] Le **Schéma 14** représente un exemple de ce processus dans le cas d'une réaction d'acétoxylation C-H oxydante catalysée par un complexe de palladium.

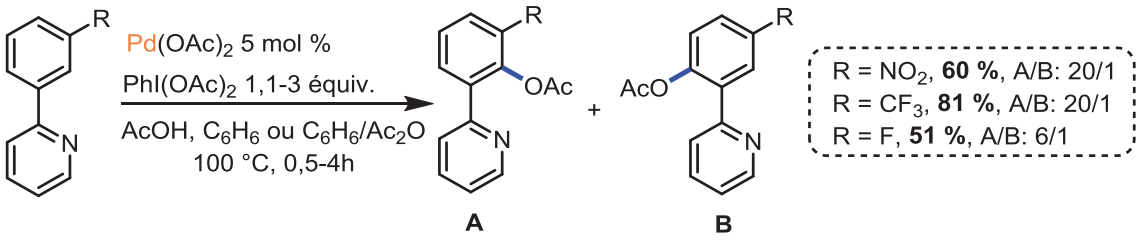


Schéma 14: Réaction d'acétoxylation des 2-arylpyridines catalysée par le palladium.

4. Stratégies de formation de liaisons carbone-métal de transition

Après les premiers exemples d'activation C-H par un complexe de métal de transition rapportés en 1963 et 1968 par Kleiman et Dubeck[7] et par Chatt et Davidson[8] respectivement, de nombreux autres exemples ont été décrits dans la bibliographie.[29] Ces exemples peuvent être regroupés en cinq catégories (**Schéma 15**).

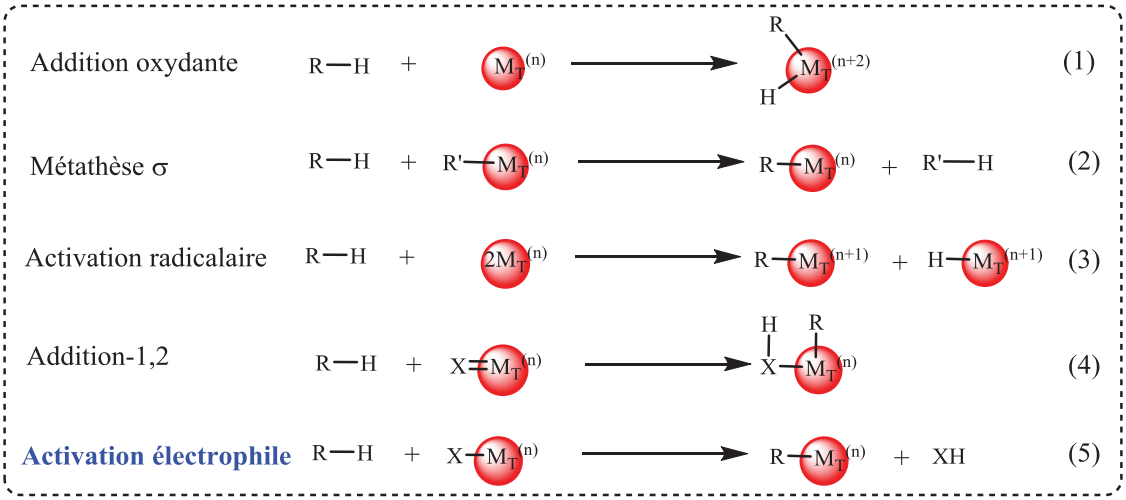


Schéma 15 : Typologie de la formation de liaison C-MT par activation de liaison C-H.

[28] a) réf 22; b) D. Kalyani, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4149; c) L. V. Desai, K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 9542.

[29] a) ref. 24; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245 ; c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; d) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698; e) Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1047 ; f) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633; g) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437.

L'activation électrophile, version proche de la métathèse σ, retiendra plus particulièrement notre attention. Un exemple de ce type de réaction est le couplage arène-oléfine décrit par C. Jia *et coll*. avec un complexe de palladium(II) (**Schéma 16**).[30]

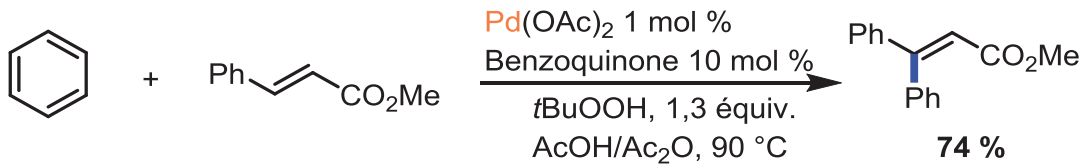


Schéma 16 : Réaction de substitution électrophile aromatique C-H oxydante pallado-catalysée.

Au cours du processus d'activation C-H organométallique, il se produit une pré-complexation du substrat au métal. Pour cette étape de métallation deux stratégies distinctes sont possibles en fonction de la nature du substrat.

Un substrat possédant un groupement partant (**GP**) de type halogène (Cl, Br, I) ou pseudo-halogène (OTf) peut subir une métallation par addition oxydante. Dans ce cas le ligand est de type anionique (ligand X) (**Schéma 17**).

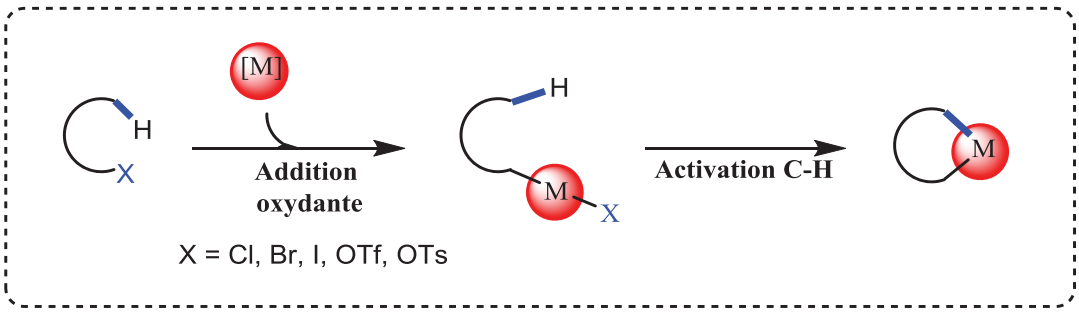


Schéma 17 : Métallation assistée par pré-complexation via un groupement partant X.

Un exemple mettant en jeu ce type de métallation est la synthèse des benzocyclobutènes décrite par O. Baudoin *et coll*. en 2008 (**Schém 18**).[31]

[30] C. Jia, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2097.
[31] M. Chaumontet, R. Piccardi, N. Audic, J. Hitce, J.-L. Peglion, E. Clot, O. Baudoin, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 15157.

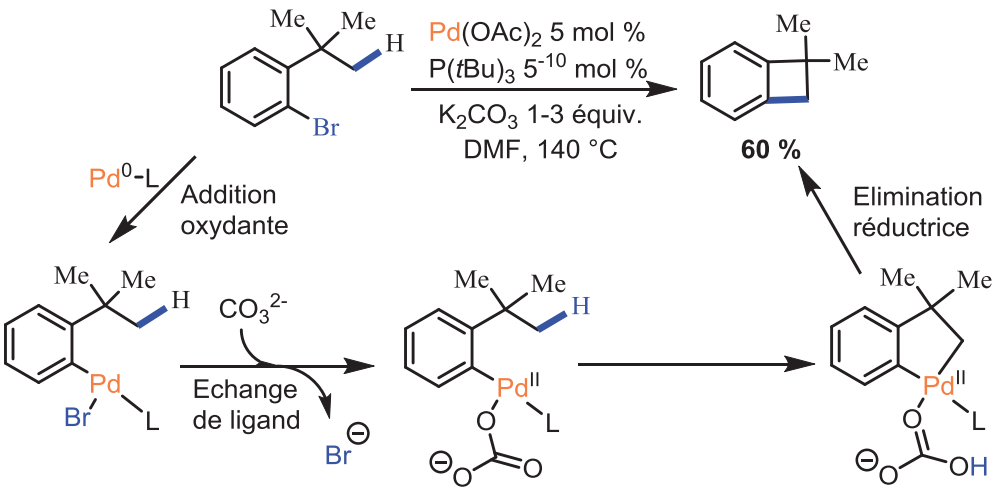


Schéma 18 : Synthèse des benzocyclobutènes par activation CH assistée par pré-complexation *via* une addition oxydante.

Le susbstrat peut se lier *via* un groupement directeur (**GD**) qui peut être un hétéroatome ou une insaturation. Dans ce cas, le substrat est un ligand neutre (ligand L) et sa pré-complexation ne modifie donc pas le degré d'oxydation du métal (**Schéma 19**).

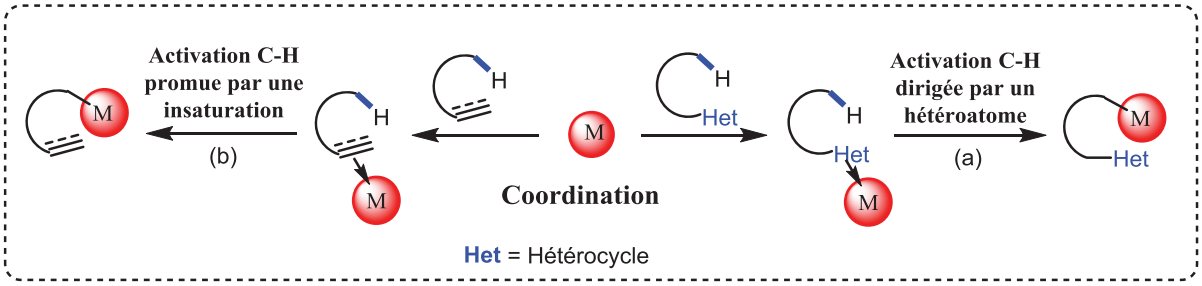


Schéma 19 : Métallation assistée par pré-complexation *via* un hétéroatome (a) ou promue par une insaturation (b).

Les exemples de métallation assistée par un hétéroatome ou promue par une insaturation ont été décrits respectivement par Yu[32] et par White[33] (**Schéma 20**).

Quel que soit le mécanisme de l'étape de métallation, diverses transformations (oxydation, halogénation, couplage C-C, C-hétéroatome etc.) sont envisageables. Nous nous limiterons ici à l'activation de liaisons C-H par catalyse visant à former des liaisons C-C ou C-Hétéroatome (C-O, C-S, C-N). Des exemples représentatifs seront détaillés, mais l'étude proposée ne se veut pas exhaustive, la bibliographie étant extrêmement riche dans le domaine.

[32] X. Chen, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128,* 12634.
[33] M. S. Chen, M. C. White, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1346.

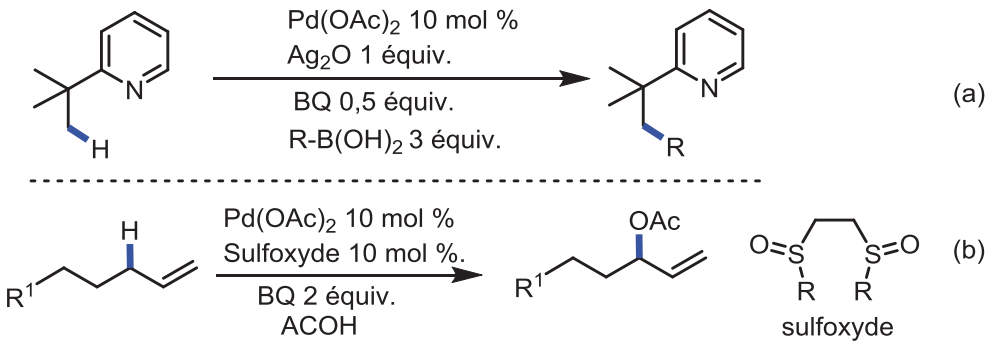


Schéma 20 : Exemples de réactions d'activation CH assistée par un hétéroatome (a) et promue par une insaturation (b).

4.1. Activation initiée par addition oxydante sur un centre métallique

L'addition oxydante d'une liaison C-X sur un centre métallique conduit à une espèce métallique qui peut conduire à un palladacycle *via* l'activation C-H (**Schéma 21, voie A**). Ce palladacycle peut ensuite conduire à plusieurs composés : des dérivés cycliques *via* une étape d'insertion ou d'élimination réductrice, des oléfines *via* une étape de β–H élimination, ou des hydrocarbures fonctionnalisés *via* une étape de transmétallation. Il est aussi possible, qu'une étape d'activation C-H se produise à la suite d'une réaction de carbopalladation intra- ou inter-moléculaire (**Schéma 21, voie B**).

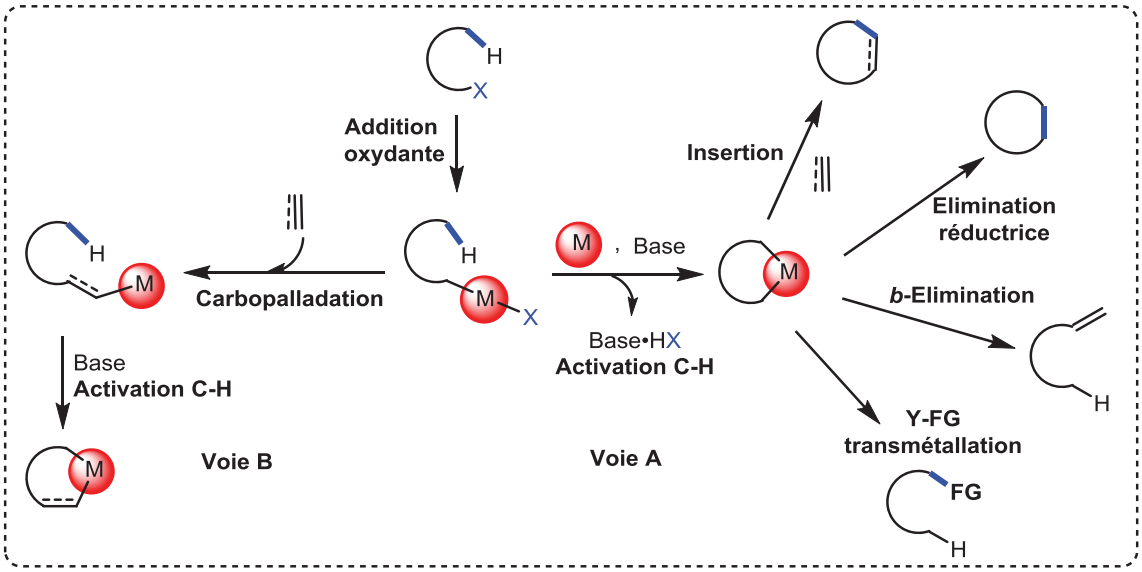


Schéma 21 : Métallation dirigée par une étape préliminaire d'addition oxydante.

4.1.1. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par réaction d'insertion

En 2009, le groupe de J. Zhu a décrit un premier exemple de ce processus conduisant à la construction rapide des phénantridines et isoquinones par une séquence domino d'aminopalladation/fonctionnalisation C-H (**Schéma 22a**).[34] Cette réaction est aussi possible en utilisant l'acétylènecarboxylate de diméthyle (**Schéma 22b**).

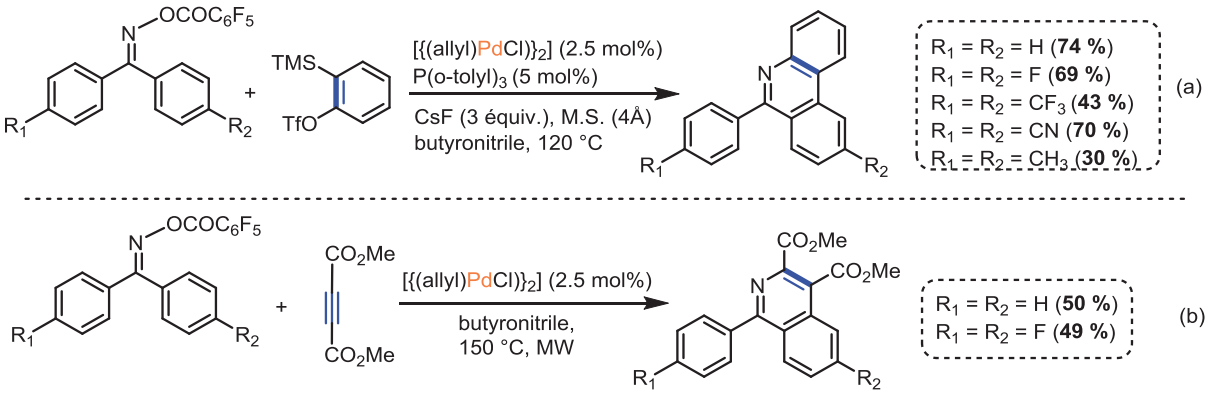


Schéma 22 : Fonctionnalisation des liaisons C-H par métallation initiée par addition oxydante puis insertion.

Le mécanisme proposé est illustré sur le **Schéma 23**. M. Kitamora *et coll*. proposent une insertion oxydante du [Pd^0] dans la liaison N-O de l'acyloxime de départ conduisant à une espèce de type [{R_1R_2C=N-Pd-X}] **A**. Deux voies sont alors possibles: (i) une cis-aminopalladation du benzyne (ou de l'alcyne dans le cas du DMAD) peut conduire à un second intermédiaire [Pd^{II}] **B** qui peut évoluer en intermédiaire **C** par le processus d'activation intramoléculaire de la liaison C-H. L'hétérocycle final est obtenu après une élimination réductrice ; (ii) une activation C-H intramoléculaire immédiate peut conduire au palladacycle à cinq chaînons **B'**.

[34] T. Gerfaud, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* 572.

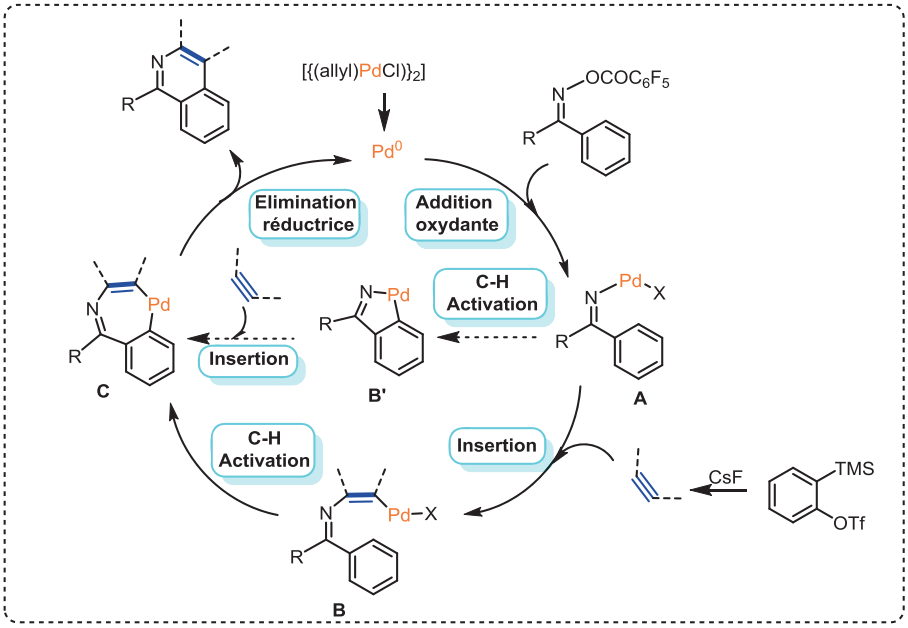


Schéma 23 : Mécanisme proposé pour la séquence d'aminopalladation/fonctionnalisation C-H dirigée par une première étape d'addition oxydante de substrats pentafluorobenzoate d'oximes.

4.1.2. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par élimination réductrice

Le groupe de F. Glorius a développé en 2009 une méthodologie permettant la formation d'indolines à partir d'anilines par fonctionnalisation de liaisons C-H pallado-catalysée (**Schéma 24**).[35]

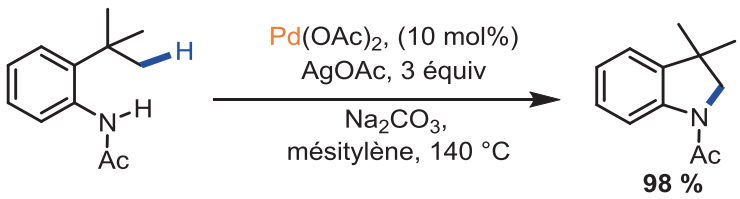


Schéma 24 : Synthèse d'indolines par fonctionnalisation oxydante de liaisons C-H.

Le mécanisme débute par la coordination de l'acétanilide pour former l'intermédiaire **A** (**Schéma 25**). L'activation de la liaison C-H conduirait ensuite au palladacycle à six chaînons **B** qui peut évoluer selon trois processus : (i) une élimination réductrice de [Pd^0], qui peut être ré-oxydé en [Pd^{II}] par [Ag^I], permet d'obtenir l'indoline; (ii) le palladacycle **B** peut subir une oxydation par [Ag^I] conduisant à l'intermédiaire [Pd^{IV}] **C** produisant l'indoline après élimination réductrice; (iii) l'intermédiaire **B** peut subir une acétoxylation libérant l'ester **D**, qui peut ensuite subir une cyclisation par *SN2* sans participation de l'espèce.

[35] J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892.

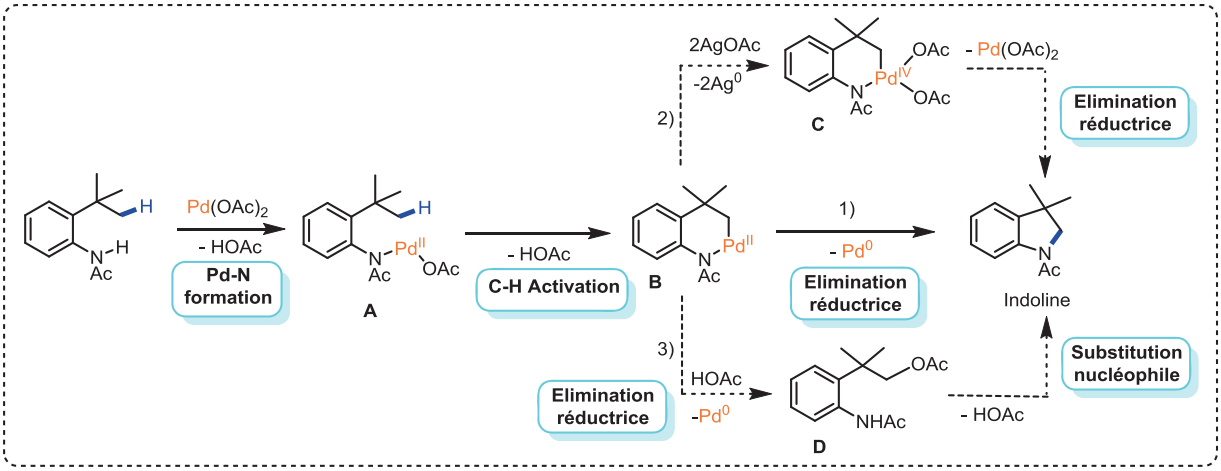


Schéma 25 : Mécanismes proposés pour la formation d'indolines par fonctionnalisation C-H dirigée par une étape d'addition oxydante.

4.1.3. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par *β*-élimination

En 2003, O. Baudoin *et coll.* ont étudié la formation d'oléfines (**a2**, **b3**) et benzocyclobutènes (**b2**) par activation de liaisons C-H de substrats bromo- et iodobenzène dans des conditions et bilans non oxydants (**Schéma 26**).[36]

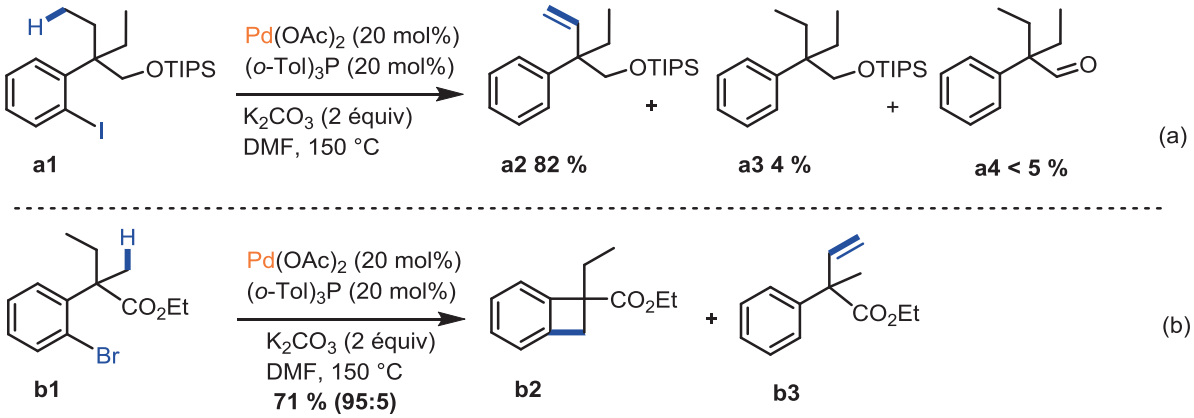


Schéma 26 : Synthèse d'oléfines et de benzocyclobutènes par activation de liaison C-H de substrats bromo- et iodobenzènes dans des conditions éliminantes.

L'utilisation d'un groupement nitrile (peu encombrant) en position benzylique facilitant l'introduction des groupements alkyles est aussi possible.[37]

[36] O. Baudoin, A. Herrbach, F. Guéritte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5736.
[37] J. Hitce, P. Retailleau, O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 792.

Le mécanisme plausible pour la formation d'oléfines (lorsque les groupes alkyles contiennent au moins deux atomes de carbone) ou benzocyclobutènes (où au moins un groupe alkyle est un groupe méthyle) est représenté sur le **Schéma 27**.

L'addition oxydante du bromobenzène **A** conduit à l'intermédiaire **B**, qui subirait une activation CH de l'un des groupements alkyles pour donner un palladacycle à cinq chaînons **C**, ou à six chaînons **D**. Si un groupement méthyle est présent (R_1 = H), il se forme l'intermédiaire **C** qui donne directement benzocyclobutène **F** par élimination réductrice. Si des groupes alkyles ayant au moins deux atomes de carbone sont présents (R_1 = Me, Et), les deux palladacycles peuvent justifier la formation d'oléfine **G** par *β*-élimination suivie de l'élimination réductrice de l'hydrure de palladium de l'intermédiaire **E**.

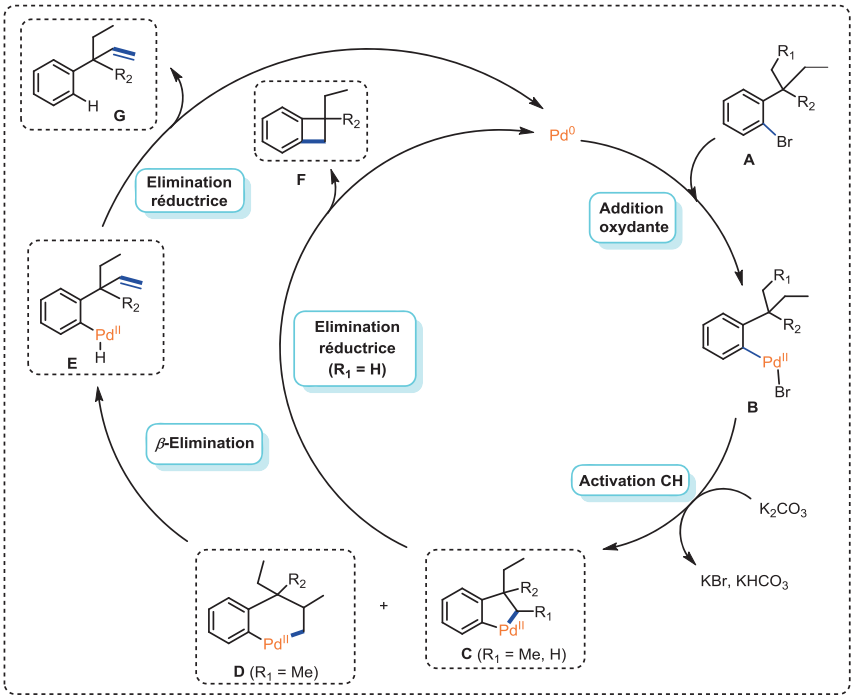


Schéma 27 : Mécanisme de synthèse d'oléfines et d'indanes par fonctionnalisation C-H dirigée par une addition oxydante puis β-élimination.

4.1.4. Activation initiée par addition oxydante, et formation du produit par transmétallation

S. Buchwald *et coll*. ont étudié en 2005 l'efficacité du ligand phosphoré S-Phos dans la réaction domino d'activation C(sp^3)-H /couplage de Suzuki-Miyaura. Cette transformation permet de coupler une large gamme d'halogénures d'aryles et d'hétéroaryles avec divers substrats d'acides aryl-, hétéroaryl- et vinyl boroniques.[38] En présence des substituants tert-

[38] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127*, 4685.

butyles encombrants, le produit de couplage direct n'est pas observé. Par contre, des dérivés issus d'une séquence domino impliquant une étape d'activation C-H suivie par une transmétallation ont été isolés (**Schéma 28**).

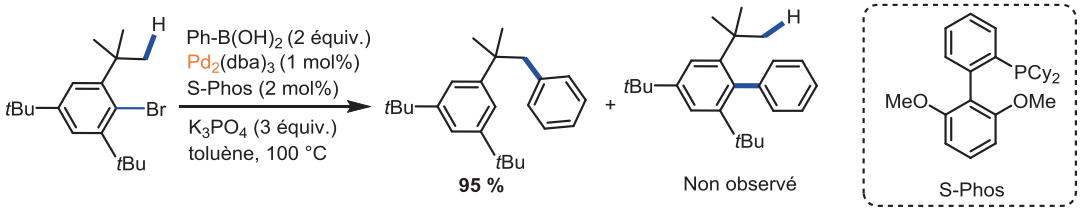


Schéma 28 : Réaction domino activation C-H / couplage de Suzuki-Miyaura.

Le mécanisme proposé débute par une addition oxydante du bromure d'aryle sur le [Pd^0] pour donner le complexe [Pd^{II}] **B**, qui subit une cyclométallation en palladacycle à cinq chaînons **C** (**Schéma 29**).

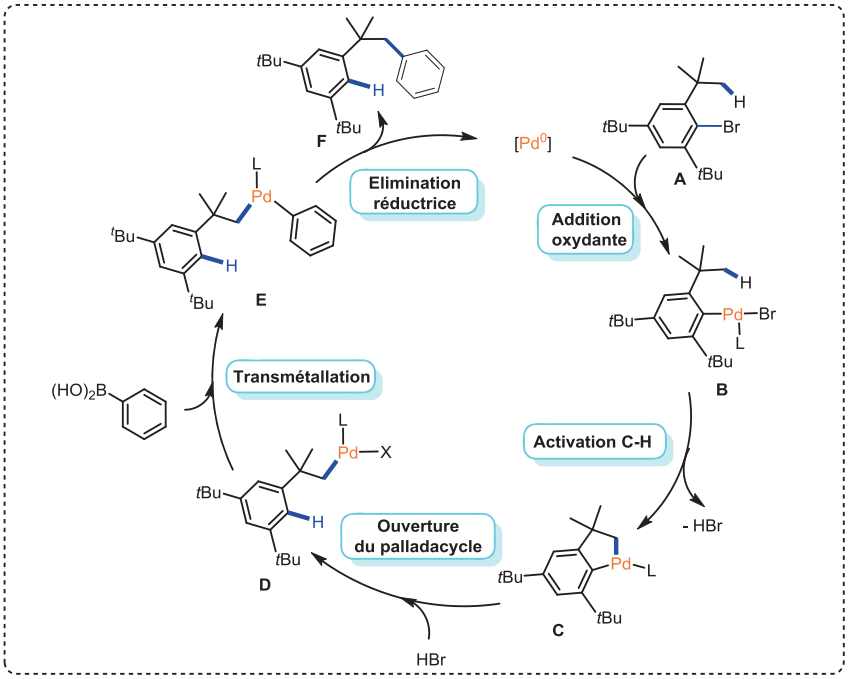


Schéma 29 : Mécanisme proposé pour la réaction tandem arylation C-H/couplage de Suzuki-Miyaura.

L'intermédiaire **C** subit ensuite une acidolyse pour donner l'intermédiaire **D** qui peut ensuite subir une "transmétallation" avec l'acide boronique pour donner l'intermédiaire **E**. Enfin, le produit **F** est obtenu après élimination réductrice.

4.1.5. Activation initiée par une étape de carbopalladation

P. Knochel *et coll.* ont synthétisé des structures originales tricycliques incluant un cyclopropane par une séquence de réactions domino carbopalladation/activation C-H

intramoléculaire.[39] Dans ce processus, l'activation C-H est plus rapide que la β-H élimination et a lieu régiosélectivement sur l'atome de carbone le plus encombré. Cette sélectivité serait due à un effet Thorpe-Ingold du groupement $Ph_2P(O)$ (**Schéma 30**).

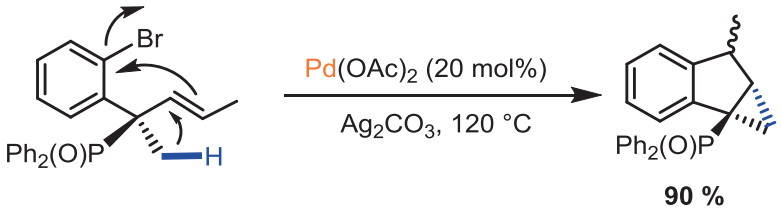


Schéma 30 : Synthèse de composés tricycliques incluant une unité cyclopropane par réaction tandem carbopalladation /activation C-H intramoléculaire.

Après une étape d'addition oxydante et de carbopalladation, l'intermédiaire alkyl-Pd^{II} **B** généré subit une réaction d'activation C-H régiosélective au niveau du groupement méthyle le plus encombré pour donner le palladacycle à 4 chaînons **C**. L'intermédiaire **C** conduirait enfin au produit **D** après élimination réductrice (**Schéma 31**).

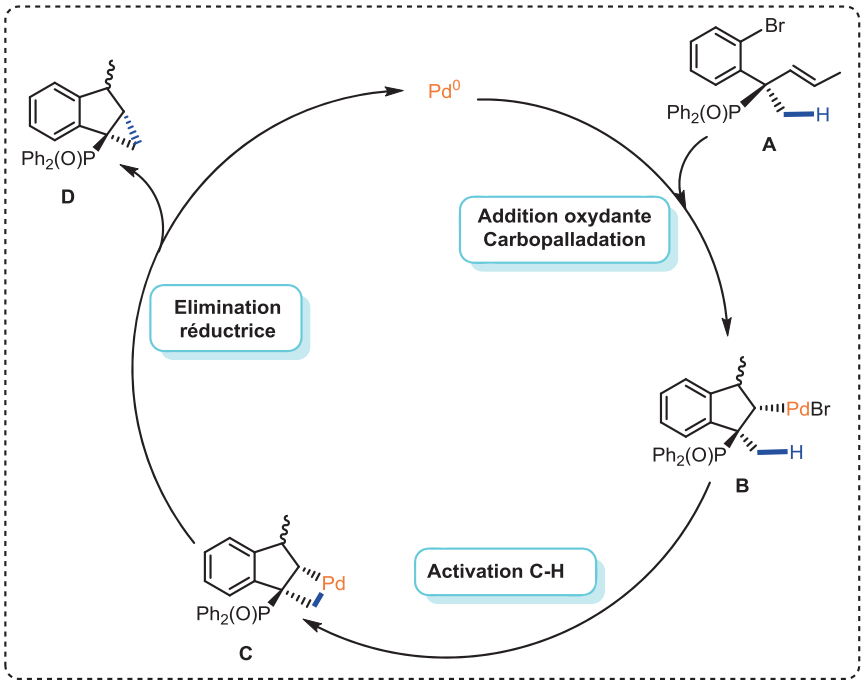


Schéma 31 : Mécanisme proposé pour la réaction tandem de carbopalladation intramoléculaire/activation C-H.

4.2. Activation C-H dirigée par un hétéroatome

L'activation C-H dirigée par un hétéroatome est illustrée ci-après par quelques exemples.

[39] F. Liron, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4943-4946.

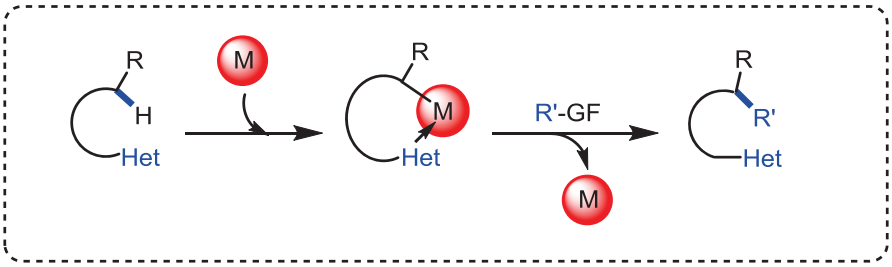


Schéma 32 : Principe d'une métallation dirigée par un hétéroatome.

4.2.1. Arylation mettant en jeu une étape de transmétallation avec un organoborane

L'alkylation pallado-catalysée d'une liaison C(sp^2)-H par une variété d'alkylstannanes en utilisant les motifs oxazoline ou pyridine comme groupements directeurs a été étudiée par le groupe de J.-Q. Yu en 2006.[40] Les limites de la méthode sont dûes à la toxicité des dérivés de l'étain et à l'impossibilité de son extension à la fonctionnalisation de liaisons C(sp^3)-H. Par contre, l'utilisation d'organoboranes, moins toxiques et plus facilement accessibles d'un point de vue synthétique a permis le développement d'un premier protocole permettant l'activation de liaisons C-H (sp^2) et (sp^3) (**Schéma 33**).[41]

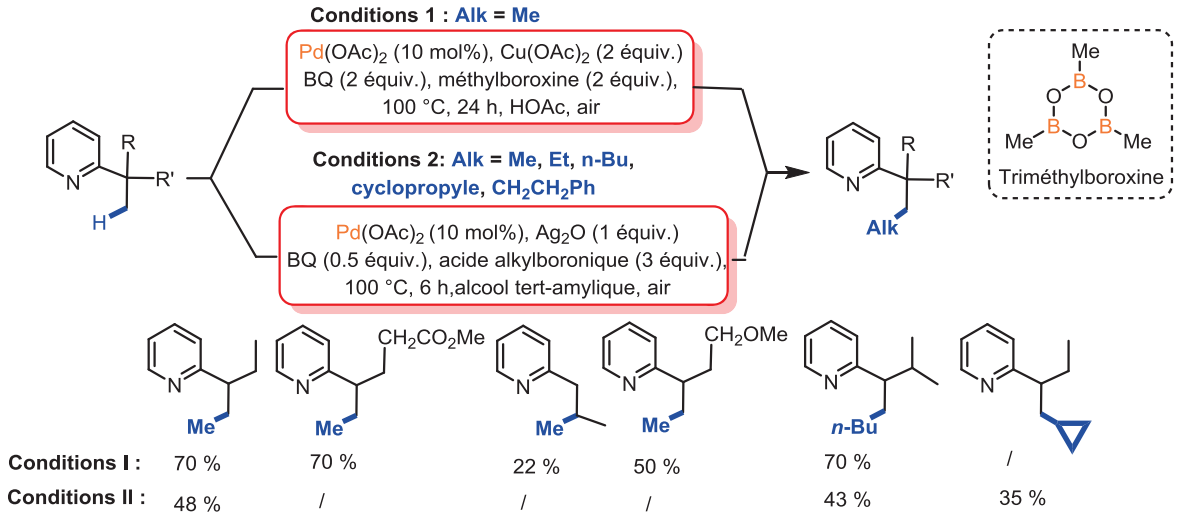


Schéma 33 : Réaction d'activation C-H alkylante dirigée par un hétéroatome.

En menant des études de marquage au deutérium, les auteurs ont suggéré que l'étape cinétiquement déterminante est la coupure de la liaison C-H, la régiosélectivité étant imposée par la taille du palladacycle intermédaire (**Schéma 34**).

[40] X. Chen, J.-J. Li, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 78.
[41] X. Chen, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12634.

Le mécanisme proposé débute par la formation du palladacycle **B** par activation C-H assistée par le motif pyridine ou quinoléine **A**. Ce palladacycle évolue à l'intermédiaire **C** après une étape de transmétallation en présence d'acides alkylboroniques. La liaison C-C formée après élimination réductrice conduit au produit **D** (**Schéma 34**). Le [Pd^{II}] est finalement régeneré à l'aide de différents oxydants (air, $Cu(OAc)_2$, Ag_2O, benzoquinone).

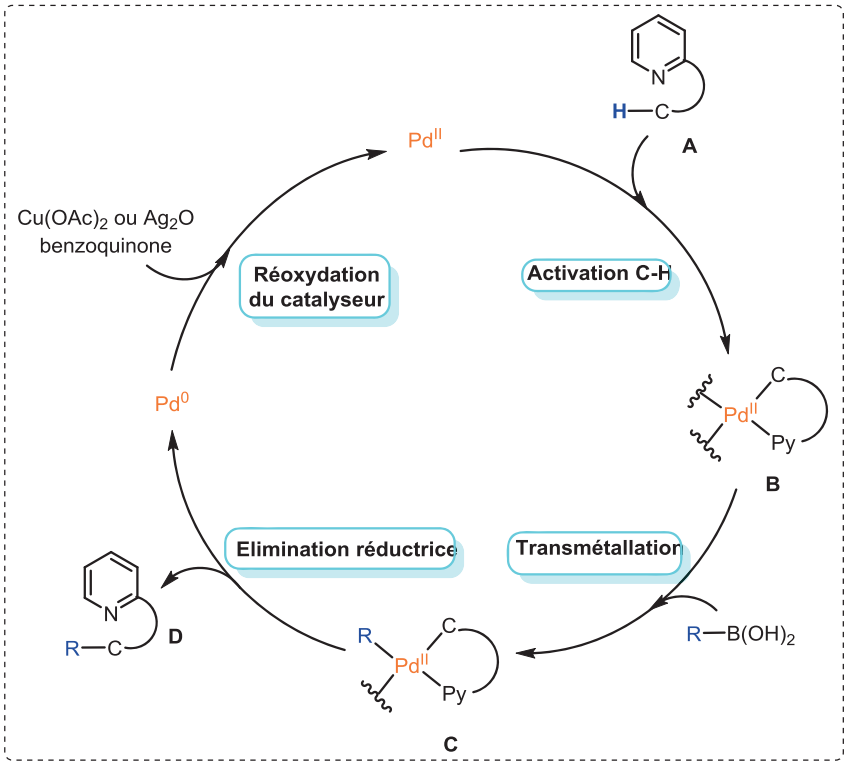


Schéma 34 : Mécanisme proposé pour la réaction d'activation C-H dirigée par un hétéroatome et comportant une étape de transmétallation avec un organoborane.

4.3. Activation C-H promue par une insaturation et formation d'hétérocycles

La formation des liaisons C-S (sulfinylation), C-O (oxydation) et C-N (amination) par fonctionnalisation de liaisons C-H allylique ou vinylique en lien étroit avec les résultats présentés par la suite est détaillée ci-après.

Le **Schéma 35** représente deux possibilités d'activation promue par une insaturation. Dans le cas (a), l'insaturation promugue l'activation de la liaison CH et l'hétéroatome (Het) joue le rôle du groupement fonctionnel; alors que la voie (b) combine l'activation dirigée par un hétéroatome et promue par une insaturation.

L'addition pallado-catalysée de nucléophiles sur des alcènes est une méthode très utilisée pour la construction de nombreuses molécules à partir de substrats insaturés faciles d'accès.[42] Deux mécanismes différents sont *a priori* possibles.[43] Après activation de l'insaturation, une étape de "nucléométallation" peut ainsi conduire à un complexe σ-alkyl métal, qui peut ensuite évoluer selon les voies (a) ou (b) (**Schéma 35**).

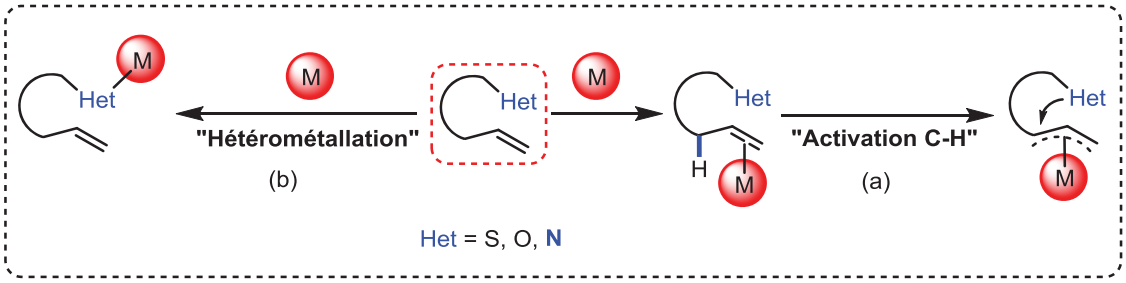


Schéma 35 : Mode alternatif d'activation promue par une insaturation.

4.3.1. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaison C-S

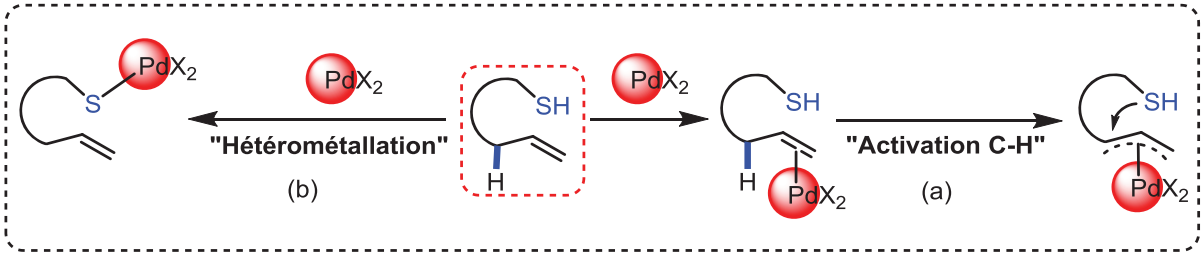


Schéma 36 : Processus de sulfination allylique pallado-catalysée.

L'équipe de G. Poli a mis au point une méthode originale de génération d'ions sulfénates (RSO^-) **B** à partir des précurseurs allyliques **A** (**Schéma 37**). L'utilisation de ces derniers en sulfinylation allylique directe intramoléculaire a été envisagée pour accéder à des dérivés sulfoxydes cycliques de type **C** (**Schéma 37**).[44]

[42] Hegedus, L. S.; McKearin J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2444.
[43] Becalli, E. M.; Broggini G. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5627.
[44] a) Maitro, G.; Prestat, G.; Madec, D.; and Poli, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1075 ; b) Maitro, G.; Prestat, G.; Madec, D.; Poli, G. *J. Org. Chem*. **2006**, 71, 7449.

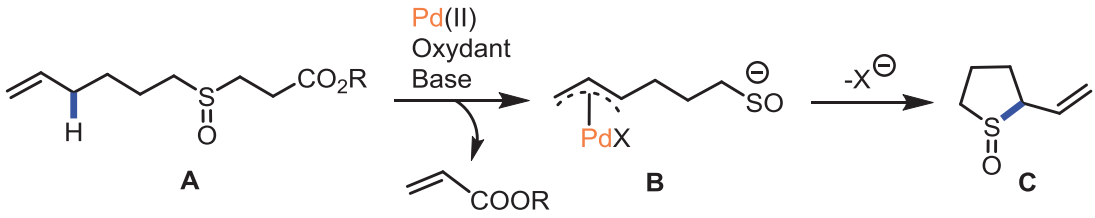


Schéma 37 : Synthèse des vinyles sulfoxydes cycliques par sulfinylation allylique intra-moléculaire directe.

4.3.2. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaisons C-O

Ce processus d'oxydation peut être réalisé sur des liaisons C-H allyliques ou vinyliques en version intramoléculaire ou intermoléculaire.

4.3.2.1. Oxydation allylique en version intermoléculaire

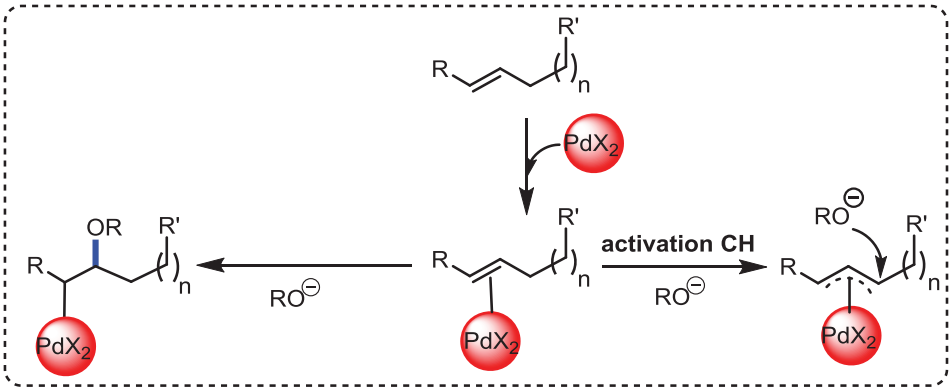


Schéma 38 : Processus d'oxydation de liaison C-H inter-moléculaire pallado-catalysé.

L'oxydation de la liaison C-H allylique pallado-catalysée est devenue une méthode utile en synthèse organique. Il a été démontré que des cycloalcènes simples peuvent être sélectivement convertis en acétates allyliques, en utilisant l'acétate de palladium en combinaison avec un oxydant constitué de benzoquinone et de dioxyde de manganèse.[45] Le traitement d'alcènes cycliques ou linéaires par ce système dans l'acide acétique permet d'obtenir les acétates allyliques correspondants avec des rendements élevés (**Schéma 39**).

[45] a) A. Heumann and B. Bikermark, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 453; b) J. E. McMurry and P. Kocovsky, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 4187; c) S. Hansson, A. Heumann, T. Rein and B. Akermark, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 975; d) J. E. Backvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. M. Mader and A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5160.

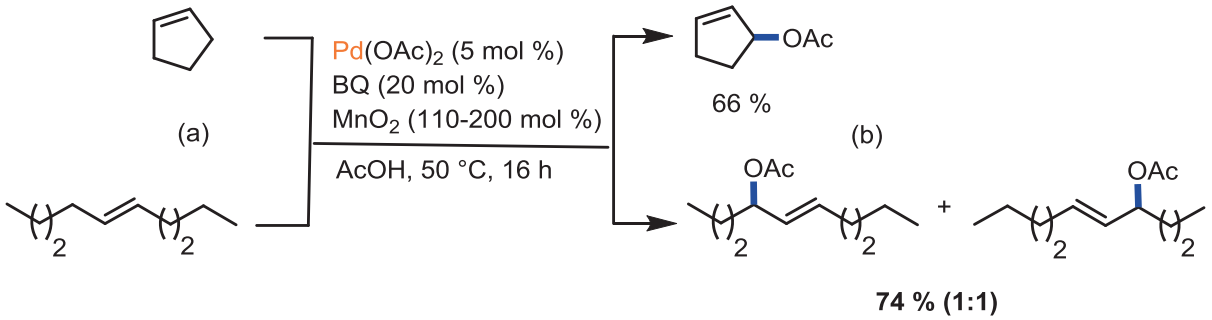


Schéma 39 : Oxydation allylique avec formation de liaisons C-O après activation C-H.

Le mécanisme proposé reste complexe et semble dépendre à la fois de la nature du substrat et de l'oxydant.[46] Deux voies sont possibles : (i) 1,2-acétoxypalladation conduisant à l'intermédiaire **B** puis au produit **D** après *β*-élimination de l'hydrure de palladium ; (ii) formation d'un complexe η^3-allyle **B'** subissant ensuite une attaque nucléophile de l'acétate pour donner le produit **D'** (**Schéma 40**).

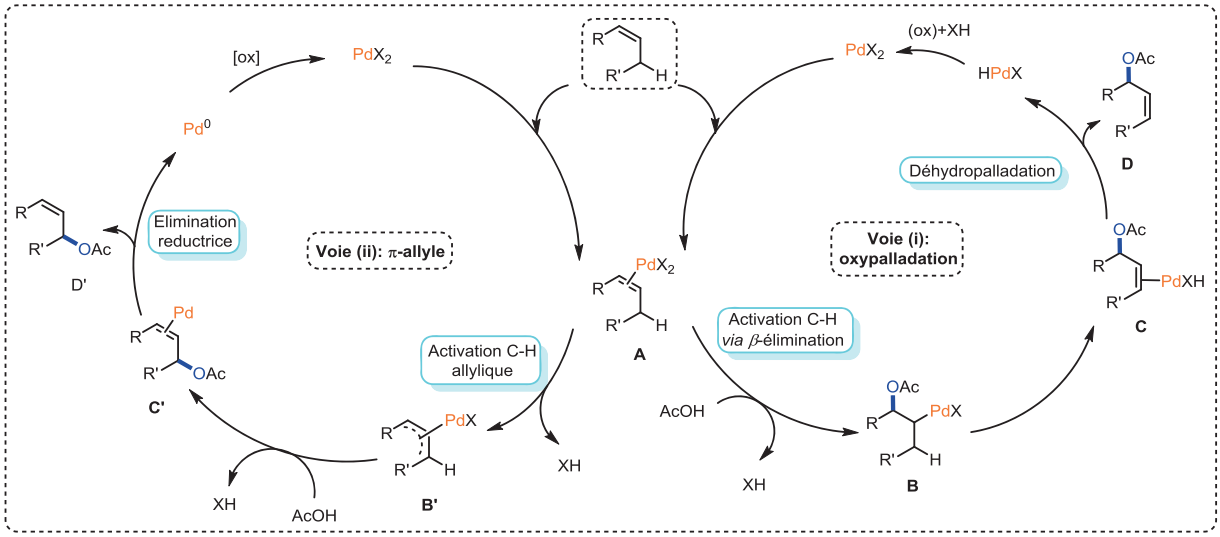


Schéma 40 : Mécanismes proposés pour la réaction d'acétoxylation allylique CH oxydante.

Bäckvall *et coll*. ont démontré que le processus implique un mécanisme d'activation C-H (voie ii) et non un mécanisme d'acétoxypalladation/déhydropalladation,[47] confirmant ainsi

[46] a) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein and W. G. Young, *J. Am. Chem. SOC*., **1966**, *88*, 2054. b) P. M. Henry and G. A. Ward, *J. Am. Chem. Soc*., **1971**, *93*, 1494.

[47] a) H. Grennberg, V. Simon, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1994**, *265*; b) H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J*. **1998**, 4, 1083.

des résultats rapportés par Wolfe *et coll.*[48] En effet, l'utilisation de 1,2-dideuteriocyclohex-1-ène a permis d'obtenir les produits d'acétoxylation α et γ dans un rapport 1:1 (**Schéma 41**).

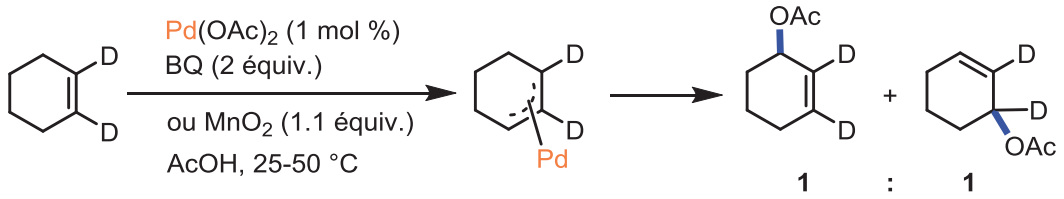


Schéma 41 : Principe de vérification de la formation de l'intermédiaire η^3-allylpalladium (voir réaction **Schéma 40**).

En 1998, A. Mortreux *et coll.* ont rapporté l'oxydation allylique régio- et stéréosélective du limonène en éther méthylique *α,β*-insaturé lorsque le nucléophile est le méthanol.[49] Dans certains cas, le changement de la nature du catalyseur peut inverser la diastéréosélectivité (**Schéma 42**).

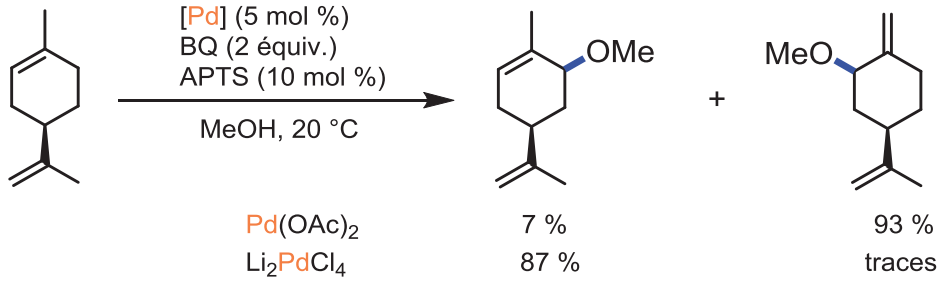


Schéma 42 : Réaction d'éthérification allylique du limonène CH-oxydante pallado-catalysée.

C. White *et coll.* ont montré que l'oxydation allylique directe peut être effectuée de manière régiosélective en version intermoléculaire pour donner l'acétate allylique linéaire ou branché en fonction des conditions réactionnelles. L'utilisation du DMSO comme co-solvant conduit ainsi à l'acétate allylique linéaire (**Schéma 43a**), alors que l'utilisation du ligand 1,2-disulfoxyde conduit préférentiellement au produit branché (**Schéma 43b**).[50]

[48] S. Wolfe, P. G. C. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1497.
[49] L. El Firdoussi, A. Baqqa, S. Allaoud, B. Ait Allal, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *135*, 11.
[50] a) ref. 33; b) J. H. Delcamp, M. C. White, *J. Am.Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15076 c) M. S. Chen, N. Prabagaran, N. A. Labenz, M. C. White, *J. Am.*
Chem. Soc. **2005**, *127*, 6970.

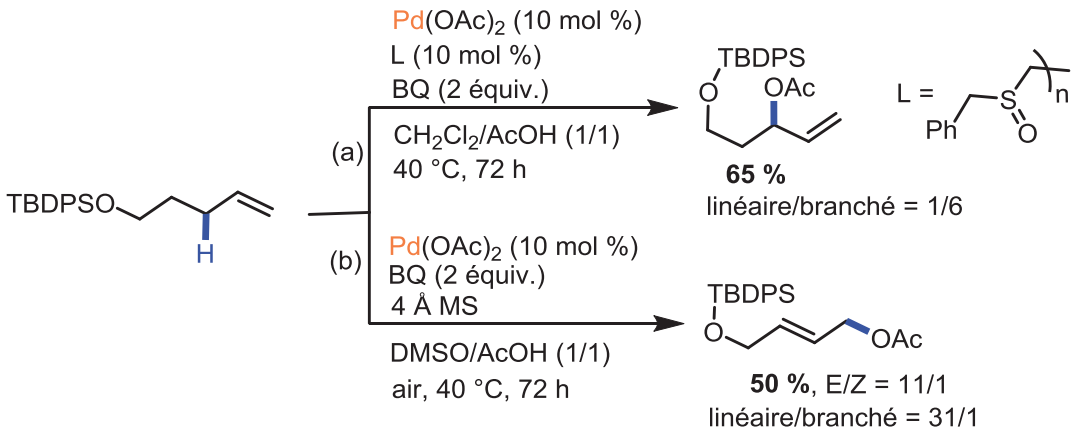


Schéma 43 : Influence de la nature du ligand sulfoxyde sur l'acétoxylation allylique CH-oxydante pallado-catalysée.

4.3.2.2. Oxydation allylique en version intramoléculaire

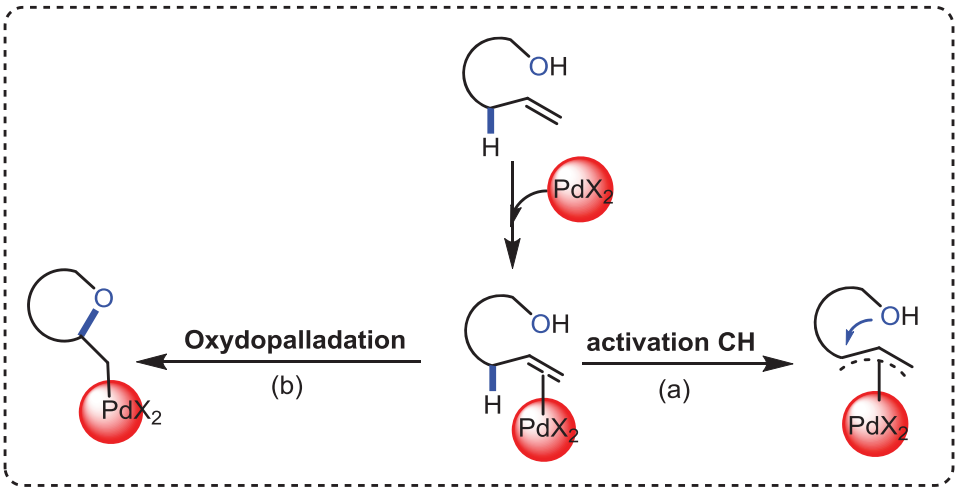


Schéma 44 : Processus d'oxydation allylique intra-moléculaire catalysé par le palladium.

En 2002, G. Vidari *et coll.* ont décrit la synthèse des lactones **A2** et **B2** à partir d'acétates cyclopenténylés **A** et **B** par lactonisation sous conditions aérobies, catalysée par le palladium (**Schéma 45**).[51]

[51] G. Zanoni, A. Porta, A. Meriggi, M. Franzini, G. Vidari, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6064.

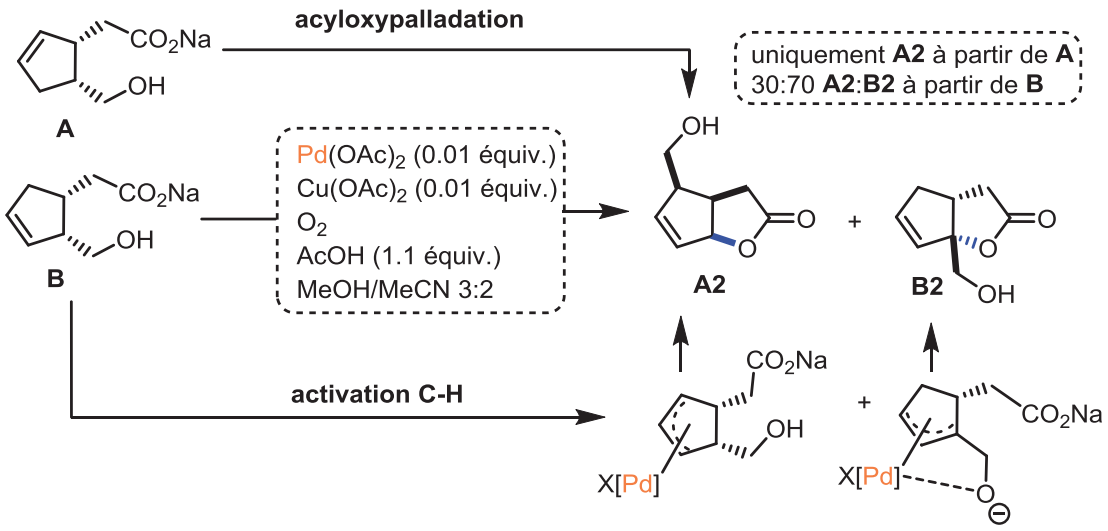


Schéma 45 : Lactonisation des isomères d'acétate cyclopentényles.

Lors de cette étude, ces auteurs ont pu constater la formation d'un produit unique **A2** en utilisant l'acétate de 2-(cyclopent-2-ényle) **A**, alors que l'isomère acétate cyclopent-3-ényle **B** donnait un mélange de deux diastéréo-isomères **A2** et **B2**.

Deux voies ont été proposées (**Schéma 46**). Dans le premier cas (**voie a**), l'acyloxypalladation de l'oléfine **A** permet d'accéder à la lactone **A2**, tandis que l'intermédiaire π-allyle est responsable de la formation de la même lactone **A2** à partir de l'oléfine **B**; dans le deuxième cas (**voie b**), la formation de l'isomère **B2** peut être obtenue *via* le complexe π-allyle **B1** issu de l'activation de la liaison C-H allylique.

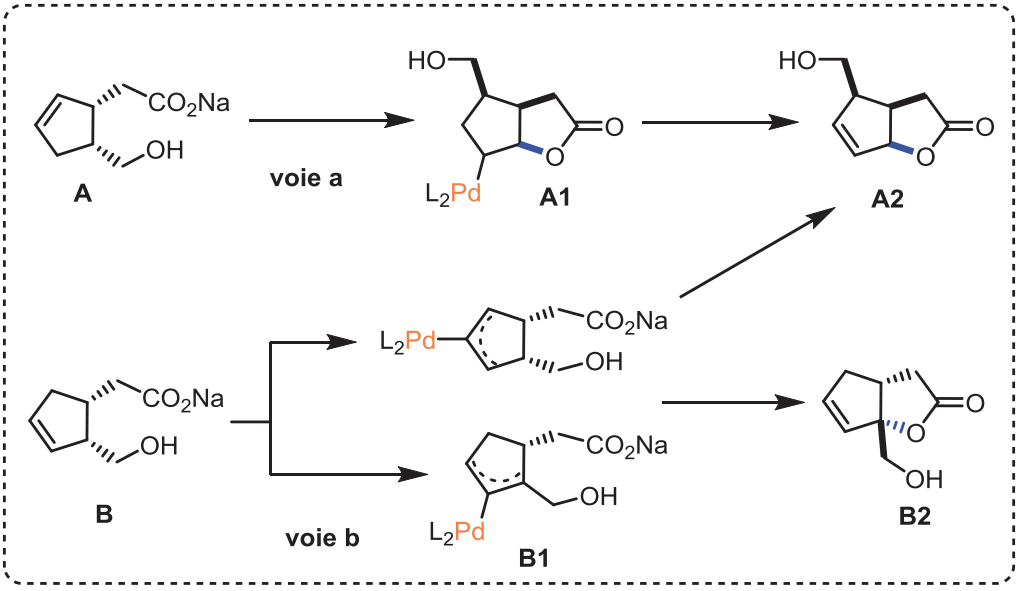


Schéma 46 : Mécanismes proposés pour la synthèse des lactones **A2** et **B2** (voir **Schéma 45**).

Dans les conditions de C. White *et coll*. les acides carboxyliques ω-insaturés ont été transformés en lactones correspondantes. Ainsi, des macrolactones à 14 et 17 chaînons ont pu être isolées avec des rendements élevés. De plus, aucun produit d'addition sur la double liaison C=C (produit de type Wacker) n'a été observé (**Schéma 47**).[52]

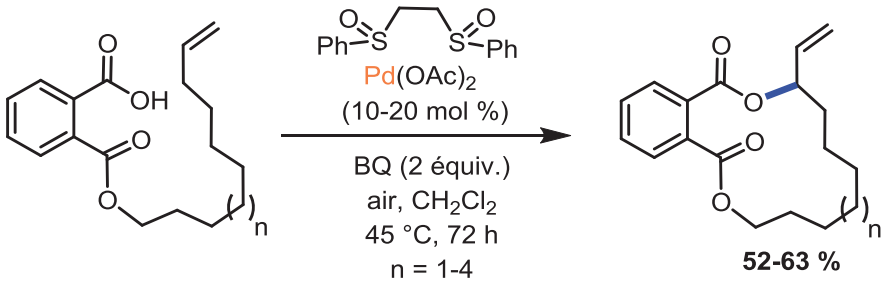


Schéma 47 : Synthèse des macrolactones par alcoxylation allylique CH oxydante directe.

C. White *et coll*. ont constaté une inhibition de la réaction d'acétoxylation lorsque la position homoallylique est substituée par un atome d'oxygène (groupe OR). Par contre, si l'atome d'oxygène en position homoallylique est substitué par un groupement carboxy-méthyle, l'acyloxylation allylique intramoléculaire directe est restaurée (**Schéma 48**).[53]

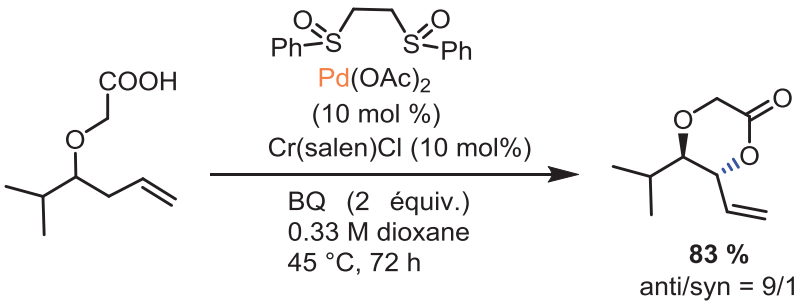


Schéma 48 : Préparation de 1,4-dioxan-2-ones par acyloxylation allylique intramoléculaire directe.

Tout récemment, ce même groupe a développé une méthode de synthèse d'éthers cycliques par fonctionnalisation de liaisons C-H allyliques d'oléfines terminales, catalysée par le palladium avec des ligands di-sulfoxydes. Ainsi, des dérivés de chromane, isochromane et pyrane ont été synthétisés avec des bons rendements à partir des phénols, d'alcools benzyliques et aliphatiques, respectivement (**Schéma 49**).[54]

[52] K. J. Fraunhoffer, N. Prabagaran, L. E. Sirois, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9032.
[53] P. E. Gormisky, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12584.
[54] S. E. Ammann, G. T. Rice, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10834.

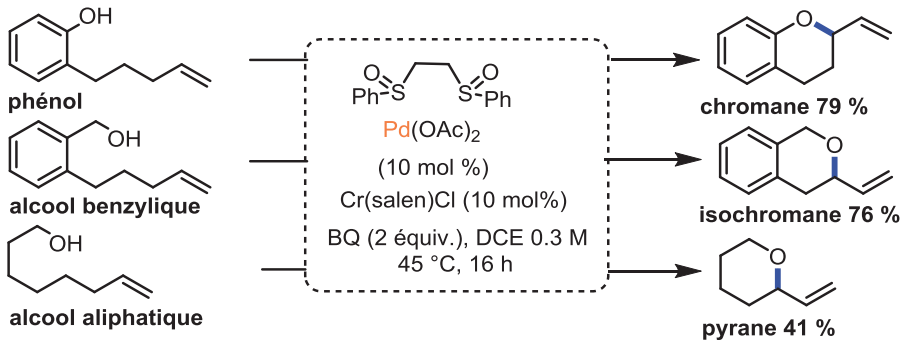


Schéma 49 : Préparation des dérivés du chromane, isochromane et pyrane par oxydation C-H allyliques.

Les auteurs ont proposé deux types de mécanismes à savoir une oxypalladation et une réaction d'activation CH. Après examination détaillée de ces deux voies, il apparait que le processus le plus probable est cependant l'activation C-H/fonctionnalisation par déprotonation assistée par le métal (**Schéma 50**). L'assistance d'un métal est nécessaire pour labiliser la liaison O-H et permettre une déprotonation douce par l'acétate ou la dihydroquinone. De manière significative, la vitesse de fonctionnalisation peut être déterminée par le métal assistant la déprotonation : la coordination π-allyle palladium/déprotonation engendre l'intermédiaire **C** précurseur de la fonctionnalisation à l'intérieur de la sphère de coordination du palladium. Cette voie est favorisée par rapport à la déprotonation assistée par le "Cr(salène)" qui permet d'obtenir l'espèce π-allyle palladium **C'** conduisant au produit de fonctionnalisation à l'extérieur de la sphère de coordination.

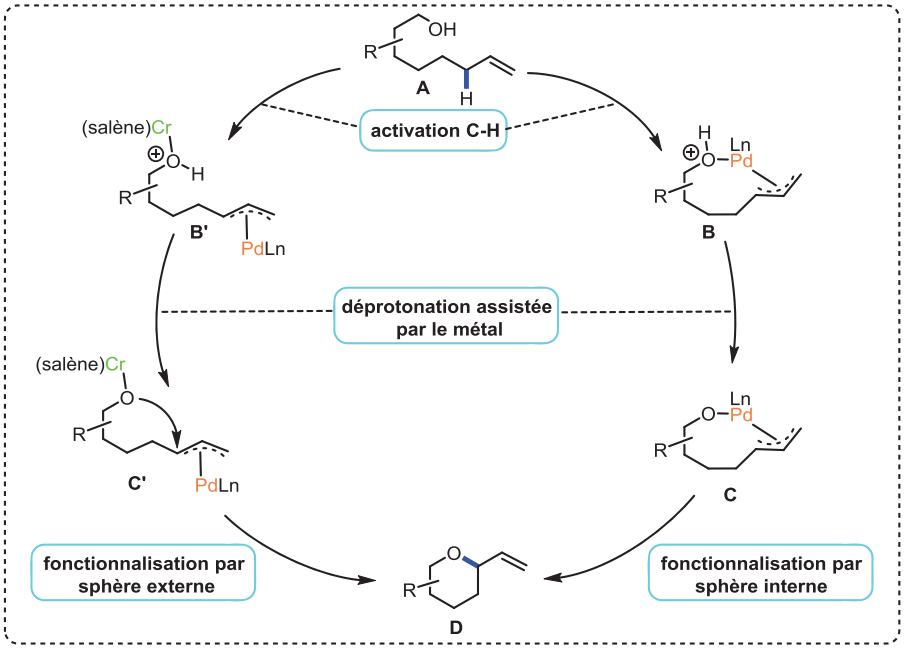


Schéma 50 : Mécanisme de la réaction de C-H activation/fonctionnalisation par déprotonation assistée par un métal.

4.3.3. Activation C-H promue par une insaturation et formation de liaisons C-N

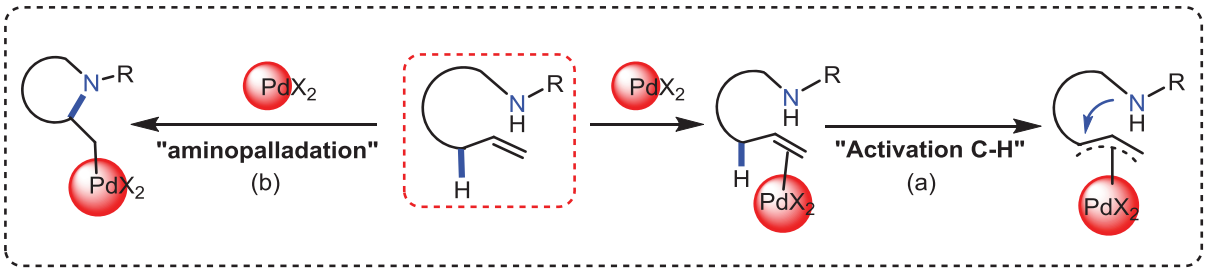


Schéma 51 : Processus d'amination allylique et vinylique intramoléculaire.

En 2004, E. M. Beccalli *et coll*. ont montré que le traitement d'anthranylamides *N*-allylées avec une quantité catalytique de $Pd(OAc)_2$, sous conditions aérobies permettait d'obtenir des quinazolinones ou des benzodiazépinones selon les conditions employées. Les quinazolinones ont ainsi été sélectivement isolées avec de bons rendements en utilisant le DMSO en présence d'acétate de sodium, alors que les benzodiazépinones requièrent l'utilisation d'un solvant non coordinant tel que le xylène. Le premier cas résulte du processus d'activation C-H, alors que le deuxième résulte d'une réactivité de type Wacker. A notre connaissance, cette étude représente le premier exemple non ambigü de réaction d'amination allylique intramoléculaire pallado-catalysée impliquant un processus d'activation de liaison C-H (**Schéma 52**).[55]

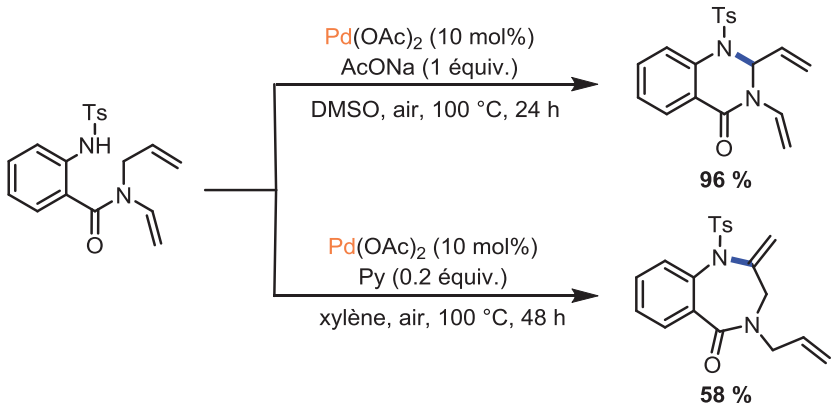


Schéma 52 : Synthèse de quinazolines par amination allylique intramoléculaire directe catalysée par le palladium et des benzodiazépinones par aminopalladation.

Une étude approfondie de cette réaction d'allylation intramoléculaire catalysée par le palladium pour la synthèse des oxazolidinones à partir de carbamates allyliques *N*-sulfonyle a été réalisée par C. White *et coll*. Les conditions réactionnelles optimisées nécessitent

[55] E. M. Beccalli, G. Broggini, G. Paladino, A. Penoni, C. Zoni, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5627.

l'utilisation des ligands disulfoxydes et d'un oxydant de type quinone. Les auteurs ont constaté que la diastéréosélectivité de la réaction dépendait largement de la nature des fragments allyliques. En effet, un fragment linéaire donne des rendements élevés et une sélectivité faible, alors qu'un fragment substitué conduit à de faibles rendements et une haute diastéréosélectivité (**Schéma 53**).[56] Dans ces conditions, les dérivés d'oxazinones (à six chaînons) ont été obtenus avec des rendements faibles en comparaison de ceux obtenus dans le cas des oxazolidinones (à cinq chaînons).

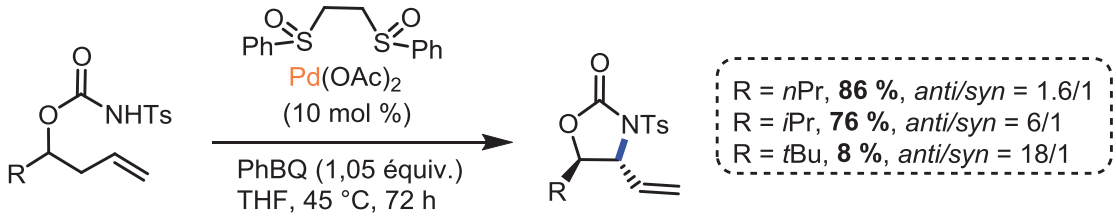


Schéma 53 : Allylation intramoléculaire directe des carbamates allyliques N-sulfonyles.

Pour expliquer cette faible réactivité, C. White[57] et G. Poli[58] ont suggéré deux stratégies complémentaires.

D'une part, G. Poli a proposé que la présence d'acide acétique dans le milieu pouvait contribuer à l'exaltation de la réactivité en accélérant la réoxydation du [Pd^0] (cette réoxydation étant dépendante du pH), à la protonation du ligand acétate (facilitant ainsi la formation d'un complexe cationique réactif) et enfin, à prévenir la dégradation du complexe HPdOAc et du complexe intermédiaire η^3-allyle palladium.[59] En tenant compte de ces suggestions, l'utilisation d'acide acétique en tant que solvant a permis en effet d'observer une augmentation des rendements (**Schéma 54**). Des calculs DFT ont permis de confirmer également l'effet bénéfique de l'acide acétique sur la réoxydation du [Pd^0].

[56] K. J. Fraunhoffer, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7274.
[57] G. T. Rice, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11707.
[58] F. Nahra, F. Liron, G. Prestat, C. Mealli, A. Messaoudi, G. Poli, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11078.
[59] a) H. Grennberg, A. Gogoll, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* **1993**, *12*, 1790 ; b) E. Gómez-Bengoa, J. M. Cuerva, A. M. Echavarren, G. Martorell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 767; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 795 ; c) E.-I. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S. Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365.

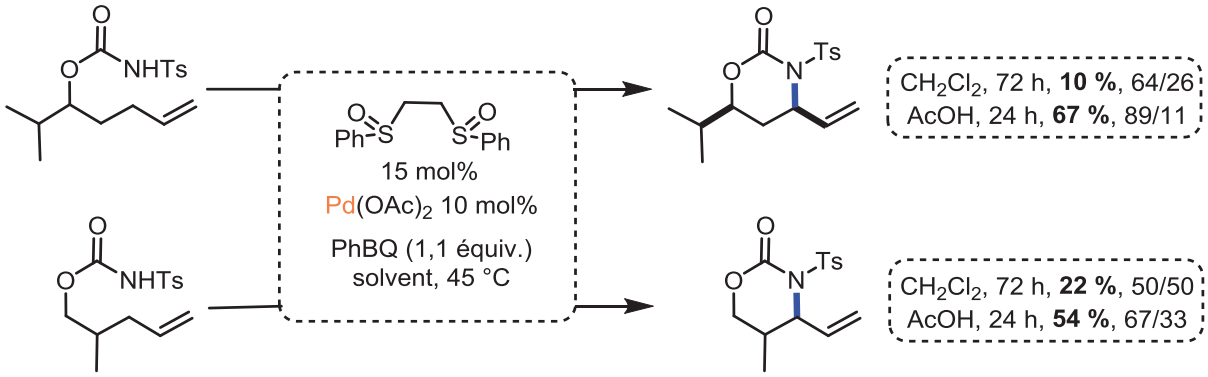


Schéma 54 : Effet de l'acide acétique sur la réaction d'allylation intramoléculaire directe des carbamates insaturés, catalysée par le palladium.

D'autre part, Rice et White ont réussi à accroitre la réactivité de ce système par remplacement du groupement N-tosyle par un groupement N-nosyle (nitrobenzènesulfonyle) plus pauvre en électron. Cette modification a pour conséquence de faciliter la déprotonation de la fonction carbamate.[51] A noter que l'ajout de l'acide *p*-nitrobenzoique en quantité catalytique favorise la réoxydation du [Pd^0]. Ces conditions optimisées ont permis d'obtenir des oxazinones avec des rendements et des diastéréosélectivités élevées (**Schéma 55**).

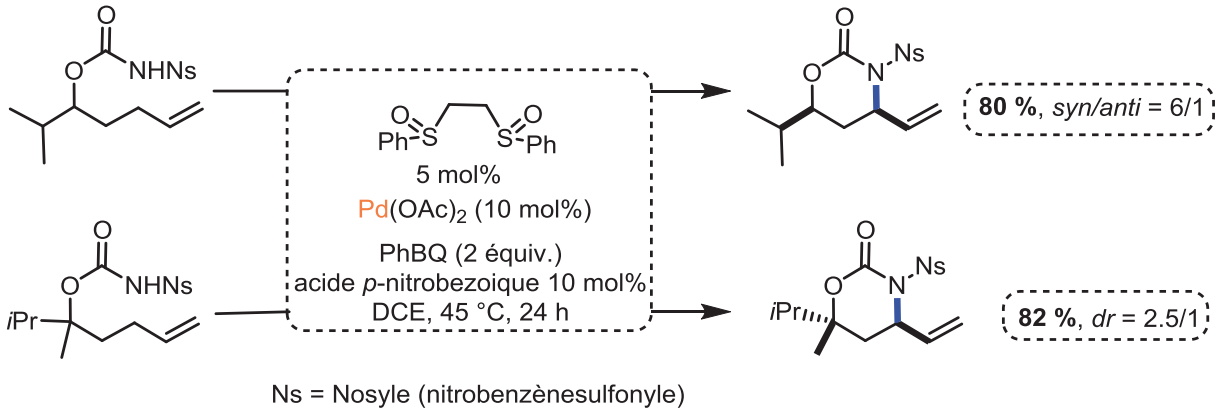


Schéma 55 : Effet du groupement nosyle dans la réaction d'allylation intramoléculaire directe des carbamates insaturés catalysée par le palladium.

Ces conditions ont été appliquées à l'allylation de substrats lactames. L'additif "Cr(salène)" agit comme un co-catalyseur, en accélérant le processus d'amination allylique en oxazolidinones et oxazinones (**Schéma 56**).[60] Par exemple, l'oxazolidinone **A1** est obtenue avec un rendement de 46% après 72 heures lorsque la réaction est effectuée en absence de "Cr(salène)" alors que le même produit est isolé avec un rendement de 76% après 24 heures en présence de "Cr(salène)" (**Schéma 56a**). De même, l'oxazinone **B1** est isolé avec un

[60] X. Qi, G. T. Rice, M. S. Lall, M. S. Plummer, M. C. White, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4816.

rendement de 76% après 24 heures en absence de "Cr(salène)" alors qu'en présence de "Cr(salène)" le même composé est isolé avec un rendement de 81% en 6 heures (**Schéma 56b**).

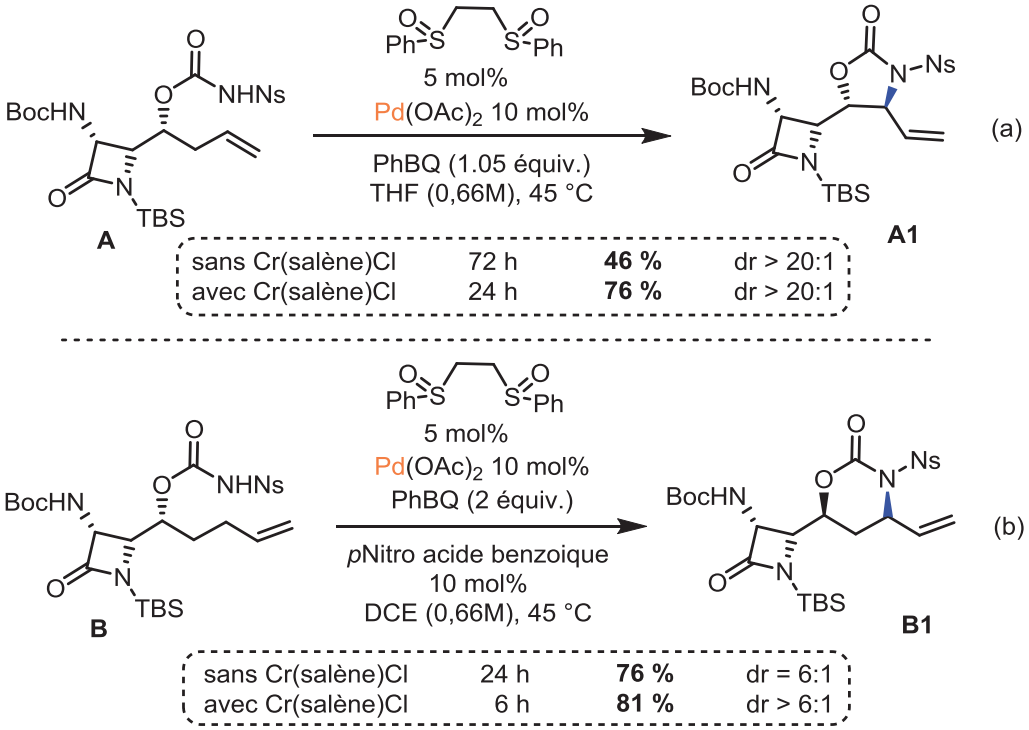


Schéma 56 : Réaction d'amination allylique directe de substrats *β*-lactames.

G. Poli *et coll.* ont étudié la cyclisation intramoléculaire oxydante de tosylamides homoallyliques conduisant à des cycles à cinq chaînons (*via* un intermédiaire η^3-allyle après activation C-H) et des cycles à six chaînons (*via* un intermédiaire aminopalladium).

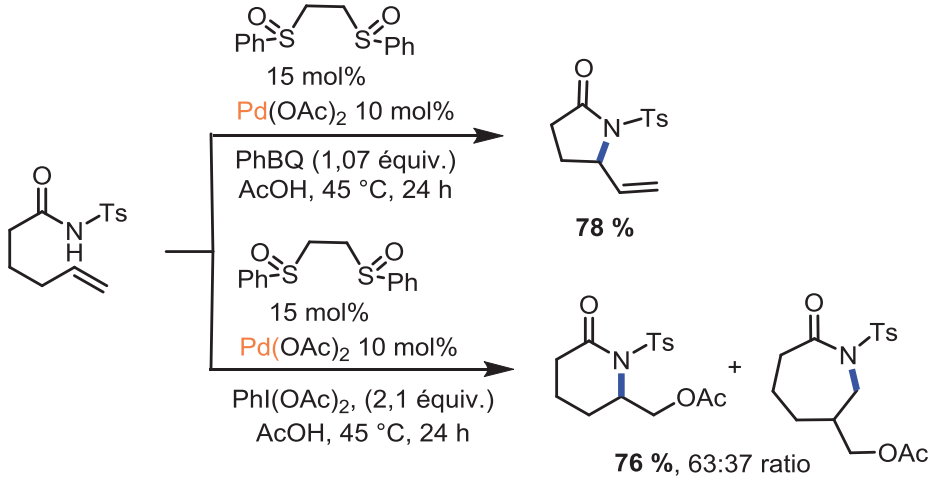


Schéma 57 : Cyclisation de tosylamides homoallyliques *via* l'activation C-H et aminopalladation.

L'accès aux cycles à six chaînons n'est possible qu'en utilisant un oxydant fort tel que le (diacétoxyiodo)benzène ($PhI(OAc)_2$) (**Schéma 57**).[61]

4.3.3.1. Etude mécanistique de l'amination C-H oxydante de substrats homoallyliques : activation CH vs aminopalladation

a) Activation C-H allylique

Un exemple de ce processus a été décrit par C. White *et coll*. en 2007, qui ont développé une première synthèse stéréosélective d'oxazolidinones à partir des carbamates allyliques tosylés par C-H amination intramoléculaire catalysée par le palladium avec des ligands disulfoxydes (**Schéma 53**).[56]

Le mécanisme (**Schéma 58**) fait intervenir l'intermédiaire π-allyle-palladium **B** qui subit une déprotonation pour donner le complexe **C** libérant l'oxazolidinone **D**. La source catalytique d'acétate est régénérée lors de l'oxydation du [Pd^0] par la quinone.

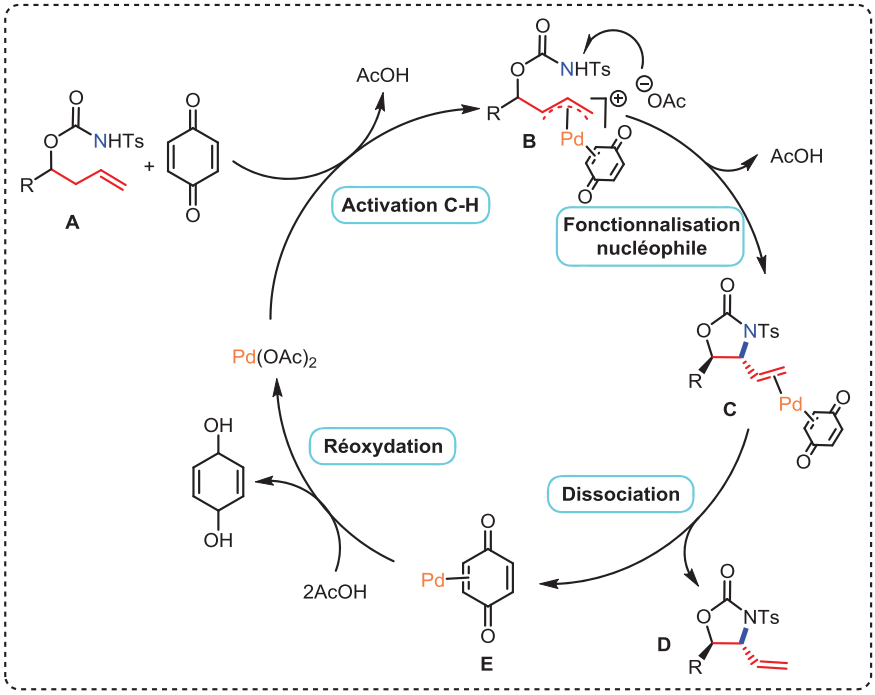


Schéma 58 : Proposition de mécanisme pour la synthèse d'oxazolidinones par activation C-H.

b) Aminopalladation

En 2005, S. L. Buchwald *et coll*. ont décrit la synthèse de carbazoles par fonctionnalisation de liaisons C-H à partir d'amides (**Schéma 59**).[62]

[61] J. Rajabi, M. M. Lorion, V. Linh Ly, F. Liron, J. Oble, G. Prestat, G. Poli, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1539.
[62] W. C. Peter Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 14560.

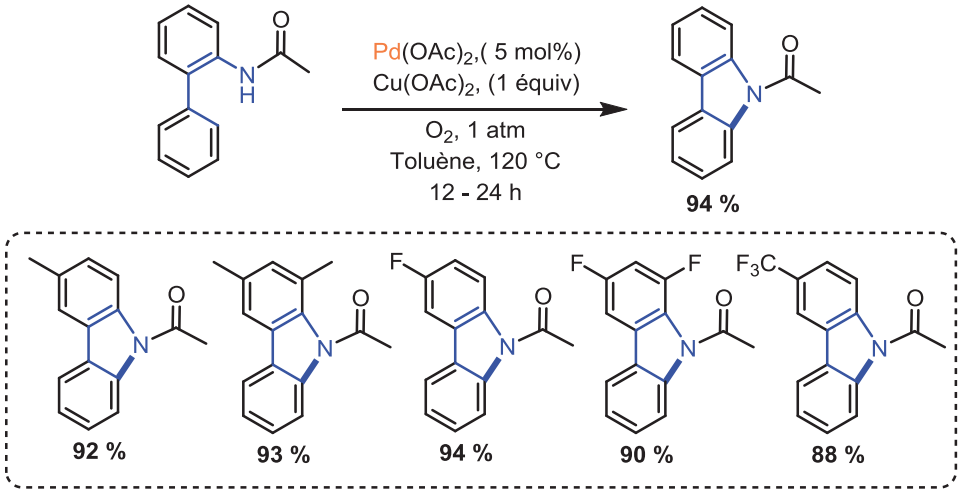


Schéma 59 : Cyclisation palladocatalysée de 2-phénylacétalinilides en carbazoles.

Le mécanisme proposé (**Schéma 60**) débute par l'amino-palladation du substrat **A**. L'intermédiaire **B** obtenu évoluerait vers le palladacycle à six chainons de l'intermédiaire **C**, qui conduirait à son tour au produit **D** et au [Pd^0]. Le cycle catalytique se terminerait donc par une réduction de l'espèce [Pd^0] en [Pd^{II}] par le $Cu(OAc)_2$.

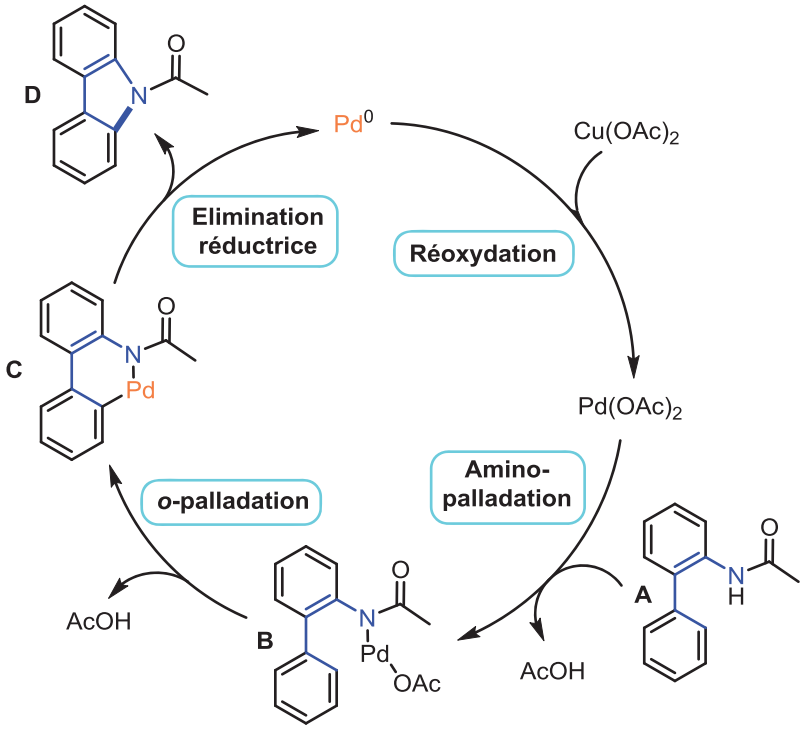


Schéma 60 : Mécanisme proposé pour la conversion des 2-phénylacétalinilides en carbazoles.

Ce même processus a été envisagé sur d'autres substrats tels que des hydrazones,[63] des énamines,[64] des phénylacétamides,[65] des aryléthylamines[66] pour préparer respectivement des indazoles, des indoles, des oxindoles et des indolines (**Schéma 61**).

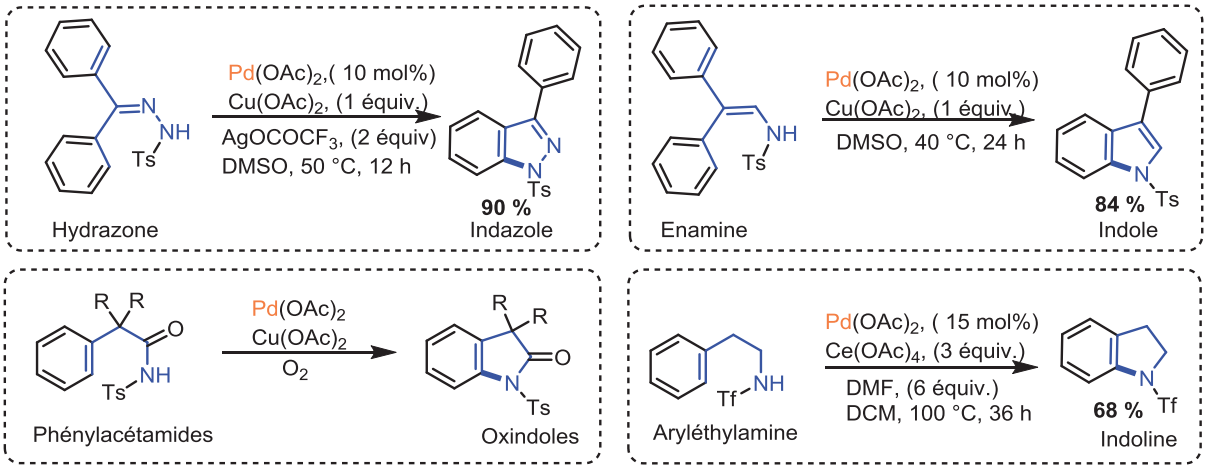


Schéma 61 : Fonctionnalisation d'hydrazones, d'énamines, de phénylacétamides, d'aryléthylamines par aminopalladation.

c) Activation CH *vs* aminopalladation

L'étude de la réactivité des anthranilamides *N*-allyliques effectuée par E. M. Beccalli *et coll*. a permis d'obtenir des quinazolinones ou des benzodiazépinones (**Schéma 52**).[55]

Les auteurs ont justifié la formation du cycle à six chaînons en invoquant le complexe intermédiaire η^3-allyle-palladium, qui subit ensuite une attaque nucléophile de l'amine tosylée (cycle A du **Schéma 62**). Le produit à sept chainons est justifié par la formation du complexe d'amino-palladation suivie par l'insertion de l'oléfine dans la liaison Pd-N (cycle B du **Schéma 62**).

[63] K. Inamoto, T. Saito, M. Katsuno, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Org. Lett*. **2007**, 9, 2931.
[64] K. Inamoto, T. Saito, K. Hiroya, T. Doi, *Synlett* **2008**, *20*, 3157.
[65] T. Miura, Y. Ito, M. Murakami, *Chem. Lett*. **2009**, *38*, 328.
[66] a) J. J. Li, T. S. Mei, J. Q. Yu, Angew. Chem. **2008**, *120*, 6552; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 6452 ; b) Tian-Sheng Mei, Xisheng Wang, and Jin-Quan Yu , *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 10806.

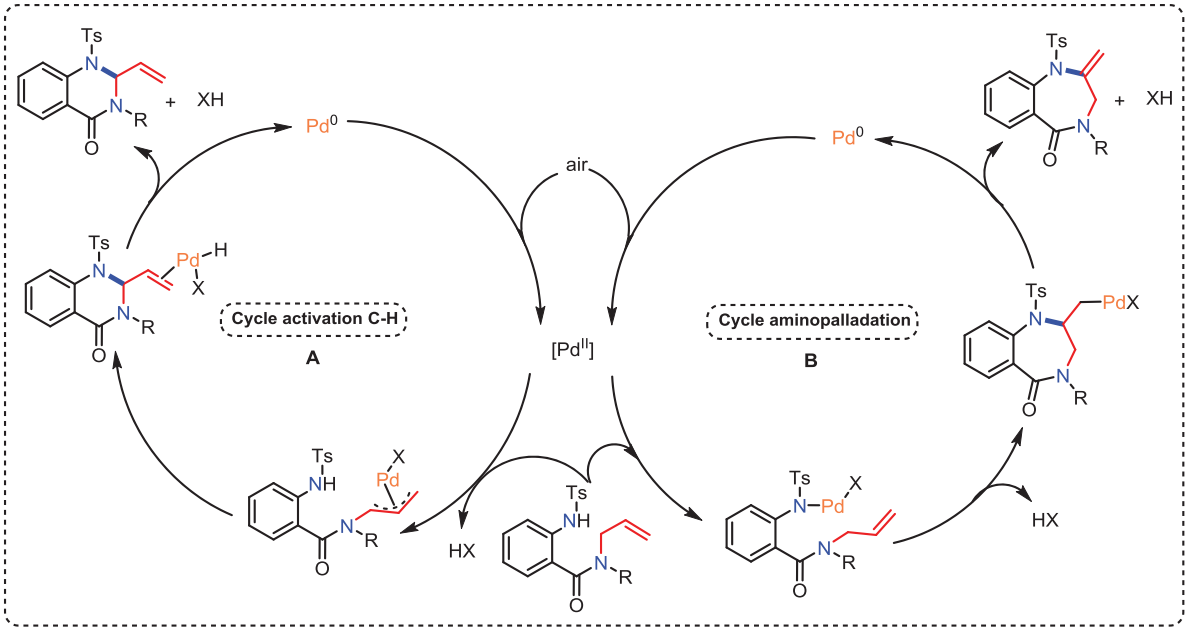


Schéma 62 : Mécanisme d'amination intramoléculaire allylique (**A**) ou vinylique (**B**) proposé par E. M. Beccalli *et coll*.

Plus généralement la formation des hétérocycles azotés par amination intramoléculaire directe dirigée par une insaturation fait intervenir deux types de mécanismes (activation C-H et aminopalladation) en fonction des conditions réactionnelles. (**Schéma 63**).

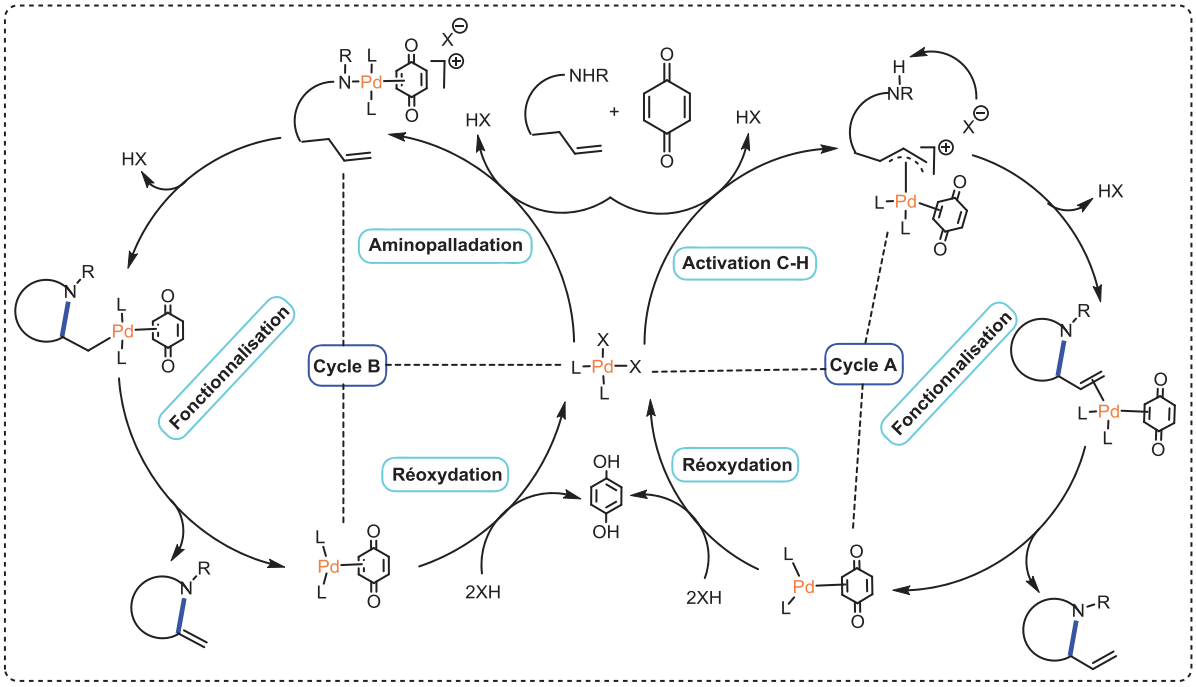


Schéma 63 : Mécanismes généraux proposés pour la catalyse d'amination allylique et vinylique CH-oxydante.

5. Conclusion sur les rappels bibliographiques

Les méthodes catalytiques mises au point pour la création de liaisons C-hétéroatome permettent un accès direct et simple à des molécules difficiles à préparer par des méthodes plus classiques. Depuis quelque temps, notre équipe s'intéresse au processus de fonctionnalisation de liaisons C-H pour la synthèse de composés hétérocycliques à liaison endocyclique N-X, X = N (dérivés azo ou imido) ou N = O (dérivés oxo). Nous avons ainsi porté notre attention sur l'activation de substrats insaturés à fonction hydrazone et oxime. L'approche a été la suivante : - mettre au point une méthode de synthèse de substrats hydrazone ou oxime C-homoallyliques;

- généraliser cette méthode pour accéder à une gamme élargie de subtrats diversement substitués ;
- sélectionner un substrat modèle pour la mise au point des conditions de catalyse ;
- étudier la réaction pour les divers substrats;
- étudier la réactivité des dihétérocycles obtenus, en particulier leur aromatisation;
- envisager une généralisation à des substrats multivalents en vue de la synthèse de chromophores poly-hétérocycliques.

PARTIE B : CATALYSE DE N-ALLYLATION ET N-VINYLATION CH-OXYDANTE : SYNTHESE DE PYRAZOLINES ET TETRAHYDRO-PYRIDAZINES A PARTIR D'HYDRAZONES C-HOMOALLYLIQUES

1. Introduction

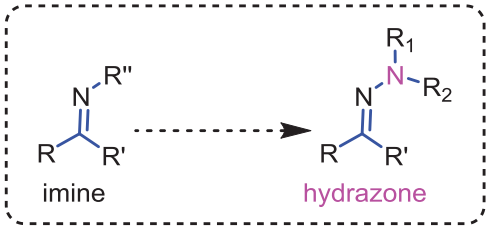
Dans cette étude, notre objectif est de développer une méthode de synthèse d'hétérocycles par N-allylation oxydante intramoléculaire catalysée par le palladium à partir de substrats appropriés. En effet, la catalyse est connue pour être efficace pou la formation de liaisons C-N, notamment par activation C-H allylique ou vinylique (voir partie A). Différents substrats C-homoallyliques (hydrazones, oximes, et o-phénylene diamines) ont été essayés avec les systèmes catalytiques basés sur la combinaison PdX_2/L_2/oxydant (X = $O(CO)CF_3$, OAc, OTs, OTf ; L = ligands phosphines). Alors que la plupart des processus catalytiques pour l'oxydation CH-allylique utilisent des ligands soufrés ou azotés, notre étude envisage donc des ligands phosphines.

2. Synthese de substrats C-homoallyliques : hydrazones, N-anilinyl-imines et oximes

2.1. Hydrazones C-homoallyliques

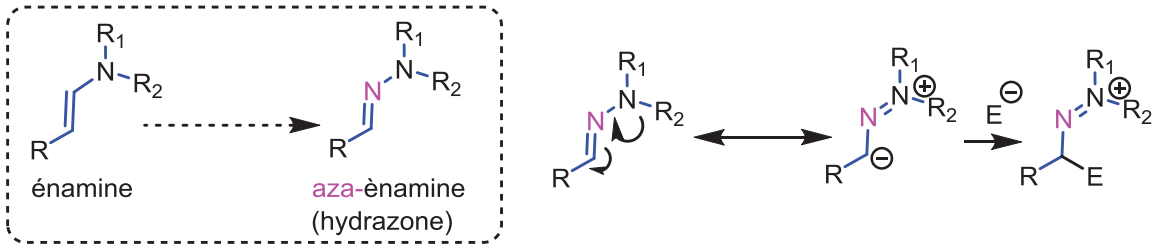
2.1.1. Réactivité et utilisation en chimie organique

Les hydrazones sont formellement des électrophiles semblables à des composés carbonylés (**Schéma 64a**), et des équivalents azotés d'énamines ("aza-ènamines") *a priori* nucléophiles (**Schéma 64b**). Finalement, la polarisation de la liaison C=N induit un caractère électrophile, tandis que la conjugaison du doublet libre de l'azote avec cette liaison confère un caractère nucléophile. Ces deux types de réactivité ont été exploités et suivant les conditions réactionnelles et la nature des hydrazones, c'est l'une ou l'autre de ces propriétés qui s'exprimera.[67]



(a)

[67] a) R. Brehme, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 731; *Tetrahedron Lett*. **1982**, *23*, 1131; *Tetrahedron*, 1969, *25*, 1159; b) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Fujitani, S.Ohara, T. Yokoyama, *J. Org. Chem*. **1988**, *53*, 129; c) J. -M. Lassaletta; R. Fernandez, E. Martin-Zemora, E. J. Diez, *Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 7002.



(b)

Schéma 64 : Comparaison structurale des hydrazones avec leurs analogues de type imine et énamine.

2.1.2. Synthèse d'hydrazones C-homoallyliques protégées

La méthode la plus courante de préparation des hydrazones est la réaction de condensation entre l'hydrazine et un composé carbonylé (aldéhydes et cétones). Nous avons ainsi synthétisé diverses hydrazones C-homoallyliques en deux étapes à partir de d'hydrazines sulfonylés, et des bromures d'allyle (**Schéma 65**).[68]

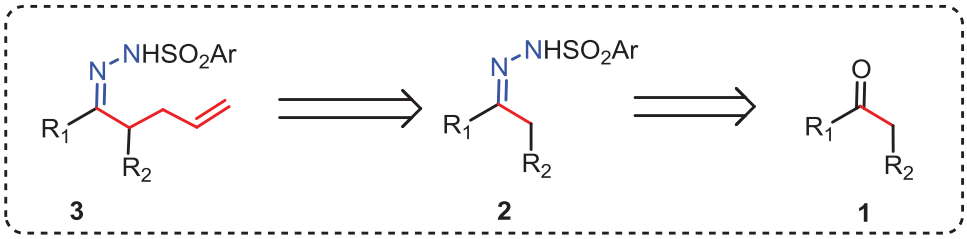


Schéma 65 : Schéma retrosynthétique des hydrazones C-homoallyliques **3**.

L'hydrazone intermédiaire **2** subit une double déprotonation avec deux équivalents de *n*-butyllithium pour générer *in situ* un intermédiaire di-anionique qui réagit ensuite avec le bromure d'allyle (ajouté en excès, 2 équiv.) pour conduire aux hydrazones C-homoallyliques **3a-o** (**Schéma 66** et **Tableau 1**).[69]

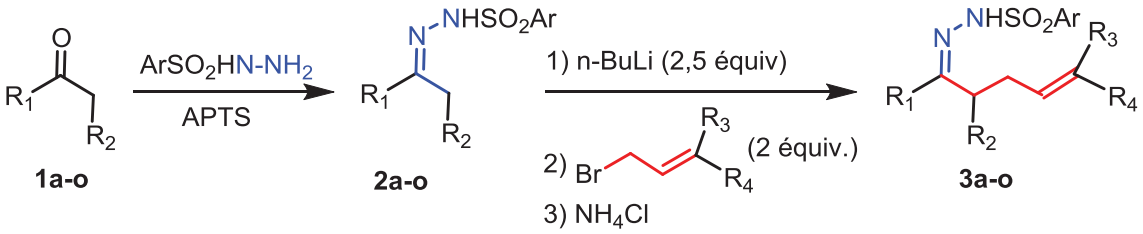


Schéma 66 : Synthèse d'hydrazones C-homoallyliques **3a-o**.

[68] a) J. Casanova, B. Waegell, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1035; b) M. S. Gordon, J. G. Krause, M. A. Linneman-Mohr Regis R. Parchue, *Synthesis* **1980**, 244; c) M. J. Hearn, S. A. Lebold, A. Sinha, K. Sy, *J. Org. Chem*. **1989**, *54*, 4188; d) Z. Zhang, Y. Liu, M. Gong, X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 1139.

[69] T-T. Dang, I. Abdellah, Y. Canac, R. Chauvin, *ChemCatChem.* **2011**, *3*, 1491.

A noter qu'aucun produit de N-allylation **3'** n'a été isolé (**Schéma 67**), le carbanion étant en effet *a priori* plus réactif que l'amidure.

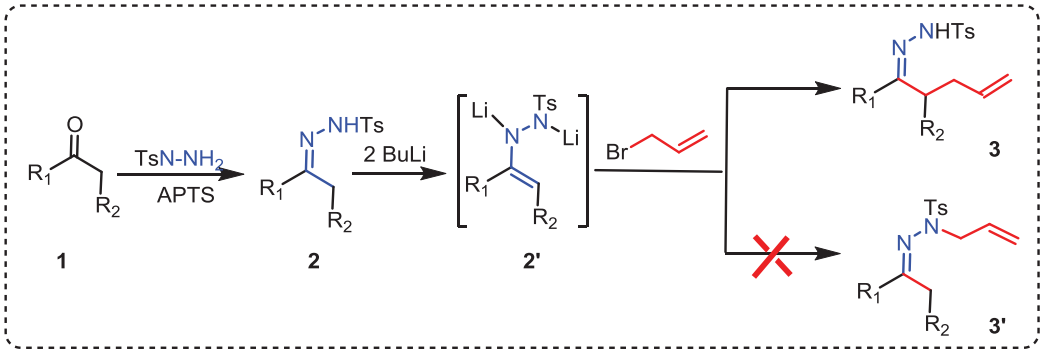


Schéma 67 : Voie d'accès aux hydrazones C-homoallyliques **3**.

Les produits **3a-o** de cette réaction ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice puis recristallisés.

Tableau 1 : Hydrazones **3a-o** C-homoallyliques diversement substituées, synthétisées.

Hydrazone	Ar	R_1	R_2	R_3	R_4	Rdt (%)*
3a	Ph	Ph	H	H	H	88
3b	*p*-Tol	Naphthyl	H	H	H	75
3c	*p*-Tol	*p*-CH_3-Ph	H	H	H	82
3d	*p*-Tol	*p*-C_2H_5-Ph	H	H	H	83
3e	*p*-Tol	*p*-CH_3O-Ph	H	H	H	75
3f	*p*-Tol	*p*-Cl-Ph	H	H	H	84
3g	*p*-Tol	*p*-CF_3-Ph	H	H	H	78
3h	Ph	Ph	Ph	H	H	67
3i	*p*-Tol	2-$C_6H_4(CH_2)_2$	2-$C_6H_4(CH_2)_2$	H	H	77
3j	*p*-Tol	Ph	H	H	Ph	55
3k	*p*-Tol	Ph	H	CH_3	CH_3	47
3l	*p*-Tol	CH=CH$(CH_2)_2$	CH=CH$(CH_2)_2$	H	H	42
3m	Ph	Ph	CH_3	H	H	59
3n	*p*-Tol	C_5H_{11}	H	H	H	51
3o	*p*-Tol	C_5H_{10}	C_5H_{10}	H	H	61

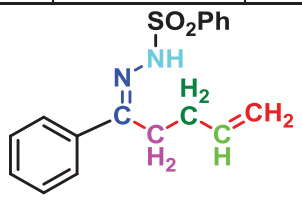
* Rendement en produit pur déterminé après purification par chromatographie sur gel de silice.

2.1.2.1. Propriétés spectroscopiques des hydrazones C-homoallyliques 3a-o

L'analyse RMN^{1}H des hydrazones **3a-o** montre la disparition des protons caractéristiques de l'hydrazine (NH_2) parente et l'apparition du nouveau signal typique du groupement hydrazone (NH). La fonction NH résonne dans l'intervalle +7,9-8,8 ppm sous forme d'un singulet large. Le groupement allyle resonne sous forme respectivement d'un multiplet vers +4,9-5,5 ppm (=CH_2) et +5,6-5,8 ppm (=CH). Le motif éthylène (CH_2CH_2-) apparait sous forme d'un quadruplet vers +2,3 ppm et d'un triplet vers 2,6 ppm. Dans le cas des hydrazones (**3i**, **3l**, **3m** et **3o**) avec $R_2 \neq H$, le groupement CH correspondant résonne sous forme d'un multiplet autour de +3,0 ppm. Un signal RMN^{13}C, à champ faible (vers +155,0 ppm) correspond à la double liaison C=N. Les atomes de carbone de la double liaison CH_2=CH résonnent aux environs de +116,0 ppm et +136,0 ppm. L'atome de carbone du CH_2 allylique résonne aux environs de +26,5 ppm et le groupement CH_2 en position β-C-homoallylique apparait quant à lui aux alentours de +29,5 ppm.

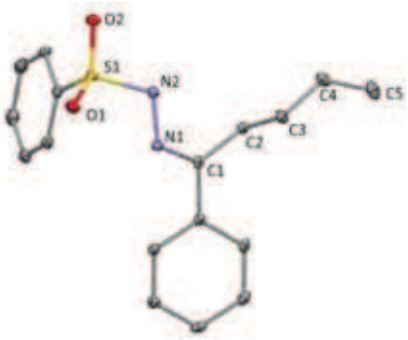
En spectroscopie IR, la fréquence d'élongation de la liaison C=N apparait vers +1599 cm^{-1}, et la fréquence d'élongation de la liaison N-H vers +3200 cm^{-1} (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Déplacements chimiques RMN ^{1}H et ^{13}C et fréquences d'élongation IR de l'hydrazone C-homoallylique **3a** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et en cm^{-1}).

	$-CH_2$	$-CH_2$	$=CH_2$	HC=	-NH	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,7	2,2	4,9-5,0	5,6-5,8	8,5	-
RMN ^{13}C (δ)	26,3	29,6	116,4	135,9	-	155,6
IR (ν)	-		-	-	1599	3208
3a	 (solvant $CDCl_3$)					

L'hydrazone **3a** a été cristallisée dans un mélange de solvants ($CHCl_3$/Et_2O) par évaporation lente à T.A et les mono-cristaux ont été caractérisés par analyse de diffraction des rayons X (**Tableau 3**). La structure à l'état solide de **3a** montre que les fonctions allyle et hydrazone sont orientées de façon cis par rapport à la liaison C=N. Cette disposition pourrait présenter un avantage lors de processus catalytiques.

Tableau 3 : Structure à l'état solide de **3a** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **3a**	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-C2 = 1,5106(19) C1-N1 = 1,2954(17) N1-N2 = 1,397(2) N2-S1 =1,6576(12) C2-C1-N1 = 124,49(15) C1-N1-N2 = 118,47(12) N1-N2-S1 = 111,29(9)	formule: $C_{17}H_{18}N_2O_2S_1$ M = 314,41 système : triclinique groupe d'espace P-1

2.1.3. Synthèse d'hydrazones C-homoallyliques non tosylés

Ce travail a été effectué par un étudiant (Bemba Sidi Mohamed) que j'ai encadré lors de son stage de Master 2 Recherche (mars à juin 2013).

Différentes stratégies ont été envisagées pour accéder aux hydrazones C-homoallyliques non tosylées. La première a consisté à essayer d'enlever le groupement tosyle de l'hydrazone N-tosylée. Pour cela, l'hydrazone **3c** a été traitée par la triéthylamine dans le DCM à température ambiante. Après 1h 30, le produit **5c** désiré n'a pas été observé. Par contre, la cétone **5cc** a été isolée avec un rendement de **62 %** (**Schéma 68**).

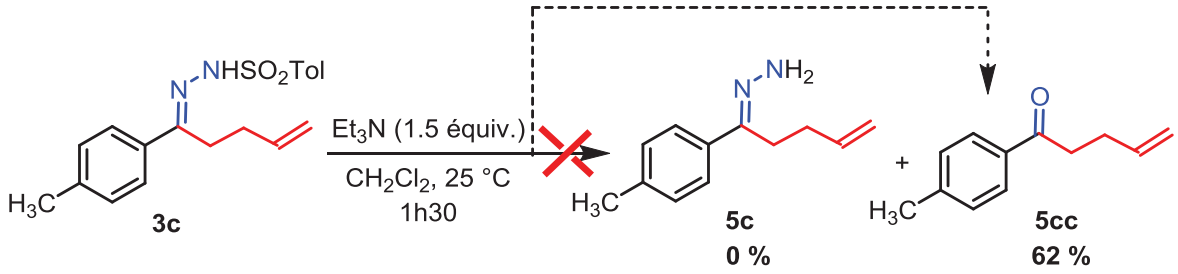


Schéma 68 : Tentative de détosylation de l'hydrazone **3c** en présence de triéthylamine.

La deuxième stratégie envisagait la transformation d'une fonction oxime en fonction hydrazone.[70] Un mélange d'oxime **9a** (obtenue par condensation de l'hydroxylamine sur l'acétophénone) et d'hydrazine mono-hydratée dans l'éthanol a été porté au reflux, mais aucune conversion n'a été observée malgré les multiples tentatives. Cette réaction a aussi été

[70] M. A. Pashé, H. M. Nanjundaswamy, *Synth. Comm.* **2004**, *34:21* , 3827.

testée sur l'oxime homoallylique **10a** mais dans ce cas également aucun changement n'a été observé (**Schéma 69**).

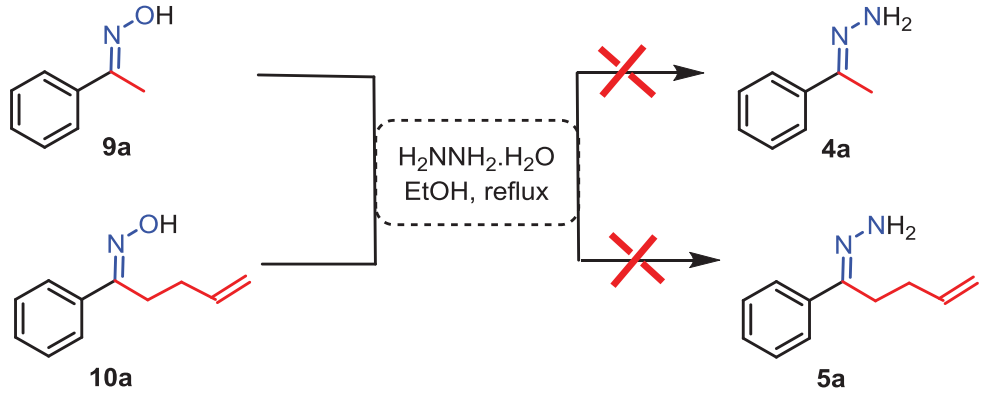


Schéma 69 : Tentatives de syntèse d'hydrazones non protégées à partir d'oximes.

Une troisième possibilité était de partir de l'acétophénone **1a** selon deux voies. (**Schéma 70**).[71]

Dans la première voie (a), la déprotonation du groupement méthyle de l'acétophénone **1a** par 1,5 équivalents de *n*-BuLi dans le THF à -78 °C suivie par l'ajout de 1,2 équivalents de bromure d'allyle a permis d'obtenir l'acétophénone homoallylique **5aa** avec un rendement de 4 %, accompagné d'un produit de double allylation **5aaa** avec un rendement de 31 %. La formation de **5aaa** s'explique par la déprotonation du produit mono-allylé **5aa**, qui en présence de bromure d'allyle mènerait au produit di-allylé **5aaa**.

La deuxième voie (b) consiste à condenser l'acétophénone **1a** avec un excès d'hydrazine mono-hydratée (10,8 équivalents) dans le toluène à 120 °C pendant 5 heures en utilisant un dispositif Dean Stark afin de piéger l'eau formée au cours de la réaction. La réaction s'est avérée quantitative, et l'hydrazone libre **4a** a été obtenue sous forme d'une huile incolore. Ce produit est cependant instable, et à température ambiante se réarrange en hydrazdione **4aa** qui est un solide jaune et stable à température ambiante. Cette hydrazdione a été obtenue sous forme d'un seul isomère (*trans*).[72]

L'analyse RMN^{1}H de **4a** indique notamment la présence d'un signal à +5,4 ppm caractéristique de la fonction NH_2. La spectroscopie IR montre trois bandes d'absorption pour

[71] T. Kleine, R. Frohlich, B. Wibbeling, E.-U. Wurthwein, *J. Org*. **2011**, *76*, 4591.
[72] a) Q. S. Wei, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 3829 ; b) B. P. Giri, G. Prasad, K. N. Mehrotra, *Can. J. Chem*, **1979**, *75*, 1157 ; c) V. M. Kolb, A. C. Kuffel, H.O. Spiwek, T. E. Janota, *J. Org. Chem*. **1989**, *54*, 2771.

ce même groupement NH_2 (3387, 3304, 3215 cm^{-1}). Ces signaux disparaissent dans l'hydrazdione **4aa**.

La déprotonation de l'hydrazone **4a** par le *n*-BuLi (2,5 équivalents) à -78 °C dans le THF suivie par l'addition du bromure d'allyle (2 équivalents) à température ambiante pendant 16 heures a permis d'obtenir l'hydrazone N-diallylée **4aaa** est favorisée par l'acidité de la fonction hydrazine et par l'environnement peu encombré. L'hydrazone N-diallylée **4aaa** a été entièrement caractérisée par RMN^{1}H et ^{13}C.

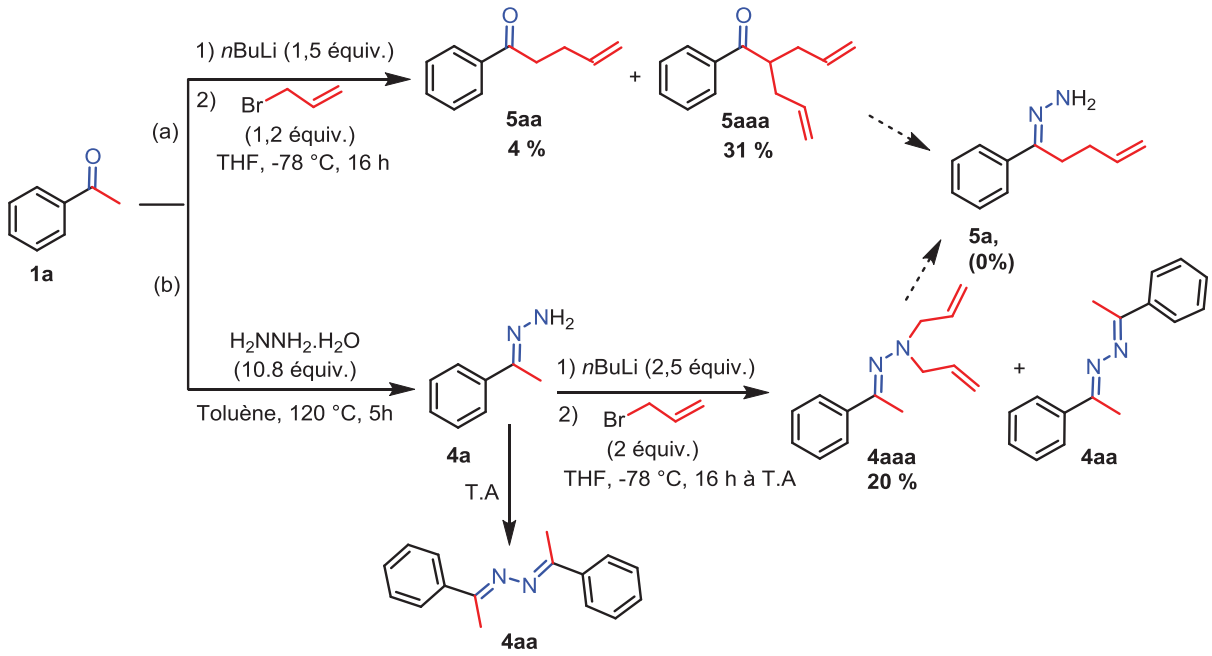


Schéma 70 : Voies de synthèse envisagées pour l'hydrazone allylique, non protégée **5a**.

Une dernière stratégie a été envisagée à partir du chlorure de benzoyle. L'action du réactif de Grignard (bromure d'allyle magnésium) sur le chlorure de benzoyle a permis d'accéder à la cétone allylique **5aa** avec 95 % de rendement.[73] Après 5 heures de réaction de **5aa** en présence d'hydrazine mono-hydratée en utilisant un dispositif Dean Stark, l'hydrazone C-homoallylique non protégée **5a** a été finalement isolée (**Schéma 71**).

[73] D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 3748.

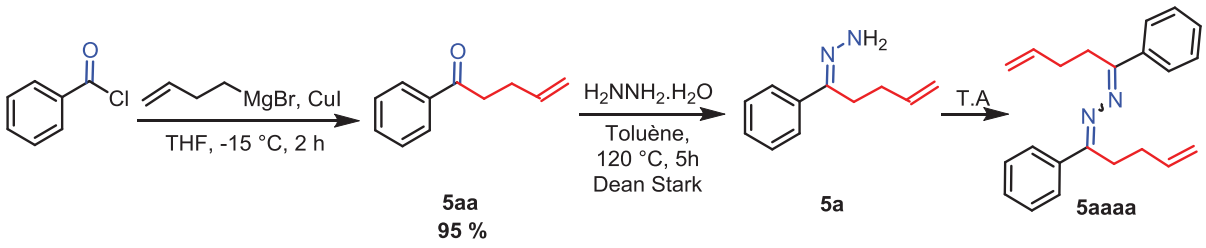


Schéma 71 : Synthèse de l'hydrazone C-homoallylique non protégée 5a à partir du chlorure de benzoyle.

Malgré son instabilité à température ambiante, l'hydrazone C-homoallylique **5a** a été caractérisée. En RMN^{1}H, les protons NH_2 résonnent à +5,5 ppm. La spectroscopie IR a également confirmée la présence de trois bandes d'absorption (3397, 3218, 3077 cm^{-1}). A T.A, l'hydrazone **5a** évolue en l'hydrazdione **5aaa** sous la forme de deux isomères *cis* et *trans*, l'isomère *trans* étant majoritaire.

2.2. N-anilinylimine C-homoallyliques

La synthèse de ces derivés a été envisagée dans le but d'accéder à des dérivés de type benzodiazépines *via* la réaction d'amination allylique CH-oxydante proposée.

L'*o*-phénylène diamine a tout d'abord été mono-tosylée avec 90 % de rendement par addition de chlorure de tosyle en présence de triéthylamine dans le DCM à 0 °C.[74] Cette diamine a été ensuite condensée avec la cétone homoallylique **5aa** dans l'éthanol à 80 °C en présence d'une quantité catalytique d'APTS. Après 16 heures de réaction, l'imine **7a** a pu être caractérisée par SM (DCI/CH_4) mais n'a pas pu être isolée en raison de sa sensibilité à l'hydrolyse.

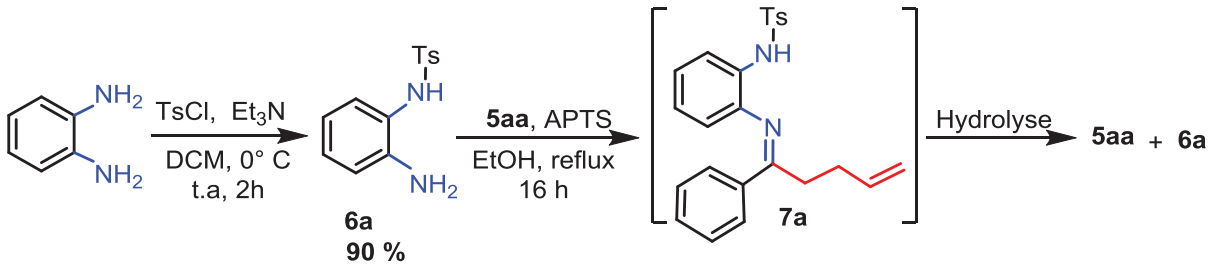


Schéma 72 : Tentative de synthèse de la base de Schiff **7a** à partir de l'*o*-phénylène diamine.

Compte tenu de ce résultat, la synthèse de la N-allylamine **8a** a été envisagée par allylation de la diamine **6a** avec le bromure d'allyle en présence de *n*-BuLi dans le THF à -78 °C. Cette

[74] S. Saha, J. N. Moorthy, *Tetrahedron Letters*, **2010**, *51*, 912.

réaction conduit à la formation de deux produits, un dérivé de mono-allylation **8a** et un produit di-allylation **8aa**, avec des rendements respectifs de 30 % et 58 % (**Schéma 73**).

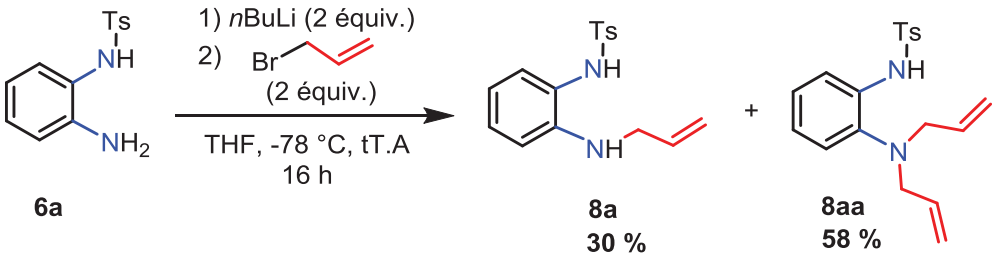


Schéma 73 : Réaction de N-allylation de la diamine mono-tosylée **6a**.

Les structures de ces deux composés étant voisines, leurs groupements fonctionnels présentent des déplacements chimiques RMN très proches. La fonction NHTs résonne vers +8,1 ppm sous forme d'un singulet large tandis que la fonction NH (allyle) de **8a** n'a pas été observée.

2.3. Oximes C-homoallyliques

Les dérivés d'oximes sont utilisés en synthèse organique comme briques de construction de molécules oxygénées d'intérêt pharmacologique.[75] La synthèse d'oximes C-homo-allyliques[76] telles que **10a-c** a été réalisée à partir d'oximes **9a-c**, elles-mêmes obtenues à partir des cétones correspondantes.

De façon similaire aux hydrazones, l'action de *n*-BuLi sur les oximes **9a-c** permet de former un dianion *in situ* un di-anion qui peut réagir avec le bromure d'allyle (**Schéma 74**).

Les oximes **10a-b** ont été isolées avec des rendements élevés (89 et 92 %), alors que l'oxime **10c** a été obtenue avec un rendement plus faible (23 %), attribué à l'effet électro-attracteur du groupement nitro (NO_2). Ces oximes ont été totalement caractérisées par les méthodes spectroscopiques standards (RMN^{1}H, ^{13}C, IR et masse).

[75] a) X. Zhu, Y. F. Wang, W. Ren, F. L. Zhang, S. Chiba, *Org. Lett*. **2013**, *15* (13), 3214; M. Zielinska-Błajet, R. Kowalczyk, J. Skarzewski, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5235; c) M. K. Zhu, J. F. Zhao, and T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6284; d) X. Chaminade, S. Chiba, K. Narasaka, E. Dunach, *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 2384, e) R. Zimmer, H. U. Reissig, ***J. Org. Chem.***, **1992**, *57*, 339.

[76] V. Karapetyan, S. Mkrtchyan, T. T. Dang, A. Villinger, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8010.

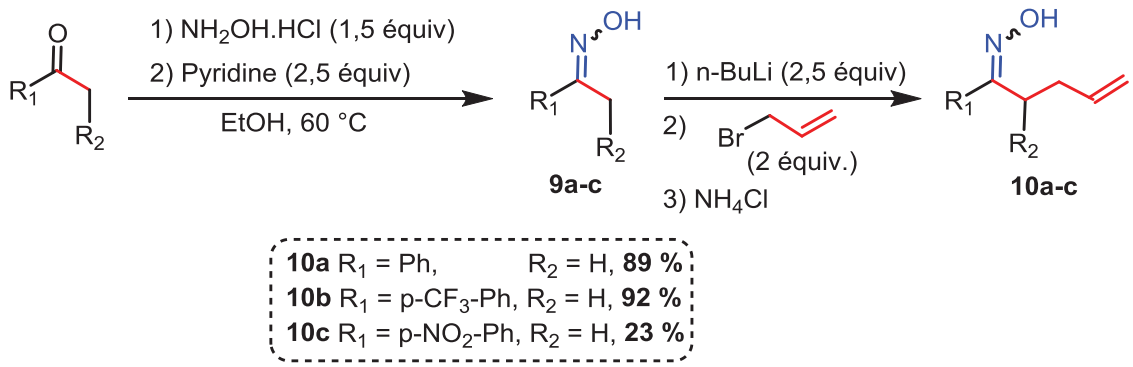


Schéma 74 : Synthèse des oximes C-homoallyliques **10a-c**.

Remarque : un groupement carbamate pourrait être introduit au niveau de la fonction oxime par analogie avec la chimie de M. C. White.[51] Les carbamates correspondants **11a-c** pourraient être alors cyclisés en oxadiazépines **A** et oxadiazocines **B** (**Schéma 75**). Cette stratégie n'a pas été mise en œuvre par manque de temps.

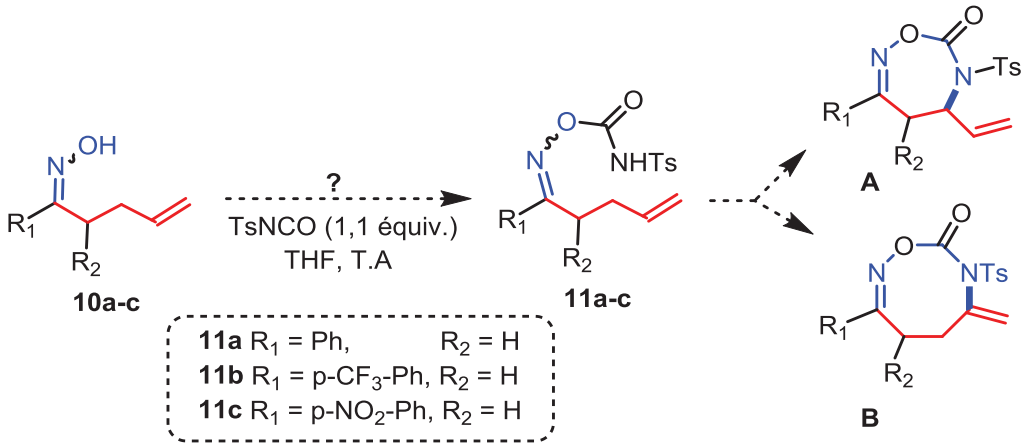


Schéma 75 : Perspectives d'accès aux carbamates allyliques **11a-c**.

3. Synthèse pallado-catalysée des pyrazolines par fonctionnalisation de liaisons C-H : résultats anterieurs

3.1. Introduction

Les pyrazolines existent en équilibre sous trois formes en fonction de la position de la double liaison (1- pyrazoline, 2-pyrazoline et 3-pyrazoline). Parmi ces trois formes, la 2-pyrazoline est la forme la plus stable (**Schéma 76**).

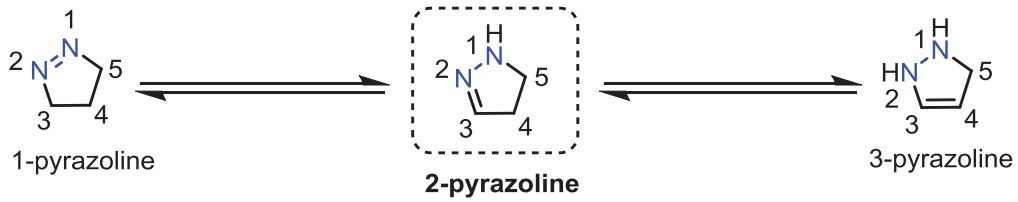


Schéma 76 : Trois formes des pyrazolines.

Les 2-pyrazolines substituées présentent un large éventail de propriétés biologiques anti-cancéreuses, anti-inflammatoires, anti-bactériennes, des activités antivirales,[77] et également des propriétés de chromophores.[78] Elles ont aussi été utilisées comme activateurs de polymérisation, comme colorants pour la laine ou le nylon, et comme conducteurs électro-photographiques.[79] Quelques exemples de pyrazolines substituées présentant des propriétés biologiques sont représentés dans le **Schéma 77**.

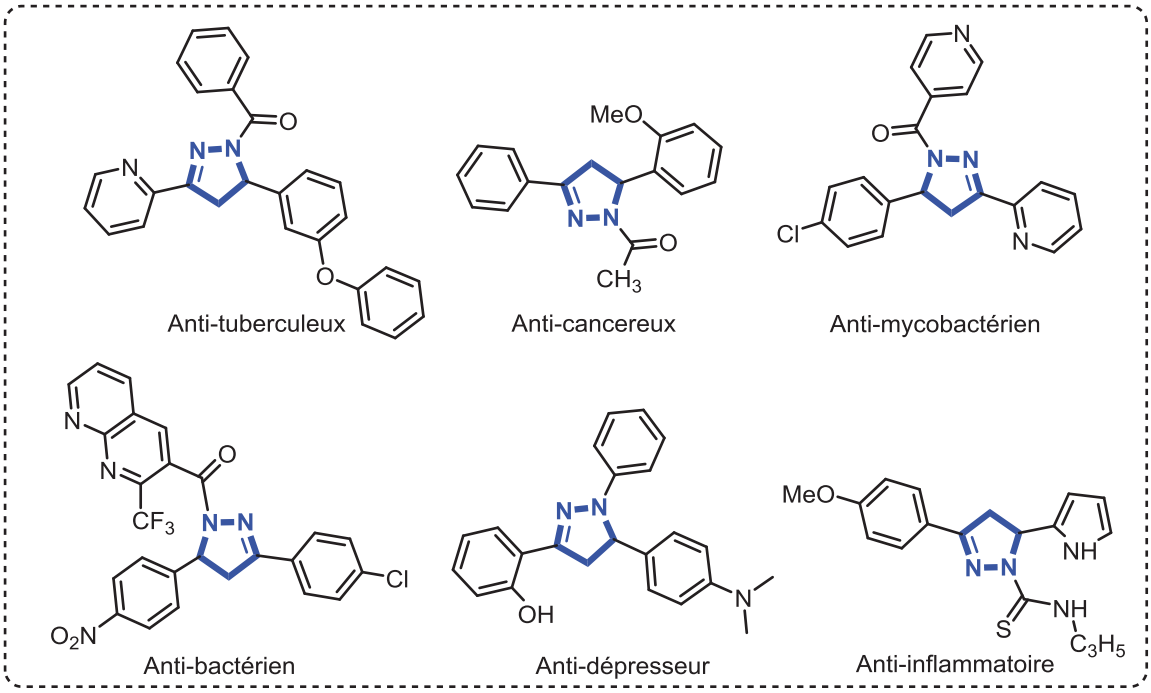


Schéma 77 : Quelques dérivés de 2-pyrazolines à activité biologique.

[77] a) M. Johnson, B. Younglove, L. Lee, R. LeBlanc, H. Holt, Jr., P. Hills, H. Mackay, T. Brown, S. L. Mooberry, M. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2007**, *17*, 5897; b) Z. _zdemir, H. B. Kandilci, B. Guemuesel, U. Calis, A. A. Bilgin, *Eur. J. Med. Chem*. **2007**, *42*, 373; c) D. R. Spring, *Chem. Soc. Rev*. **2005**, *34*, 472; d) S. Kumar, S. Bawa, S. Drabu, R. Kumar, H. Gupta, *Recent Pat. Anti-Cancer Drug Discovery,* **2009**, *4*, 154.

[78] I. V. Beliak, V. G. Kravets, A. A. Kryuchin, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **2007**, *10*, 33.

[79] a) H. Bauer, G. Piatert, *German Patent, Chem. Abstract*. **1981**, *95*, 63146; b) N. A. Evans, P. J. Waters, *J. Soc. Dyers Colour*, **1978**, *94*, 252; c) T. Murayama, N. Mater, *New Processess Electrochem. Technol*. **1981**, *1*, 192.

3.2. Méthodes de synthèse des pyrazolines

D'un point de vu rétrosynthètique, les 2-pyrazolines sont des produits de tautomérisation des 1-pyrazolines, obtenues par réaction de cyclo-addition 1,3-dipolaire [3+2] de diazoalcanes avec des alcènes électrophiles, tels que des dérivés d'acrylates (**Schéma 78a**).[80]

Elles peuvent également être générées directement par cyclo-addition 1,3-dipolaire [3+2] de nitrilimines avec des alcènes (**Schéma 78b**).[81] Fischer a démontré que les 2-pyrazolines sont des produits de cyclo-condensation [2+3] d'hydrazones avec des α-énals ou α-énones (**Schéma 78c**).[82] Cette méthode basée sur le processus d'addition de Michael reste la plus largement utilisée,[83] et ce même principe a été appliqué récemment en synthèse asymétrique pour la cyclo-isomérisation d'hydrazines α,β-insaturées acido-catalysée.[84] Néanmoins, des méthodes alternatives au processus [3+2] ont été décrites à partir d'hydrazines spécifiquement substituées et d'autres électrophiles carbonés tels que des alcools homo-propargyliques (**Schéma 78d**),[85] des ynones,[86] des 1,3-dihaloalcanes,[87] ou des 2-acylaziridines.[88] Bien que les 5-acyl, les 5-cyano et les 5-aryl-2-pyrazolines aient été largement étudiées, très peu de 5-vinyl-pyrazolines ont été préparées. La seule méthode de synthèse de vinylpyrazolines rapportée consiste en une cyclo-addition de diazo-alcanes avec des analogues de carbènes de Fischer.[89] D'une manière très spécifique et systématique, la synthèse des 5-vinyl-2-pyrazolines peut aussi être envisagée par N-allylation CH-oxydante intramoléculaire d'hydrazones C-homoallyliques préparées précédemment par une catalyse au palladium.[90]

---

[80] a) E. Buchner, M. Fritsch, A. Papendieck, H. Witter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1893**, *273*, 214; b) H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*., **1894**, *27*, 1888; c) G. Mass, in Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products (Eds.: A. Padwa, W. H. Pearson), Wiley, Hoboken, NJ, **2003**, Chap. 8, p. 539; d) J. H. Ahn, H.-M. Kim, S. K. Kang, J. D. Ha, E. Kgun Yum, D. K. An, J.-K. Choi, S. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc*. **2005**, *26*, 467.

[81] N. M. Abunada, H. M. Hassaneen, N. G. Kandile, O. A. Miqdad, *Molecules,* **2008**, *13*, 1011.

[82] E. Fischer, O. Knoevenagel, Justus Liebigs Ann. Chem. **1887**, *239*, 194.

[83] S. B. Jadhav, R. A. Shastri, K. V. Gaikwad, S. V. Gaikwad, *Eur. J. Chem*., **2009**, *6*, 183.

[84] a) A. Léavai, J. Heterocycl. Chem. **2002**, *39*, 1; b) S. Muller, B. List, *Angew. Chem*., **2009**, *121*, 10160; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 9975.

[85] K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Org. Lett*. **2008**, *10*, 2377.

[86] J. P. Waldo, S. Mehta, R. C. Larock, *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 6666.

[87] Y. Ju, R. S. Varma, *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 135.

[88] S. L. Cui, J. Wang, Y. G. Wang, *Org. Lett*. **2008**, *10*, 13.

[89] J. Barluenga, F. Fernandez-mari, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano, S. Garcia-Granda, C. Moya-Rubiera, *Chem. Eur. J*. **1999**, *5*, 883.

[90] F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban, *Chem. Commun*. **2009**, 5061.

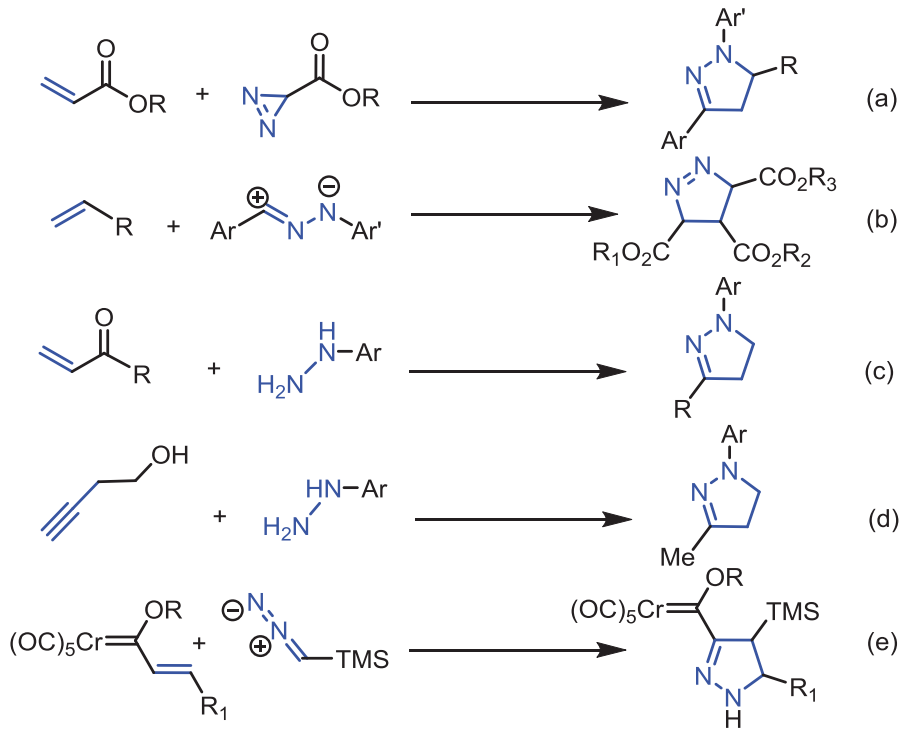


Schéma 78 : Quelques méthodes de synthèse des pyrazolines.

3.3. Résultats et discussion

L'objectif premier était donc de réaliser la cyclisation d'hydrazones C-homoallyliques, catalysée par un système [Pd/ligand phosphine]/quinone comme agent oxydant stoechiométrique. Les résultats obtenus par le Dr. Thanh-Tung Dang dans l'équipe en 2010 sont décrits ci-après.

3.3.1. Première optimisation des conditions réactionnelles

La N-phénylsulfonyle hydrazone C-homoallylique **3a** a été choisie comme substrat test pour la détermination des conditions optimales de catalyse : source de palladium, ligand phosphine, agent oxydant, solvant, température et temps de réaction (**Schéma 79, Tableau 4**).

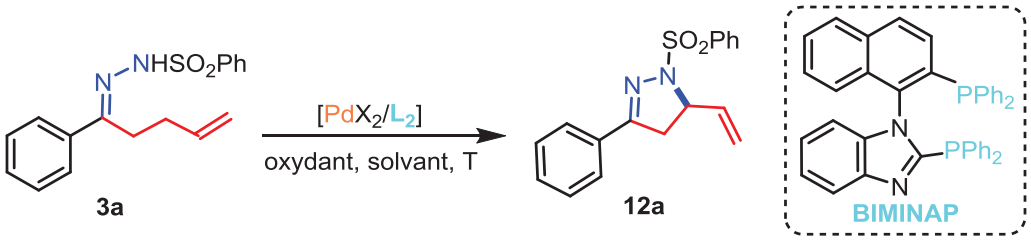


Schéma 79 : N-allylation oxydante intramoléculaire de l'hydrazone C-homoallylique **3a** et la structure du ligand **BIMINAP** utilisé sous forme racémique dans le système catalytique original.

Tableau 4 : Conditions réactionnelles utilisées pour la préparation de la pyrazoline **12a** à partir de l'hydrazone **3a**.

	Pd[a]	Ligand	Oxydant[b]	Solvant	Temps (h)	T (°C)	Rdt(%)[c]
1	$Pd(OCOCF_3)_2$		$AgOAc/CuCl_2$	DCE	24	90	0
2	$Pd(OCOCF_3)_2$		Benzoquinone	THF	24	60	0
3	$Pd(OAc)_2$		$AgOAc/CuCl_2$	THF	24	90	0
4	$Pd(OAc)_2$		$PhI(OAc)_2$	THF	24	90	0
5	$Pd(OAc)_2$		Benzoquinone	THF	24	90	10
6	$Pd(OAc)_2$	PCy_3 20%	Benzoquinone	THF	36	45	55
7	$Pd(OAc)_2$	PPh_3 20%	Benzoquinone	THF	36	45	25
8	$Pd(OAc)_2$	*o*-dppb 20%	Benzoquinone	THF	60	45	35
9	**$Pd(OAc)_2$**	(*rac*)**BIMINAP**[d]	**Benzoquinone**	**THF**	**36**	**45**	**75**
10	$Pd(OAc)_2$	(*rac*)-BIMINAP	Benzoquinone	DCE	36	65	15
11	$Pd(OAc)_2$	(*rac*)-BIMINAP	Benzoquinone	acétone	36	65	13
12	$Pd(OAc)_2$	(*rac*)-BIMINAP	Benzoquinone	EtOH	36	65	0
13	$Pd(OAc)_2$	(*rac*)BIMINAP[d]	Benzoquinone	THF	36	45	70
14	$Pd(OAc)_2$	(*R*)-BINAP[d]	Benzoquinone	THF	36	45	47

[a] 10 % mol de Pd. [b] $AgOAc/CuCl_2$ (1 équiv./ 1 équiv.) ; $PhI(OAc)_2$ (2 équiv.); 1,4-benzoquinone (2 équiv.). [c] Rendement isolé. [d] Avec (*R*)-BINAP et (*Rac*)-BIMINAP, ***ee*** = 10 et 30 % mesuré par HPLC chirale.

La réaction a tout d'abord été effectuée en absence de ligand phosphine mais en présence de divers complexes de palladium, d'oxydants et solvants. Dans ces conditions, la pyrazoline **12a** n'a pas été obtenue (**Tableau 4**, **Entrées 1-4**). En absence de phosphine et en présence de $Pd(OAc)_2$ comme pré-catalyseur, de benzoquinone comme agent oxydant dans le THF, la pyrazoline **12a** a été obtenue après 24 heures de réaction à 90 °C avec un rendement de 10 % (**Entrée 5**). L'ajout de 2 équiv. de mono-phosphine (PCy_3 ou PPh_3) à une température de 45 °C a permis d'observer une augmentation du rendement en pyrazoline **12a** (55 % avec PCy_3 et 25 % avec PPh_3) (**Entrées 6** et **7**). En présence de 1,2-(diphenylphosphino)benzène (*o*-dppb) un rendement de 35 % en produit **12a** a été obtenu après 60 heures de réaction (**Entrée 8**). L'utilisation du ligand **BIMINAP** a conduit à un rendement de 75 % après 36 heures de réaction à 45 °C dans le THF (**Entrée 9**). Par comparaison au résultat obtenu avec le *o*-dpp, l'efficacité de la **BIMINAP** peut être attribuée à une plus grande flexibilité du palladacycle à 6 chaînons quand au *o*-dppb, il conduirait à un palladacycle à cinq chaînons. Le caractère faiblement donneur du **BIMINAP** est aussi considéré. Lorsque la réaction est effectuée dans le DCE ou l'acétone, la pyrazoline **12a** est obtenue avec un rendement faible (15 % dans le DCE, 13 % dans l'acétone) : **Entrées 10** et **11**. Aucun résultat n'a été obtenu en utilisant l'éthanol comme solvant (**Entrée 12**). En version asymétrique, la (*R*)-**BIMINAP** a conduit à un ***ee*** de 30 % en faveur de l'énantiomère (+)-**12a** (**Entrée 13**). A titre de comparaison, la

même procédure effectuée avec le ligand (*R*)-**BINAP** a donné un rendement de 47 % avec un ***ee*** de seulement 10 % en faveur du même énantiomère (+)-**12a** (**Entrée 14**).

Les conditions optimales retenues pour cette transformation consistent donc en une combinaison $Pd(OAc)_2$ (10 mol %), **BIMINAP** (10 mol %), 1,4-benzoquinone (2 équiv.), dans le THF à 45 °C. Ces conditions optimales permettent d'obtenir la pyrazoline avec un rendement de **75 %** en 36 heures de réaction.

3.3.2. Généralisation de la réaction à diverses hydrazones substituées

Le champ d'application de la réaction a été élargi à toute une gamme d'hydrazones C-homoallyliques diversement substituées. Au terme de l'étude, trois types d'hydrazones cycliques ont été obtenus : des hydrazones cycliques à cinq chaînons (pyrazolines), à six chaînons (pyridazines) et à sept chaînons (diazépines), selon le type préférentiel d'attaque de l'hydrazidure sur le fragment allyle.

3.3.2.1. Hydrazones non substituées sur le fragment allyle conduisant aux 5-vinyl-2-pyrazolines

Les hydrazones (**3b-e**, **3g** et **3i**) ont conduit aux 5-vinyl-2-pyrazolines (**12b-e, 12g** et **12i**) avec des rendements modérés (**42-55 %**). Dans certains cas, l'hydrazone n'ayant pas réagi a pu être récupérée (**Schéma 80**).

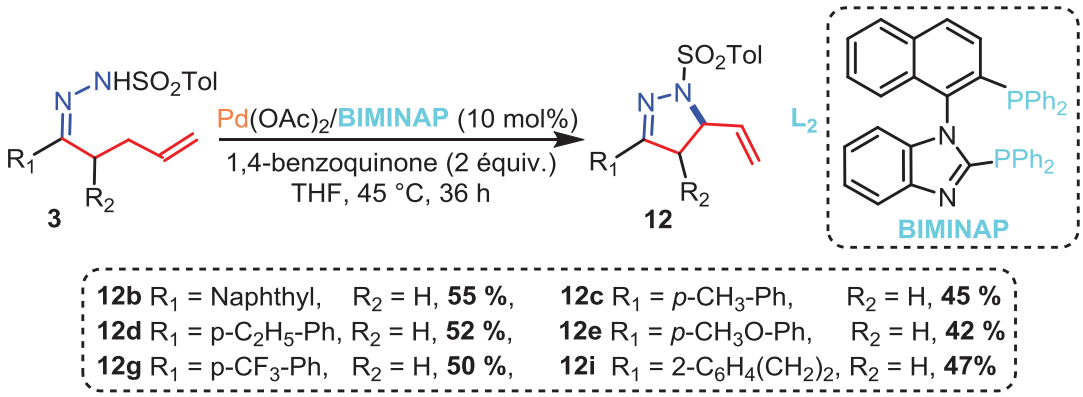


Schéma 80 : Synthèse de 5-vinyl-pyrazolines **12b-e**, **12g** et **12i** à partir des hydrazones non substituées **3b-e**, **3g** et **3i**.

Ces résultats suggèrent que la formation du cycle à cinq chaînons passe par un intermédiaire η^3-π-allyle (voir **Schéma 96**). Comme indiqué dans la bibliographie,

l'amination allylique intramoléculaire se produirait suite à la rupture hétérolytique de la liaison C-H allylique où le ligand acétate jouerait le rôle de base faible. Après coordination η^2 de la double liaison C=C, éventuellement par le biais d'un intermédiaire hydrure [Pd^{IV}], le ligand acétate restant se dissocierait à son tour et déprotonerait l'hydrazone. Le complexe π-allyle subirait alors une attaque nucléophile de l'azote proximal du sulfonyl-hydrazone avant dissiciation de la pyrazoline. Enfin le [Pd^0] serait oxydé par la benzoquinone et régénérérait ainsi le précatalyseur $Pd(OAc)_2$ (**Schéma 81**).

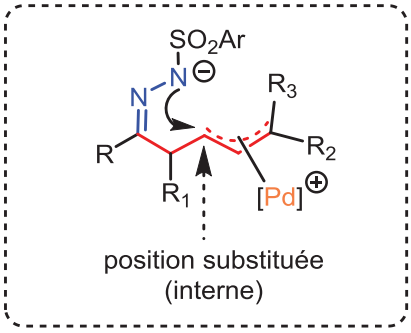


Schéma 81 : Intermédiaire π-allyle proposé pour la réaction de N-allylation intramoléculaire CH-oxydante d'hydrazones.

3.3.2.2. Hydrazones sans substituant sur le fragment allyle conduisant aux dihydropyridazines

Dans le cas de l'hydrazone C-homoallylique **3l**, la dihydropyridazine **15l** a été isolée avec un rendement de **37 %** (**Schéma 82**). Ce résultat inattendu correspond à une N-vinylation (alkénylation), laissait suggérer un autre mode d'attaque nucléophile de l'hydrazidure sur le fragment π-allyle supposé identique à celui conduisant aux pyrazolines (hypothèse non vérifiée alors).

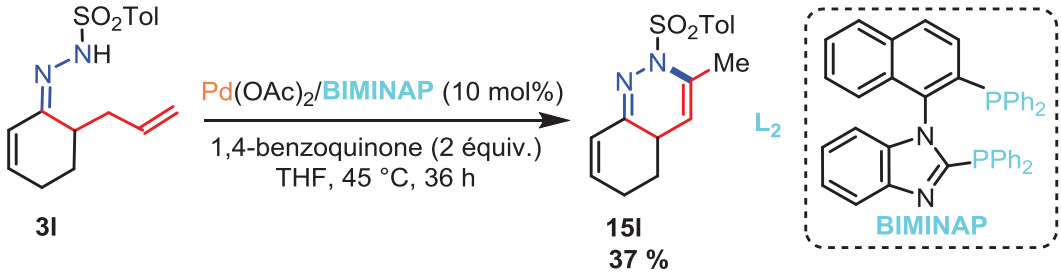


Schéma 82 : Synthèse de la dihydropyridazine **15l** à partir de l'hydrazone C-homoallylique **3l**.

En effet, l'attaque nucléophile de l'anion hydrazidure sur la position interne du π-allyle supposé (**Schéma 83**) serait défavorisée par l'encombrement stérique du substituant

cyclohexényle. L'attaque se ferait en position centrale et après migration du proton vers la position exocyclique, l'hydrazone bicyclique **13l** serait obtenue.

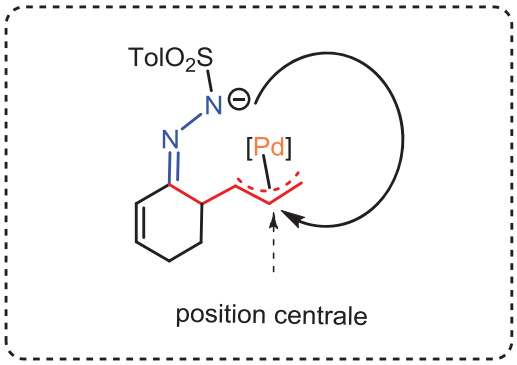


Schéma 83 : Intermédiaire π-allyle proposé originalement pour la réaction de N-alkénylation intramoléculaire CH-oxydante de l'hydrazone **3l**.

3.3.2.3. Hydrazones substituées sur le fragment allyle conduisant aux hydrodiazépines

Les hydrazones **3j** et **3k** portants des substituants sur la double liaison C=C ont conduit aux hétérocycles à sept chaînons de la dihydrodiazépine **13j**, et à six chaînons de la tétrahydropyridazine **13k** avec des rendements respectifs, de **37 %** et **28 %** (**Schéma 84**).

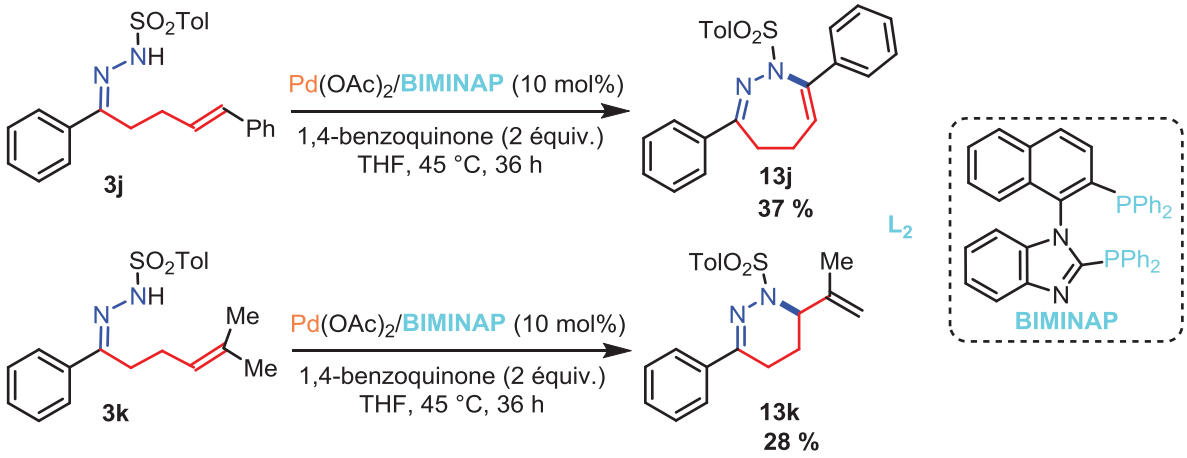


Schéma 84 : Synthèse des dihydrodiazépine **13j** et tétrahydropyridazine **13k** à partir des hydrazones **3j** et **3k**.

Dans le cas de **3j**, l'attaque du fragment π-allyle supposée identique à celle conduisant aux pyrazolines substituées se ferait en position externe terminale (**Schéma 85a**) via une stabilisation de la charge positive en position benzylique. Concernant **3k**, deux différents types d'activation de liaisons C-H (sp^3) allyliques peuvent se produire. L'anion hydrazidure attaquerait la position interne de l'intermédiaire Pd-π-allyle le moins encombré supposé (**Schéma 85b**).

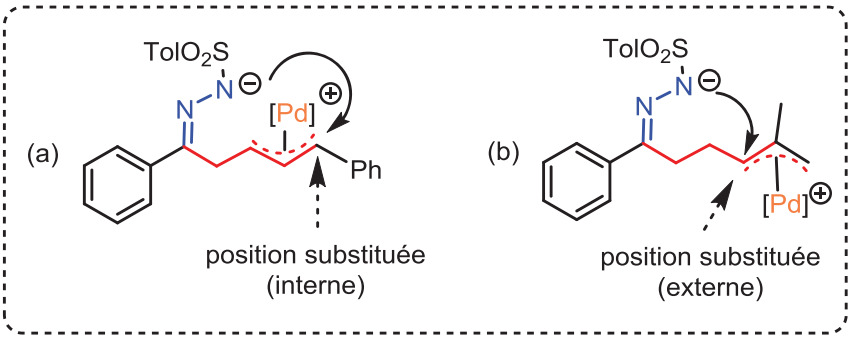


Schéma 85 : Intermédiaires originalement proposés pour des réactions de N-allylation/N-vinylation intramoléculaire CH-oxydante d'hydrazones C-homoallyliques substituées sur la double liaison terminale.

Il apparait que la réaction de N-allylation CH-oxydante d'hydrazones C-homoallyliques a conduit aux 5-vinyl-2-pyrazolines avec des rendements modérés à faibles. Les réactions de CH-amination conduisant à des hétérocycles à 6 et 7 chaînons, ces derniers ont été également isolés avec des rendements modérés. Malgré le besoin d'approfondissement, ces travaux démontrent en tout état de cause l'intérêt d'utiliser le ligand **BIMINAP** dans de telles réactions.

4. Cyclisation C-H oxydante d'hydrazones C-homo-allyliques en pyrazolines et tétrahydropyridazines

4.1. Introduction

Comme décrit au (§.3), une méthode a été conçue pour la préparation de 5-vinyl-2-pyrazolines avec des rendements modérés à partir d'hydrazones C-homoallyliques. Le travail décrit ci-après est l'optimisation, le développement, la généralisation et l'application de cette réaction découverte par le Dr. Thanh-Tung Dang.

De façon générale, les règles de Baldwin s'appliquent aux simple, double et triple liaisons,[91] mais peuvent *a priori* être généralisées sur des systèmes à trois centres tels que les systèmes π-allyliques ou π-propargyliques. En supposant un intermédiaire commun de type π-allyle, un processus *5-exo-trig* conduirait formellement à la formation 5-vinyl-2-pyrazolines, un processus *6-exo-trig* à des tétrahydropyridazines, et un processus *7-endo-trig* à des

[91] K. Gilmore, U. V. Alabugin, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 6513.

dihydroazépines (**Schéma 86**).[92] Reste cependant à démontrer que cet intermédiaire est opérant dans ces trois cas.

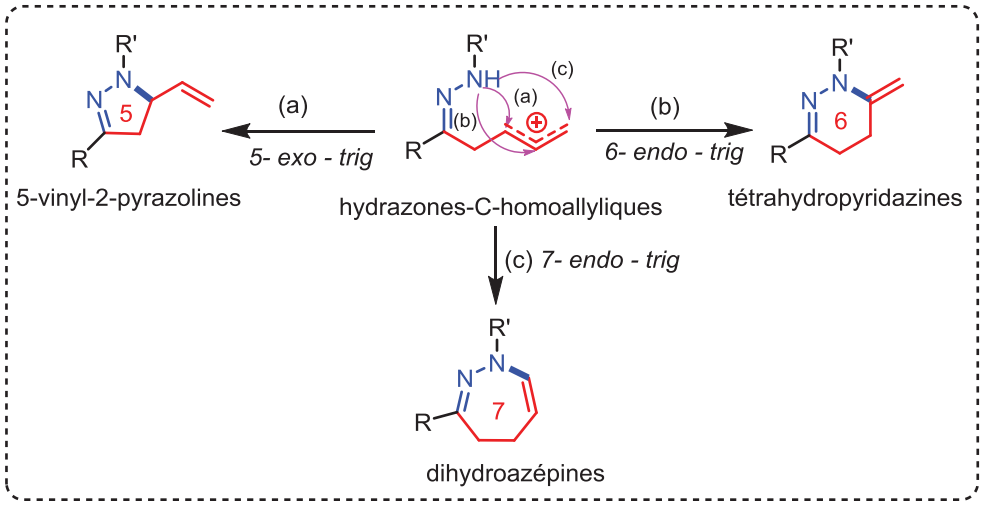


Schéma 86 : Différentes voies de N-CH-oxydation intramoléculaire d'hydrazones C-homoallyliques en a) 2-pyrazolines, b) tétrahydropyridazines et c) dihydroazépines à partir d'un intermédiaire de type allylique commun aux trois types de réactions.

4.2. Résultats et discussion

Afin d'optimiser le système catalytique mis en évidence initialement pour le processus *5-exo-trig*, la N-phénylsulfonylhydrazone C-homoallylique **3a** a été choisie comme substrat test. Les conditions décrites précédemment [$Pd(OAc)_2$/**BIMINAP** (10 mol %), 1,4-benzoquinone (2 équiv.), THF, 45 °C, 36 h] n'ont cependant pas permis de reproduire tous les résultats. Des études systématiques ont finalement montré que le substrat hydrazone **3a** purifiée seulement par chromatographie sur gel de silice permettait d'obtenir la 5-vinyl-2-pyrazoline **12a**. Par contre, en partant de l'hydrazone **3a** chromatographiée ***et*** recristallisée, l'isomère à six chaînons 1,4,5,6-tétrahydropyridazine **13a** est isolée sélectivement avec un rendement de 90 % (**Schéma 87**). Les structures des hétérocycles **12a** et **13a** ont été confirmées par les méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^1H, ^{13}C, IR) et par diffraction des rayons X de monocristaux. Notez ici que l'utilisation des conditions de M.C. White c'est-à-dire : [$Pd(OAc)_2$/sulfoxyde (10 mol %), 1,4-benzoquinone (2 équiv.), THF, 45 °C, 36 h] n'a donné aucun résultat.

[92] C. D. Mboyi, I. Abdellah, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin; *ChemCatChem*; **2013**, *5*, 3014.

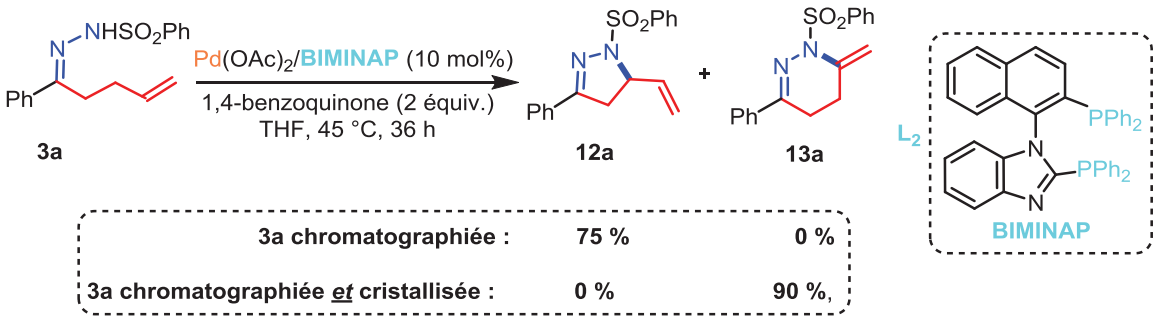


Schéma 87 : Affinement des résultats de N-allylation intramoléculaire C-H oxydante dépendance vis-à-vis de la pureté du substrat hydrazone C-homoallylique **3a**.

En RMN ^{1}H, le composé **12a** est caractérisé par la disparition du signal de la fonction NH (à +8,4 ppm) de l'hydrazone **3a**. Le groupement méthylène sp^3-CH_2 apparait sous forme de deux doublets de doublet à +2,9 ppm et +3,2 ppm, les deux atomes d'hydrogène sont chimiquement différents du fait de la présence d'un centre stéréogène, au pieds de l'azote. Un signal quadruplet vers +4,3 ppm correspond au groupement CH situé en position allylique. Le groupement vinyle résonne sous forme de multiplets vers +5,2-5,4 ppm (=CH_2) et +6,0-6,4 ppm (=CH). En RMN ^{13}C, un signal à +40,2 ppm correspond au groupement CH_2 homoallylique; le groupement CH allylique du cycle pyrazole résonnant vers +64,6 ppm. Les atomes de carbones CH_2 et CH vinyliques résonnent respectivement vers +117,8 et +136,3 ppm. Enfin, les trois signaux observés vers +128,3, +135,5 et +157,7 correspondent aux trois atomes de carbone quaternaires aromatique. En IR, la fréquence d'élongation de la liaison C=N apparait vers 1590 cm^{-1} (**Tableau 5**).

Le composé **12a** a été cristallisé en solution dans $CHCl_3/Et_2O$ par évaporation lente à T.A, et les cristaux ont été caractérisés par analyse de diffraction des rayons X (**Tableau 6**).

Tableau 5 : Déplacements chimiques RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR de **12a** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et en cm^{-1}).

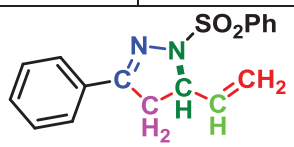
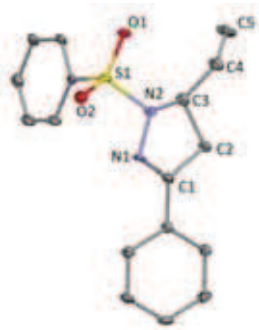
	-CH_2	-CH-N	=CH_2	=CH	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,9 ; 3,2	4,3	5,3-5,4	6,0-6,1	-
RMN ^{13}C (δ)	40,2	64,6	117,9	136,3	157,7
IR (ν)	-		-	-	1590
12a	 (solvant $CDCl_3$)				

Tableau 6 : Structure à l'état solide de **12a** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **12a**	Liaison (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-C2 = 1,501(7) C1-N1 = 1,279(6) N1-N2 = 1,420(6) N2-S1 = 1,667(4) C2-C1-N1 = 113,9 (4) C1-N1-N2 = 108,2(4) N1-N2-S1 = 113,3(3)	formule: $C_{17}H_{16}N_2O_2S_1$ système : triclinique groupe d'espace *P-1*

Le composé **13a** est aussi caractérisé en RMN ^{1}H par la disparition du signal de la fonction NH de **3a**. L'enchaînement CH_2CH_2 apparait sous forme de deux triplets vers +2,2 ppm et +2,6 ppm. Deux singulets à +4,8 et +5,4 ppm correspondent aux atomes d'hydrogène géminaux portés par le groupement vinyle ($^2J_{HH}$ < 1Hz).

En RMN ^{13}C, le motif CH_2CH_2 résonne vers +24,8 et +25,1 ppm, alors que le groupement CH_2 de la fonction vinyle résonne vers +103,8 ppm. Les quatre signaux observés vers +136,39; +137,26; +138,35; +149,34 correspondent aux carbones quaternaires aromatiques. En spectroscopie IR, un signal observé vers 1645 cm^{-1} correspond à la fréquence d'élongation de la liaison C=N (**Tableau 7**).

Le composé **13a** a été cristallisé dans un mélange de solvant $CHCl_3/Et_2O$ par évaporation lente à T.A, et les cristaux ont été caractérisés par analyse de diffraction des rayons X (**Tableau 8**).

Tableau 7 : Déplacements chimique RMN ^{1}H et ^{13}C et fréquences d'élongation IR du composé **13a** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et en cm^{-1}).

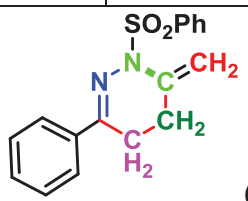
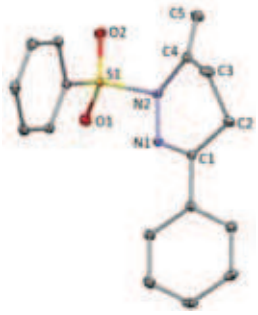
RMN	-CH_2	-CH_2	=CH_2	C-N	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,6	2,2	4,8 et 5,4	-	-
RMN ^{13}C (δ)	24,8	25,1	103,8	138,3	149,3
IR (ν)	-		-	-	1645
13a	 (solvant $CDCl_3$)				

Tableau 8 : Structure à l'état solide de **13a** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **13a**	Liaison (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-C2 = 1,5107(14) C1-N1 = 1,2877(14) N1-N2 = 1,4086(11) N2-S1 = 1,6893(9) C2-C1-N1 = 123,85(9) C1-N1-N2 = 119,45(9) N1-N2-S1 = 107,51(6)	formule: $C_{17}H_{16}N_2O_2S_1$ système : triclinique groupe d'espace *P*-1

4.2.1. Vers la synthèse sélective de pyrazolines: *via* un processus *5-exo-trig*

En testant plusieurs conditions à partir du substrat **3a** recristallisé (pré-catalyseur, ligand, agent oxydant, solvant, température, etc.), l'ajout de traces d'acide (APTS) s'est avéré inverser la sélectivité de la réaction en restaurant la formation du produit 5-vinyl-2-pyrazoline **12a**. La quantité optimale d'APTS a été optimisée à 7 % molaire, ce qui a permis d'isoler sélectivement le composé **12a** avec un rendement de **55 %**. L'utilisation d'APTS en faible quantité (moins de 5 % molaire) conduit à une diminution du rendement en cycle à 5 chaînons **12a** avec formation concomitante du cycle à 6 chaînons **13a**, tandis qu'une grande quantité du même acide (plus de 15 % molaire) induit une dégradation de l'hydrazone de départ **3a** en produit non identifiés.

Ces travaux indiquent que les résultats obtenus antérieurement devaient être induits par de traces d'APTS présentes dans les hydrazones de départ (alors non cristallisées), APTS ajouté lors de la préparation de ces hydrazones (voir **Schéma 66**).

4.2.1.1. Influence du ligand sur le processus *5-exo-trig*

Différents ligands diphosphines et monophosphines ont été testés (**Schéma 88**), en particulier la version non-atropochirale du ligand **BIMINAP**, à savoir le ligand **BIPHIMIP**. En utilisant le ligand **BIPHIMIP**, la quantité optimale d'APTS nécessaire a été estimée à environ 10 % molaire et dans ce cas, la 5-vinyl-2-pyrazoline **12a** est isolé avec un rendement de **41 %**.

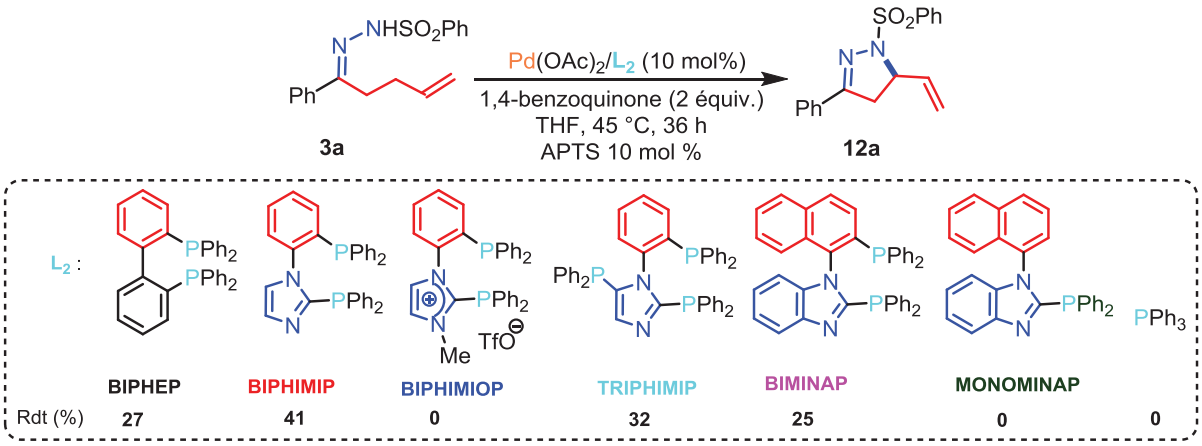


Schéma 88 : Différents ligands phosphorés testés en N-allylation intramoléculaire CH-oxydante catalysée par le palladium en présence d'APTS et de l'hydrazone **3a** cristallisée.

D'une manière générale, la conversion de **3a** en **12a** en utilisant divers ligands phosphines neutres chélatants en présence d'acide varie dans l'ordre : **BIPHIMIP** (**41 %**)> **TRIPHIMIP**> (**32 %**)> **BIPHEP** (**27 %**) **BIMINAP** (**25** %). Avec la **BIPHIMIOP**, l'homologue cationique du **BIPHIMIP** (version non atropochirale du **BIMINAP**), la formation de **12a** n'a pas été observée, probablement en raison de l'instabilité du ligand cationique dans les conditions utilisées. [93] De même, les phosphines monodentes **MONOMINAP** et **PPh_3** se sont avérées inefficaces dans ce processus. Ces résultats confirment finalement les résultats précédents : tout comme la **BIMINAP**, le ligand **BIPHIMIP** pauvre en électron, parait plus efficace que les ligands phosphines plus classiques et plus donneurs.

4.2.1.2. Synthèse de 5-vinyl-2-pyrazolines variées par le processus *5-exo-trig*

Cette réaction a été ensuite étendue à une série d'hydrazones C-homoallyliques **12b-i** (**Schéma 89-90**). Les conditions optimisées pour ce processus [($Pd(OAc)_2$, **BIPHIMIP** 10 % mol., 1,4-benzoquinone 2 équiv., APTS 10 % mol., THF, 45 °C, 36 heures] ont conduit aux 5-vinyl-2-pyrazolines correspondantes **12b-g** avec des rendements modérés (**Schéma 89**). A noter que dans la synthèse du dérivé anisyle, **12e** l'utilisation de 10 % mol d'APTS induit la dégradation de l'hydrazone de départ **3e** et le produit a ainsi été obtenu avec un rendement de 25 % en utilisant 5 mol % d'APTS seulement.

[93] a) I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13095; b) I. Abdellah, M. Boggio-Pasqua, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5110; c) C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7705.

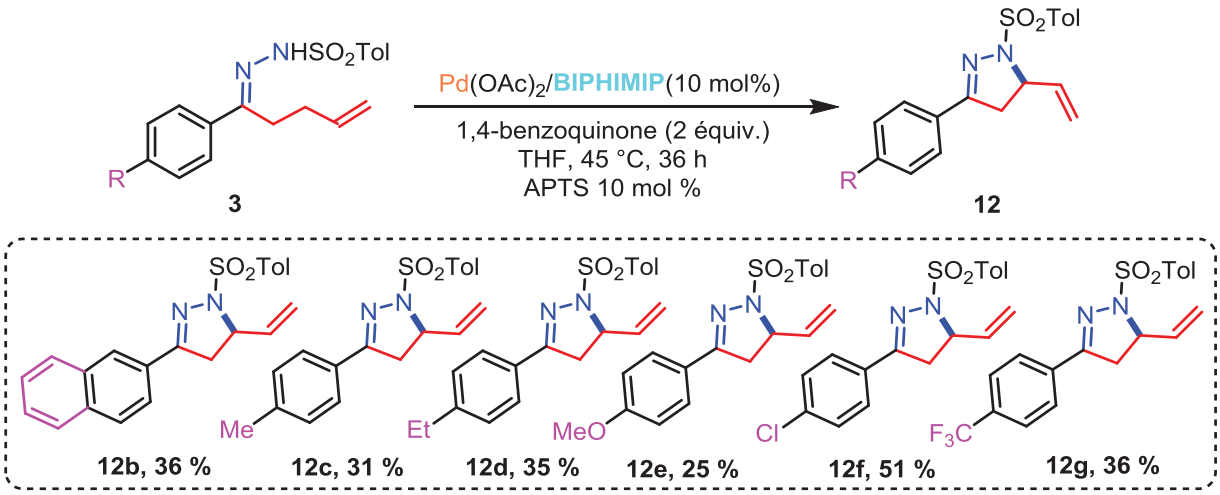


Schéma 89 : Préparation de 5-vinyl-pyrazolines à partir d'hydrazones C-homoallyliques diversement substituées dans des conditions optimisées pour l'hydrazone **3a**.

Pour la synthèse du dérivé anisyle **12e**, l'APTS a été ajouté à un taux de 5 % seulement.

De plus, les pyrazolines tétrasubstituées **12h** et **12i** ont été obtenues à partir d'hydrazones encombrées **3h** et **3i** où le carbone homoallylique est substitué par un groupement phényle et une chaîne cycloalkyle, respectivement (**Schéma 90**).

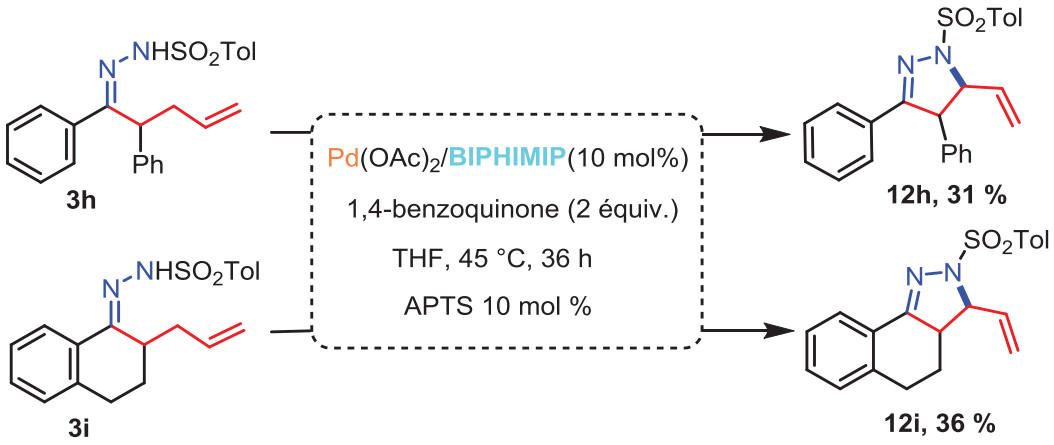


Schéma 90 : Préparation de 5-vinylpyrazolines tétra-substituées à partir d'hydrazones C-homoallyliques **3h** et **3i**, dans les conditions optimisées pour l'hydrazone **3a**.

Dans ces conditions, ni l'hydrazone **3e** (voir plus haut) ni les hydrazones *C*-dialkylées **3n-o** n'ont conduit aux pyrazolines correspondantes; seuls des produits de dégradation non identifiés ont été observés (**Schéma 91**).

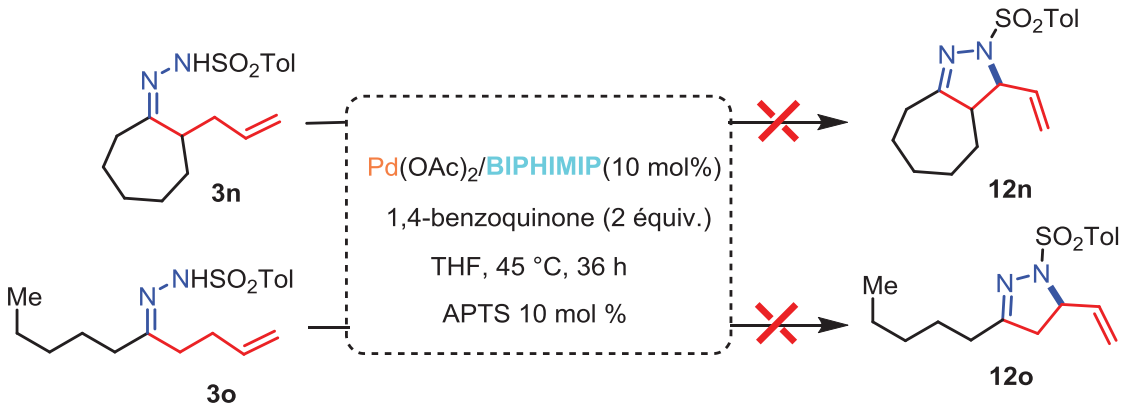
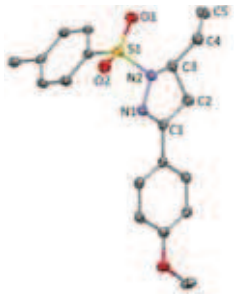
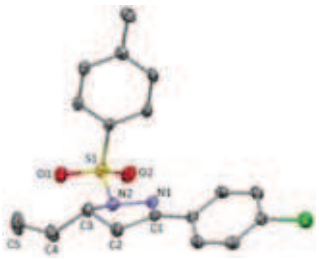


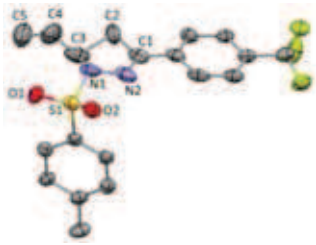
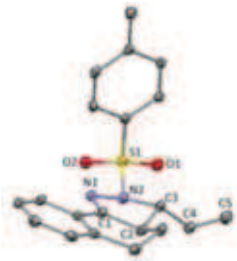
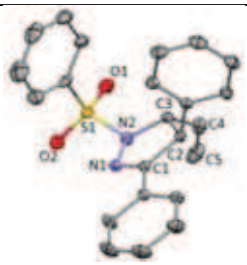
Schéma 91 : Tentatives d'accès aux pyrazolines **12n** et **12**o à partir des hydrazones C-homoallyliques **3n** et **3o** dans les conditions optimisées pour l'hydrazone **3a**.

Les 5-vinyl-2-pyrazolines **12b-i** ont été caractérisées par combinaison des méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR, SM) et certaines d'entre elles ont été cristallisées et analysées par diffraction des rayons X.

Les cinq 5-vinyl-2-pyrazolines **12e-i** ont été cristallisées dans un mélange de solvant $CHCl_3/Et_2O$ par évaporation lente à T.A, et les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X (**Tableau 9**). Les structures sont comparables à celle de la 5-vinyl-pyrazoline parente **12a** (**Tableau 6**).

Tableau 9 : Structures et paramètres des pyridazines **12e-i** obtenues par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **12e**	C1-C2 = 1,497(3) C1-N1 = 1,287(3) N1-N2 = 1,429(3) C2-C1-N1 = 112,9(2) C1-N1-N2 = 108,09(18) N1-N2-C3 = 109,02(17)	formule: $C_{19}H_{20}N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace $P\ 1\ 2_1/c\ 1$
 **12f**	C1-C2 = 1,509(2) C1-N1 = 1,282(2) N1-N2 = 1,422(2) C2-C1-N1 = 113,96(16) C1-N1-N2 = 107,91(14) N1-N2-C3 = 109,32(13)	formule: $C_{18}H_{17}ClN_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace $P\ 1\ 2_1/n\ 1$

 **12g**	C23-C24 = 1,466(12) C23-N15 = 1,277(9) N11-N15 = 1,392(9) C24-C23-N15 = 114,5(9) C23-N15-N11 = 113n2(8) N15-N11-C23 = 108,7(8)	formule: $C_{19}H_{17}F_3N_2O_2S_1$ système : orthorhombique groupe d'espace *P* b c a
 **12h**	C1-C2 = 1,502(3) C1-N1 = 1,281(3) N1-N2 = 1,432(2) C2-C1-N1 = 114,09(18) C1-N1-N2 = 107,18(16) N1-N2-C3 = 108,45(14)	$C_{20}H_{20}N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 1 2_1/c 1
 **12i**	C1-C2 = 1,516(2) C1-N1 = 1,287(2) N1-N2 = 1,410(2) C2-C1-N1 = 114,99(14) C1-N1-N2 = 108,37(13) N1-N2-C3 = 112,20(12)	$C_{23}H_{20}N_2O_2S_1$ système : orthorhombique groupe d'espace *P* c a 2_1

4.2.1.3. Rôle de l'acide (APTS) dans la formation de l'espèce catalytique

La présence nécessaire d'APTS dans le milieu réactionnel suggère la génération *in situ* d'espèces actives provenant de la réaction de l'APTS avec le $Pd(OAc)_2$ comme des sels de palladium à un ou deux anions tosyles.[94] Cette hypothèse a été confirmée en effectuant la réaction du substrat de référence **3a** en l'absence d'APTS et de $Pd(OAc)_2$ mais en présence du complexe préformé $[Pd(MeCN)_2(OTs)_2]$ 10 % molaire.[95] Dans ces conditions, la 5-vinyl-2-pyrazoline **12a** a été obtenue avec un rendement de 16 %; ce faible rendement a été en effet attribué à la faible solubilité du complexe $[Pd(MeCN)_2(OTs)_2]$. Les ligands tosylates sont en effet peu coordinants en comparaison des ligands acétates, expliquant la faible solubilité du complexe. L'utilisation du sel mixte acétate-tosylate, sans doute plus soluble, n'a pas été essayée, mais l'utilisation du complexe $[Pd(MeCN)_2(OTf)_2]$,[96] beaucoup plus soluble, a permis d'isoler la 5-vinyl-2-pyrazoline **12a** avec un rendement de **51 %**. Dans les deux cas,

[94] C. E. Houlden, C. D. Bailey, J. Gair Ford, M. R. Gagn_, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 10066.
[95] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem*. **1991**, *417,* 235.
[96] M. F. Mohamed, A. A. Neverov, R. S. Brown, *Inorg. Chem*. **2009**, *48*, 1183.

l'isomère tétrahydropyridazine **13a** n'a pas été observé. Ces observations montrent ainsi la nécessité d'une espèce [Pd^{II}], très électrophile pour générer les 5-vinyl-2-pyrazolines *via* un processus *5-exo-trig*.

4.2.2. Vers la synthèse sélective des tétrahydropyridazines

4.2.2.1. Introduction

La structure des 1,4,5,6-tétrahydropyridazines est communément rencontrée dans une grande variété des composés biologiquement actifs. Elles sont utilisées par exemple pour le traitement de l'asthme (inhibiteurs de phosphodiesterase-IV), comme anti-allergènes, anti-inflammatoires,[97] dans le traitement de l'ostéoporose,[98] comme antagonistes des récepteurs cannabinoïdes CB1 dans les traitements de l'obésité,[99] comme modulateurs allostériques et agonistes des récepteurs γ-aminobutyriques de type A (GABAA) dans le système nerveux central.[100]

La bibliographie mentionne plusieurs méthodes d'accès aux tétrahydropyridazines. Elles sont communément obtenues par des réactions d'hétéro-Diels-Alder impliquant des dérivés de type 1,2-diaza-1,3-butadiène à demande inverse. La grande majorité de ces processus met en jeu ces azoalcènes électrophiles avec des doubles liaisons riches en électrons d'éthers d'enols (**Schéma 92**).[101]

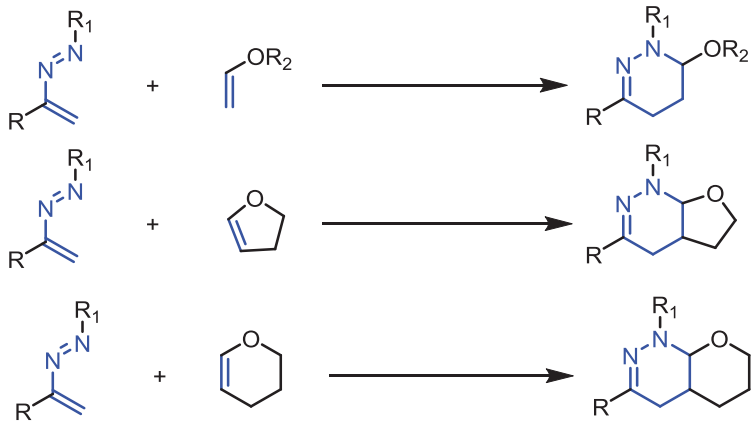


Schéma 92 : Méthode d'accès aux dérivés 1,4,5,6-tétrahydropyridazines par cycloaddition [4+2] à demande inverse.

[97] H.-M. Eggenweiler, M. Wolf, N. Beier, J. Leibrock, M. Gassen, T. Ehring, *Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 63348.
[98] D. W. Combs, *Chem. Abstr,* **1994,** *122*, 31542.
[99] J. H. M. Lange, A. P. den Hartog, M. A. van der Neut, B. J. van Vliet, C. G. Kruse, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5675.
[100] P. J. Rybczynski, D. W. Combs, K. Jacobs, R. P. Shank, B. Dubinsky, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2403.
[101] S. M. M. Lopes, A. F. Brigas, F. Palacios, A. Lemos, T. M. V. D. Pinho e Melo, *Eur. J. Org. Chem.,* **2012**, 2152.

Nous concernant, la synthèse des tétrahydropyridazines a été envisagée par amination intramoléculaire d'hydrazones C-homoallyliques catalysée par le palladium. Dans les même conditions que pour la synthèse des pyrazolines [$Pd(OAc)_2$/**BIMINAP** (10 mol %), 1,4-benzoquinone (2 équiv.), THF, 45 °C, 36 heures] mais en absence d'APTS (voir §.4.2.1, **Schéma 87**), la conversion sélective de l'hydrazone C-homoallylique **3a** en 6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazine **13a** a été étudiée de manière systématique.

4.2.2.2. Influence du ligand sur le processus *6-exo-trig*

L'optimisation des conditions de la réaction a été réalisée sur le substrat **3a** de référence avec la même série de ligands phosphines sélectionnés pour la génération des 5-vinyl-2-pyrazolines (**Schéma 93**). Contrairement au processus conduisant à la 5-vinyl-2-pyrazoline **12a** en présence d'acide, le processus menant à la 6-méthylidène-tétrahydropyridazine **13a** s'est avéré être peu dépendant de la nature du ligand phosphine. Les autres ligands que la **BIPHIMIP** ont donné des rendements plus faibles, mais dans tous les cas, aucune conversion du réactif **3a** n'a été obtenue en absence de ligand.

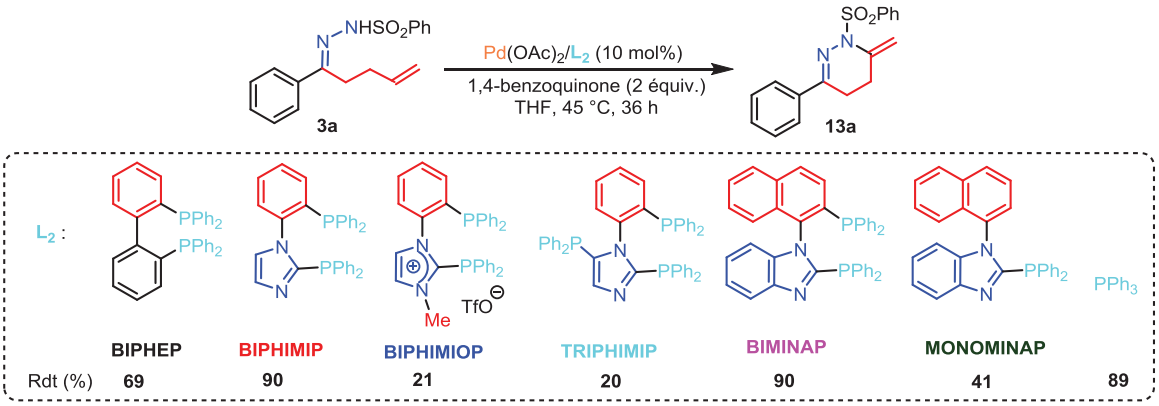


Schéma 93 : Variation des ligands phosphines testés pour la préparation de la 6-méthylidène-tétrahydropyridazine **13a** à partir de **3a** cristallisée, catalysée par le palladium en absence stricte d'APTS.

L'étude comparative de l'influence du ligand montre que les diphosphines pauvres en électrons sont plus actives dans l'ordre suivant: **BIPHIMIP** (90 %) > **PPh_3** (89 %) > **BIPHEP** (69 %). Enfin, la comparaison **BIMINAP** (90 %) > **MONOMINAP** (41 %) indique que les phosphines chélantes sont plus actives. Notons que la diphosphine cationique **BIPHIMIOP** a conduit à la pyridazine **13a** avec un rendement faible de **21 %** à la pyridazine**13a**.

4.2.2.3. Synthèse d'une série de 6-méthylidène-tétrahydropyridazines

Après étude de l'influence du ligand, la faisabilité de la réaction a été étendue à la série d'hydrazones **3b-i** et **3n-o** comme dans le cas du processus *5-exo-trig*. Les conditions optimisées se sont avérées également efficaces avec les hydrazones substituées en *para* du groupement phényle par des substituants plus ou moins électro-attracteurs **3b-g** (**Schéma 94**).

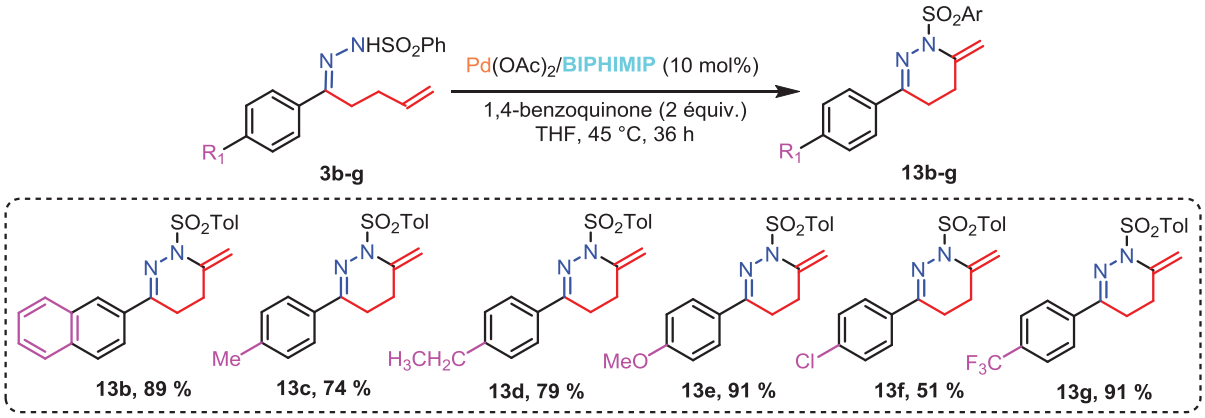
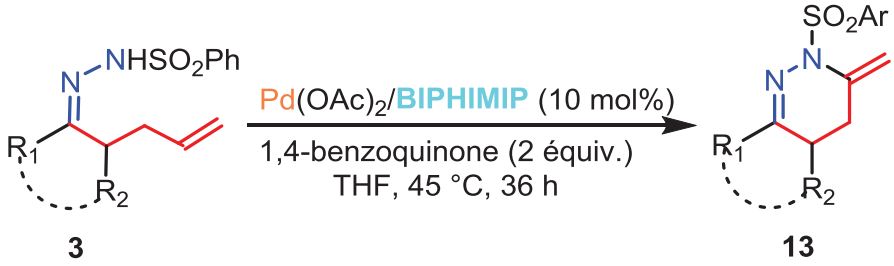


Schéma 94 : Préparation de 6-méthylidène-tétrahydropyridazines à partir d'hydrazones C-homoallyliques diversement substituées sur le noyau phényle de l'acétophénone parente dans les conditions optimisées pour le substrat **3a**.

Les hydrazones encombrées **3h** et **3i** ont également conduit aux tétrahydropyridazines correspondantes avec des rendements respectifs de **41** et **71 %** ce qui illustre ainsi le caractère moins sensible du processus à l'encombrement stérique. De plus, les hydrazones C-di-alkylées **3n-o**, non réactives dans le processus *5-exo-trig* en présence d'APTS, ont ici été converties en tétrahydropyridazines correspondantes avec des rendements élevés (**86 - 96 %**, **Schéma 95**).

Les structures des tétrahydropyridazines ont été confirmées par les méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR, SM) et certaines d'entre elles ont l'objet d'une étude par diffraction des rayons X de mono-cristaux. obtenus par cristallisation dans un mélange de solvants organiques.



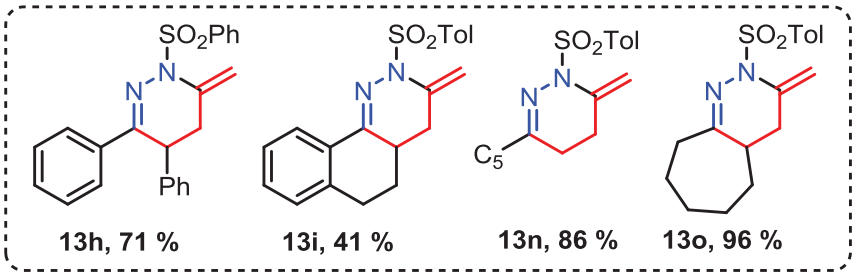
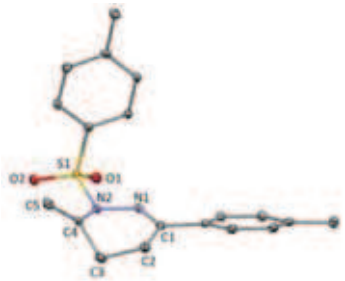
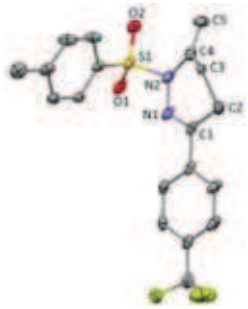
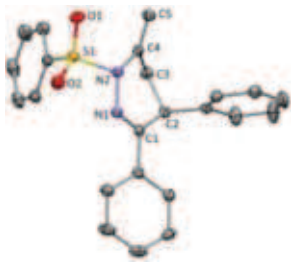


Schéma 95 : Préparation de 6-méthylidène-tétrahydropyridazines à partir d'hydrazones C-homoallyliques encombrées **3h-i** et dialkyles **3n-o** dans les conditions optimisées pour le substrat **3a**.

Les pyridazines **13g**, **13c** et **13i** ont été cristallisés d'une solution $CHCl_3/Et_2O$ par évaporation lente à T.A, et les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X (**Tableau 10**).

Tableau 10 : Structures et paramètres des pyridazines **13c**, **13g** et **13i** obtenues par diffraction des rayons X. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **13c**	C1-C2 = 1,503(2) C1-N1 = 1,2884(18) N1-N2 = 1,4071(15) C2-C1-N1 = 124,67(12) C1-N1-N2 = 119,05(11) N1-N2-C3 = 120,59(10)	Formule : $C_{19}H_{20}N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/c
 **13g**	C1-C2 = 1,504(5) C1-N1 = 1,281(4) N1-N2 = 1,389(4) C2-C1-N2 = 123,7(3) C1-N2-N1 = 119,5(3) N2-N1-C4 = 122,6(2)	Formule : $C_{19}H_{17}CF_3N_2O_2S_1$ système : orthorhombique groupe d'espace *P* b c a
 **13i**	C1-C2 = 1,509(2) C1-N1 = 1,284(2) N1-N2 = 1,4065(17) C2-C1-N1 = 124,69(13) C1-N1-N2 = 120,28(12) N1-N2-C3 = 120,40(12)	Formule : $C_{23}H_{20}N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 1 2_1/c 1

4.2.3. Proposition de mécanisme pour la cyclisation oxydante pallado-catalysée d'hydrazones C-homoallyliques

La formation de deux types d'hétérocycles à partir d'un substrat unique nécessite l'opération de deux cycles catalytiques distincts dépendant de la présence ou non d'acide fort (APTS par exemple) où d'un sel de [Pd^{II}] cationique fortement acide de Lewis [$Pd(OTs)_2$ ou $Pd(OTf)_2$].

La formation du cycle à cinq chaînons pyrazoline en présence d'acide serait initiée par la coordination de la double liaison du substrat **A** sur le centre métallique [$Pd^{2+}(S)_2$] ou $Pd^{+}(S)(OAc)^2$ issu de la protonation de ligand acétate par l'APTS à fort caractère acide de Lewis **B** conduisant à un complexe π-allyle cationique **C** après activation formelle d'une liaison C-H allylique, ou éventuellement *via* un intermédiaire Pd^{IV}-hydrure. Cet intermédiaire **C** subirait ensuite une attaque nucléophile de l'atome d'azote proximal de la sulfonylhydrazone pour conduire à l'intermédiaire **D**,[102] qui se dissocierait en libérant la 5-vinyl-pyrazoline **E** (**Schéma 96**, **cycle a**). Le complexe de [Pd^0] **F** serait alors oxydé par la benzoquinone en cation **B** prêt à recommencer un cycle.

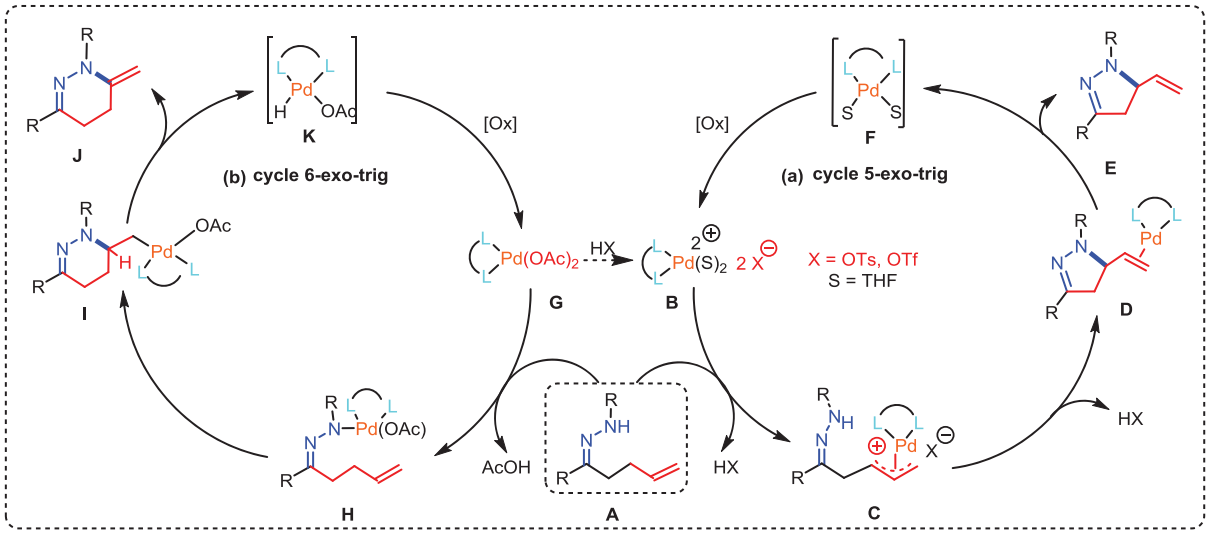


Schéma 96 : Cycles catalytiques proposés pour les transformations, de types compétitives 5-*exo-trig* (a) et *6-exo-trig* (b) d'hydrazones C-homoallyliques conduisant aux 5-vinyl-2-pyrazolines et 6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines, respectivement.

En absence d'acide extérieur, un ligand acétate du sel $Pd(OAc)_2$ serait protoné par la sulfonyle hydrazide (pka ≈ 15,8).[103] Il se produirait ensuite une insertion de la double liaison

[102] J. C. Fiaud, J. Y. Legros, *J. Org. Chem*. **1987**, *52*, 1907.
[103] J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Drçge, F. Glorius, *Angew. Chem*. **2009**, *121*, 7024; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 6892.

C=C proximale dans la liaison Pd-N conduisant à un cycle à six chaînons dans l'intermédiaire **I**. Après *β*-élimination, et dissociation du complexe de [Pd^0], la 6-méthylidène-tétrahydropyridazine **J** serait liberée (**Schéma 96**, **cycle b**).

Selon ce mécanisme, la liaison rompue intermédiairement se retrouve donc en position exocyclique : le mécanisme correspondant est donc de type *6-exo-trig* (dans un mécanisme passant par un intermédiaire π-allyle du même type que celui du cycle (a), le mécanisme aurait été de type *6-endo-trig*).

A la fin de chaque cycle, le complexe [Pd^0] est oxydé par la benzoquinone pour régénérer le complexe de [Pd^{II}] de départ avec protonation du dianion de l'hydroquinone par l'acide liberé dans le milieu.

4.2.4. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'hydrazones C-homoallyliques non protégées

La réaction d'amination C-H oxydante intramoléculaire des N-sulfonyles hydrazones C-homoallyliques catalysée par le palladium a été testée sur des substrats hydrazones C-homoallyliques non sulfonylées. L'hydrazone **5a** a été mise en réaction dans les conditions mises au point précèdement [$Pd(OAc)_2$, (10 % mol), **BIPHIMIP** (10 % mol), 1,4-benzoquinone (2 équiv.), APTS (10 % mol) dans le THF à 45 °C 36 heures]. Le seul produit isolé a été l'hydrazdione **5aa** (**Schéma 97**), démontrant encore l'instabilité de l'hydrazone libre **5a** dans les conditions de la catalyse.

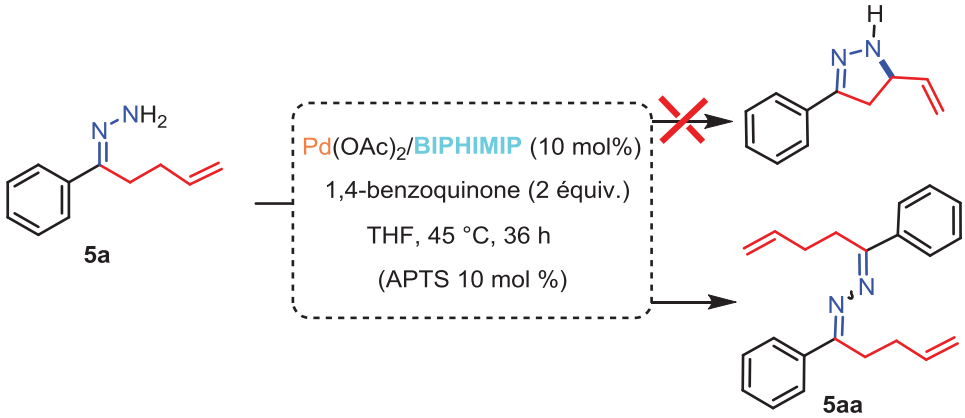


Schéma 97 : Tentatives de cyclisation de l'hydrazone C-homoallylique **5a** en 5-vinyl-2-pyrazoline (conditions" acides").

L'hydrazone **5a** a ensuite été soumise aux conditions optimisées pour l'obtention des tétrahydropyridazines [$Pd(OAc)_2$ (10 % mol), **BIPHIMIP** (10 % mol), 1,4-benzoquinone,

THF, 45 °C, 36 heures]. Ici encore, seul produit observé a été l'hydrazdione **5aa** (**Schéma 98**).

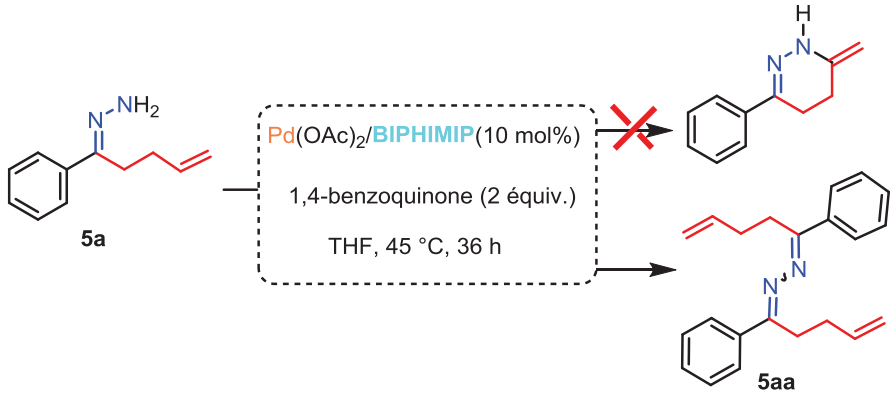


Schéma 98 : Tentatives de cyclisation de l'hydrazone C-homoallylique **5a** en 6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazine (conditions "neutres").

4.2.5. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'une o-phénylène diamine N-tosylée N-allylée

La diamine *N,N*-diallylée tosylée **8aa** a été testée dans les conditions mises au point précédemment [$Pd(OAc)_2$ (10% mol.), **BIPHIMIP** (10% mol.), 1,4 benzoquinone (2 équiv.), avec ou sans APTS (10% mol.), THF, 45°C, 36 heures]. Cependant, aucune conversion du réactif **8aa** n'a été observée (**Schéma 99**). Notons qu'il s'est agit ici d'un essai préliminaire, et que les conditions mériteront d'être explorées plus avant.

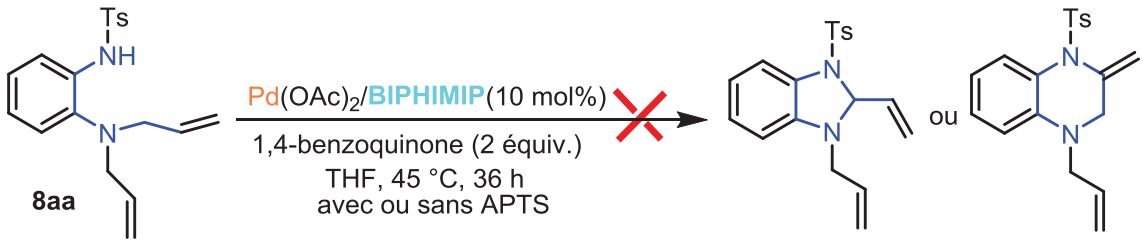


Schéma 99 : Tentatives de cyclisation de l'aniline N-homoallylique tosylée **8aa**.

4.2.6. Tentatives de cyclisation C-H oxydante d'oximes C-homoallyliques

Un autre axe de ce projet était de réaliser la cyclisation C-H oxydante d'oximes C-homoallyliques dans l'objectif d'accéder aux hétérocycles oxygénés correspondants, des oxazoles et des oxazines (**Schéma 100**).

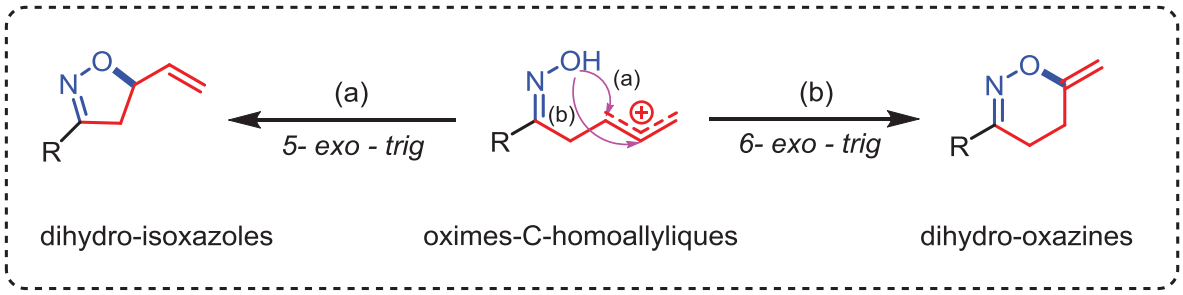


Schéma 100 : Possibilités de cyclisation intramoléculaire d'oximes C-homoallyliques en a) dihydro-isoxazoles et b) dihydro-oxazines, inspirées des résultats sur les hydrazones correspondantes.

L'oxime **10a** a été choisie comme substrat test. Dans un premier temps, les mêmes conditions que celles utilisées pour les hydrazones ont été envisagées [$Pd(OAc)_2$ (10 % mol), **BIPHIMIP** (10 % mol), APTS (10 mol %), 1,4-benzoquinone, THF, 45 °C, 36 heures] ou [$Pd(OAc)_2$ (10 % mol), **BIPHIMIP** (10 % mol), 1,4-benzoquinone, THF, 45 °C, 36 heures], mais dans les deux cas, aucune conversion n'a été observée. D'autres ligands phosphines mono- et bidentes (**PPh_3**, **BIMINAP**) ont été également testés sans succès. L'addition d'une base dans le milieu réactionel a été également envisagée afin de former l'anion de l'oxime *in-situ*, mais aucune amélioration n'a été observée. Le précatalyseur [$Pd(OAc)_2$, $[Pd(allyl)Cl]_2$, $Pd(PPh_2)Cl_2$, $Pd(MeCN)_2(OTf)_2$] ainsi que le solvant (THF, toluène, DMF) et la température ont été modifiées mais à chaque fois le substrat de départ a été récupéré. La substitution de la position *para* du noyau phényle de l'oxime par des groupements attracteurs ($-CF_3$, $-NO_2$) dans le but d'augmenter l'acidité de la fonction oxime n'a conduit à aucun changement (**Schéma 101**).

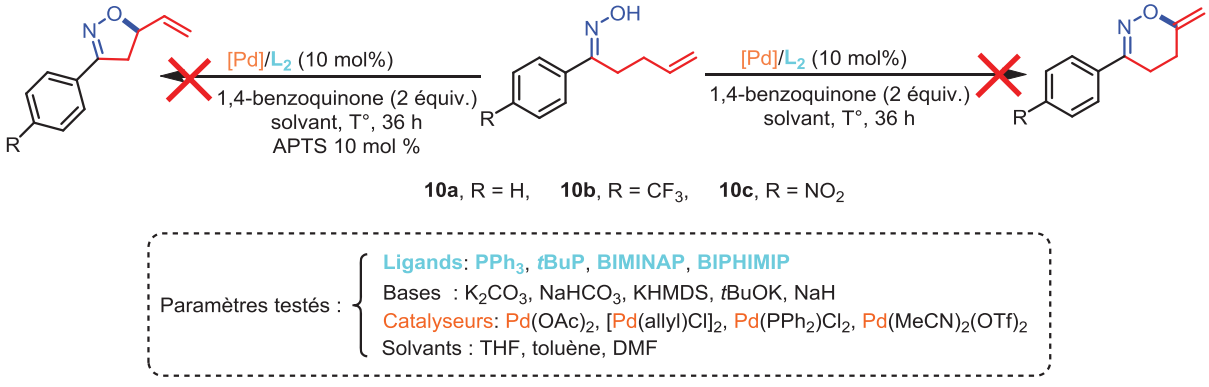


Schéma 101 : Tentatives de cyclisation CH-oxydante des oximes C-homoallyliques **10a-c**.

L'ajout d'acides de Lewis qui par coordination de l'oxygène permettraient d'augmenter l'acidité de la liaison O-H, peut être envisagé.

Enfin la cyclisation de carbamates N-tosylés **11a-c**, dérivés des oximes **10a-c** pourrait permettre d'accéder à des hétérocycliques de type oxadiazépines et oxadiazocines (**Schéma 103**).

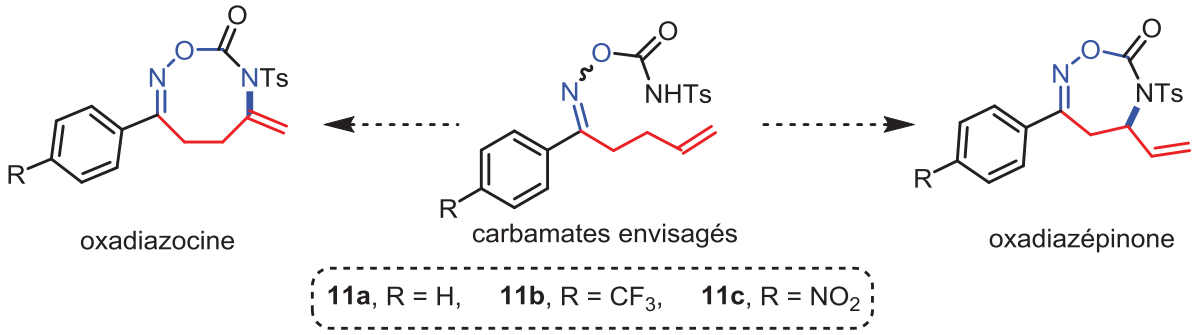


Schéma 102 : Perspectives de cyclisation CH-oxydante des oximes C-homoallyliques protégées **11a-c**.

PARTIE C : SYSTEMES N_2-HETEROAROMATIQUES : SYNTHESE D'ISOMERES 6-METHYL-PYRYDAZINES ET 5-VINYL-PYRAZOLES

1. Étude bibliographique portant sur les pyrazoles et pyridazines

Les hétérocycles aromatiques sont des structures rigides planes qui sont essentiels dans la reconnaissance des processus biochimiques.[104] En raison du caractère accepteur de liaisons hydrogènes de l'atome d'azote, en complément des porphyrines (hémoglobine, cytochromes), de la vitamine B12, et de quelques acides α-aminés (tryptophane, l'histidine), les bases nucléiques sont essentiellement composées d'hétérocycles aromatiques di-azotés, qui contiennent toutes un hétérocycle à six chaînons de type pyrimidine. Ces bases nuclées mono-cycliques (adénine, uracile, thymine) ou bicycliques avec un imidazole annelé dans le cas des purines (adénine, guanine) sont construites sur l'unité amidine N-C-N. L'adénine est également constitutive de coenzymes à caractère redox, dont le motif actif dans la forme oxydée est un hétérocycle aromatique : le cycle pyridine de la nicotinamide dans les coenzymes oxydées NaD^+ et $NADP^+$, le bicycle ptéridine de riboflavine dans le FAD. Il convient de noter que la ptéridine contient également un cycle pyrimidine annelé avec un cycle aromatique di-azapyrazine basé sur l'unité diimine C-C-N-N. Contrairement aux unités N-C_x-N (n = 1, 2), le motif N-N (x = 0) hydrazine/diimine/azo a été quant à lui considéré à titre de comparaison dans les cycles à cinq chaînons de type pyrazole (*vs* imidazole),[105] et à six chaînons de type pyridazines(*vs* pyrimidine).[106]

1.1. Propriétés biologiques

Les cycles pyrazoles et pyridazines jouent des rôles dans de nombreux composés biologiquements actifs.[107] Ces hétérocycles, présents dans des herbicides tels que la crédazine, le pyridafol, le pyridate, et des médicaments tels que le cefozopran, la cadralazine, la minaprine, l'hydralazine, la cilazapril sont d'origine synthétique. En effet, leur présence parmi

[104] a) A. T. Balaban; D. C. Oniciu; A. R. Katritzky, *Chem. Rev*. **2004**, *104*, 2777; b) A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society; Wiley: New York, NY*, **1997**.

[105] a) M. Johnson; B. Younglove; L. Lee; R. LeBlanc; H. Holt Jr.; P. Hills; H. Mackay; T. Brown; S. L. Mooberry; M. Lee. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 5897; b) Z. Oezdemir; B. Kandilci; H. B. Guemuesel; U. Calis; A. A. Bilgin. *Eur. J. Med. Chem*. **2007**, *42*, 373; c) D. R. Spring. *Chem. Soc. Rev*. **2005**, *34*, 472; d) S. Kumar; S. Bawa; S. Drabu; R. Kumar; H. Gupta. *Recent Patents Anti-Infect. Drug Discov*. **2009**, *4*, 154.

[106] S. M. M. Lopes; A. F. Brigas; F. Palacios; A. Lemos; T. M. V. D. Pinho e Melo. *Eur. J. Org. Chem*. **2012**, 2152.

[107] a) Elguero, *J. In ComprehensiveHeterocyclic Chemistry II*; A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, *Eds.; Pergamon: Oxford, UK*, **1996**; *3*, 1 ; b) R. Oliveira; R. Sanmartin; E. Dominguez. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 7010; c) S. Recnik, J. Svete, B. Stanovnik, *Heterocycles*, **2002**, *57*, 2091; d) B. U. W. Maes; G. L. F. Lemière. *Pyridazines and their Benzo Derivatives InAitken, A., Ed.. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; *Elsevier: Oxford, UK*, **2008**; *8*, 1; e) Alfini, R.; Cecchi, M.; Giomi, D. Molecules **2010**, *15*, 1722

les produits naturels, comme celle de façon plus générale du motif N_2, est très rare (**Schéma 103**).[108]

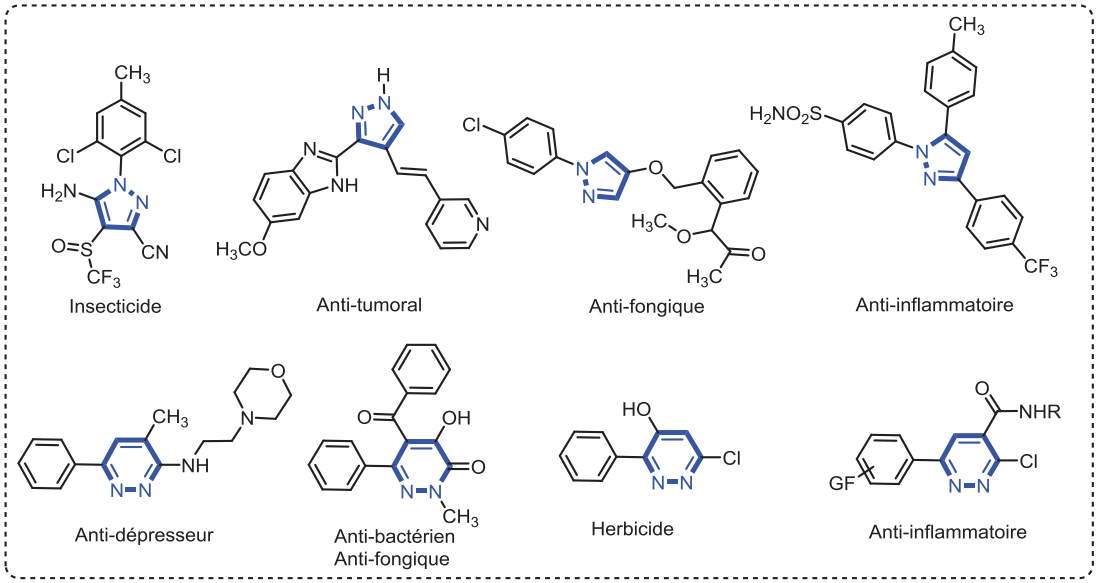


Schéma 103 : Quelques exemples de composés à motif pyrazole et pyridazine, biologiquement actifs.

Selon Kumar en 2013, seulement 18 produits naturels contenant le cycle pyrazole avaient été identifiés.[109] Certains dérivés de tétrahydropyridazine sont isolés à partir de culture de *Streptomyces* et les connaissances sur leur biosynthèse restent limitées.[110] Le cycle pyridazine en particulier est extrêment rare dans la nature, il est juste présent dans la pyridazomycine et l'amazérone qui sont extraites de bactéries de type *Streptomyces*.[111]

1.2. Nomenclature et propriétés structurales

Les termes "pyrazole" et "pyridazine" ont été définis par Knor[112]. Les noyaux pyrazole et pyridazine sont des analogues structuraux respectifs des pyrroles et pyridines dans lesquels un

[108] a) F. J. Lachut, *U.S. Patent 025,706*, **1998** ; b) U. J. Haas, *U.S. Patent CA2,436,648 A1*, **2004** ; c) J. M. Fenderson; W. Van Loocke; W. B. O'Neal; T. Quaghebeur; K. C. Schumn, *U.S. Patent 5,905,059 A*, **1999**. d) Y. Lizawa; K. Okonogi; R. Hayashi; T. Iwahi; T. Yamazaki; A. Imada ; *Antimicrob. Agents. Chemother*. **1993**, *37*, 100 ; e) S. A. Hauffe; J. P. Dubois; P. R. Imhof, *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet*. **1985**, *10*, 217 ; f) K. Bizière; P. Worms; J. P. Kan; P. Mandel; S. Garattini; R. Roncucci. *Drugs Exp. Clin. Res*. **1985**, *11*, 831 ; g) B. Bourreli; M. Pinaud; N. Passuti; J. P. Gunst; J. C. Drouet; J. P. Remi. *Can. J. Anesth*. **1988**, *35*, 242 ; T. Szucs, *Drugs* , **1991**, *41*, 18.

[109] V. Kumar; K. Kaur; G. K. Gupta; A. K. Sharma; *Eur. J. Med. Chem*. **2013**, *69*, 735.

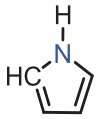
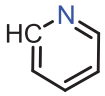
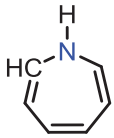
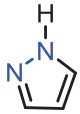
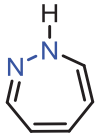
[110] a) C. H. Hassall; Y. Ogihara; W. A. Thomas ; *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 522; b) C. G. Wermuth, *Med. Chem. Commun.* **2011**, *2*, 935.

[111] a) H. Bockholt, J. M. Beale, J. Rohr; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1994**, *33*, 1648; b). J. M. Winter, A. L. Jansma, T. M. Handel, B. S. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed*. **2009**, *48*, 767.

[112] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **1883**, *16*, 2597.

motif CH-N est remplacé par le motif N-N (**Tableau 11**). Les deux atomes d'azote d'un cycle pyrazole se comportent de "façon différente", celui de nature sp^2 étant à rapprocher de celui de la pyridine alors que celui de nature sp^3 est plus proche de l'azote du pyrrole. Ces atomes d'azote permettent *via* la formation de liaisons hydrogène "forte" (effet α) avec des fonctions acides dans des complexes supramoléculaires.[113]

Tableau 11 : Alcaloïdes aromatiques à motif N_2 et leur parents monoazotés.

	Motif	Cycle à 5	Cycle à 6	Cycle à 7
Alcaloïdes	**CH-N**	pyrrole 	pyridine 	azépine 
	N-N	pyrazole 	pyridazine	pyrazépine 

Sur un plan fondamental, ces différents hétérocycles sont caractérisés par leur caractère aromatique définissant leur planéité, rigidité et réactivité.[114] Bien que les hétérocycles sont plus compacts que leurs analogues carbonés dont ils dérivent à cause de liaisons endocycliques plus courtes, les hétérocycles azotés sont généralement un peu moins aromatiques que leurs analogues carbonés.[115]

1.3. Méthodes d'accès aux dérivés pyrazoles et pyridazines

Depuis les premières synthèses des pyrazoles et pyridazines,[112] les méthodes généralement utilisées pour accéder aux dérivés substitués par des groupements aromatiques ou hétéroaromatiques font appel à des réactions de cyclo-condensation de l'hydrazine dérivés des systèmes carbonylés et à des réactions de cyclo-addition dipolaires.

[113] H. Shirakawa, E. J. Louis; A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang; A. J. J. Heeger, *Chem. Soc., Chem. Commun*. **1977**, 578.
[114] J. Elguero; A. R. Katritzky; O. Denisko, *Advances in Heterocyclic Chemistry; Academic: New York, NY,* **2000**, *76*, 2.
[115] a) J. J. Aihara, *Am. Chem. Soc*. **1976**, *98*, 2750; b) I. Gutman; M. Milun; N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, *99*, 1692; R. Chauvin; C. Lepetit, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2013**, *15*, 3855.

1.3.1. Synthèse de pyrazoles et pyridazines par cyclo-condensation d'hydrazines sur des dérivés carbonylés

Cette méthode est la plus utilisée, et seuls quelques exemples représentatifs de réactions de dérivés de l'hydrazine avec des composés dicarbonylés **A** et des cétones α, β-insaturées (**B**, **C**, **D**), sont ici décrits (**Schéma 104**).

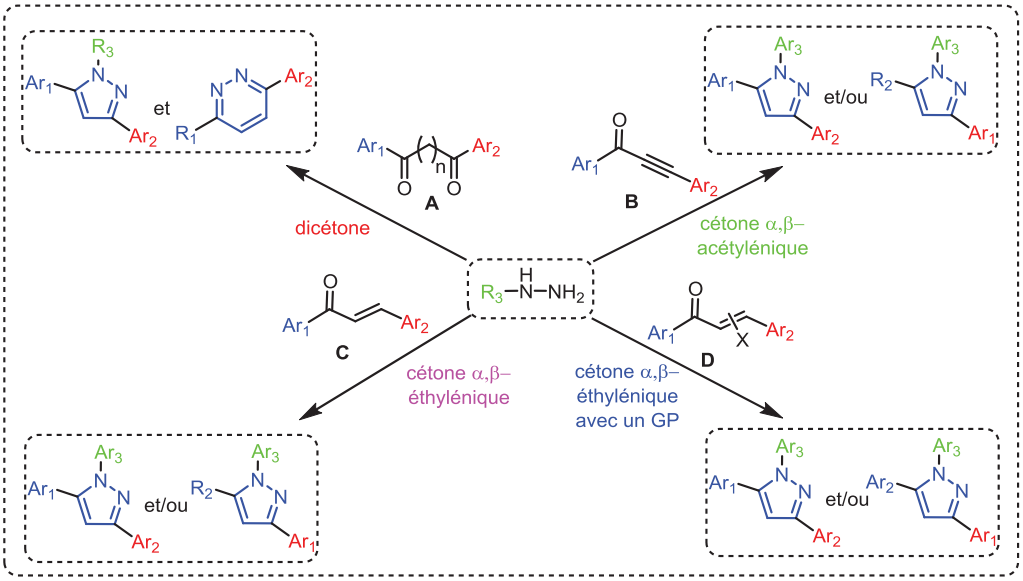


Schéma 104 : Cyclo-condensation de l'hydrazine sur des dérivés carbonylés.

1.3.1.1. Réaction avec des dérivés dicarbonylés de type A

Le mécanisme de l'action de l'hydrazine sur les dérivés 1,3-ou 1,4-dicarbonylés proposé par Knorr au 19ème siècle fait état de la formation d'une imine intermédiaire qui conduirait aux composés hétérocycliques (**B** et **C**) après déshydratatation des cycles **B2** et **C2** intermédiaire (**Schéma 105**).

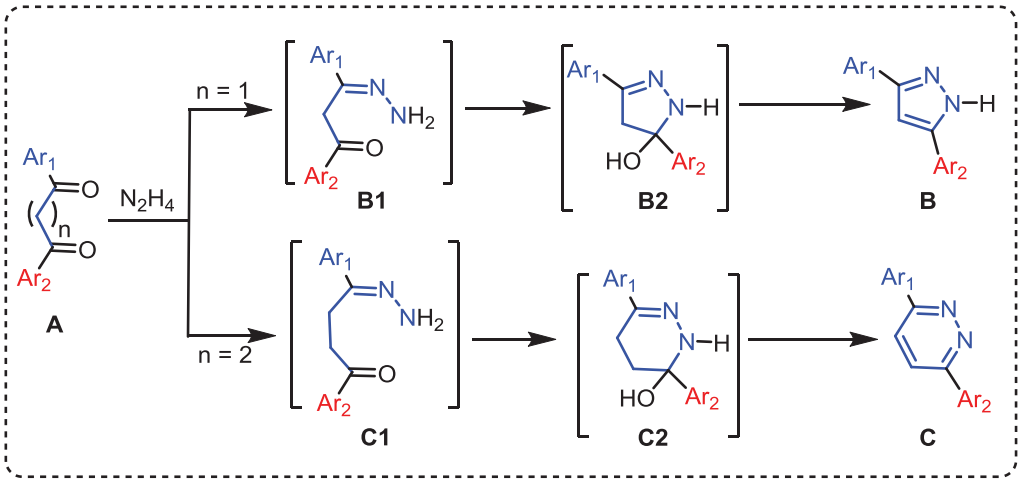


Schéma 105 : Mécanisme d'accès aux dérivés hétérocycliques pyrazoles et pyridazines.

Cette méthode de synthèse a par la suite été très étudiée. En 2002, M. Gnanadeepam *et coll.* ont montré que la réaction des 2,2'-sulfonylbis-1,3-diarylprop-2-èn-1-ones **A** avec l'hydrazine conduisait à un mélange de deux types d'hétérocycles : des 3,5-diarylpyrazoles **B**, et des 3,6-diarylpyridazines **C** (**B** étant le produit majoritaire) (**Schéma 106**).[116]

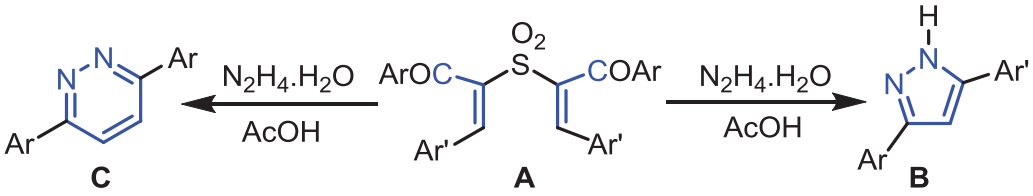


Schéma 106 : Synthèse des dérivés de pyrazole et pyridazine à partir d'un même précurseur dicarbonylé.

Le mécanisme conduisant au pyrazole **B** majoritaire se produirait *via* l'intermédiaire bis-pyrazoline **B1** formé après double condensation du substrat **A** avec l'hydrazine. Cet intermédiaire **B1** subirait ensuite une élimination pour conduire après aromatisation à deux molécules de pyrazole **B** (**Schéma 107**).

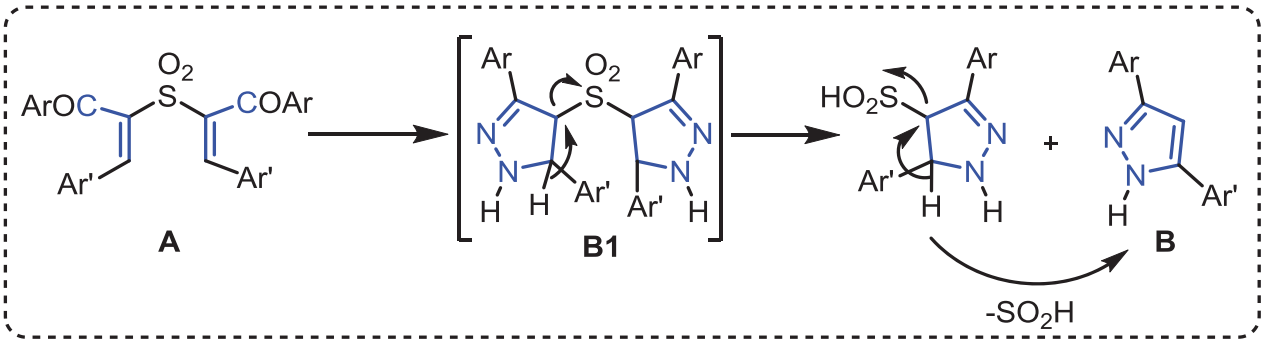


Schéma 107 : Mécanisme possible d'accès aux dérivés pyrazoles **B** à partir des dérivés dicarbonylés **A**.

La formation des pyridazines **C**, passerait par l'intermédiaire **C1** issu d'une réaction de type Michael.[117] La condensation de **C1** sur l'hydrazine permettrait d'obtenir l'intermédiaire thiadiazépine **C2** qui se tautomériserait en **C3**, qui à son tour s'isomériserait en hétérotriène acyclique **C4**. Après électrocyclisation, **C4** donnerait la dihydropyridazine **C5** qui subirait une élimination d'acide sulfinique pour conduire à la diarylpyridazine **C** (**Shéma 108**).

[116] M. Gnanadeepam, S. Selvaraj, S. Perumal, S. Renuga, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2227.
[117] M. Gnanadeepam, S. Selvaraj, S. Perumal, M. J. E. Hewlins, A. Lycka, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, **1999**, *155*, 167.

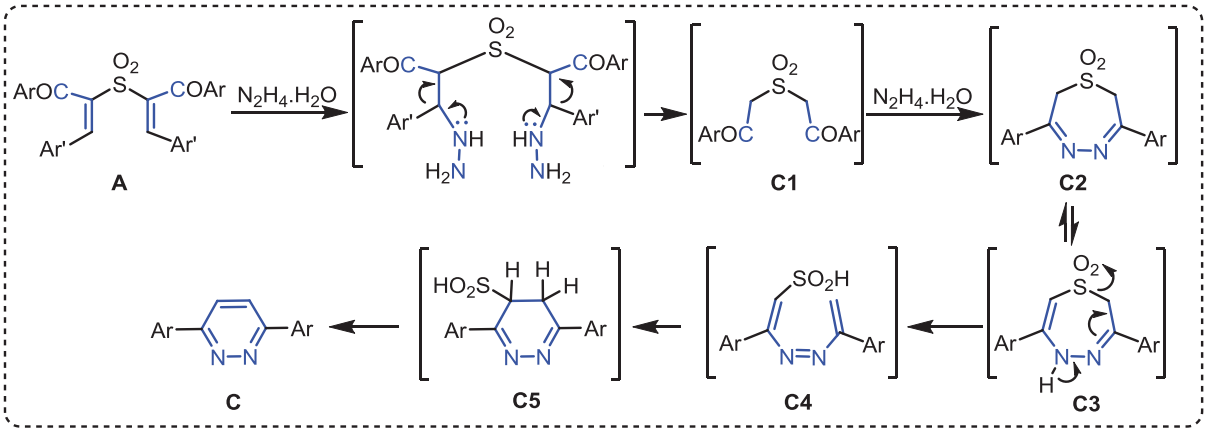


Schéma 108 : Mécanisme possible d'accès aux dérivés pyridazines **C** à partir des dérivés dicarbonylés **A**.

Le **Schéma 109** décrit trois exemples de synthèse des 1-arylpyrazoles par une réaction de cyclo-condensation de 1,3-dicétones avec les hydrazines. Ces résultats démontrent que la formation des pyrazoles dépend non seulement des substituants portés par les dicétones et l'hydrazine mais aussi de la nature du solvant, du catalyseur et de la température.[118] les meilleurs rendements étant obtenus dans des conditions acides (HCl, *p*-TsOH) et dans des solvants polaires protiques. Lorsque des 1,3-dicétones symétriques sont utilisées, le problème de régiosélectivité ne se pose pas, mais partant de 1,3-dicétones non symétriques, deux régioisomères sont obtenus. Dans l'équation (a) du **Schéma 109** les 3-méthyl-1,5-diphénylpyrazole **a3** et 5-méthyl 1,3-diphénylpyrazole **a3'** ont été isolés avec un rendement global de 96 % dans un ratio de 22 : 1, par traitement de l'hydrazine **a1** avec la 1-benzoylacétone. Une sélectivité **a3** : **a3'** de 5 : 1 a été obtenue à partir de l'hydrazone **a2** et de la 1-benzoylacétone. L'utilisation de solvants dipolaires aprotiques donne des rendements plus élevés que les solvants polaires protiques. L'ajout d'une solution d'HCl (10 N) aux solvants de type (DMF, NMP, DMAc) ou urée (DMPU, TMU) permet d'augmenter les rendements en accélérant l'étape de déshydratation. Dans l'exemple (b), la cyclo-condensation de la 1,3-dicétone avec l'hydrazone **b1** montre une meilleure séléctivité en faveur de l'isomère **b3** dans le DMAc que dans l'éthanol (97 : 3 dans le DMAc contre 55 : 45 dans l'éthanol). Cette même réaction effectuée dans le DMF à 80 °C avec l'hydrazine **c1** et la 1,3-dicétone substituée par un groupement CF_3 a permis d'observer un rendement modeste de

[118] a) N. Haddad, J. Baron, *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 2171; b) F. Gosselin, P. D. O'Shea, R. A. Webster, R. A. Reamer, R. D. Tillyer, E. J. J. Grabowsky, *Synlett*, **2006**, 3267; c) C. M. Thompson, J. L. Poole, J. L. Cross, I. Akritopoulou-Zanze, S. W. Djuric, *Molecules*, **2011**, *16*, 9161; d) X. Chen, J. She, Z. C. Shang, J. Wu, P. Zhang, *Synt. Comm*, **2009**, *39*, 947.

38 % mais avec une régiosélectivité totale en faveur de l'isomère **c3** (équation c). La cyclocondensation de l'hydrazine sur les 1,3-dicétones disymétriques est également réalisée en absence de solvant et en présence de H_2SO_4-SiO_2, permettant ainsi d'améliorer la régiosélectivité (équation d).

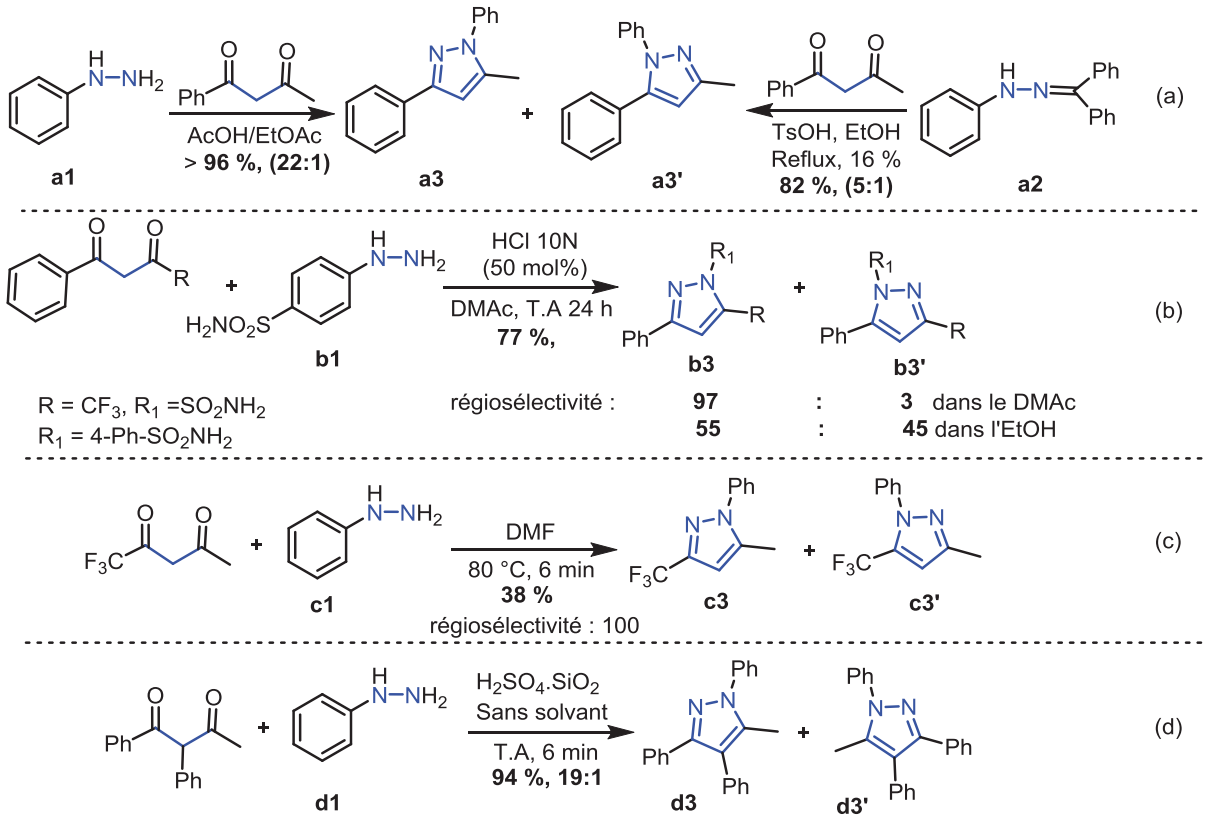


Schéma 109 : Exemples de réactions de cyclo-condensation d'hydrazines avec des 1,3-dicétones substituées.

La cyclo-condensation des 1,4-dicétones avec les hydrazines permet également d'accéder de façon sélective aux pyridazines. C. A. Snyder *et coll.* ont ainsi présenté la synthèse de pyridazines substituées par le traitement de dérivés fulvènes avec une solution d'hydrazine hydratée dans le méthanol à température ambiante (**Schéma 110a**).[119] Une synthèse du même type a été effectuée par Q. Gao *et coll.* en 2012. En effet, les auteurs ont décrit la préparation efficace des 3,6-diarylpyridazines et 6-arylpyridazin-3-ones après clivage de liaison C-C, sans usage de métaux à partir de dérivés 1,3-dicarbonylés, de méthylcétones et en présence d'hydrazine hydratée (**Schéma 110b**).[120]

[119] C. A. Snyder, N. C. Tice, P. G. Sriramula, J. L. Neathery, J. K. Mobley, C. L. Phillips, A. Z. Preston, J. M. Strain, E. S. Vanover, M. P. Starling, N. V. Sahi, *Synt. Comm.*, **2011**, *41*, 1357.
[120] Q. Gao, Y. Zhu, M. Lian, M. Liu, J. Yuan, G. Yin, A. Wu, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 9865.

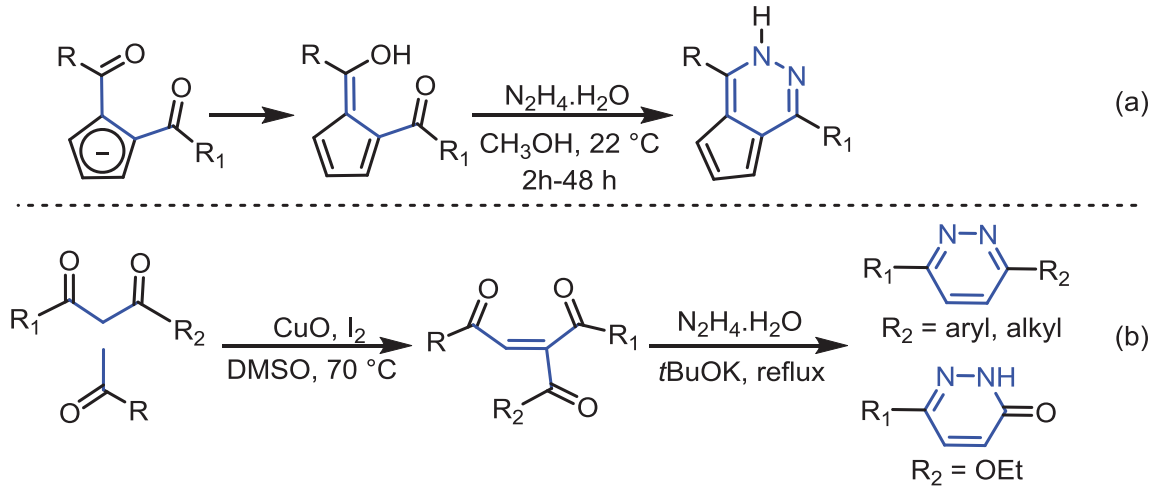


Schéma 110 : Exemples de réaction de cyclo-condensation d'hydrazines avec des 1,4-dicétones substituées.

1.3.1.2. Réaction avec des cétones α,β-acétyléniques de type B

La cyclo-condensation des cétones α,β-acétyléniques avec l'hydrazine permet d'aboutir aux dérivés de pyrazoles.[121] Comme dans le cas des 1,3-dicétones, la réaction n'est pas régiosélective, un mélange de régioisomères est en effet obtenu. En 2003, M. Adamo *et coll*. ont montré que les céto-esters α,β-acétyléniques réagissaient avec les hydrazines substituées ou non pour donner les pyrazoles correspondants avec de bons rendements (**Schéma 111a**).[122] Lorsque la phénylhydrazine est utilisée, un mélange de régioisomères **a2** et **a2'** avec un rapport de 3 : 1 en faveur de **a2** est obtenu. Par contre, quand l'hydrazine hydratée est utilisée, seul l'isomère **a2** est isolé. Les auteurs ont suggéré que ce résultat était certainement dû à la formation de liaisons hydrogènes. Une étude similaire a été effectuée par B. C. Bishop *et coll*. en 2004, dans le cadre de la synthèse des dérivés 3,5-diarylpyrazoles par cyclo-condensation de cétones α,β-acétyléniques sur la méthylhydrazine ou des hydrazines aryliques (**Schéma 111a**).[123] Dans ce cas, les auteurs ont observé la formation des deux régioisomères **b2** et **b2'** dont les proportions diffèrent en fonction des groupements (alkyle ou aryle) portés par l'hydrazine. En effet, l'isomère **b2** est majoritaire lorsque la méthylhydrazine est utilisée. Ce résultat s'expliquerait par le fait que l'atome d'azote portant le groupement méthyle est beaucoup plus nucléophile et réagirait *via* une addition de type Michael sur la triple liaison de la cétone α,β-acétylénique suivie de la formation intramoléculaire de l'imine. Par contre, dans le cas de l'hydrazine substituée par un groupement aryle, l'amine primaire plus nucléophile,

[121] C. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1901**, *25*, 302.
[122] a) M. F. A. Adamo, R. M. Adlington, J. E. Baldwin, G. J. Pritchard, R. E. Rathmell, Tetrahedron, **2003**, 59, 2197. b) Baldwin, J. E.; Pritchard, G. J.; Rathmell, R. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. *1*, **2001**, 2906.
[123] B. C. Bishop, K. M. J. Brands, A. D. Gibb, D. J. Kennedy, *Synthesis*, **2004**, 43.

réagirait en premier sur la triple liaison suivie par l'attaque de l'amine secondaire sur le dérivé carbonylé.

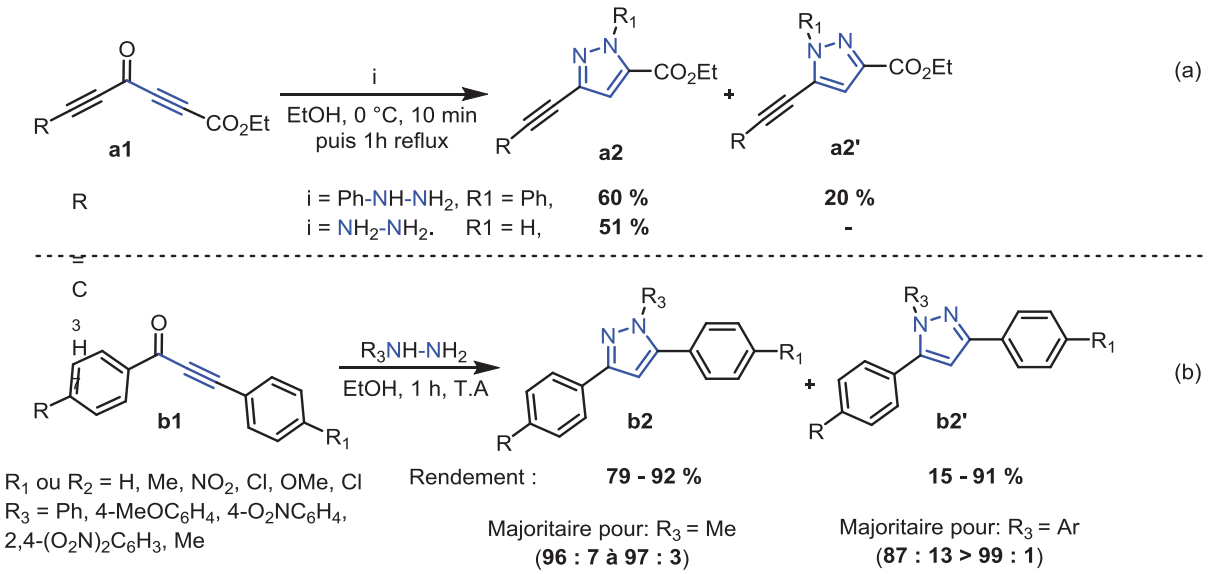


Schéma 111 : Exemples de réactions de cyclo-condensation d'hydrazines avec les cétones α,β-acétyléniques.

1.3.1.3. Réaction avec des dérivés α,β-éthyléniques de type C

La condensation des cétones α,β-éthyléniques avec les hydrazines est une méthode largement utilisée pour la préparation des pyrazoles substitués. Plusieurs travaux ont été publiés sur cette méthode.[124] Les travaux de Huang et Katzenellenbogen reportés en 2000[127a] décrivent la synthèse sélective des pyrazoles tétra-substitués par cyclo-condensation des cétones α,β-éthyléniques avec les hydrazines aryliques. Le **Schéma 112a** représente un exemple de cette réaction; la première étape de cyclo-condensation conduit au dihydropyrazole (pyrazoline) **a2**. Par contre dans les conditions réactionnelles utilisées (DMSO, air), il est difficile d'observer une oxydation directe en pyrazole **a4**. Pour accéder à la forme aromatique, les auteurs ont réalisé une oxydation de l'intermédiaire pyrazoline **a3** en utilisant le MnO_2 après alkylation préalable de la position 4 de **a2**.

Une synthèse inspirée de cette réaction a été developpée par J. Wen *et coll.*[125] Ils ont pu ainsi isoler de façon sélective un seul isomère du pyrazole par cyclo-condensation de cétones α,β-éthyléniques avec les hydrazines tosylées. Cette méthode est intéressante car elle s'effectue en une seule étape, dans l'eau et en présence d'une base (**Schéma 112b**).

[124] a) Y. R. Huang, J. A. Katzenellenbogen, Org. Lett. **2000**, *2*, 2833; b) A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang, M. V. Voronkov, *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 6787; c) A. Schmidt, T. Habeck, M. K. Kindermann, M. J. Nieger, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5977; d) Y. S. Chun, K. K. Lee, Y. O. Ko, H. Shin, S. Lee, *Chem. Commun*., **2008**, 5098.
[125] J. Wen, Y. Fu, R-Y. Zhang, J. Zhang, S-Y. Chen, X-Q. Yu, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 9618.

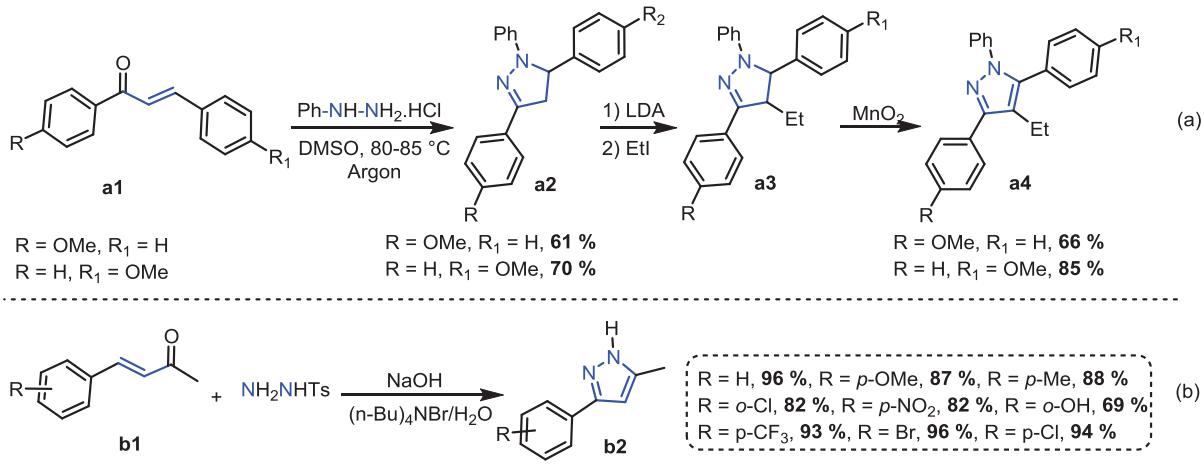


Schéma 112 : Exemples de réaction de cyclo-condensation d'hydrazines avec les cétones α,β-éthyléniques.

1.3.1.4. Réaction avec des cétones α,β-éthyléniques possédant un groupement partant (GP) de type D

La condensation des cétones α,β-éthyléniques portant un groupement partant (GP) avec les hydrazines est une méthode très utilisée pour la synthèse d'hétérocycles et notamment des pyrazoles. Tout comme dans le cas des cétones α,β-éthyléniques sans groupement partant, la première étape permet d'obtenir les pyrazolines. Ces dernières peuvent ensuite s'isomériser en pyrazoles correspondants après une élimination du groupement partant (**Schéma 113**).

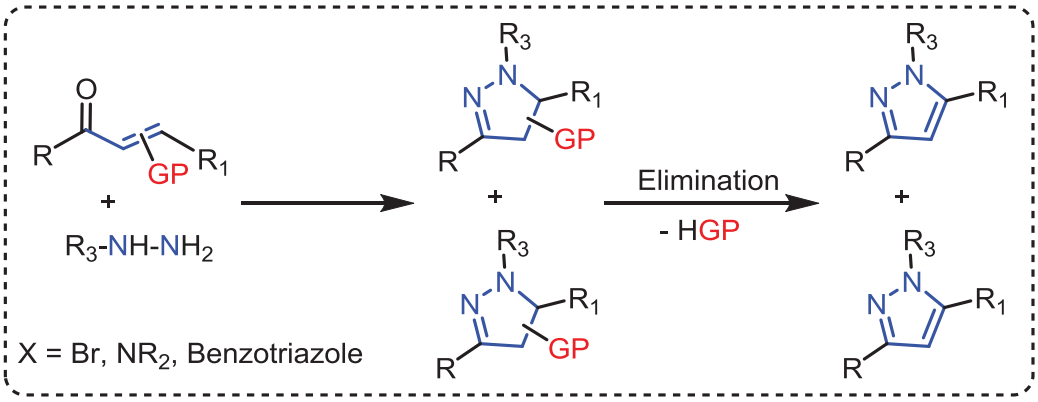


Schéma 113 : Processus de cyclo-condensation de cétones α,β-éthyléniques portant un groupement partant et d'hydrazines.

Plusieurs synthèses de pyrazoles substitués sont présentées dans la bibliographie et ces résultats sont fonction de la nature des cétones α,β-éthyléniques utilisées. En effet, la nature du groupement partant détermine le type de substrat utilisé.

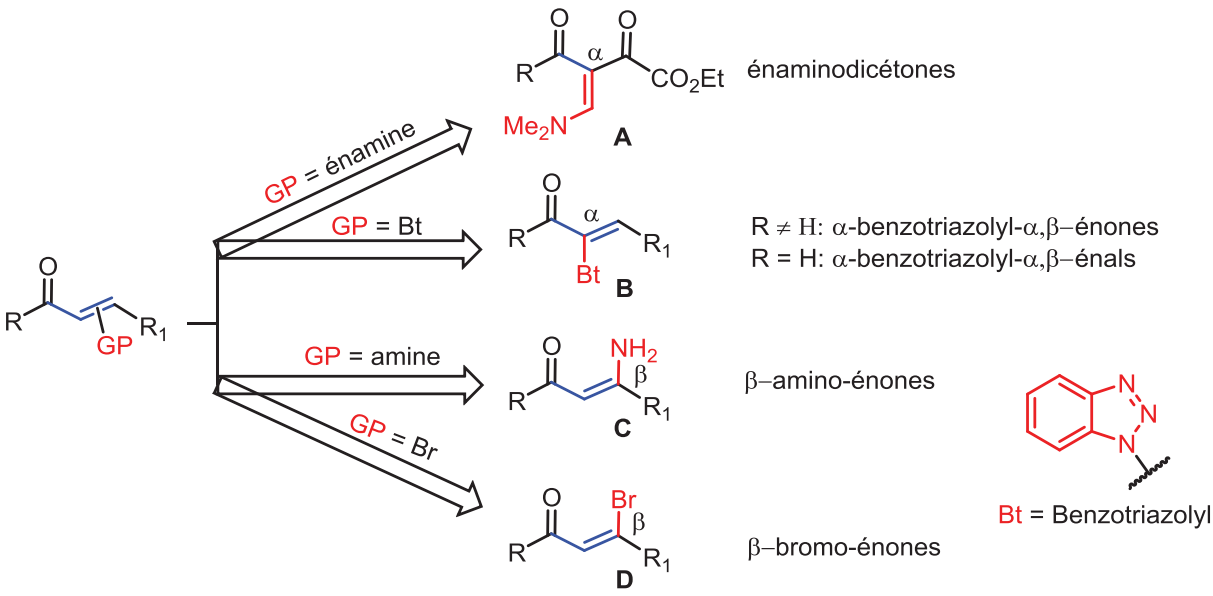


Schéma 114 : Différents dérivés de cétones et aldéhydes α,β-éthyléniques possédant un groupement partant.

Les 1,3-dicétones substituées en position α par une fonction énamine **A**,[126] par un groupement benzotriazole en *α* **B**,[127] par un groupement amine en position β **C**[128] et par un atome de brome en position β **D**[129] ont été utilisées pour la synthèse d'une large gamme de pyrazoles (**Schéma 114**).

En 2008, F.A. Rosa *et Coll.* ont synthétisé de façon sélective et avec de bons rendements les dérivés de type N-*tert*-butyl-pyrazole **A4** et N-H-pyrazole **A4'** par cyclo-condensation respectives de la *tert*-butyl-hydrazine et de la carboxyméthylhydrazine avec l'énamino-dicétone de type **A** dans l'éthanol (**Schéma 115**).[126a] Dans ce processus, les auteurs ont expliqué la formation des pyrazoles (**A4** et **A4'**) *via* les intermédiaires **A1**, **A2** et **A3**. L'action de l'énaminodicétone **A** sur l'hydrazine conduirait à l'intermédiaire **A1** ou **A1'** qui évoluerait en intermédiaire **A2** ou **A2'** après une élimination de diméthylamine. Ensuite, cet intermédiaire **A2** ou **A2'** subirait une cyclisation intramoléculaire déshydratante pour donner le pyrazole correspondant (**Schéma 115**).

---

[126] a) R. A. Fernanda, P. Machado, M. Rossatto, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2007**, *20*, 3165; b) F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Synlett*, **2008**, *11*, 1673.

[127] A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang, M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.* **2001,** *66,* 6787.

[128] a) A. Alberola, A. G. Ortega, M. L. Sádaba, M. C. Sañudo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 4061; b) A. Alberola, L. Calvo, A. G. Ortega, M. L. Sádaba, M. C. Sañudo, S. G. Granda, E. G. Rodríguez, *Heterocycles*, **1999**, *51*, 2675.

[129] A. A.-H. Abdel-Rahman, A. E.-S. Abdel-Megied, M. A. M. Hawata, E. R. Kasem, M. T. Shabaan, *Monatsh. Chem*., **2007**, *138*, 889.

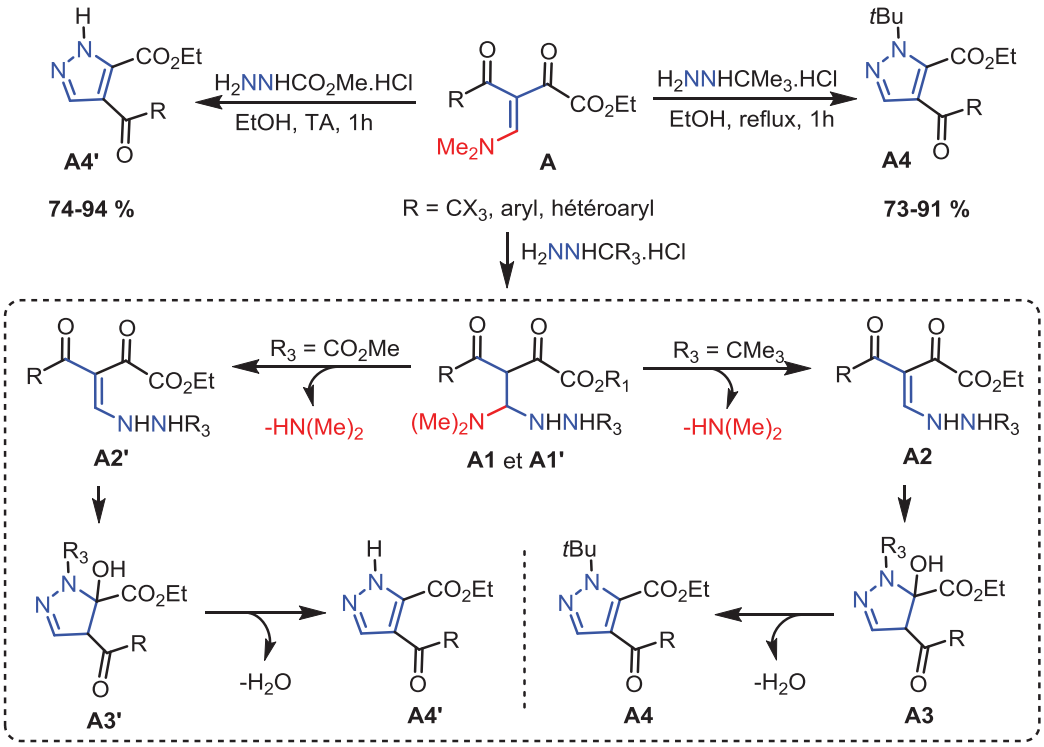


Schéma 115 : Préparation des N-*tert*-butyl-pyrazole **A4** et N-H-pyrazole **A4'** par cyclo-condenstion.

Les travaux de A. R. Katritzky *et coll*. en 2007 décrivent à partir d'aldéhydes α-benzotriazolyl-α,β-insaturés **B** et d'hydrazines, la synthèse de façon régiosélective de pyrazolines et pyrazoles substitués.[130] Au cours de cette transformation, un seul isomère a été observé. La cyclo-condensation des précurseurs **B** avec la N-méthylhydrazine au reflux de l'éthanol conduit ainsi aux pyrazolines correspondantes **B1**. Par contre, l'utilisation de la N-phénylhydrazine dans les mêmes conditions ne conduit pas au produit attendu (**Schéma 116**).

L'accès aux pyrazoles **B2** substitués a lieu après élimination du groupement partant benzotriazolyle en présence de méthylate de sodium. A noter qu'il est possible d'introduire des substrats de type électrophiles (E) par méthylation ou acylation en position β du noyau pyrazole avec les iodures d'alkyles, bromures d'alkyles ou les alkyles chlorocarbonyles en présence du butyllithium.

[130] A. R. Katritzky, A. V. Vakulenko, R. Akue-Gedu, A. V. Gromova, R. Witek, J. W. Rogers, *ARKIVOC*, **2007**, (i), 9.

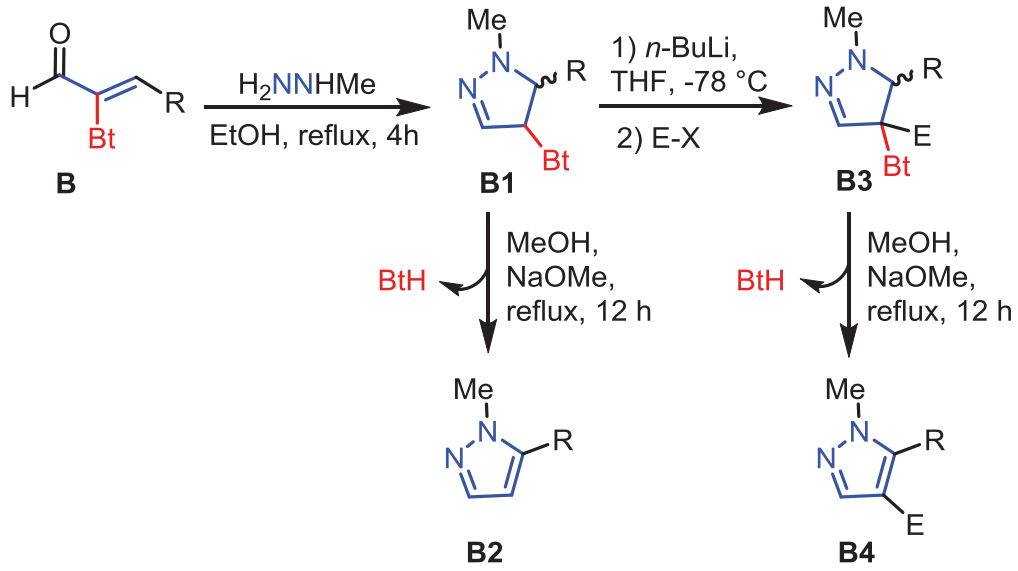


Schéma 116 : Accès aux pyrazoles substitués **B2** et **B4** par cyclo-condensation des α-benzotriazolyl-α,β-énals **B**.

La cyclo-condensation des composés carbonyles α,β-éthyléniques portants d'autres groupements partants de type amine a été explorée par A. Alberola *et coll* (**Schéma 117**).[128a] Si les substituants R1 et R2 sont très volumineux, la cyclisation est difficile et la réaction s'arrête en partie à l'intermédiaire **C2** qui se transforme très lentement en pyrazole **C4**. Par contre si R1 ou R2 sont des substituants moins encombrants, la cyclisation est plus facile et dans plusieurs cas, l'intermédiaire pyrazoline **C3** est observée.

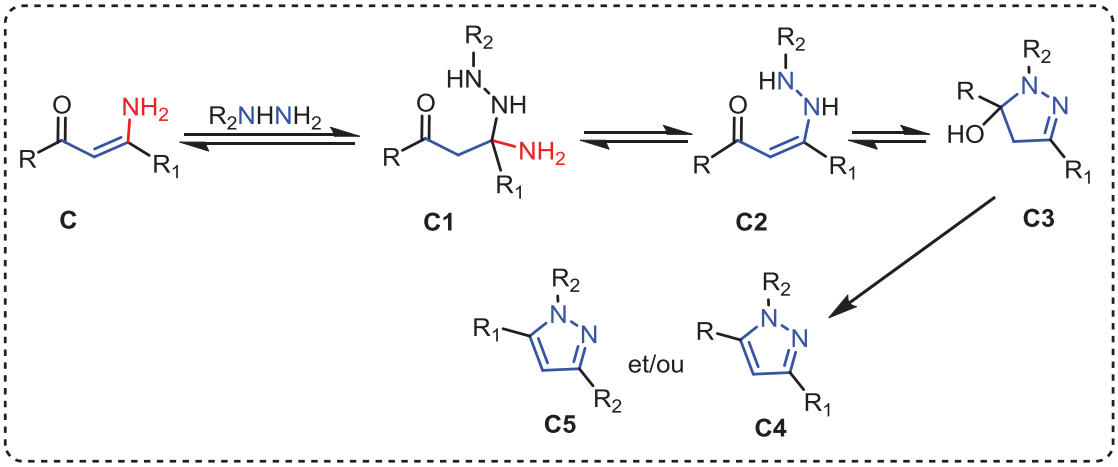


Schéma 117 : Préparation des pyrazoles substitués **C4** et **C5** par cyclocondensation des substrats de type α-amino-énones **C** avec les hydrazines mono-substituées.

La cyclo-condensation des composés carbonyles α,β-éthyléniques portants un groupement partant de type halogène est aussi décrite (**Schéma 118a**).[129] Les pyrazoles ont été obtenus par

condensation des dibromochalcones avec la phénylhydrazine (**Schéma 118b**) ou la 2,4-dinitrophénylhydrazine au reflux de la pyridine.

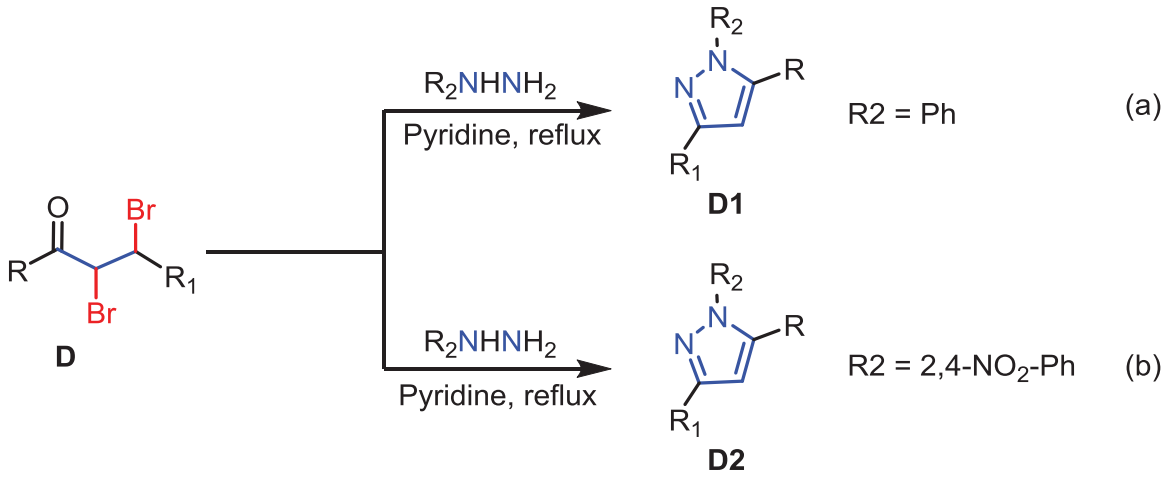
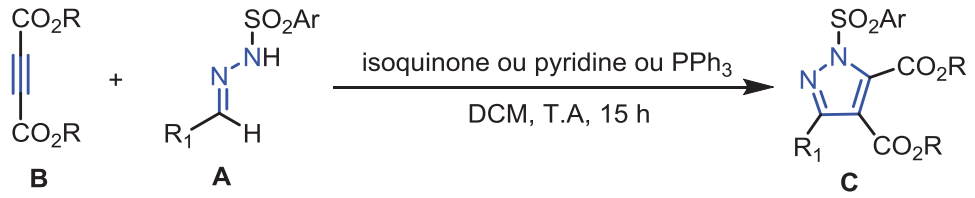


Schéma 118 : Préparation des pyrazoles substitués **D1** et **D2** par cyclocondensation des substrats de type α,β–bromo-cétones **D** avec les hydrazines mono-substituées.

1.3.2. Réactions de cyclisation 1,3-dipolaire

La réaction de cyclisation 1,3-dipolaire est une méthode largement utilisée pour la synthèse d'hétérocycles de type pyrazole et pyridazine. De façon générale, cette réaction consiste en une cycloaddition [3+2] entre un alcyne ou un alcène avec des composés hydrazone des diazo.[131] En 2013, G. Khalili a développé une méthode permettant d'accéder à des N-aryl-pyrazoles fonctionnalisés **C** par une réaction multi-composante des arylsulfonyl-hydrazones **A** et des dialkyl acétylènedicarboxylates **B** en présence des nucléophiles tels que la pyridine, l'isoquinoline ou la triphénylphosphine (**Schéma 119**).



R	R_1	Ar	Nu	Rdt %
Me	Ph	4-MeC_6H_4	isoquinone; pyridine; PPh_3	**80; 75; 82**
Me	4-ClC_6H_4	4-MeC_6H_4	isoquinone; pyridine; PPh_3	**77; 85; 88**
Et	4-MeC_6H_4	4-MeC_6H_4	isoquinone; pyridine; PPh_3	**80; 75; 82**

Schéma 119 : Préparation des pyrazoles par réaction de cyclo-addition [3+2] d'alcynes avec les hydrazones.

[131] H. V. Pechman, *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 2950.

Le mécanisme proposé pour cette transformation débute par l'action du nucléophile sur l'alcyne **B** pour donner l'intermédiaire zwitterionique **B1** qui est protoné par l'hydrazone pour fournir les intermédiaires **B2** et **A1**. Ces deux intermédiaires subissent une réaction de cyclo-addition [1,3] pour générer **C1** qui est converti en produit final **C** par élimination du nucléophile et aromatisation (**Schéma 120**).

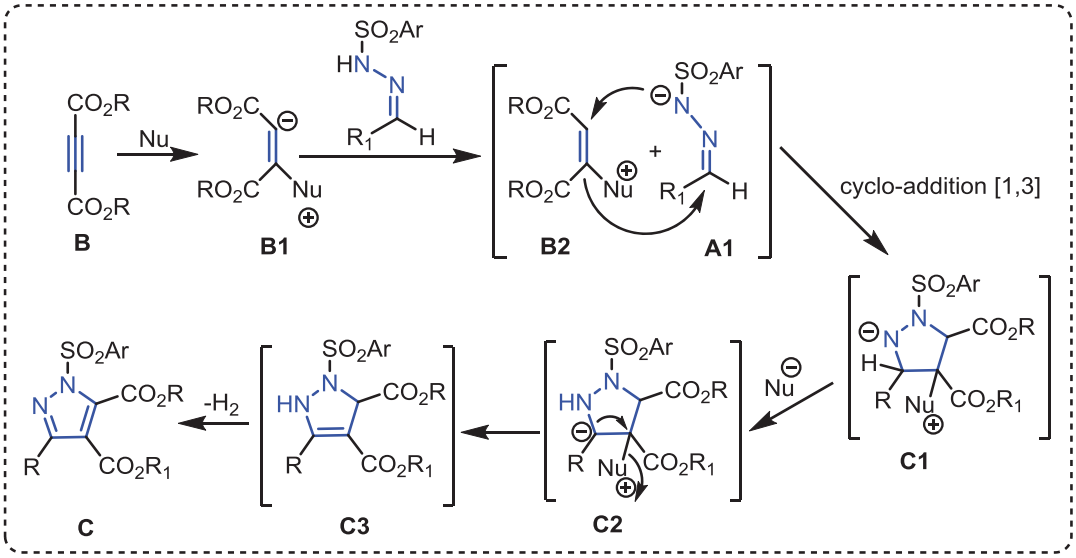


Schéma 120 : Mécanisme proposé pour la réaction de cyclo-addition [1,3].

Des dérivés tétrahydropyridazines ont été synthétisées *via* la réaction de cyclisation 1,3-dipolaire. S. Lopes *et coll*. ont synthétisé de façon sélective des 1,4,5,6-tétrahydropyridazines **C** par cyclo-addition [4+2] entre des diaza-1,3-butadiène-1-carboxylates **A** et des substrats possédants des doubles liaisons **B** (oléfines, hétérocycles, cumulènes) (**Schéma 121**).[101]

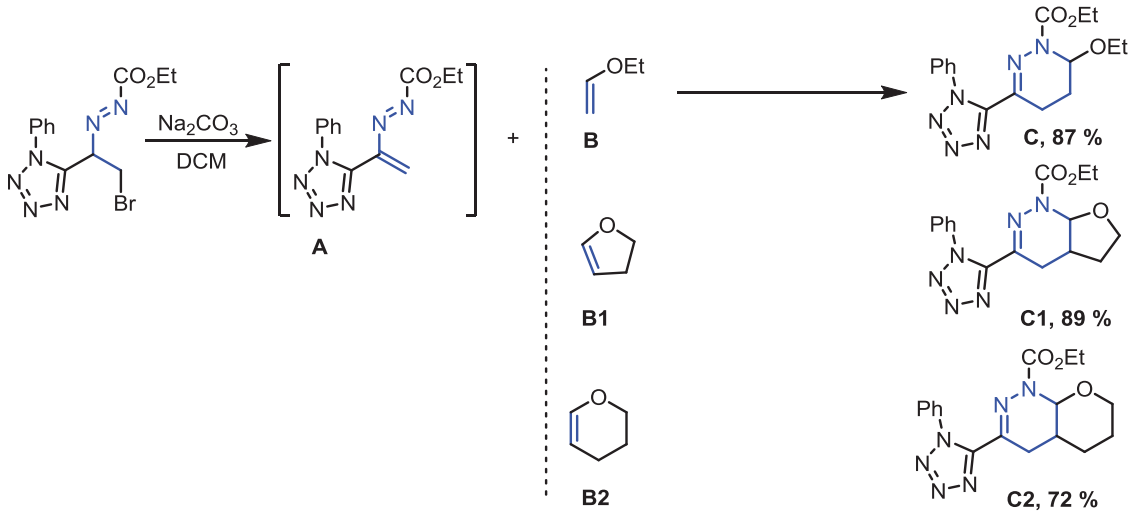


Schéma 121 : Réaction de cyclo-addition des 3-tétrazolyl-1,2-diaza-1,3-butadiène **A** avec les diénophiles **B**.

Un exemple de ce type de processus a été décrit par M. B. Supurgibekov *et coll*. Ils ont synthétisé les dérivés de pyrazoles **B** et pyridazines **C** par cyclisation d'un seul précurseur de type vinyldiazo **A** (**Schéma 122**).[132]

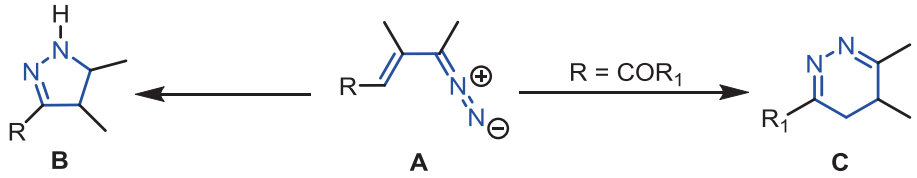


Schéma 122 : Accès aux pyrazoles **B** et pyridazines **C** substitués par cyclo-addition du précurseurs **A**.

2. Résultats et discussion

2.1. N-élimination *vs* C-élimination

Les pyrazoles ou pyridazines substitués peuvent être obtenus par aromatisation en deux étapes par élimination de groupements partants de précurseurs pyrazolines ou dihydropyridazines. Ces groupements partants peuvent être portés par des atomes d'azote, dans ce cas, on parlera de N-élimination ou soit; par les atomes de carbone, dans ce cas on parlera de C-élimination. Un exemple de synthèse des tétrahydropyridazines **A1** par cyclo-addition d'éthers d'énol avec les diazo-alcènes **A** suivi de leur transformation en pyridazines **A3** a été décrit par S. J. Clarke *et coll.* (**Schéma 123**) :[133] les dihydropyridazines **A2**, puis les pyridazines **A3**, ont été engendrées par traitement avec Na_2CO_3. Ces concepts de "C-élimination" et "N-élimination" vont être envisagés pour accéder aux 5-vinylpyrazoles et 6-méthylpyridazines à partir de 5-vinyl-pyrazolines et de 6-méthylidène-tétrahydropyridazines (voir Chap.I, Partie B).

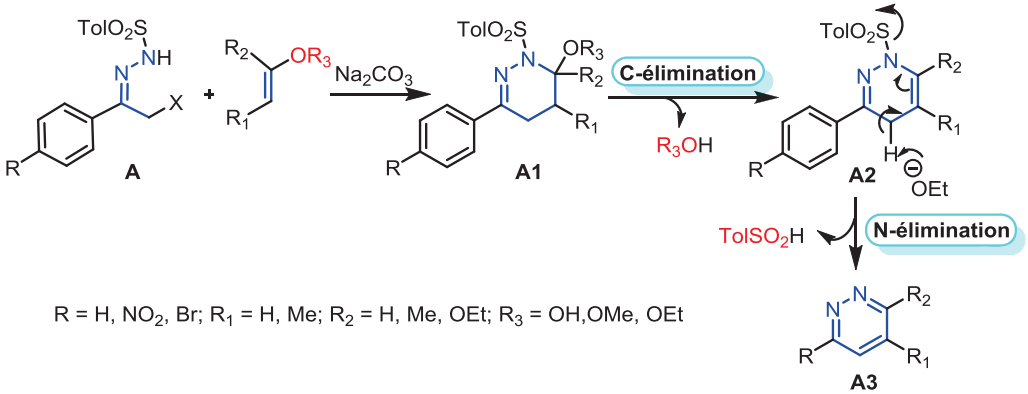


Schéma 123 : Accès aux pyridazines substituées **A3** par cyclo-addition puis aromatisation-élimination.

[132] M. B. Supurgibekov, V. M. Zakharova, J. Sieler, V. A. Nikolaev, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 341.
[133] S. J. Clarke, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Res*. (S), **1985**, 311.

2.2. Isomérisation des 6-méthylidènes 1,4,5,6-tétra-hydro-pyridazines en 6-méthylidènes 1,4-dihydropyridazines

La migration de la double liaison exocyclique de la 6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazine **13a** en position endocyclique dans l'isomère 1,4-dihydropyridazine **15a** a été mise en évidence après dissolution dans le chloroforme à T.A (**Schéma 124**).

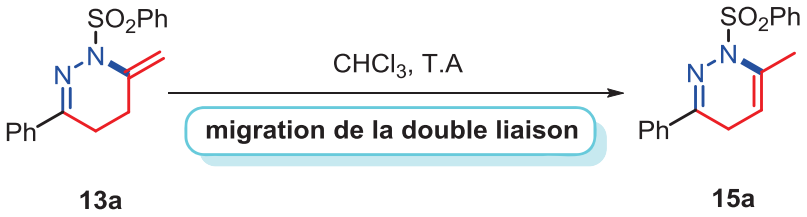


Schéma 124 : Migration exocyclique-endocyclique de la liaison C=C de la N-sulfonyl-6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazine 13a en son isomère 1,4-dihydropyridazine **15a**.

Cette observation suggère une catalyse par des traces d'acide présentes dans le chloroforme utilisé. En utilisant le chloroforme préalablement stocké sur du tamis moléculaire (4 Å), le dérivé 1,4,5,6-tétrahydropyridazine **13a** s'est avéré stable. Ce processus de tautomérisation [134] a déjà été illustré pour la préparation de dérivés pyrazoles et pyrazolines.[135]. La migration de la liaison C=C a également été observée sur l'ensemble des N-arylsulfonyl-6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines (**Schéma 125**). Les 1,4-dihydropyridazines **15b-i** et **15n-o** sont ainsi obtenues par disolution des précurseurs **13b-i** et **13n-o** dans le chloroforme "technique" après 2 heures à T.A. Comme observé précédement pour le substrat **13a**, les tétrahydropyridazines **13b-i** et **13n-o** sont parfaitement stables si le chloroforme utilisé est préalablément stocké sur tamis moléculaire (4 Å).

Les 1,4-dihydropyridazines **15a-i** et **15n-o** ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques classiques.

---

[134] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katrizky, P. Linda, The Tautomerism of Heterocycles; Academic: New York, NY, **1976**.

[135] a) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, M. Begtrup, *Can. J. Chem*. **1983**, *61*, 1197; b) Tth, G.; L_evai, A.; Dinya, Z.; Snatzke, G. Tetrahedron, **1991**, *47*, 8119; c) G. Tóth, A. Lévai, H. Duddeck, *Magn. Reson. Chem*. **1992**, *30*, 235; d) G. Tóth, A. Lévai, A. Szóllósy, H. Duddeck, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 863; e) C. Dardonville, J. Elguero, I. Rozas, C. Fernández-Castaño, C. Foces-Foces, I. Sobrados, *New J. Chem*. **1998**, 1421; f) K. M. Dawood, T. J. Fuchigami, J. *Org. Chem*. **2005**, *70*, 7537; g) L. Sanguinet, J. L. Pozzo, V. Rodriguez, F. Adamietz, F. Castet, L. Ducasse, B. Champagne, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 11139; h) T. Ben Hadda, M. A. Ali, V. Masand, S. Gharby, T. Fergoug, I. Warad, *Med. Chem. Res*. **2013**, *22*, 1438; i) S. Dadiboyena, E. J. Valente, A. T. Hamme, *II. Tetrahedron Lett*. **2014**, *55*, 2208.

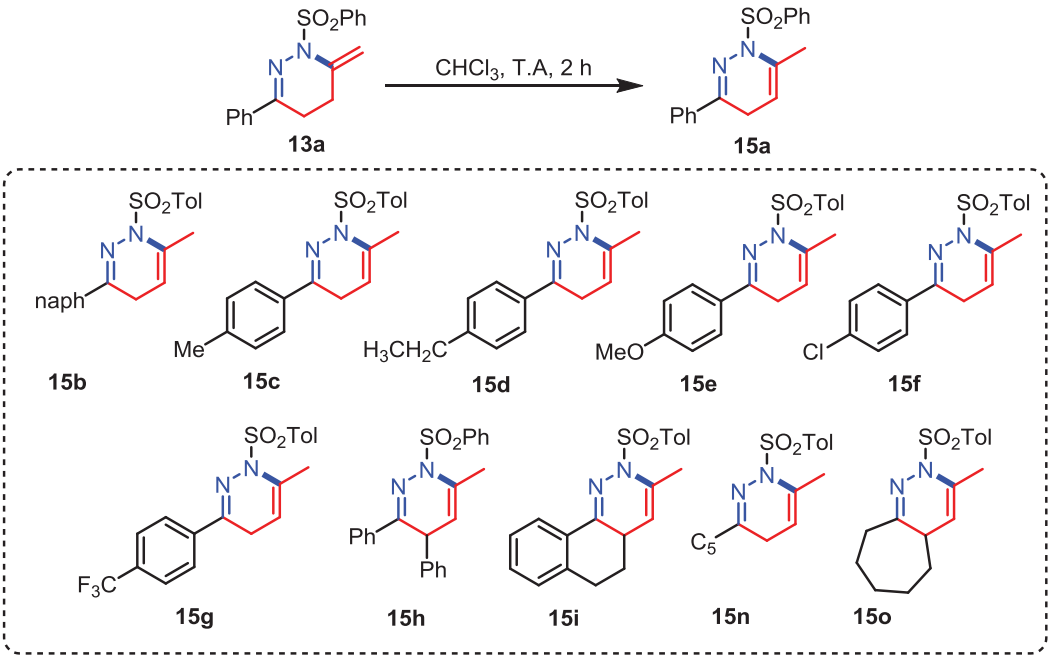
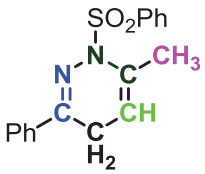


Schéma 125 : Isomérisation exocyclique-endocyclique des N-sulfonyl-6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines **13ba-i** et **13n-o** en leur isomères dihydropyridazines **15a-i** et **15n-o**.

En spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C, la principale différence entre les tétrahydropyridazines **13** et les dihydropyridazines **15** réside dans la présence ou non des signaux des groupements méthyle (^{1}H $\delta_{CH3} \approx +2.20$ ppm ; ^{13}C $\delta_{CH3} \approx +20.0$ ppm), méthylène (^{1}H $\delta_{CH2} \approx +3,5$ ppm ; ^{13}C $\delta_{CH2} \approx +24$ pmm) et CH oléfinique de la double liaison disubstituée (^{1}H $\delta_{CH} \approx +4,9$ ppm ; ^{13}C $\delta_{CH} \approx +102$ ppm). En RMN ^{1}H, les dihydropyridazines **15** sont aussi caractérisées par un singulet large vers +3,5 ppm (groupement méthylène) et par un multiplet vers +4,9 ppm (pour la double liaison disubstituée). Les noyaux ^{13}C quaternaires (C-N et C=N) résonnent à champ plus faible vers +139 et +149 ppm, respectivement (voir pour **13a Tableau 12**).

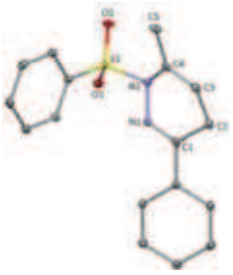
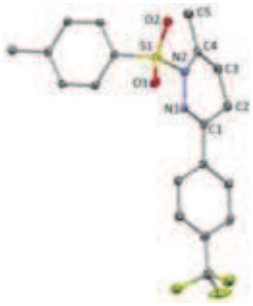
Tableau 12 : Valeurs de déplacements chimiques RMN ^{1}H et ^{13}C de **15a** (δ exprimés en ppm).

	-CH_3	CH_2	HC=	C-N	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,25(s)	3,08(s)	4,87(m)	-	-
RMN ^{13}C (δ)	19,80	24,02	102,33	138,99	149,06
15a	 (solvant RMN : $CDCl_3$)				

Les structures exactes des dihydropyridazines **15a** et **15g** ont été déterminées par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par recristallisation d'un mélange de solvants ($CHCl_3/Et_2O$) à T.A. (**Tableau 13**). A l'état solide, les 1,4-dihydropyridazines **15a** et **15g** adoptent une conformation de type bateau, avec la proue occupée par l'atome d'azote N-sulfonyle et la poupe par le groupe méthylène. En comparaison, les 1,4,5,6-tétrahydropyridazines **13** adoptaient plutôt une conformation de type demi-chaise.

La force motrice (thermodynamique) de l'isomérisation **13→15** est attribuable non seulement à la plus grande contrainte (exo) de la double liaison dans **13**, mais aussi au caractère trisubstituée de cette double liaison dans **15**.

Tableau 13 : Structures à l'état cristallin des composés **15a** et **15g** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **15a**	C1-C2 = 1,5034(12) C1-N1 = 1,2837(11) N1-N2 = 1,4083(9) C2-C1-N1 = 123,94(8) C1-N1-N2 = 118,08(7) N1-N2-C4 = 119,05(7)	formule: $C_{17}H_{16}N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace $P\ 2_1/n$
 **15g**	C1-C2 = 1.504(2) C1-N1 = 1.285(2) N1-N2 = 1.3879(18) C2-C1-N1 = 124.57(14) C1-N1-N2 = 119.20(13) N1-N2-C4 = 120.44(12)	formule: $C_{19}H_{17}F_3N_2O_2S_1$ système : monoclinique groupe d'espace $P\ 1\ 2_1/n\ 1$

2.3. Aromatisation des 1,4-dihydropyridazines en pyridazines

Par référence aux analogues carbonés, à savoir les cyclohexadiènes qui sont connus pour subir une aromatisation oxydante conduisant aux dérivés benzèniques (par exemple, par traitement avec le DDQ), les 1,4-dihydropyridazines **15** sont a priori capables d'être

converties en leurs analogues aromatiques pyridazines par élimination formelle d'acide arylsulfinique ($ArSO_2H$).

2.3.1. Mise au point des conditions réactionnelles d'aromatisation

Une étude de la faisabilité de ce processus d'aromatisation a été tout d'abord effectuée avec la 1,4-dihydropyridazine **15a**. En utilisant un équiv. d'acétate de sodium (AcONa), la pyridazine **16a** a été isolée après 3 heures de réaction avec un rendement de 17 %. Une amélioration de la conversion en **16a** (45 %) a pu être obtenue en utilisant 2 équiv. de AcONa. Le meilleur résultat (100 % de conversion et un rendement de 92 % pour **16a**) a été observé en utilisant 3 équiv. de AcONa, en 3 heures de réaction, dans le THF à 65 °C. L'étude de l'influence de la base est résumée sur le **Schéma 126**, montrant que les meilleurs résultats ont été obtenus avec AcONa et NaOH (92 et 90 %, respectivement), un rendement moyen de 61 % ayant été obtenu avec NaH et aucune conversion avec Et_3N (**Schéma 126**).

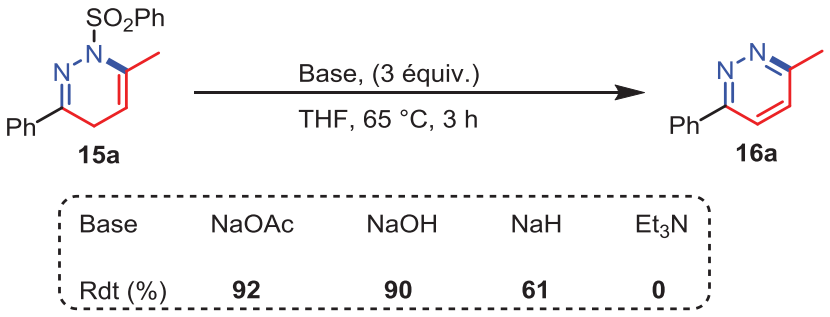


Schéma 126 : Performances des différentes bases utilisées dans le processus d'aromatisation de la 1,4-dihydropyridazine **15a** en son analogue aromatique **16a**.

2.3.2. Généralisation de l'aromatisation à diverses pyridazines substituées

Les conditions optimisées (NaOH, THF, 65 °C) pour le substrat **15a** se sont avérées efficaces sur l'ensemble des substrats 1,4-dihydropyridazines **15b-i** et **15n-o** conduisant aux 6-méthylpyridazines **16b-g** correspondantes avec des rendements compris entre 40 et 96 %. Concernant les substrats plus encombrés **15h** et **15i**, les pyridazines correspondantes ont été obtenues avec des rendements plus faibles de 46 et 54%, respectivement. Les substrats **15n** et **15o** substitués par des groupements alkyles conduisent aux pyridazines **16n** et **16o** avec des rendements modérés (71 et 43 %) (**Schéma 127**).

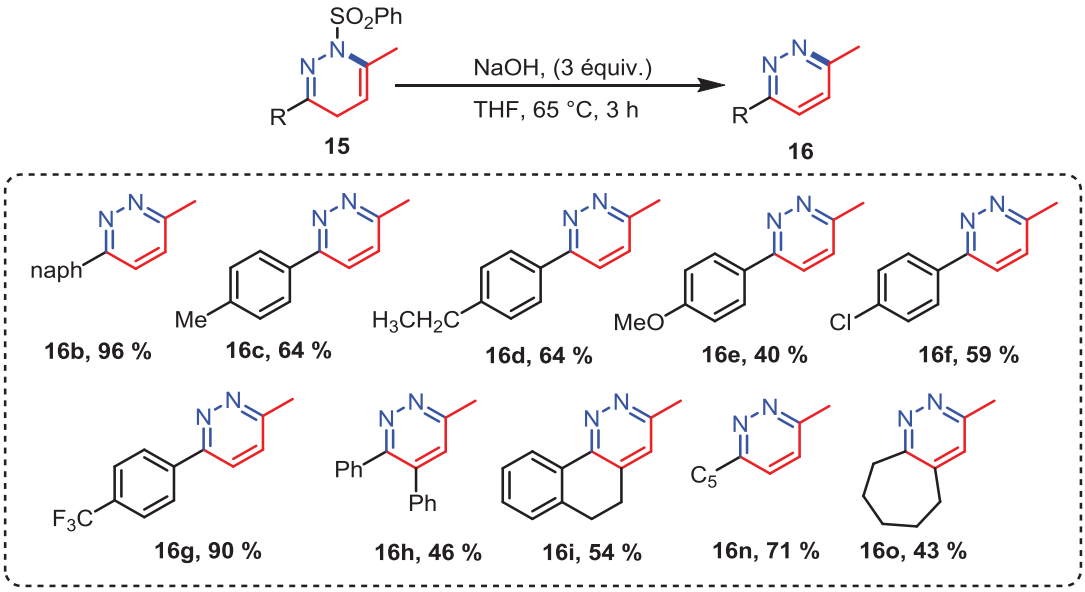


Schéma 127 : Généralisation du processus d'aromatisation aux 1,4-dihydropyridazines **15** diversement substituée.

Une aromatisation en sels de pyridazinium **16a'** et **16f'** peut aussi être réalisée de façon quantitative par simple conservation de **15a** et **15f** à l'air dans le DCM technique à T.A pendant quelques jours (**Schéma 128**).

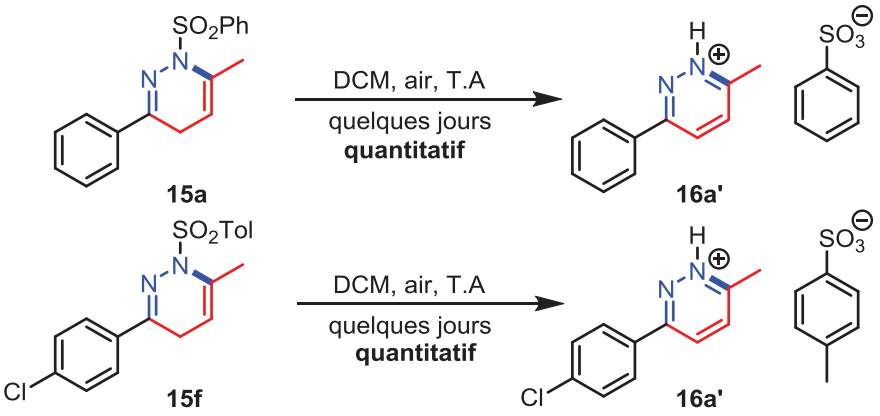


Schéma 128 : Aromatisation des 1,4-dihydropyridazines **15a** et **15f** en leurs analogues aromatiques pyridaziniums **16a'** et **16f'** à l'air.

Les structures de ces composés aromatiques ont été confirmées par des méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR et SM) (**Tableau 14**).

La structure des pyridazines **16a**, **16b**, **16c**, **16e**, **16h** et **16i** ainsi que celles des pyridaziliums **16a'** et **16f'**, ont été confirmées par diffraction des rayons X de mono-cristaux obtenus par recristallisation dans un mélange de solvants (DCM/Et_2O) par évaporation lente

(**Tableau 15**). Contrairement aux 1,4-dihydropyridazines de type **15**, l'hétérocycle à six chaînons de type pyridazine **16** adopte une géométrie plane à l'état solide liée à son caractère aromatique (**Tableau 15**).[136]

Tableau 14 : Déplacements chimiques RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquence d'élongation IR de **16a** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et en cm^{-1}).

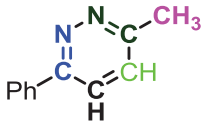
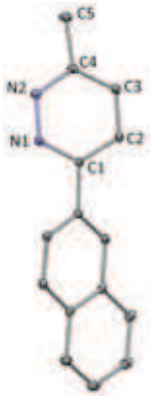
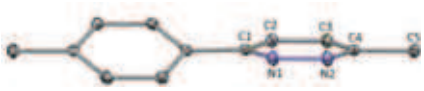
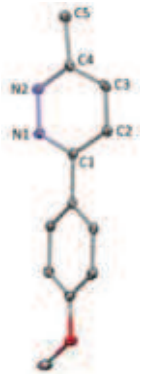
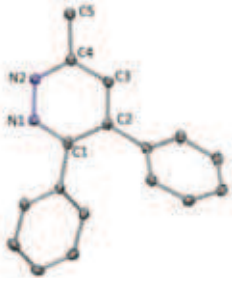
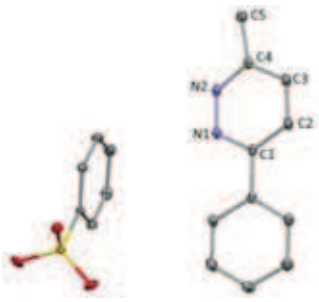
	-CH_3	**-HC=**	**=HC-**	**C=N**
RMN ^{1}H (δ)	2,76	7,75	7,38	-
RMN ^{13}C (δ)	22,08	123,66	123,66	158,50
IR (ν)	-	-	-	1590
	 (solvant RMN : $CDCl_3$)			

Tableau 15 : Structures à l'état solide des pyridazines **16a**, **16b**, **16c**, **16e**, **16h**, **16i**, et des pyridaziniums **16a'** et **16f'** obtenus par diffraction des rayons X, et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
16a	C1-C2 = 1,356(3) C1-N1 = 1,356(3) N1-N2 = 1,358(4) C2-C1-N1 = 122,9(4) C1-N1-N2 = 118,1(3) N1-N2-C4 = 120,1(3)	formule: $C_{11}H_{10}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c
 **16b**	C1-C2 = 1,4048(12) C1-N1 = 1,3385(12) N1-N2 = 1,3486(11) C2-C1-N1 = 121,90(8) C1-N1-N2 = 120,26(8) N1-N2-C4 = 119,77(8)	formule: $C_{15}H_{12}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/c

[136] CCDC 971142 (15a), CCDC 971143 (15g), CCDC 971144 (16a), CCDC 971145 (16a'), CCDC 971146 (16b), CCDC 971147 (16c), CCDC 971150 (16e), CCDC 971149 (16h), CCDC 971148 (16i) et CCDC 971151 (13h) contenant les données cristallographiques supplémentaires pour ces travaux. Ces données sont accécibles auprès du Centre de données cristallographique de Cambridge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

 **16c**	C1-C2 = 1,4052(12) C1-N1 = 1,3391(12) N1-N2 = 1,3463(11) C2-C1-N1 = 121,50(8) C1-N1-N2 = 120,60(8) N1-N2-C4 = 120,02(8)	formule: $C_{12}H_{12}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/c
 **16e**	C1-C2 = 1,4033(19) C1-N1 = 1,3395(17) N1-N2 = 1,3477(14) C2-C1-N1 = 121,86(12) C1-N1-N2 = 119,99(11) N1-N2-C4 = 120,07(11)	formule: $C_{12}H_{12}N_2O$ système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c
 **16h**	C1-C2 = 1,4151(13) C1-N1 = 1,3387(12) N1-N2 = 1,3404(11) C2-C1-N1 = 121,75(8) C1-N1-N2 = 121,13(8) N1-N2-C4 = 119,78(8)	formule: $C_{17}H_{14}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/c
16i	C1-C2 = 1,4136(15) C1-N1 = 1,3337(13) N1-N2 = 1,3518(12) C2-C1-N1 = 122,74(10) C1-N1-N2 = 119,96(8) N1-N2-C4 = 119,67(9)	formule: $C_{13}H_{12}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n
 **16a'**	C1-C2 = 1,4182(16) C1-N1 = 1,3302(15) N1-N2 = 1,3345(16) C2-C1-N1 = 120,97(12) C1-N1-N2 = 117,10(10) N1-N2-C4 = 126,80(11)	formule: $C_{17}H_{16}N_2O_3S$ système: orthorhombique groupe d'espace *P* n a 2_1

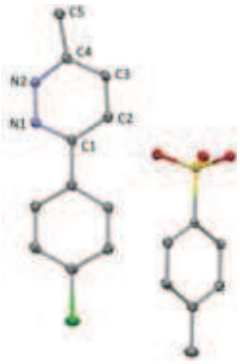
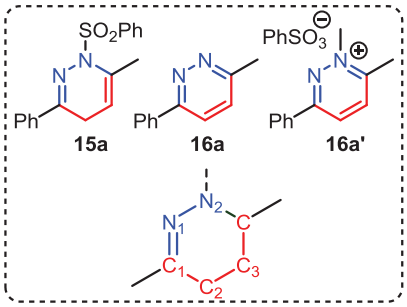
 **16f'**	C1-C2 = 1,4143(18) C1-N1 = 1,3254(16) N1-N2 = 1,3358(15) C2-C1-N1 = 121,36(12) C1-N1-N2 = 116,66(10) N1-N2-C4 = 126,75(11)	formule: $C_{18}H_{17}ClN_2O_3S$ système : triclinique groupe d'espace *P*-1

Tableau 16 : Longueurs de liaisons et angles obtenues par diffraction des rayons X des monocristaux des hétérocycles à six chainons **15a**, **16a** et **16a'**.

Structure de Lewis	**(Å) et (°)**	**15a**	**16a**	**16a'**
	C1–C2	1.5034(12)	1.356(5)	1.4182(16)
	C2–C3	1.4917(13)	1.348(6)	1.3680(19)
	C3–C4	1.3300(13)	1.356(5)	1.4084(17)
	C1–N1	1.2837(11)	1.356(5)	1.3302(15)
	C4–N2	1.4396(10)	1.356(5)	1.3259(15)
	N1–N2	1.4083(9)	1.348(6)	1.3345(16)
	C1–N1-N2	118.08(7)	117.8(4)	117.10(10)
	C1–C2-C3	108.73(8)	117.8(4)	119.36(11)

2.3.3. Etude du mécanisme de la réaction d'aromatisation

La formation des pyridazines **16** à partir des 1,4-dihydropyridazines **15** correspond formellement à l'élimination de l'acide arylsulfinique par l'intermédiaire d'une base (**Schéma 130**, **voie a**), soit directement, soit *via* le tautomère 1,6-dihydropyridazine **15'**. [137] . L'aromatisation en **16** de ce dernier par une élimination de type *E2* concertée étant certainement très rapide, ce qui empêche toute caractérisation de **15'**. Notons que l'élimination d'acide sulfinique à partir de **15** nécessiterait un mécanisme en deux étapes de type *E1cb*. Ce résultat fournit une évidence expérimentale justifiant la formation des

[137] a) J. L. Kice, J. D. Campbell, *J. Org. Chem*. **1971**, *36*, 2291; b) J. M. Wood, P. S. Hinchliffe, A. M. Davis, R. P. Austin, M. I. Page, *Chem. Commun*. **2002**, 772.

pyridazines à partir des 1,4,5,6-tétrahydropyridazines *via* des intermédiaires de type 1,4-dihydopyridazines.[138]

En absence de base, la formation du sel de pyridazinium **16a'** a été observée après conservation de **15a** dans le dichlorométhane technique à l'air et à température ambiante pendant quelques jours (**Schéma 129, voie b**). Ce résultat suggère un processus d'aromatisation oxydante après hydrolyse de la liaison N-SO_2Ar de **15** pour donner l'intermédiaire **15''** et de l'acide phénylsulfonique au lieu de l'acide phénylsulfinique. **15''** qui agirait ensuite comme un donneur d'hydrure, comme le cycle de type 1,4-dihydropyridine du NADH, NADPH ou des esters de Hantzsch le font.

La formation de l'acide phénylsulfinique a été mise en évidence par spectroscopie IR et spectrométrie de masse (ESI⁻: m/z 141,0), indiquant un mécanisme (a) (**Schéma 129, voie a**). L'acide sulfonique formé pour la formation de **16a'** sur une durée de plusieurs jours, est donc supposé provenir d'une oxydation de l'acide sulfinique initialement produit.

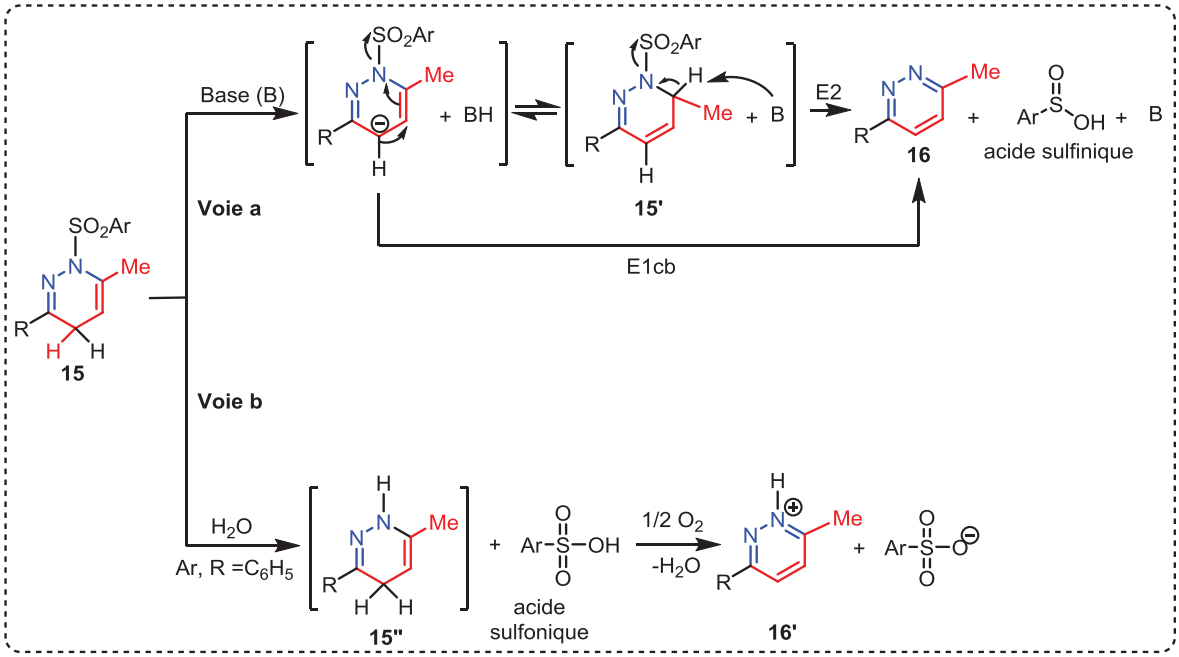


Schéma 129 : Propositions de mécanisme pour la formation des pyridazines **16** à partir des 1,4-dihydropyridazines **15** : a) suivant un processus d'élimination; b) suivant le processus d'hydrolyse et d'oxydation.

[138] S. J. Clarke, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Res.*, *Synop.* **1985**, 310; *J. Chem. Res., Miniprint*, **1985**, 3371.

2.4. Aromatisation des 5-vinylpyrazolines en 5-vinylpyrazoles

Des conditions similaires à celles utilisées en série dihydropyridazine ont ainsi été appliquées à la 5-vinylpyrazoline **12a** choisie comme substrat test (**Schéma 130**). Contrairement à la série pyridazine, le traitement de **12a** dans $CDCl_3$ à température ambiante ne provoque pas la migration de la double liaison exocyclique. Cependant, en présence de 3 équiv. de NaOH dans le THF à 65 °C pendant 3 heures, la pyrazoline **12a** est convertie en pyrazole **14a** avec un rendement de 65 %.

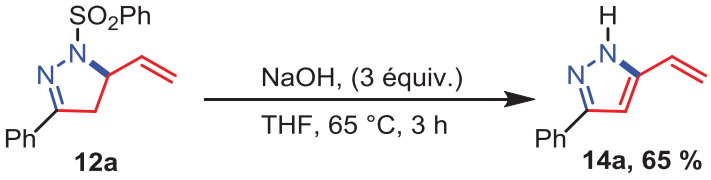


Schéma 130 : Aromatisation de la N-sulfonyl-5-vinylpyrazoline **12a** en présence de NaOH.

2.4.1. Généralisation et accès à diverses pyrazoles substituées

Cette transformation a ensuite été étendue à l'ensemble des N-arylsulfonyl-5-vinylpyrazolines diversement substituées **12b-i** (**Schéma 131**), les pyrazolines étant ainsi converties en leurs analogues aromatiques **14b-i** avec des rendements compris entre 42-95 %.

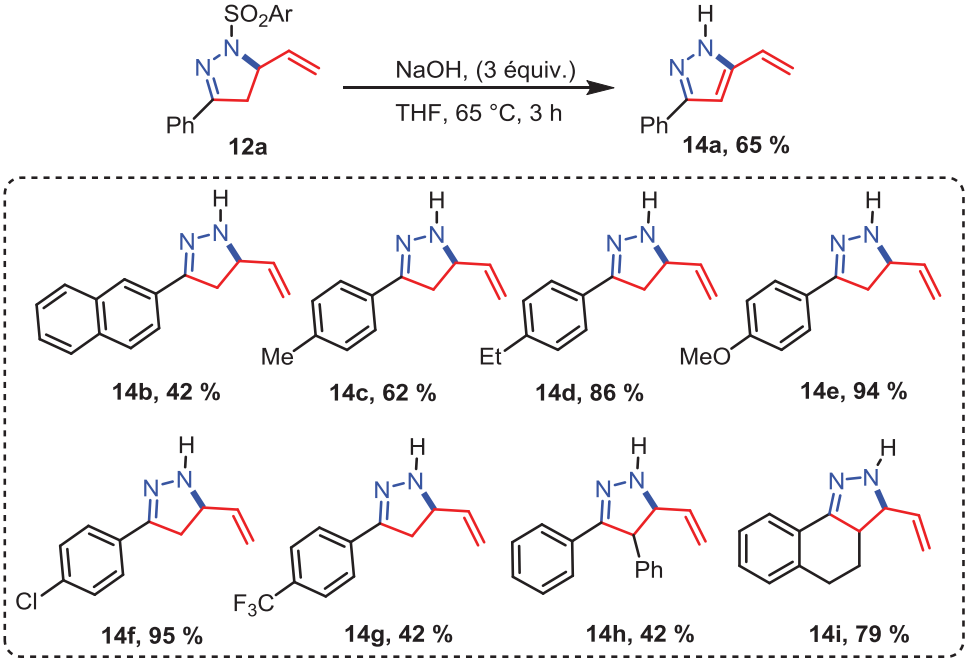
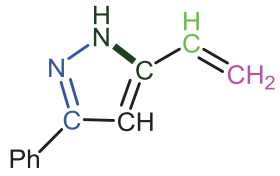


Schéma 131 : Généralisation du processus d'aromatisation de 5-vinylpyrazolines en 5-vinylpyrazoles.

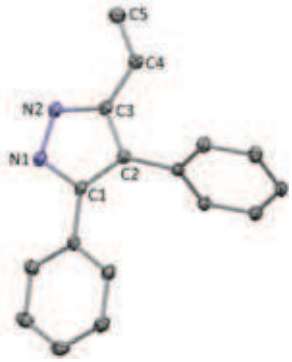
Les 5-vinylpyrazoles **14a-i** ont été entièrement caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR, SM) (**Tableau 17**), et également pour l'un d'entre eux (**14h**) par analyse de diffraction des rayons X.

Tableau 17 : Déplacements chimiques RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR de **14a** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-HC=	**=CH_2**	**HC=**	**C-NH**	**C=N**
RMN ^{1}H (δ)	6,66	534 et 5,76	6,68	-	-
RMN ^{13}C (δ)	-	116,05	100,08	146,99	148,86
IR (ν)	-	1512	1512	-	1560
14a	 (solvant RMN : $CDCl_3$)				

Le pyrazole **14h** a été cristallisé d'un mélange $CHCl_3$/Et_2O par évaporation lente à T.A et les mono-cristaux obtenus ont été analysés par diffraction de rayons X (**Tableau 18**). L'atome d'hydrogène NH est localisé sur les deux atomes d'azote adjacents du cycle pyrazole (aproximativement 60 % sur N2 et 40 % sur N1). En conséquence, les longueurs de liaisons endocycliques C-C [1,4030 (16) et 1,4043 (16) Å] et C-N [1,3438 (15) et 1,3487 (15) Å] sont quasi-similaires (**Tableau 18**).

Tableau 18 : Structure à l'état solide de **14h** obtenue par diffraction des rayons X, et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **15h**	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-C2 = 1,4030(16) C2-C3 = 1,4043(16) C1-N1 = 1,3487(15) C3-N2 = 1,3438(15) N1-N2 = 1,3494(15) C2-C1-N1 = 107,85(10) C1-N1-N2 = 109,63(9) N1-N2-C3 =108,59(9)	formule: $C_{17}H_{14}N_2$ système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c

2.4.2. Etude du mécanisme de l'aromatisation des 5-vinyl-pyrazolines

Aucun isomère intermédiaire résultant d'une migration de la double liaison C=C exocyclique des 5-vinylpyrazolines **12** après dissolution dans le chloroforme technique n'a été observé. En dépit du caractère *a priori* stabilisant de la double liaison C=C trisubstituée dans l'intermédiaire possible **12'**, l'environnement exocyclique contraint de la double liaison C=C déstabiliserait **12'** par rapport à **12**, empêchant aussi la formation du N-sulfonyl-5-éthylpyrazole **12''** (**Schéma 132**).

Comme proposé précédemment en série pyridazine, la formation des pyrazoles **14** procéderait par un processus d'aromatisation-élimination initié par une base, selon un mécanisme d'élimination *E1cb* (**voies a** et **b**), ou *E2* (**voie c**). A noter qu'une reprotonation de l'intermédiaire carbanionique π-allylique (**voie b**) aboutirait à l'isomère **12'**, et donc par conséquent à **12''** non observé expérimentalement. Les **voies a** et **c** apparaissent donc comme les plus probables : dans les deux cas, après élimination de l'anion sulfinate, l'aromaticité serait atteinte après prototropie conduisant aux 5-vinylpyrazoles **14** (**Schéma 132**).

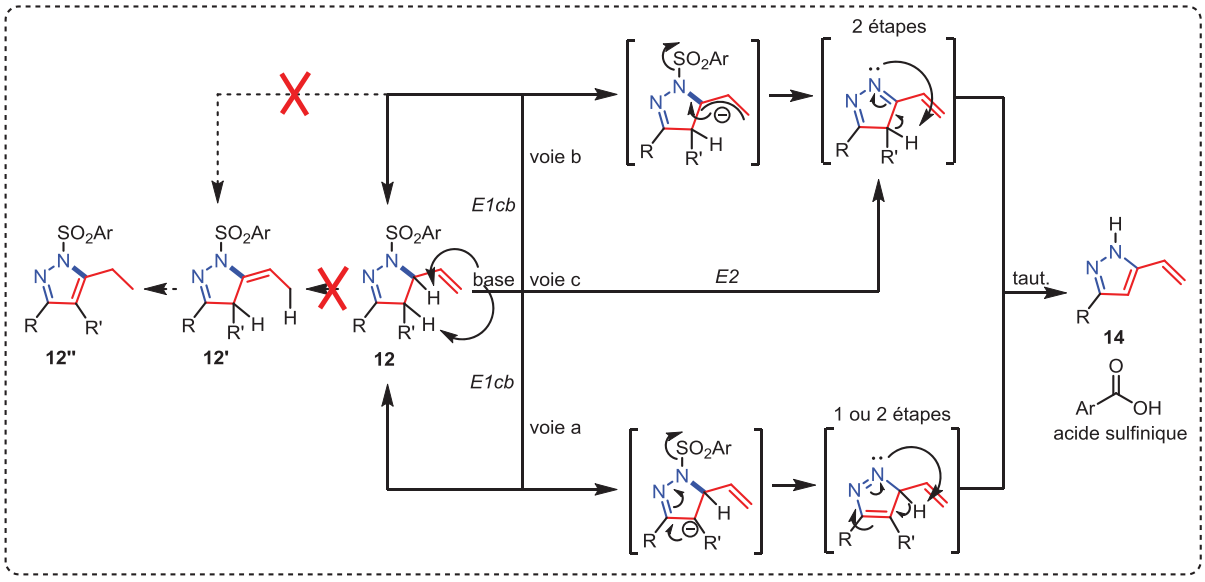


Schéma 132 : Mécanisme proposé pour la formation des 5-vinylpyrazoles **14** à partir des 5-vinylpyrazolines **12** par un processus d'élimination-aromatisation induit par une base.

PARTIE D : CHROMOPHORES MULTI-N_2-HETEROAROMATIQUES : SYNTHESE PAR CATALYSE SUR SUBSTRATS MULTIVALENTS

La stratégie de synthèse de 5-vinyl-2-pyrazolines et 1,4,5,6-tétrahydropyridazines à partir d'hydrazones C-homoallyliques présentée dans les parties B et C précédentes avant d'être aromatisés en pyrazoles et pyridazines correspondants est envisagée à partir de substrats multivalents portants deux ou trois unités "hydrazones C-homoallyliques". afin d'accéder aux hétérocycles multivalents correspondants. Une étude des propriétés spectroscopiques de ces dérivés sera également envisagée. Avant de présenter les résultats obtenus, un certain nombre de concepts est détaillé et notamment la notion de substrats multivalents.

1. Etude bibliographique sur les réactions de catalyse multivalente

1.1. Introduction

Le développement de nouvelles méthodes de synthèse et/ou l'amélioration de méthodes existantes en vu de répondre aux nouveaux défis (découverte de nouveaux médicaments, épuisement des matières premières, coût de l'énergie) doivent tenir compte du respect des principes de la chimie verte. C'est dans cette optique là, que la notion de « synthèse idéale » est utilisée pour désigner un processus chimique qui permettrait de minimiser le temps et le nombre d'étapes d'une réaction à partir de réactifs peu onéreux et non toxiques.

1.2. Réactions "multi-composants"

Les synthèses multi-étapes encore appelées séquentielles, très utilisées sont opposées à ce concept de « synthèse idéale » car elles nécessitent généralement beaucoup de purifications, de solvants et de temps. De plus, le rendement d'une synthèse en plusieurs étapes est souvent médiocre puisqu'il résulte des rendements de chaque étape. Les réactions multi-composants (RMC) sont donc une alternative intéressante aux processus multi-étapes car elles permettent d'obtenir une chimiothèque des produits par réaction monotope de trois ou plusieurs réactifs.[139] En principe, ces réactions peuvent avoir lieu en version intermoléculaire ou intramoléculaire (**Schéma 133**).

[139] a) A. Dömling, I. Ugi *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**, *39*, 3168; b) J. Zhu, H. Bienaymé, *Eds.; Wiley-VCH: Weinheim*, **2005**.

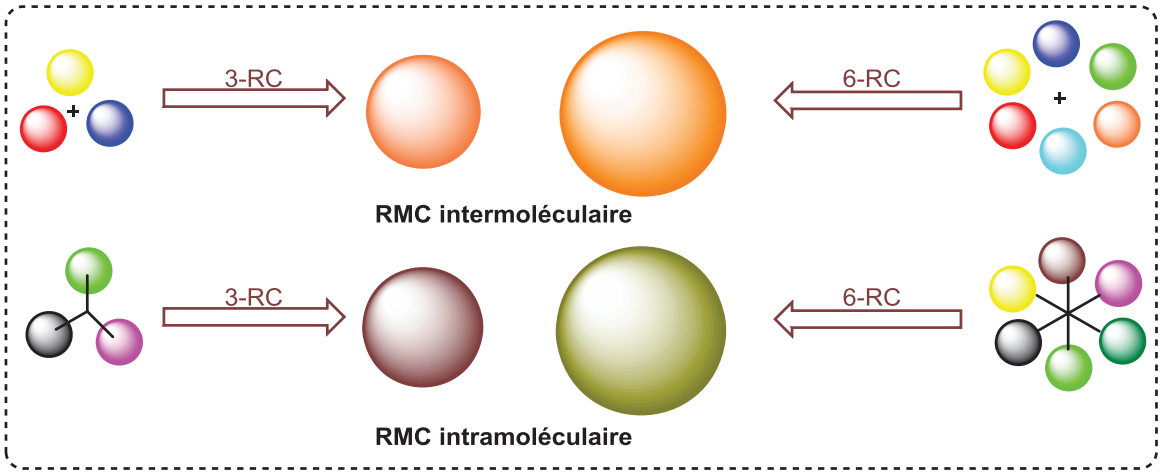
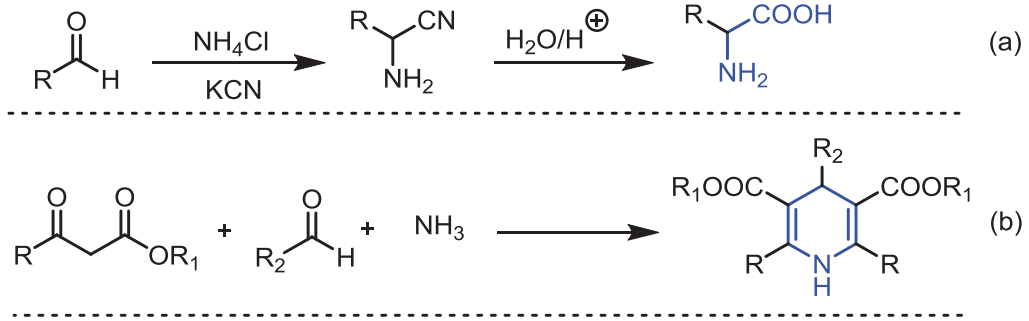


Schéma 133 : Principe de réactions multicomposants en version inter ou intramoléculaire.

D'un point de vue historique, le terme de réaction multicomposant n'apparait réellement que dans les années 60 alors que la première RMC est attribuée à Strecker[140] en 1850 lors de la synthèse d'acides α-aminés. Cette synthèse consiste à condenser du chlorure d'ammonium et du cyanure de potassium sur un aldéhyde, l'intermédiaire α-aminonitrile résultant subit ensuite une réaction d'hydrolyse pour donner l'acide α-aminé correspondant (**Schéma 134a**).

Cette réaction a été par la suite utilisée dans plusieurs domaines, en particulier pour la synthèse d'hétérocycles. La réaction d'un aldéhyde avec deux équivalents de β-cétoester en présence d'ammoniaque permet d'isoler les hétérocycles de type 1,4-dihydropyridines. Cette réaction réalisée en 1882 par A. Hantzsch constitue le premier exemple de synthèse d'hétérocycles basée sur les principes de la RMC (**Schéma 134b**).[141] Une autre synthèse réalisée par Biginelli [142] en 1891 utilisant le même principe a permis d'obtenir les dihydropyridin-2-(*1H*)-ones à partir de la réaction entre un β-cétoester, un aldéhyde et l'urée (**Schéma 134c**).



[140] a) A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem*. **1850**, *75*, 27; b) A. Strecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1854**, *91*, 349.
[141] A. Hantzsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *215*, 1.
[142] P. Biginelli, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 2962.

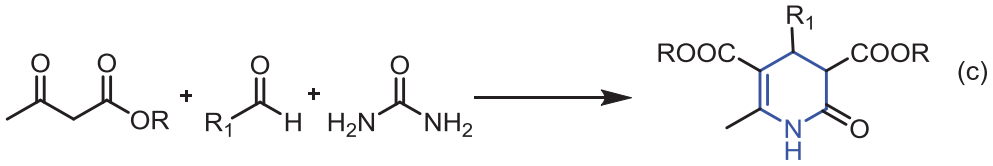


Schéma 134 : Exemples représentatifs de réactions multi-composants.

1.3. Réactions "domino"

Comme nous pouvons le constater sur le **Schéma 134**, les produits obtenus par RMC comportent plusieurs fonctions, ces dernières peuvent donner lieu à d'autres réactions pour conduire à des structures multi-fonctionnalisées. En version intramoléculaire, les différents centres réactifs sont portés par le même substrat, ce qui permet de réaliser plusieurs transformations en une seule opération. Ce type de processus qui consiste à la création d'au-moins trois liaisons est appelé réaction domino.[143] La bibliographie fournit beaucoup d'exemples de réactions domino se produisant après des réactions multi-composants. Le principe de cette réaction comme décrit par E. Airiau *et coll.*[144] dans le cas de l'hydroformylation de substrats comportant plusieurs centres nucléophiles est représenté sur le **Schéma 135**.

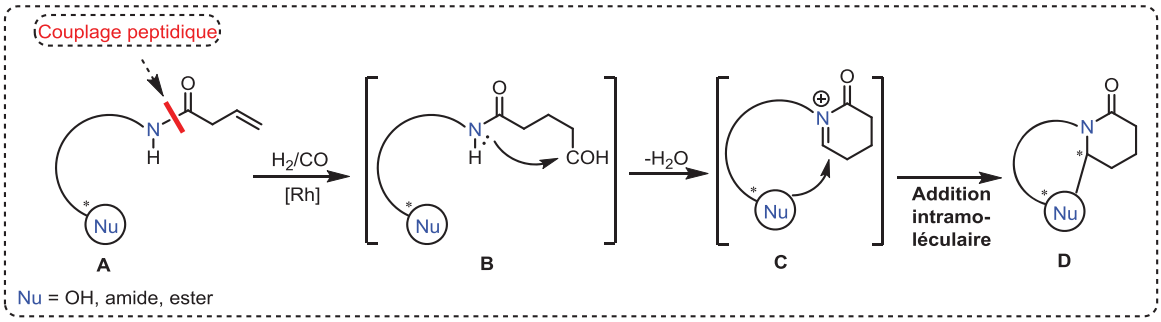


Schéma 135 : Concept de la réaction domino de cyclohydrocarbonylation / addition nucléophile.

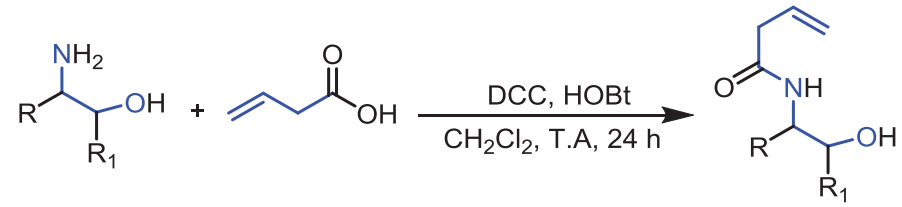
Le substrat **A** qui subit la réaction d'hydroformylation possède une double liaison et un centre nucléophile terminal. L'aldéhyde **B** engendré réagit ensuite par cyclohydrocarbonylation (CHC) avec l'amide voisin pour conduire à un intermédiaire cationique de type N-acyliminium **C**. Le nucléophile porté par le substrat piègerait alors cet intermédiaire et

[143] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1993**, *32*, 131; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev*. **1996**, *96*, 115; c) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, in "*Domino Reactions in Organic Synthesis*", Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; d) T.-L. Ho, in "*Tandem Organic Reactions*", Wiley, NY, **1992**; e) P. J. Parsons, A. J. Schell, *Chem. Rev*, **1996**, *96*, 195.

[144] a) E. Airiau, N. Girard, M. Pizzeti, J. Salvadori, M. Taddei, A. Mann, *J. Org. Chem*., **2010**, *75*, 8670; b) E. Airiau, C. Chemin, N. Girard, *Synthesis-Stuttgart*, **2010**, *17*, 2901 ; c) J. Salvadori, E. Airiau, N. Girard, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, *21*, 3749.

conduirait ainsi à un composé bicyclique **D**. Ce processus en une seule étape permet donc la synthèse d'un produit cyclique complexe à partir d'un substrat linéaire.

Les auteurs ont décrit la synthèse d'oxazolopipéridones diversement substituées à partir d'amides obtenues par une réaction de couplage peptidique entre un amino-alcool et un acide allylique en présence de DCC et de HOBt. Ici, les composés dérivés de (R)-phénylglycinol **a**, (R)-phénylalaninol **b**, (S)-valinol **c**, et (+)-noréphédrine **d** (**Schéma 136**) ont donc été obtenus en une seule étape avec de bons rendements (69-85 %).



(*R*)-phénylglycinol
(*R*)-phénylalaninol
(*S*)-valinol
(+)-noréphédrine

a: R = (*R*)-Ph, R_1 = H (**76 %**)
b: R = (*R*)-CH_2Ph, R_1 = H (**69 %**)
c: R = (*S*)-*i*Pr, R_1 = H (**64 %**)
d: R = (*R*)-CH_3, R_1 = (*S*)-Ph (**85 %**)

Schéma 136 : Synthèse d'amides linéaires par couplage peptidique à partir d'amino-alcools.

Par une séquence de réactions domino de type "cyclohydrocarbonylation CHC/-cyclisation", ces amides ont été ensuite cyclisées en présence d'un complexe de rhodium [$Rh(CO)_2$(acac)] et du ligand Biphephos. Avec le substrat **a**, deux diastéréoisomères *trans* (**a1**) et *cis* (**a2**) issus de l'hydroformylation linéaire ont été obtenus avec un rendement de 95 % et une diastéréosélectivité de 91/9 (**Schéma 137a**). En version intermoléculaire, une séquence domino multi-composante a été effectuée avec le substrat (*R*)-phénylglycinol. Dans ce cas également, deux diastéréoisomères sont obtenus avec des bons rendements et d'excellentes diastéréosélectivités (**Schéma 137b**).

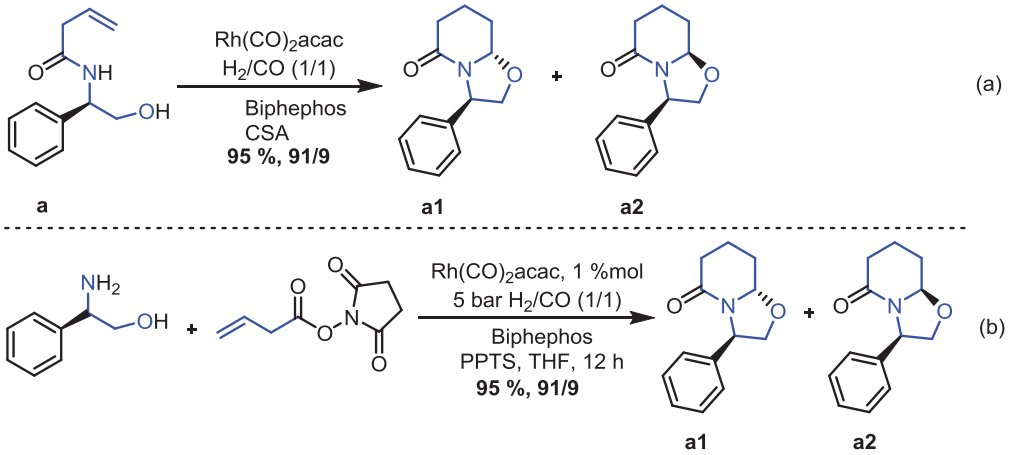


Schéma 137 : Réactions domino "cyclohydrocarbonylation/cyclisation" (a) et réaction domino multi-composant (b).

1.4. Synthèses divergente et convergente

Les concepts de "synthèses divergente et convergente" permettent l'accès à des composés poly-fonctionnalisés tels que les dendrimères.[145] Les dendrimères sont des macromolécules, constituées de monomères qui s'associent selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel. La construction arborescente s'effectue par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention à la fin de chaque cycle réactionnel d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. Cette construction se fait selon deux types de méthodes de synthèse : la synthèse convergente et la synthèse divergente.[146] La synthèse divergente consiste à construire la molécule en partant de son cœur et en fonctionnalisant ses branches au fur et à mesure en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface multifonctionnalisée (**Schéma 138a**). Par contre, la synthèse convergente quant à elle consiste à construire la molécule de la périphérie vers le cœur à l'aide de fragments qui sont rattachés lors d'une étape finale à un cœur plurifonctionnel (**Schéma 138b**). Dans les deux méthodes, le cœur poly-fonctionnalisé sur lequel se greffent les fragments est obtenu après une transformation chimique multivalente.

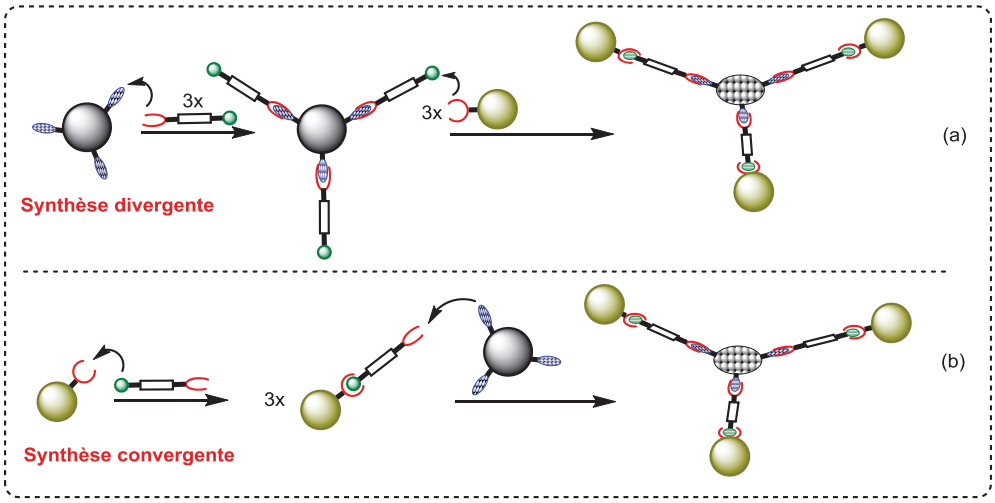


Schéma 138 : Représentation des principes de synthèses divergente (a) et convergente (b).

1.5. Réactions multivalentes

La valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaison qu'il peut former avec d'autres éléments en fonction de leurs configurations électroniques. Si l'on considère

[145] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim **1996**.
[146] a) D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci.A : Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719; b) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.

maintenant un processus biologique par exemple, où un ligand interagit avec un accepteur *via* un motif donné pour former un complexe, la notion de multivalence sera introduite lorsqu'un ligand comportant plusieurs fois ce même motif afin d'interagir avec le récepteur. On parlera ici alors de ligand multivalent.

Comme indiqué dans le **Schéma 139**, plusieurs méthodes permettent *a priori* d'accéder à des composés multivalents. Une première possibilité consiste à réaliser une réaction de couplage d'un bloc multifonctionnel comportant des motifs identiques avec un substrat identique (réaction de type couplage, **Schéma 139a**). Il est possible également de partir d'un substrat multifonctionnel comportant des fonctions qui peuvent être directement cyclisées avec des substrats libres (réaction de cyclisation intermoléculaire, **Schéma 139b**). La construction peut aussi avoir lieu *via* une réactivité de type RMC comportant une réaction de cyclisation puis la connexion des deux motifs résultants en une seule étape (réaction de type RMC, **Schéma 139c**). La construction de l'édifice multivalent peut être initialisée enfin à partir d'un substrat portant des motifs qui peuvent être cyclisés de façon intramoléculaire en une seule étape (réaction de type cyclisation intramoléculaire, **Schéma 139d**).

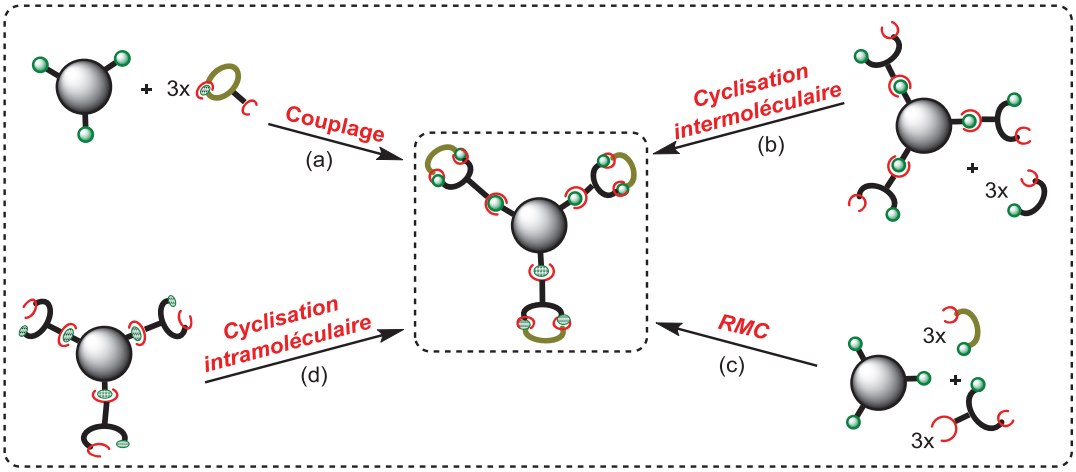
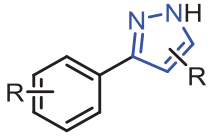
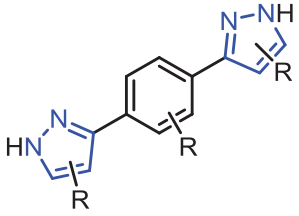
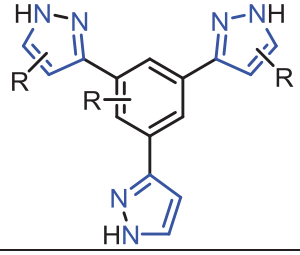
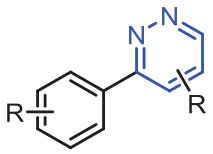
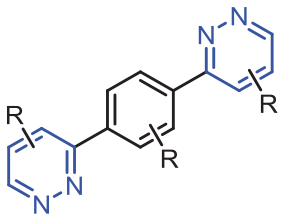
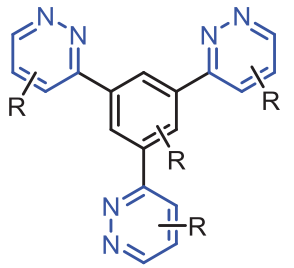
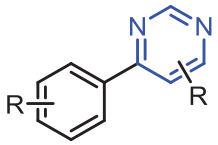
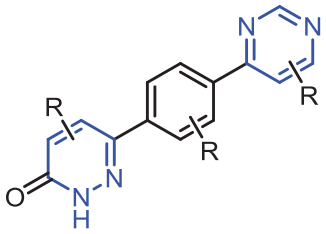
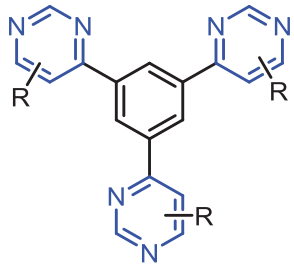


Schéma 139 : Représentation schématique des méthodes permettant l'accès à des structures multivalentes.

La bibliographie étant largement fournie en méthodes de synthèse de structures multivalentes, notre étude se limitera à décrire quelques exemples sélectionnés de synthèse d'hétérocycles multivalents représentés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 : Représentation de quelques hétérocycles multivalents.

Monovalent	Divalent	Trivalent
		
		
		

1.5.1. Composés multivalents obtenus par une réaction de couplage (voie a)

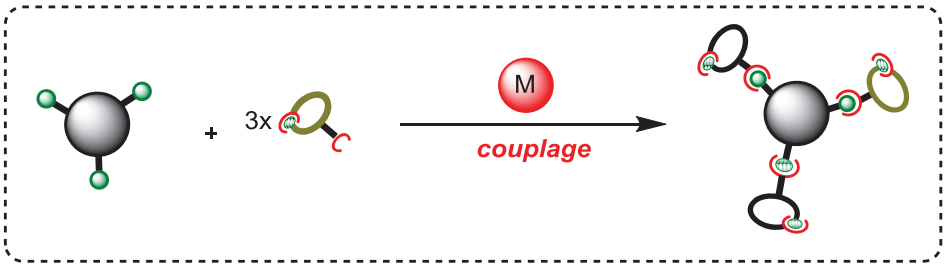


Schéma 140 : Représentation schématique d'accès à des composés multivalents par couplage organométallique.

Ce type de processus permettant l'accès aux hétérocycles monovalents[147] est bien connu, par contre en version multivalente, il n'existe à notre connaissance, que quelques exemples

[147] a) T. L. Draper, T. R. Bailey, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 748; b) S. Sengmany, E. Léonel, F. Polissaint, J-Y. Nédélec, M. Pipelier, C. Thobie-Gautier, D. Dubreuil, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 5631; c) B. Bhagat Singh; Y. Abhimanyu, K. Shailesh, K. Sangit, *J. Chem.*, **2014**, *38*(2), 827; d) S. Ian B.; Su, S. R. Rodrigo A.; G. Ryan, F. Yuta, S. Adam L., B. Phil S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* (38), 13194.

dans la bibliographie. Les travaux de Z. Peng *et coll*. en 2010 décrivent la synthèse de poly-triazines fonctionnalisées à propriétés opto-électroniques. Le dérivé trimérique **A** est obtenu à partir de l'iodotriazine **A1**. Après échange I/Mg et transmétallation avec l'organozincique $ZnCl_2$, **A2** est formé. Un couplage de type Negishi entre ce dernier et la diiodo-phényl triazine **A3** en présence du complexe Pd-PEPPSI-IPr conduit à la triazine **A** avec un rendement de 45 % (**Schéma 141a**). Cet exemple illustre un cas de couplage multivalent catalysé au palladium pour l'accès à des hétérocycliques multivalents. Ce même processus réalisé en utilisant le cuivre comme métal, permet l'accès aux composés trimériques bis-fonctionnalisés **B** et **B'** (**Schéma 141b**).[148]

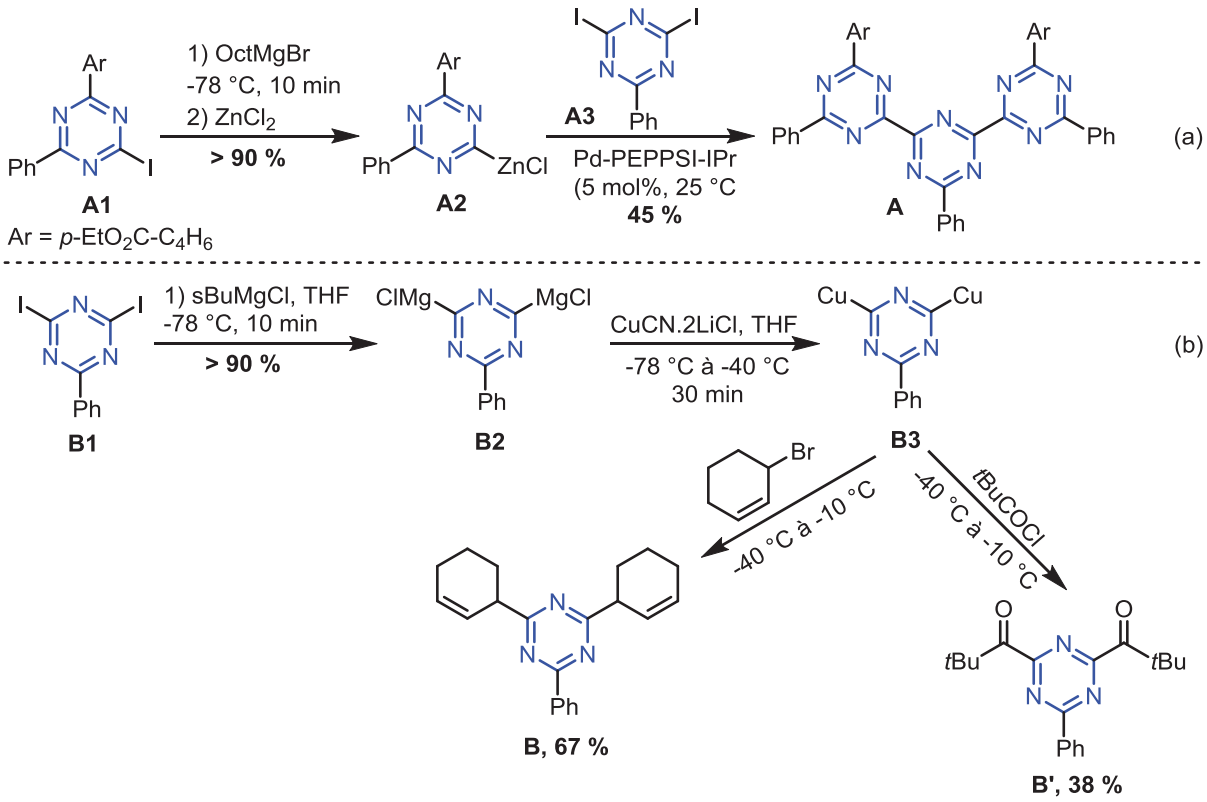


Schéma 141 : Synthèse de poly- triazines par couplage multivalent au palladium et au cuivre.

1.5.2. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclisation intermoléculaire (voie b)

Deux cas de cyclisation intermoléculaire conduisant aux composés multivalents sont distingués : la cyclo-condensation et la cyclo-addition (**Schéma 142**).

[148] Z. Peng, B. A. Haag, P. Knochel, *Org. Lett.,* **2010**, *12*(23), 5398.

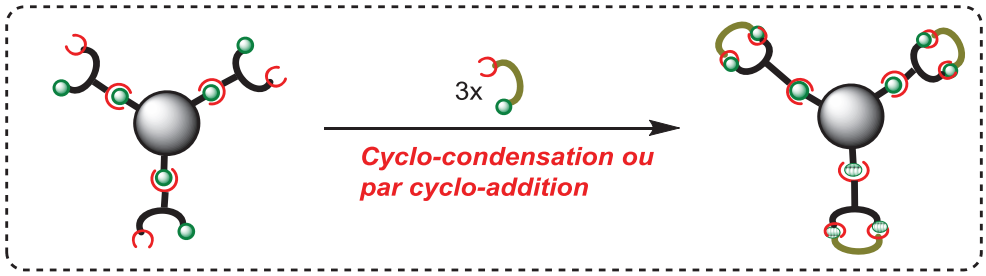


Schéma 142 : Représentation schématique de synthèse de composés multivalents par cyclisation intermoléculaire.

1.5.2.1. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclo-condensation

W. J. Coates *et coll*. ont ainsi décrit la synthèse des 1,4-bis(3-oxo-2,3-dihydropyridazin-6-yl)benzène qui correspondent à des inhibiteurs puissants de la phosphodiestérase.[149] Le dérivé bis(azinone) **D** est obtenu à partir du substrat 1,4-diacétylbenzène **A**. Dans un premier temps, **A** est converti en base de Mannich *via* un processus similaire à celui decrit par McEvoy et Allen.[150] L'intermédiaire obtenu subit ensuite une réaction d'addition-élimination en présence de cyanure de potassium pour donner un dinitrile qui est hydrolysé en diacide **B**. Une réaction de cyclo-condensation de ce diacide avec l'hydrazine hydratée permet d'accéder au bis(pyridazinone) **C** qui est enfin oxydé en présence d'un sel de sulfonate de sodium (**Schéma 143**).

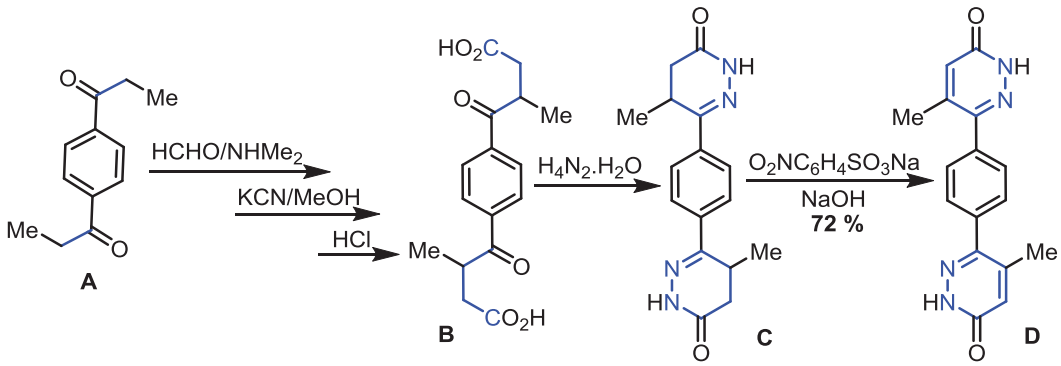


Schéma 143 : Synthèse d'un dérivé bis(azinone) **D** par cyclocondensation d'hydrazine sur un diacide **B**.

Suivant le même type de processus, S. Y. Yu *et coll*.[151] ont décrit la synthèse de ligands tris-pyrazoles **A** et **B** (**Schéma 144**). Le 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène **A1** en présence de

[149] W. J. Coates, H. D. Prain, M. L. Reeves, B. H. Warrington, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 173.
[150] F. J. McEvoy, G. R. Jr. Allen, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 23.
[151] S. Y. Yu, Q. Jiao, S. H. Li, H. P. Huang, Y. Z. Li, Y. J. Pan, Y. Sei, K. Yamaguchi, *Org. Lett*. **2007**, 9(7) 1379.

tert-butylate de potassium et d'acétylacétone conduit à l'intermédiaire **A2** avec un rendement de **40 %**.[152] Le traitement de ce dernier avec l'hydrazine hydratée permet d'isoler le tris-pyrazole **A** avec un rendement de **89 %** (**Schéma 144a**). Pour obtenir le tris-pyrazole **B**, le 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène **B1** est mis en réaction avec le 2-nitropropane et l'acétate de sodium dans un mélange de solvant (éthanol/DMSO) et en présence de 2,2,2-triméthoxy-4,5-diméthyl-1,3,2-dioxaphospholène. L'intermédiaire **B2** obtenu avec un rendement de **10 %**[153] est condensé avec l'hydrazine hydratée pour conduire au tris-pyrazole **B** avec un rendement de **85 %** (**Schéma 144b**).

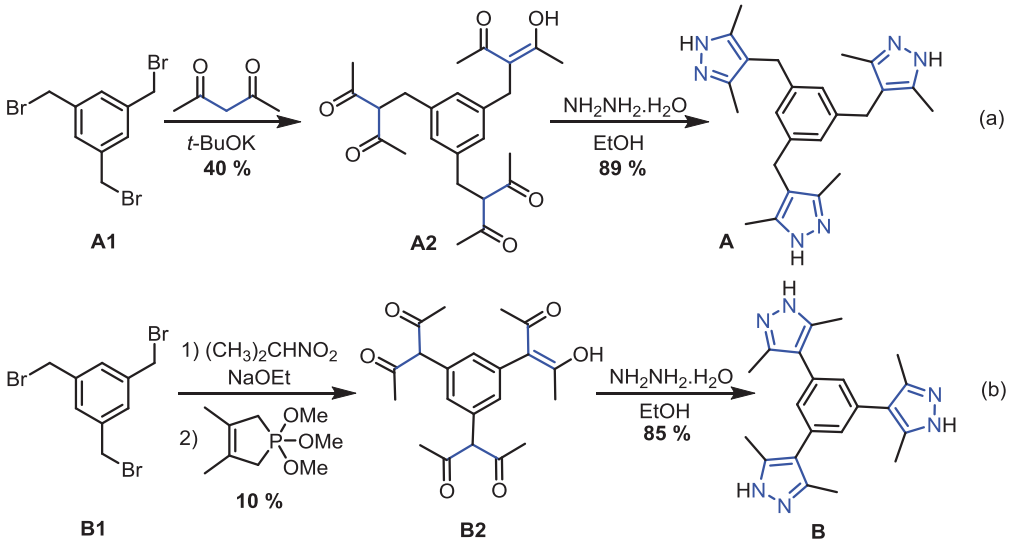


Schéma 144 : Préparation des tris-pyrazoles **A** et **B** par cyclo-condensation de l'hydrazine avec des dérivés poly-carbonylés.

D. N. Moreira *et coll*. ont décrit une méthode simple en un seul pot permettant d'obtenir des hétérocycles à cinq et six chaînons en milieu liquide ionique.[154] Le protocole de synthèse implique la réaction entre l'intermédiaire de type β-énamino-cétone **A** obtenu à partir du 1,4-diacétylbenzène avec les nucléophiles tels que l'hydroxylamine, les hydrazines (R_1NHNH_2, avec R_1 = H, Ph) et les amidines ($R_2C(NH)NH_2$, où R_2 = NH_2, Ph), donnant ainsi respectivement les bis-isoxazoles **B**, les bis-pyrazoles **C**, **D** et les bis-pyrimidines **E** avec de bons rendements (**Schéma 145**). Cette étude met en évidence l'interêt d'utiliser des liquides ioniques comme support efficace dans le processus de cyclo-condensation.

[152] D. F. Martin, W. C. Reliuans, M. *J.* Shamma, *Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 130.
[153] F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3547.
[154] D. N. Moreira, K. Longhi, C. P. Frizzo, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. P. Martins, *Catal. Commun.,* **2010,** *11*, , 476.

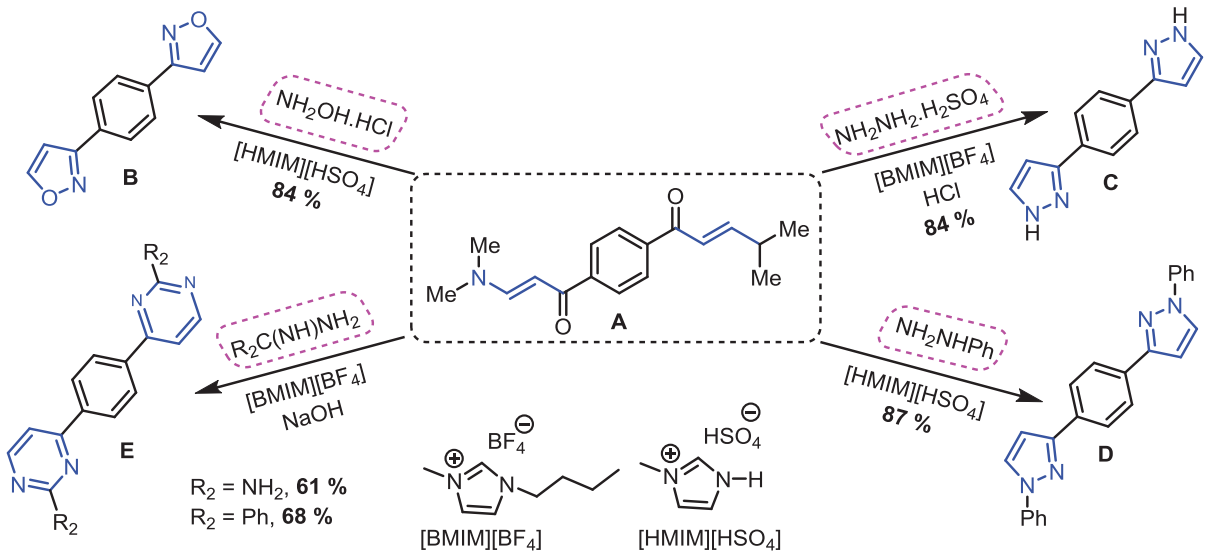
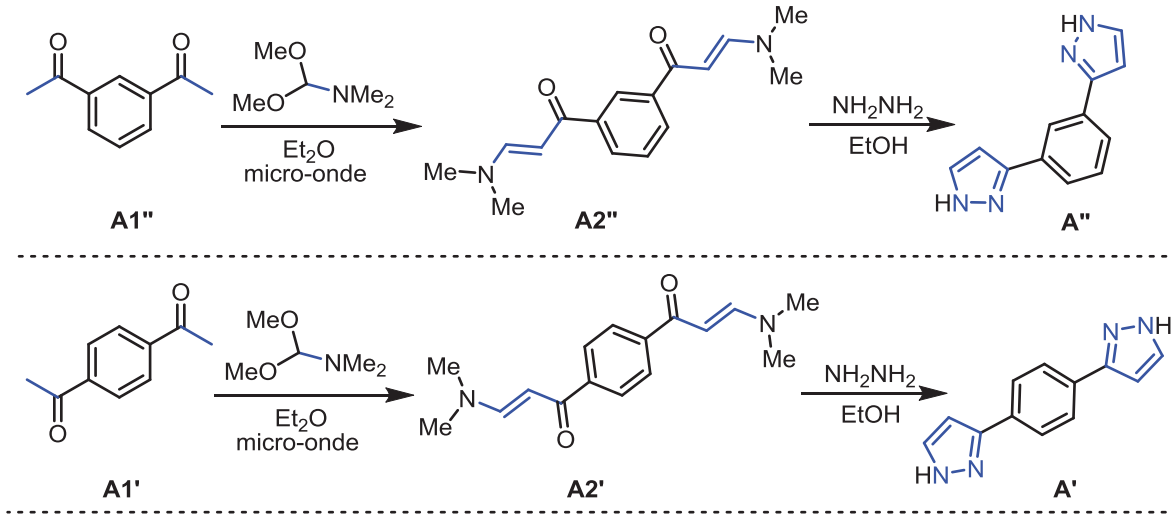


Schéma 145 : Synthèse de bis-isoxazoles **B**, bis-pyrazoles **C**, **D** et bis-pyrimidines E en milieu liquide ionique, à partir du précurseur **A**.

Ce type de cyclo-condensation a déjà été étudié par A. K. Pleier *et coll*. en 2001 pour la synthèse de bis- et tris-pyrazoles.[155] La condensation de précurseurs aromatiques dont le noyau phényle est substitué par deux ou trois groupements acyles **A1, A1', A1"** avec le *N*,*N*-diméthyl acétal diméthylformamide a permis d'obtenir les intermédiaires 1-aryl-3-(diméthylamino)-2-propénone **A2, A2', A2"** avec des rendement quantitatifs. Le traitement de ces derniers en présence d'hydrazine permet d'accéder aux phénylpyrazoles **A, A'** et **A"** correspondants (**Schéma 146**).



[155] A. K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis*, **2001**, *1*, 55.

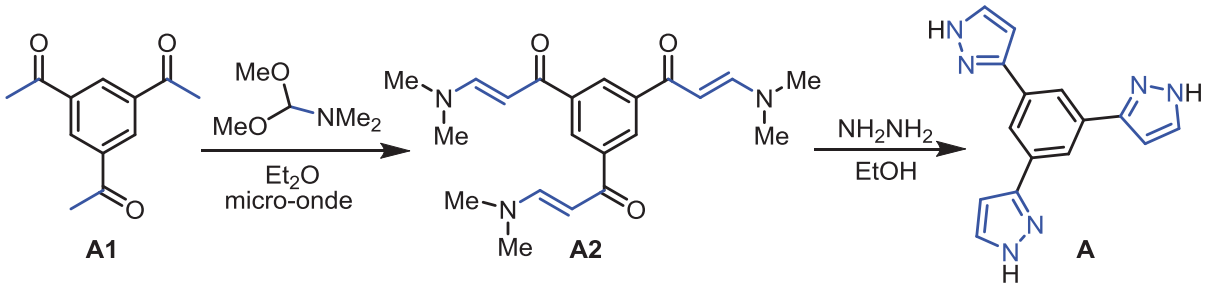
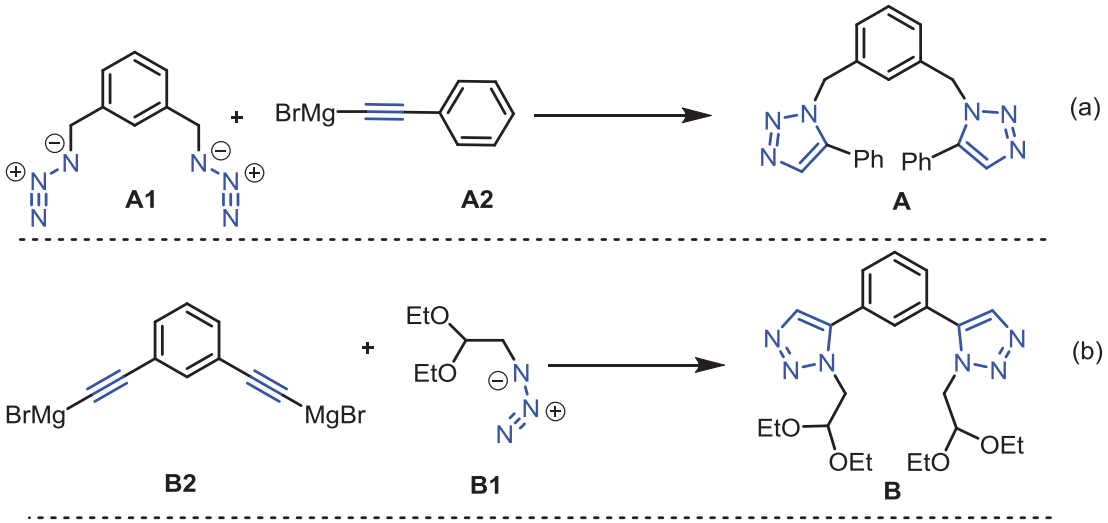


Schéma 146 : Préparation de poly-pyrazoles par cyclo-condensation de dérivés poly-β-aminoénones avec l'hydrazine.

1.5.2.2. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclo-addition

La cyclo-addition 1,3-dipolaire d'azotures et d'alcynes est l'une des approches les plus attrayantes pour la synthèse de 1,2,3-triazoles.[156] Les réactions d'acétylures de sodium, de lithium ou de magnésium avec des azotures organiques sont reportées dans la littérature.[157] La plupart de ces processus sont réalisés en version monovalente mais quelques exemples en version multivalente sont également connus.

A. Krasiński *et coll.* ont revisité les travaux antérieurs décrits par G. S. Akimova *et coll.* au sujet de la synthèse régiosélective de 1,2,3-triazoles *via* l'addition d'acétylures de magnésium sur les azotures.[158] Les rendements ont ainsi pu être améliorés et un éventail plus large d'azotures et d'alcynes utilisés. Quelques exemples représentatifs de ce processus en version divalente sont décrits dans le **Schéma 147**.



[156] R. Huisgen, In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; P. A. Padwa, Ed.; Wiley: New York, **1984**, 1-176.
[157] a) S. G. Fridman, N. M. Lisovska, *Zap. Inst. Khim., Akad. Nauk U.R.S.R., Inst. Khim.* **1940**, *6*, 353; b) N. M. Boyer, C. H Mack, N. Goebel, L. R. Morgan, Jr. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1051; c) G. S. Akimova, V. N. Chistokletov, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1965**, *1*, 2077; d) G. S. Akimova, V. N. Chistokletov, Petrov, A. A. *Zh. Org. Khim.* **1967**, *3*, 968; e) G. S. Akimova, V. N. Chistokletov, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1967**, *3*, 2241. f) G. S. Akimova, V. N. Chistokletov, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1968**, *4*, 389.
[158] A. Krasiński, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Org. Lett.,* **2004**, 6(8), 1037.

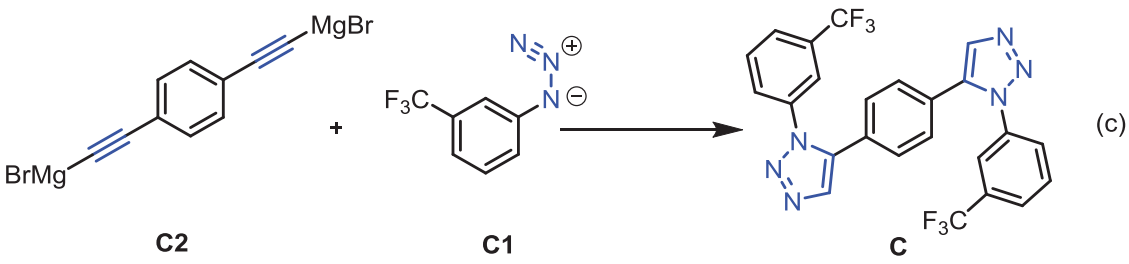


Schéma 147 : Synthèse de bis-triazoles 1,5-substitués par cycloaddition 1,3-dipolaire d'alcynes avec les azotures.

Le même type de synthèse a été effectué par S. W. Kwok *et coll*. en 2010, où ils ont montré que des acétylures suffisamment nucléophiles pouvaient être préparés à partir d'alcynes terminaux sans implication de réactifs agressifs de type organolithien ou organomagnésien.[159] Ces acétylures réagissent sélectivement avec des azotures organiques électrophiles donnant ainsi des triazoles 1,5-disubstitués dans des conditions douces et sans usage de métaux de transition. Les avantages de cette méthode sont multiples comme la simplicité expérimentale, la facilité d'isolement du produit, le faible coût et la disponibilité des réactifs. Ce processus est également applicable en version divalente comme le montre l'exemple représenté dans le **Schéma 152**.

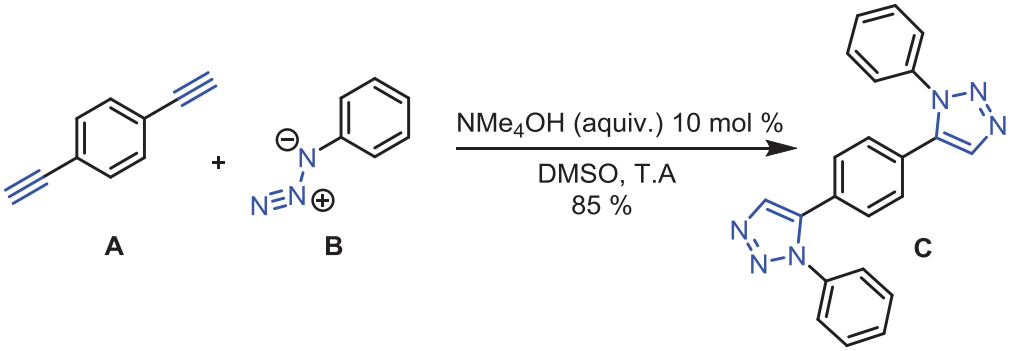


Schéma 148 : Synthèse de bis-triazoles 1,5-substitués par cycloaddition 1,3-dipolaire sans usage de catalyseurs métalliques.

[159] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Org. Lett.,* **2010**, 12(19), 4217.

1.5.3. Composés multivalents obtenus par réaction de type RMC (voie c)

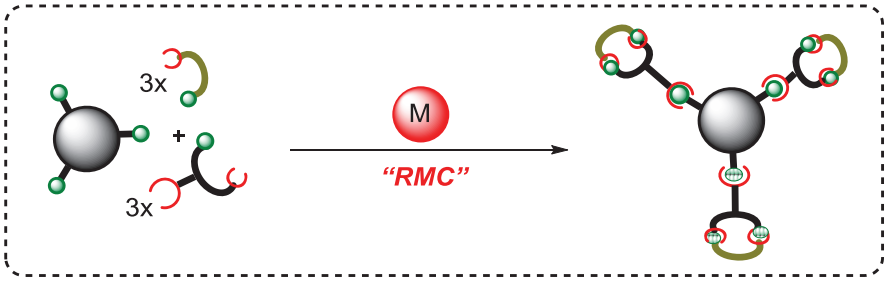


Schéma 149 : Réprésentation schématique d'accès à des composés multivalents par RMC mettant en jeu une réaction de cycloaddition catalysée par le cuivre.

Un exemple représentatif de ce type de processus "RMC" est la réaction de cyclisation 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC). Cette réaction decouverte de façon simultanée en 2001 par Sharpless *et coll.*[160]et par Meldal *et coll.*[161] est un exemple de "*chimie clic*" très rencontré dans la bibliographie. Les dérivés azotures, malgré des risques d'explosivité importants,[162] sont aujourd'hui très utilisés dans les processus CuAAC. (**Schéma 150**).[163]

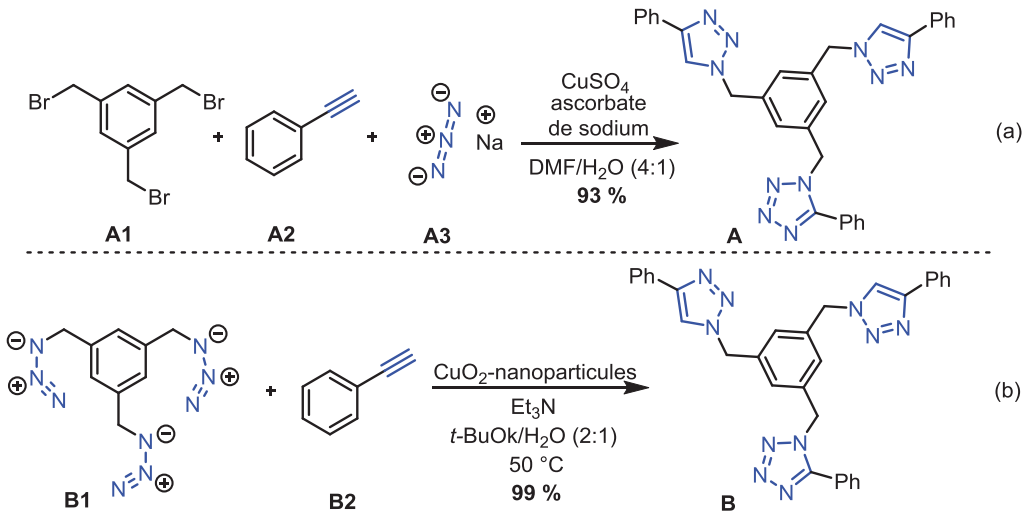


Schéma 150 : Synthèse monotope de poly-triazoles par catalyse au cuivre.

[160] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. R. Sharpless, *Ang. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2569.
[161] C. W. Tornoe, C. Christension, M. Meldal, *J. Org. Chem*. **2002**, *67*, 3057.
[162] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. R. Sharpless, *Ang. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2004.
[163] a) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev*., **2010**, *39*, 1302; b) A. K. Feldman, B. Colasson, V. V. Fokin, *Org. Lett*., **2004**, *6* (22), 3897; c) K. Jayaramulu, V. M. Suresh, T. K. Maji, *Dalton Trans*., **2015**, *44*, 83; d) H. López-Ruiz, J. E. Cerda-Pedro, S. Rojas-Lima, I. Pérez-Pérez, B. V. Rodríguez-Sánchez, R. Santillan, O. Coreño, *ARKIVOC*, **2013**, (iii), 139; e) T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett*., **2004**, *6*, 2853.

Un processus similaire a été employé par B. Happ *et coll*. pour la synthèse de dérivés bis(triazoles)pyridazines. La réaction CuAAC (**Schéma 151a**) entre le bis(éthynyle)-pyridazine **A1** et l'azoture **A2** en présence de sulphate de cuivre (II) et d'ascorbate de sodium permet d'obtenir en un seul pot, la 3,6-bis(4-triazolyle)pyridazine **A**.[164] Le bis-triazole **B** a été synthétisé après déprotection *in situ* des groupes TMS de **B1** suivie par une réaction CuAAC avec l'azoture **B2** (**Schéma 151b**). Il est à noter qu'au cours de ce processus, une quantité importante d'ions Cu(I) est complexée par les produits **A** et **B** formés, et donc l'action de l'acide éthylènediamine-tétra-acétique (EDTA) représente une étape essentielle pour la purification de ces bis-triazoles.

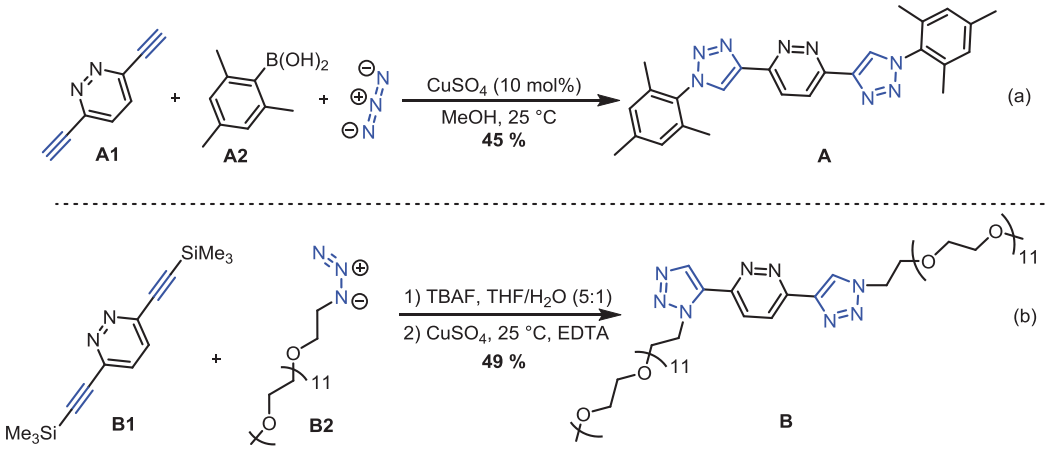


Schéma 151 : Synthèse des 3,6-bis(4-triazoles)pyridazines A et B via une réaction CuAAC à partir des précurseurs alcynes et azotures

1.5.4. Composés multivalents obtenus par une réaction de cyclisation intra-moléculaire (voie d)

Nous avons décrit au début de ce chapitre une méthode permettant la fonctionnalisation de liaisons CH en version intramoléculaire pour l'accès à des hétérocycles azotés. Au cours de ce processus, les précurseurs sujets à la cyclisation étant des mono-hydrazones, une seule cyclisation était mise en jeu. Nous avons décidé d'étendre cette méthodologie à des poly-hydrazones dans l'objectif de réaliser plusieurs cyclisations et d'obtenir les structures poly-fonctionnalisées correspondantes. La stratégie résumée sur le **Schéma 152**, illustre le processus de cyclisation intramoléculaire catalysé par un métal de transition que nous avons envisagé.

[164] a) B. Happ, G. M. Pavlov, E. Altuntas, C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter, H. Görls, W. Günther, U. S. Schubert, *Chem. Asian J*. **2011**, **6**, 873; B. Happ, D. Escudero, M. D. Hager, C. Friebe, A. Winter, H. Goerls, E. Altuntas, L. Gonzalez, U. S. Schubert, *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 4025.

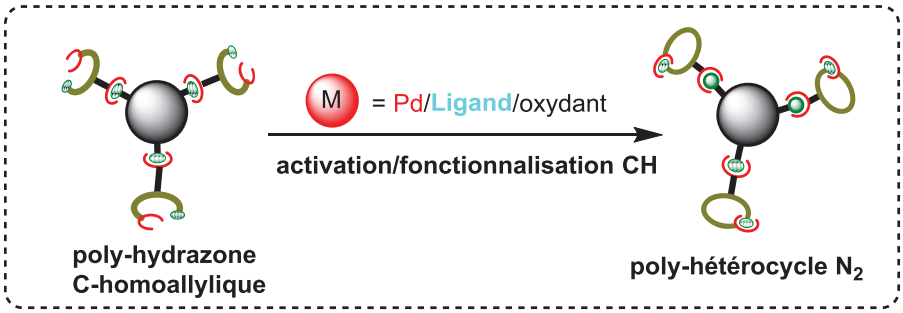


Schéma 152 : Représentation schématique d'accès à des composés hétérocycliques multivalents par cyclisation intramoléculaire.

Afin d'atteindre cet objectif, la première étape a consisté à préparer les poly-hydrazones C-homoallyliques.

2. Réaction de catalyse de N-allylation et N-vinylation intramoléculaire d'hydrazones C-homoallyliques : substrats multivalents

En partant de précurseurs de type bis- ou tris-hydrazone C-homoallylique, nous nous sommes demandé, s'il serait possible d'accéder de façon sélective aux bis- et tris-pyrazoles et pyridazines correspondants (**Schéma 153**). Les composés multivalents présentent une complexité de structure qui est absente chez leurs analogues monovalents. La nature des liaisons qu'ils peuvent former, leurs structures principales et aussi la densité des éléments de liaison sont les différents paramètres qui peuvent intervenir.

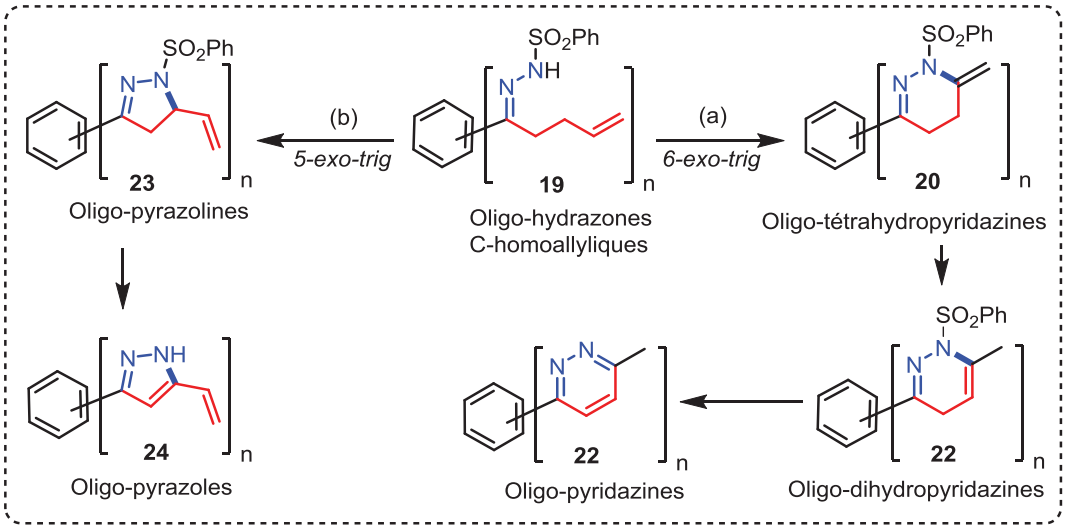


Schéma 153 : Représentation des processus de N-vinylation (a) et de N-allylation (b), pour l'accès aux poly-pyrazoles et poly-pyridazines correspondants.

Compte tenu de cela, il est évident que les poly-pyrazoles et -pyridazines pourraient présenter des propriétés différentes. Notre objectif premier a été le développement d'une méthode d'accès à ces composés difficilement synthétisables par des méthodes classiques. Ensuite, une attention particulière sera portée sur leurs propriétés physico-chimiques et notamment leurs propriétés spectrales (absorption, fluorescence).

2.1. Synthèse des substrats de type oligo-hydrazones C-homoallyliques

La méthode de synthèse des mono-hydrazones C-homoallyliques développée précédement a été utilisée ici pour la préparation des oligo-hydrazones **19a-c** (**Schéma 154**). Ces hydrazones sont obtenues en deux étapes à partir des poly-cétones commerciales **17a-c**. La première étape consiste à condenser la phényl hydrazine sulfonylée en présence d'une quantité catalytique d'APTS sur la bis- ou tris-cétone, au reflux de l'éthanol absolu pendant 2 heures.[165] Les intermédiaires **18a-c** sont isolés sous forme solide après précipitation à froid avec de bons rendements (**Schéma 154, Tableau 20**). L'identification des structures de ces intermédiaires **18a-c** a été effectuée par combinaison de plusieurs méthodes de caractérisation (RMN ^{1}H et ^{13}C, IR, masse). En RMN ^{1}H, l'information principale est l'apparition des signaux relatifs au groupement hydrazone. A noter que le groupement CH_3 résonne sous forme d'un singulet vers +2,1 ppm, les groupements aromatiques entre +7,3 et +7,9 ppm et le groupement NH sous forme d'un singulet vers +10,7 ppm. Ces observations ont été confirmées en RMN ^{13}C où les groupements CH_3 sont facilement identifiables vers +14,8 ppm, alors que les atomes de carbones quaternaires (CN et CS) apparaissent respectivement vers 140,0 et 154,0 ppm. En spectroscopie IR, une bande observée vers 1446-1646 cm^{-1} est attribuée à la fréquence de vibration de la liaison C=N. La fréquence de vibration de la fonction NH est observée vers 3090-3220 cm^{-1}.

[165] M. Al-Smadi, F. Al-Momani, *Molecules,* **2008**, *13*, 2740.

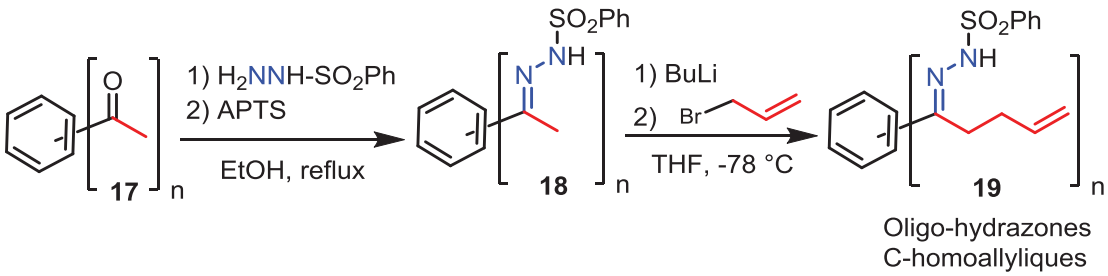


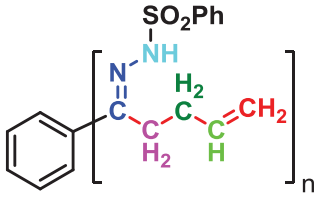
Schéma 154 : Synthèse des oligo-hydrazones C-homoallyliques **19a-c** à partir des poly-cétones **17a-c**.

Tableau 20 : Préparation d'oligo-hydrazones C-homo-allyliques **19a-c**. **3a** : mono-hydrazone de référence obtenue à partir de son précurseur **2a**.

Composé	Position	n	Rdt (%)
2a	1	1	**100**
18a	1,3-	2	**100**
18b	1,4-	2	**94**
18c	1,3,5-	3	**100**
3a	1	1	**88**
19a	1,3-	2	**85**
19b	1,4	2	**86**
19c	1,3,5-	3	**73**

Ensuite, lors de la deuxième étape, la double déprotonation des intermédiaires **18a-c** effectuée dans le THF à basse température (-78 °C) par le *n*-BuLi suivie de l'addition du bromure d'allyle permet d'accéder aux oligo-hydrazones **19a-c** avec de bons rendements (73-86 %). Ces hydrazones ont été totalement caractérisées par des méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H et ^{13}C, IR, SM). Les données de **19a-c** diffèrent de celles des intermédiaires **18a-c** : en RMN ^{1}H, il ya disparition du singulet correspondant au groupement CH_3 et l'apparition d'un quadruplet vers +2,1 ppm et d'un triplet vers +2,8 ppm qui correspondent aux deux groupements CH_2 situés en position α et β de la fonction hydrazone. Il faut noter également l'apparition de multiplets vers +5,0 ppm et +5,8 ppm attribués respectivement aux groupements CH et CH_2 de la double liaison. En RMN ^{13}C, les groupements CH_2 en position α et β de la fonction hydrazone apparaissent vers +26,4 et +29,9 ppm et ceux de la double liaison résonnent vers +116,1 ppm (CH_2) et 137,1 ppm (CH) (**Tableau 21**).

Tableau 21 : Déplacements chimiques RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR des oligo-hydrazones **19a-c**. (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-CH_2	-CH_2	=CH_2	HC=	-NH	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,8	2,1	4,9-5,0	5,7	10,8	-
RMN ^{13}C (δ)	26,2	29,8	116,1	137,3	-	140,0
IR (ν)	-		-	-	-	1600-1650
19a-c	 (n = 2, 3)					

En spectroscopie IR, les fréquences d'élongation des liaisons C=N apparaissent dans la zone 1600-1650 cm^{-1}, et celle des liaisons N-H vers 3200 cm^{-1} (**Figure 1**).

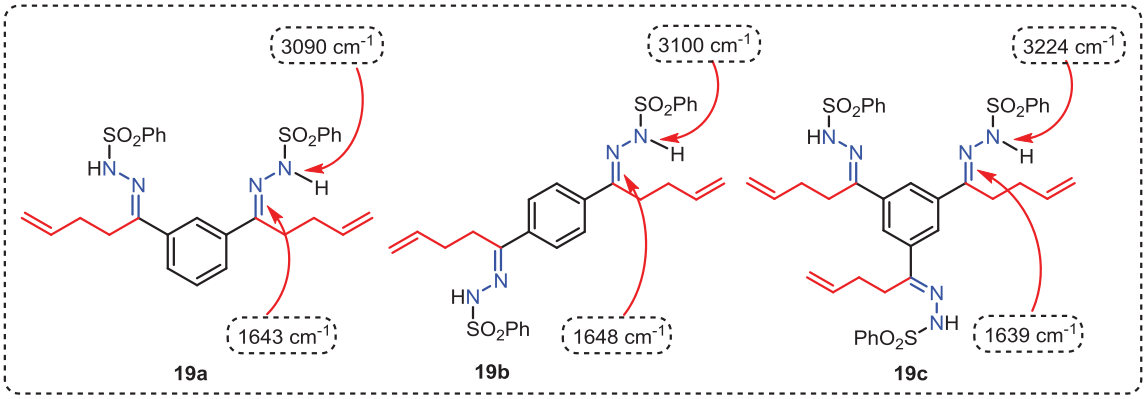
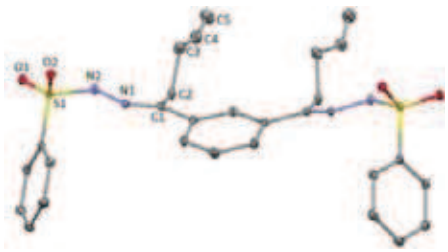
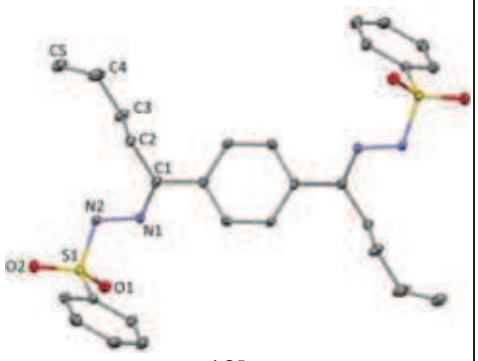
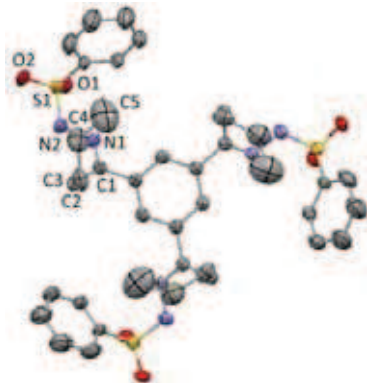


Figure 1 : Quelques valeurs de fréquences IR, caractéristiques des oligo-hydrazones 19a-c.

Ces hydrazones **19a-c** ont été cristallisées dans un mélange de solvant organique (MeOH/Et_2O) à T.A et les mono-cristaux ont fait l'objet d'une analyse par diffraction des rayons X (**Tableau 22**).

Tableau 22 : Structures à l'état solide des hydrazones **19a-c** obtenues par diffraction des rayons X et leurs paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **19a**	C1-C2 = 1,512(3) C1-N1 = 1,286(3) N1-N2 = 1,397(2) C2-C1-N1 =125,16(18) C1-N1-N2 =117,25(17) N1-N2-S1 =112,89(13)	Formule : $C_{28}H_{30}N_4O_4S_2$ système : monoclinique groupe d'espace $P\ 1\ 2_1/m1$

 **19b**	C1-C2 = 1,514(3) C1-N1 = 1,281(3) N1-N2 = 1,395(3) C2-C1-N1 =125,16(18) C1-N1-N2 =117,25(17) N1-N2-S1 =112,89(13)	Formule : $C_{28}H_{30}N_4O_4S_2$ système : orthorhombique groupe d'espace *P*-1
 **19c**	C1-C2 = 1,572(6) C1-N1 = 1,270(5) N1-N2 = 1,409(4) C2-C1-N1 = 115,5(3) C1-N1-N2 = 117,8(3) N1-N2-S1 = 116,2(4)	Formule : $C_{39}H_{42}N_6O_6\ S_3$ système : trigonal groupe d'espace *P*-3

De façon imagée, l'hydrazone **19a** adopte une géométrie de type "crabe" *cis* où le noyau phényle serait le corps et les extrémités hydrazones correspondraient aux pinces. L'hydrazone **19b** adopte quant à elle une géométrie de type "crabe" *trans*. Les deux groupements homoallyliques sont en position *trans* par rapport au noyau phénylène central. L'hydrazone **19c** présente une géométrie de type "pieuvre" où les pattes correspondraient aux extrémités hydrazones (**Tableau 22**).

La comparaison des données structurales indique que, les valeurs des longueurs de liaisons et des angles des oligo-hydrazones **19a-c** sont similaires à celles de leurs analogues mono-valents **3a-o**.

Ces oligo-hydrazones **19a-c** ont été engagées dans un deuxième temps dans les réactions de cyclisation C-H oxydante catalysées au palladium avec des ligands phosphines.

2.2. Catalyse de N-vinylation multivalente *6-exo-trig*

Les conditions utilisées pour la cyclisation de l'hydrazone monovalente **3a** ont été testées dans le cas des oligo-hydrazones **19a-c**. A noter que ces hydrazones sont utilisées après cristallisation pour éviter toute trace d'acide résiduelle. Dans un premier temps, l'hydrazone **19a** a été mise en présence de 10 mol % de $Pd(OAc)_2$, de 10 mol % de **BIPHIMIP**, de 2

équiv. de benzoquinone dans le THF à 45 °C. Après 36 heures de réaction, la phényl-bis(méthylène-tétrahydropyridazine) **20a** a été isolée après purification avec un rendement de 67 %. Les mêmes conditions ont été ensuite utilisées pour la cyclisation des analogues **19b-c** et les oligo-tétrahydropyridazines **20b-c** ont pu être isolées avec des rendements respectifs de 71 et 55 % (**Schéma 155**).

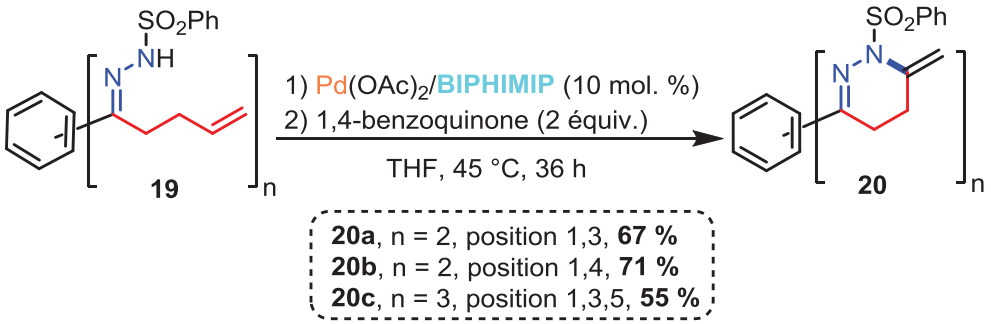
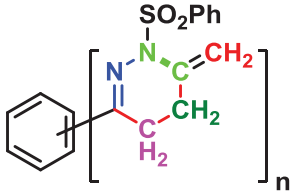


Schéma 155 : Synthèse des oligo-tétrahydropyridazines **20a-c** à partir des oligo-hydrazones C-homoallyliques **19a-c**.

L'identification des structures de ces pyridazines **20a-c** a été effectuée par combinaison de plusieurs méthodes de caractérisation (RMN ^{1}H et ^{13}C, IR, masse).

En RMN ^{1}H, la différence entre les précurseurs hydrazones et les tétrahydropyridazines formées se situe au niveau de la disparition des signaux relatifs au groupement allyle et à la fonction NH. Les deux signaux vers +4,8 et +5,5 ppm correspondent aux atomes d'hydrogène géminaux de la double liaison exocyclique. Deux triplets sont également observés vers +2,3 et +2,7 ppm pour les groupements CH_2 endocycliques.

Tableau 23 : Valeurs caractéristiques de déplacements chimiques RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR des oligo-tétrahydropyridazines **20a-c**. (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-CH_2	-CH_2	=CH_2	C-N	C=N
RMN ^{1}H (δ)	2,7	2,3	4,8 et 5,5	-	-
RMN ^{13}C (δ)	24,8	25,1	103,8	137,0	138,0
IR (ν)	-		-	-	1643
20a-c	 (n = 2, 3)				

La formation de la structure cyclique à six chaînons est également confirmée en RMN ^{13}C où les groupements CH_2 endocycliques résonnent vers +24,8 et +25,1 ppm, alors que le groupement CH_2 de la double liaison exocyclique résonne vers +103,8 ppm. En spectroscopie IR, une bande observée vers 1642 cm^{-1} est attribuée à la fréquence de vibration de la liaison C=N (**Tableau 23 et Figure 2**).

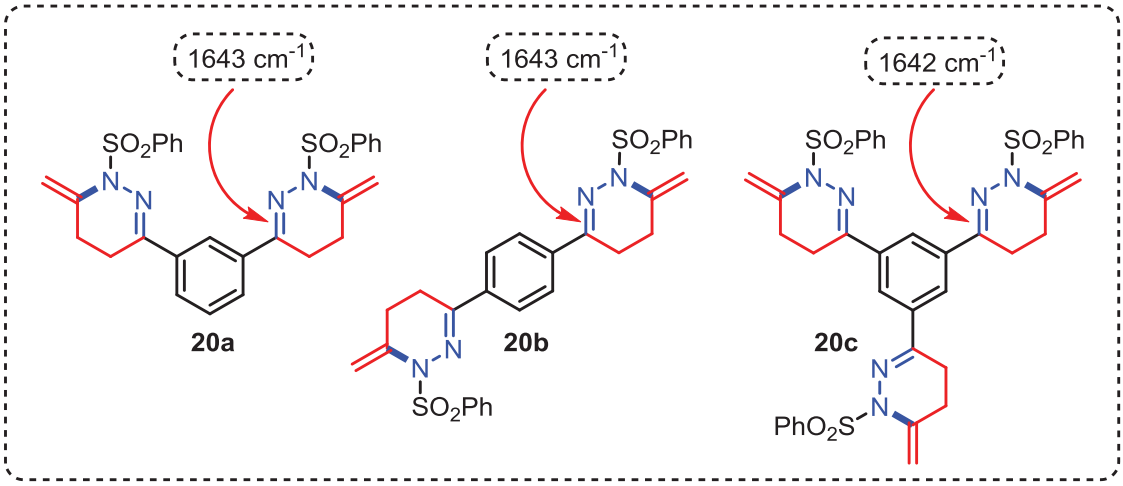
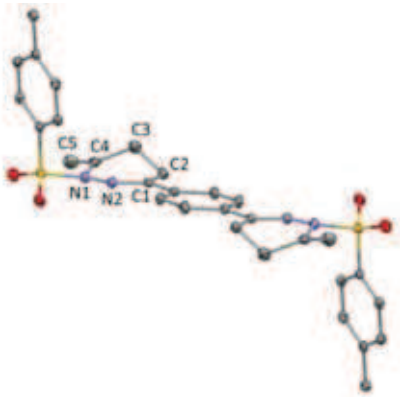


Figure 2 : Quelques valeurs des fréquences d'élongation IR caractéristiques des oligo-tétrahydropyridazines **20a-c**.

La tétrahydropyridazine **20a** a été cristallisée dans un mélange de solvant organique (DCM/Et_2O) à T.A et les mono-cristaux ont été caractérisés par analyse de diffraction des rayons X (**Tableau 24**).

Tableau 24 : Structure à l'état solide de la pyridazine **20a** obtenue par diffraction des rayons X et quelques paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **20a**	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-C2 = 1,507(3) C1-N2 = 1,291(2) N1-N2 = 1,384(3) C2-C1-N2 =122,8(2) C1-N2-N1 =119,85(18) C4-N2-N1 =123,13(16)	Formule : $C_{30}H_{30}N_4O_4S_2$ système : triclinique groupe d'espace *P*-1

La structure RX de **20a** montre que chaque cycle pyridazine à six chaînons adopte une géométrie de type "bateau". Les valeurs des longueurs de liaisons et des angles de **20a** sont similaires à celles de l'analogue monovalent **13a**.

2.3. Isomérisation et accès aux oligo-1,4-dihydropyridazines

Par simple dissolution des tétrahydropyridazines **20a-c** dans $CDCl_3$ technique (non séché) à T.A, une isomérisation "exocyclique-endocyclique" de la double liaison est observée conduisant aux 1,4-hydropyridazines **21a-c**, au bout d'une heure de réaction (**Schéma 156**). Il est intéressant de remarquer que nous retrouvons ici le même comportement que celui observé en série mono-valente. Malgré leur instabilité, ces intermédiaires ont pu être caractérisés par les méthodes spectroscopiques standards (RMN ^1H et ^{13}C).

En RMN ^1H, la différence entre la structure de **20** et de **21** se situe au niveau de la disparition des signaux correspondants aux atomes d'hydrogène géminaux de la double liaison exocyclique et l'apparition d'un signal pour le groupement méthyle vers +2,2 ppm, intégrant pour 6H (**21a** et **21b**) et pour 9H (**21c**). A noter également la disparition d'un groupement CH_2 et l'apparition d'un groupement CH vers +4,8 ppm, intégrant pour 2H dans **21a-b** et pour 3H dans **21c**.

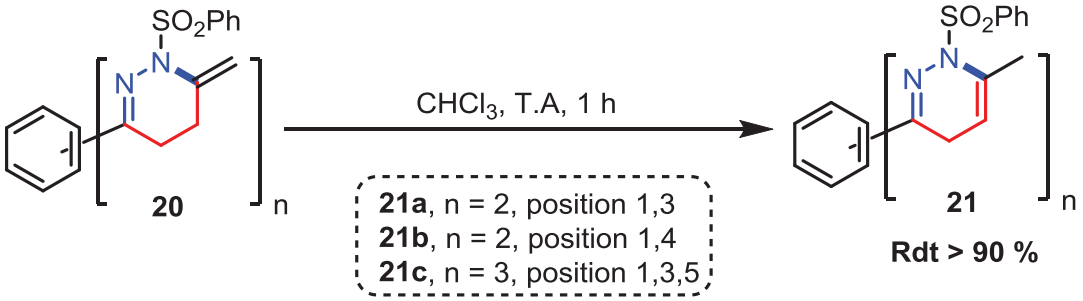
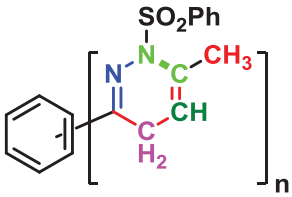


Schéma 156 : Isomérisation des bis- et tris-tétrahydropyridazines **20a-c** en leur isomères 1,4-dihydropyridazines **21a-c**.

Ces différences ont été confirmées en RMN ^{13}C avec la disparition des signaux des atomes de carbone vinylique et des atomes de carbone en position α de la double liaison et l'apparition de nouveaux signaux pour les groupements CH_3 (+19,8 ppm) et CH (+102,1 ppm).

En spectroscopie IR, des bandes observées dans la zone 1584-1700 cm^{-1} sont attribuées aux fréquences de vibration des liaisons C=N (**Tableau 25**).

Tableau 25 : Déplacements chimique RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR des oligo-1,4-dihydropyridazines **21a-c** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-CH_2	-CH	-CH_3	C-N	C=N
RMN ^{1}H (δ)	3,08	4,85	2,26	-	-
RMN ^{13}C (δ)	29,7	102,1	19,8	138,8	147,9
IR (ν)	-		-	-	1584-1700
21a-c	 (n = 2, 3)				

2.4. Aromatisation-élimination, accès aux pyridazyl-benzènes

Le traitement des bis- et tris-dihydropyridazines en milieu basique (AcONa ou NaOH) dans le THF à 65 °C permet d'obtenir les isomères aromatiques **22a-c** après une N-élimination de deux ou trois molécules d'acide sulfinique (en fonction de la dihydropyridazine de départ). L'utilisation de AcONa nécessite des temps d'aromatisation-élimination plus longs que dans le cas de NaOH. Cette dernière permet d'accéder aux isomères aromatiques en 3 heure, à 65 °C dans le THF (**Schéma 157**).

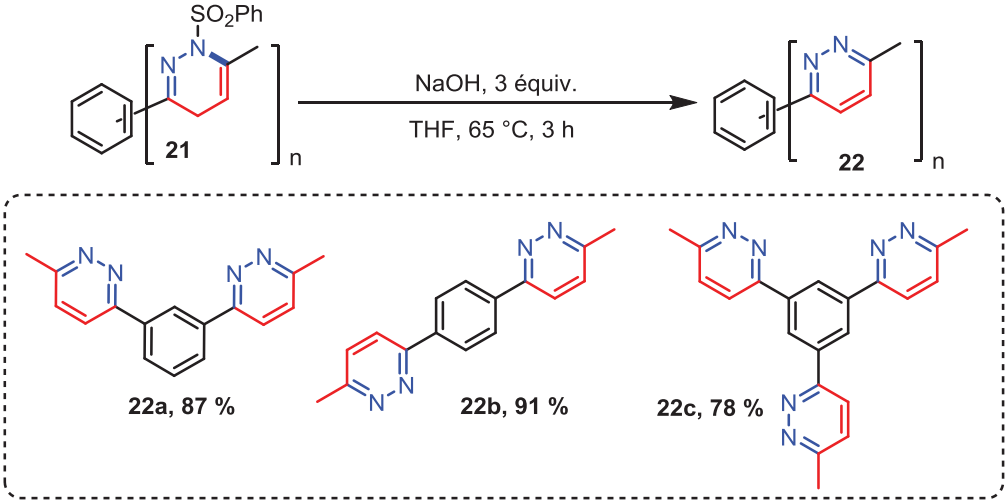


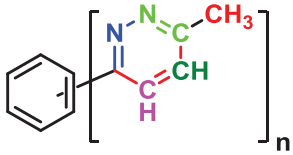
Schéma 157 : Aromatisation des bis- et tris-dihydropyridazines **21a-c** en pyridazylbenzènes **22a-c** par action de NaOH.

En RMN ^{1}H, la formation des pyridazylbenzènes **22a-c** est caractérisée par la disparition des signaux attribués au groupement méthylène endocyclique. Le groupement CH_3 résonne

dans la même région (**Tableau 25**, +2,2 ppm ; **Tableau 26**, +2,8 ppm). Les signaux restants qui apparaissent au-delà de +7,0 ppm correspondent aux atomes d'hydrogène des noyaux aromatiques (phényle et pyridazine). Ces observations ont été confirmées en RMN ^{13}C où les groupements CH_3 sont facilement identifiables vers +22,1 ppm; les autres atomes de carbone de type aromatique résonnent au-delà de +124,0 ppm. En spectroscopie IR, la liaison C=N présente une fréquence de vibration dans la zone 1413-1735 cm^{-1} (**Tableau 26** et **Figure 3**).

Les pyridazylbenzènes **22a** et **22b** ont pu être caractérisées par diffraction des rayons X. Des monocristaux ont été obtenus dans un mélange de solvant organique (DCM/Et_2O) à T.A (**Tableau 27**).

Tableau 26: Déplacements chimique RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR des pyridazylbenzènes **22a-c** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-CH	-CH	$-CH_3$	C-N	C=N
RMN ^{1}H (δ)	9,0	8,0	2,8	-	-
RMN ^{13}C (δ)	-	-	22,1	156,3	159,2
IR (ν)	-	-	-	-	1413-1735
22a-c	 (n = 2, 3)				

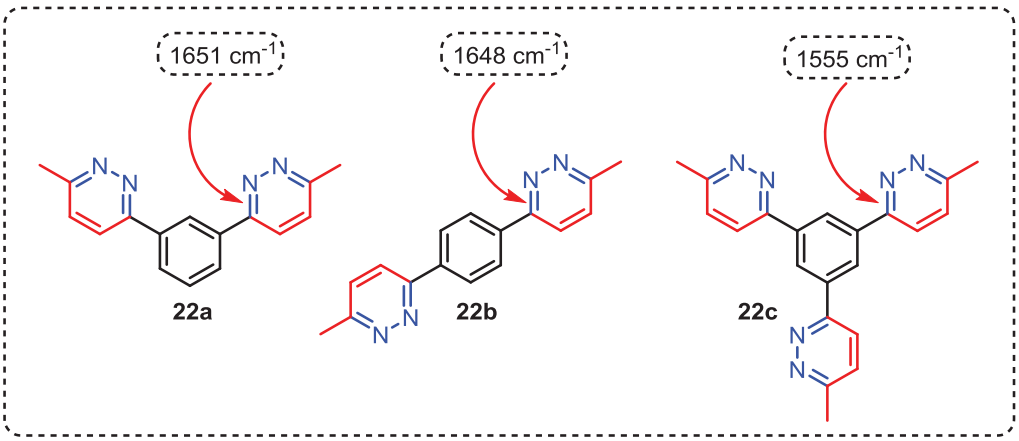
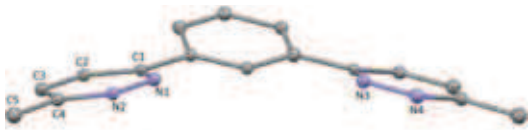


Figure 3 : Quelques valeurs des fréquences IR caractéristiques des pyridazylbenzènes **22a-c**.

Les structures RX de **22a** et **22b** indiquent la planéarité de chaque cycle dû à un caractère aromatique. L'ensemble de la molécule n'est cependant pas plane, on observe un angle de torsion (φ) de 20 ° pour **22a** et de 22 ° pour **22b** entre le noyau pyridazine et le noyau phényle

(**Tableau 27**). Noter que dans la pyridazylbenzène **22a**, les deux fonctions N_2 se situent du même coté du noyau phényle alors que dans **22b**, les deux fonctions N_2 se situent de part et d'autre du noyau phényle. Les valeurs des longueurs de liaisons et des angles dans **22a-b** sont du même ordre de grandeur que celles de leurs analogues monovalents.

Tableau 27 : Structures à l'état solide des pyridazylbenzènes **22a-b** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilités.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **22a**	C1-C2 = 1,397(8) C1-N1 = 1,333(8) N1-N2 = 1,341(7) C2-C1-N1 = 122,2(6) C1-N1-N2 = 120,4(6) N1-N2-C4 = 119,8(5)	Formule : $C_{16}H_{14}N_4$ système : triclinique groupe d'espace *P*-1
22b	C1-C2 = 1,4086(17) C1-N1 = 1,3397(16) N1-N2 = 1,3471(15) C2-C1-N1=121,99(12) C1-N1-N2=119,79(11) N1-N2-C4=120,59(11)	Formule : $C_{16}H_{14}N_4$ système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c

2.5. Catalyse de N-allylation multivalente *5-exo-trig*

Selon la méthode developpée en version mono-valente, nous avons démontré que le processus 5-*exo-trig* conduisait à la formation de pyrazoles avec le système catalytique suivant : [$Pd(OAc)_2$/**BIPHIMIP**/APTS/1,4-benzoquinone]. Nous avons donc décidé d'appliquer ces conditions en série multivalente. Nous ne présenterons ici que des résultats préliminaires mettant en jeu la bis-hydrazone **19b**.

Le substrat **19b** a été ainsi mis en réaction avec 10 mol % de $Pd(OAc)_2$, 10 mol % de **BIPHIMIP**, 2 équiv. de 1,4-benzoquinone et 10 mol % d'APTS, dans le THF, à 45 °C pendant 36 heures. Dans ces conditions, un mélange des produits de cyclisation bis-pyridazine **20b** et bis-pyrazoline **23b** dans un rapport 50/50 et un rendement global de **66 %** (**Schéma 158**). Ces hétérocycles ont été séparés par chromatographie sur gel de silice.

La bis-pyrazoline **23b** a été entièrement caractérisée par les méthodes spectroscopiques standards (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR et masse). En RMN ^{1}H, elle est caractérisée par l'apparition de deux multiplets à +3,0 et +3,2 ppm, intégrant chacun pour 2H qui correspondent aux groupements CH_2 endocycliques. Un autre multiplet observé à +4,4 ppm (qui intègre pour 2H) est attribué au groupement CH en position α de la double liaison C=C. Les groupements CH et CH_2 de la fonction allylique résonnent sous forme de multiplet à +5,3 et +6,1 ppm et intégrent respectivement pour 2 et 4H.

En RMN ^{13}C, un signal observé à +40,2 ppm correspond au groupement CH_2, le groupement CH du cycle pyrazole résonne quant à lui à +64,75 ppm. Les atomes de carbones CH_2 et CH allyliques résonnent respectivement à +116,2 et +136,2 ppm.

En spectroscopie IR, la fréquence d'élongation de la liaison C=N apparait vers 1595 cm^{-1} (**Tableau 28**).

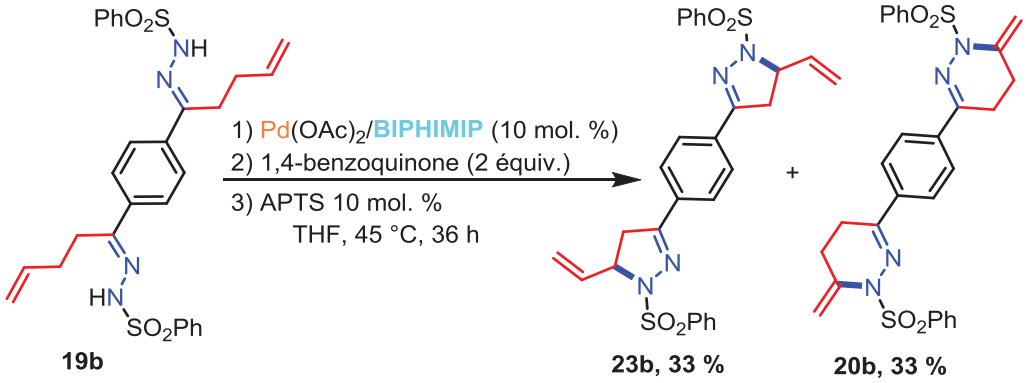
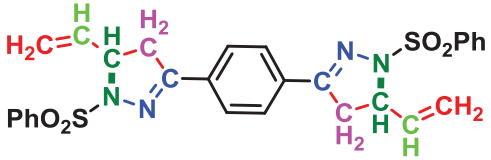


Schéma 158 : Obtention des bis-pyrazoline **23b** et bis-pyridazine **20b** à partir de **19b**.

Tableau 28 : Déplacements chimique RMN ^{1}H, ^{13}C et fréquences d'élongation IR de l'oligo-pyrazole **23b** (δ et ν exprimés respectivement en ppm et cm^{-1}).

	-CH_2	-CH-N	=CH_2	=CH	C=N
RMN ^{1}H (δ)	3,0-3,3	4,4	5,3	6,1	-
RMN ^{13}C (δ)	40,2	64,7	116,2	136,2	147,1
IR (ν)	-		-	-	1595
23b	 (solvant $CDCl_3$)				

Les résultats obtenus indiquent qu'une optimisation de la quantité d'APTS est nécessaire afin d'obtenir de façon exclusive, la phényl-bis(5-vinylpyrazoline) **23b**. Une généralisation de

ces conditions aux substrats **19a**,**c**, ainsi que l'aromatisation en pyrazolylbenzènes sont envisagés au laboratoire.

2.6. Récapitulatif

Le **Schéma 159** représente les différentes possibilités de cyclisation des hydrazones **19** et les differents produits isolés. Il a été demontré que les réactions de N-vinylation *vs* N-allylation de poly-hydrazones C-homoallyliques **19** conduisaient aux composés multivalents correspondants de type poly-pyridazine et poly-vinylpyrazoline. De façon générale, les hétérocycles à six chaînons **20** sont obtenus avec des meilleurs rendements que leurs analogues à cinq chaînons. Les hétérocycles **20** ont été convertis en leurs isomères de type dihydropyridazines **21**, par un processus d'isomérisation "*exocyclique-endocyclique*". Enfin, ces derniers ont été transformés en pyridazylbenzènes **22** *via* un processus d'aromatisation-élimination. Nous voyons ici que l'ensemble du processus développé en série monovalente s'applique en série multivalente.

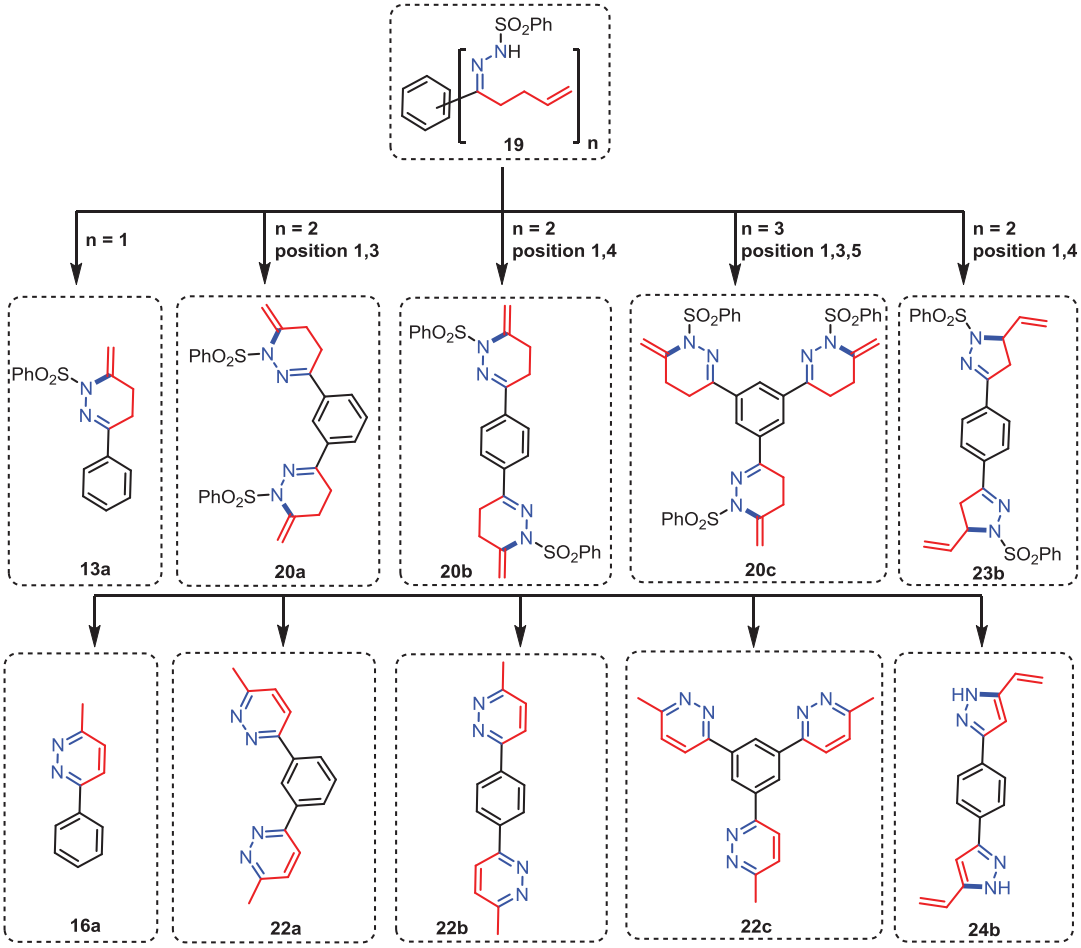


Schéma 159 : Schéma récapitulatif des différentes possibilités de cyclisation des poly-hydrazones C-homoallyliques obtenues.

3. Proprietés spectroscopiques des oligo-pyridazines

La réaction de N-vinylation développée précédemment a permis d'obtenir une série de mono-, di- et tri-pyridazinylbenzène. Une étude comparative de leurs propriétés physico-chimiques a été entreprise.

3.1. Étude comparative des propriétés structurales expérimentales et théoriques

D'un point de vue structural, les pyridazylbenzènes sont des systèmes π-conjugués comparables aux systèmes de type polybenzènes,[166] et pyridylbenzènes[167] qui sont largement étudiés dans le cadre de l'électronique moléculaire et de dispositifs photovoltaïques. Un intérêt particulier peut donc être porté à ces nouvelles pyridazylbenzènes π-conjuguées qui pourraient être employées comme fils moléculaires, comme ponts "donneur-accepteur", ou comme diodes électroluminescentes. Les pyridazylbenzènes étudiées dans cette partie (**Schéma 159**) sont des composés moléculaires aromatiques, formées d'un noyau phényle et de un, deux ou trois noyaux pyridazines reliés au noyau phényle central par une liaison C-C simple. Dans le cas de **16a**, les plans des deux cycles aromatiques phényle et pyridazine peuvent dévier de la conformation totalement plane par un angle variable d'une surface d'énergie potentile (**Figure 4**).

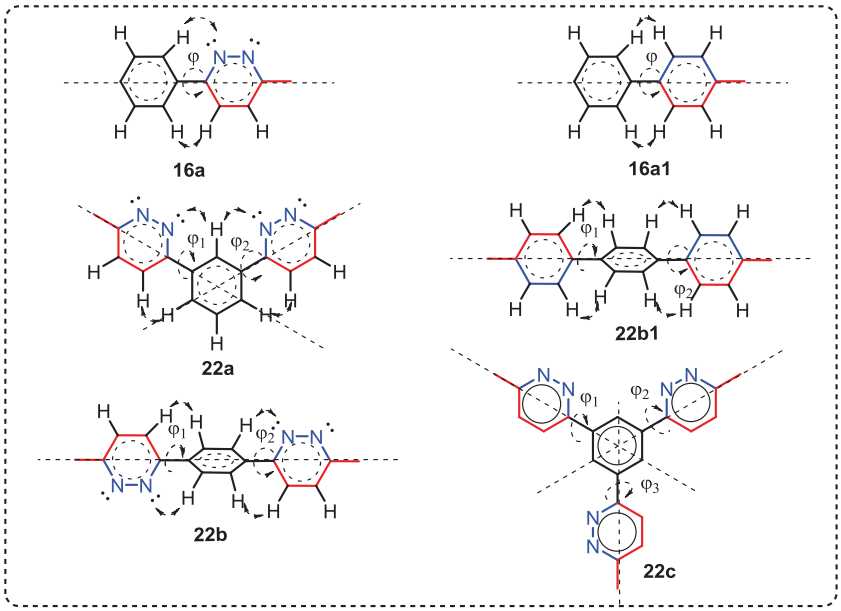


Figure 4 : Principe d'analyse conformationnelle des pyridazilbenzènzq **16a**, **22a**, **22b**, **22c** et de leurs équivalents carbonés 4-méthylbiphényle **16a1** et 4,4-diméthylterphényl **22b1**.

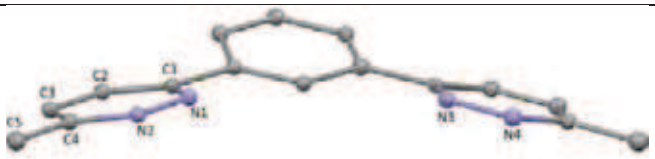
[166] a) C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Muellen, *Chem. Rev*. **2010**, *110*, 6817; b) R. M. Talipov, A. Boddeda, Q. K. Timerghazin, R. Rathore, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21400.

[167] W. A. Tarran, G. R. Freeman, L. Murphy, A. M. Benham, R. Kataky, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem*. **2014**, *53*, 5738

Dans le cas des composés **16a**, **22a** et **22b**, à l'état cristallin (**Tableau 29**), les angles de torsion φ ente les cycles sont respectivement de 21, 20 et 22°. Ces valeurs montrent que les intéractions repulsives entre les atomes d'hydrogènes et des doublets libres d'atomes d'azote prédominent sur la stabilisation par délocalisation des électrons π .

Des structures théoriques ont été obtenues par optimisation des géométries en utilisant la méthode DFT B3LYP/6-31G**, prenant en compte le DCM comme solvant *via* la méthode PCM, (travaux de Corentin Poidevin) pour les composés **16a**, **22a**, **22b**, **22c** et de l'analogue carboné 4,4-diméthylterphényl **22b1** (**Tableau 29**). Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux, indiquant une faible variation des angles de torsion entre les cycles.

Tableau 29 : Étude comparative des angles de torsion expérimentaux (DRX) et théoriques (calculs DFT) des composés **16a**, **22a**, **22b**, **22c** et de l'équivalent carboné **22b1** du composé **22b**.

	Structures cristallographiques	$\varphi_{expérimental}$	$\varphi_{théorique}$
16a		φ = 21°	22
22a		φ = 20°	26°
22b		φ = 22°	22°
22c	-	-	20°
22b1	-	-	35

3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible expérimentale et théorique

Les spectres d'absorption UV-visible des quatre pyridazines **16a**, **22a**, **22b** et **22c** ont été enregistrés dans le DCM à température ambiante, à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M (**Figure 5**) (sous la direction de Serge Mazères).

Les bandes d'absorption, relativement bien résolues dans une région de longueurs d'ondes comprise entre 230 et 430 nm peuvent être attribuées à des superpositions de transitions π-π* localisées sur les fragments phényles et pyridazines d'une part et dans une moindre mesure de transitions n-π* dûes à la présence d'hétéroatomes dans les différents fragments aromatiques d'autre part.

Les pyridazylbanzènes **16a**, **22a** et **22c** comportant respectivement un seul noyau pyridazine, deux noyaux pyridazines en position 1,3- et trois noyaux pyridazines en position 1,3,5- présentent une bande d'absortion maximale vers 250 nm alors que le composé **22b** à noyaux pyridazines en positions 1,4 est caractérisé par une première bande d'absorption maximale vers 285 nm. Ces bandes d'absorption peuvent correspondrent aux deux types de délocalisation possibles, π-π* et n-π*. Par comparaison de coefficient d'absorption, **22b** présente une faible valeur de Ɛ (14345 $M^{-1}.cm^{-1}$) par rapport aux analogues **16a**, **22a** et **22c** (Ɛ respectifs : 20076, 38305, 30531 $M^{-1}.cm^{-1}$).

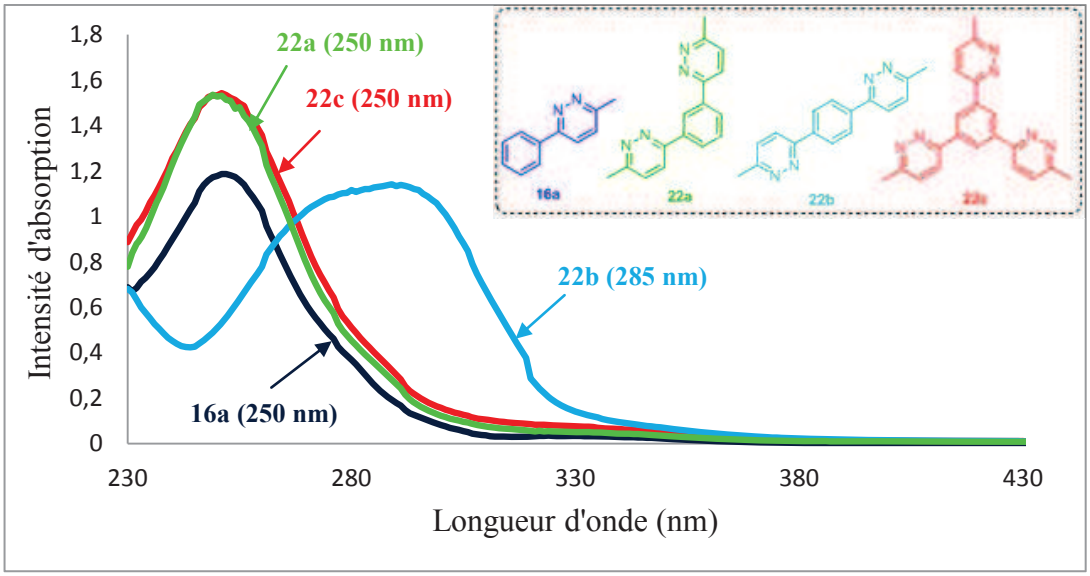


Figure 5 : Spectres d'absorption expérimentaux UV-visible des pyridazylbenzènes **16a**, **22a**, **22b** et **22c** dans le DCM à T.A.

En résumé, ces quatre pyridazylbenzènes ont un profil relativement semblable, mais la dipyridazylbenzène *para* **22b** présente une absorption dans une zone de basse énergie (**Figure 5**).

Des spectres UV-visible théoriques ont aussi été calculés par la méthode TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G**, prenant en compte le DCM comme solvant *via* la méthode PCM (**Figure 6**) (travail de Corentin Poidevin). La bande d'absorption principale de **16a** correspond à 3 états excités : à 249 nm (f = 0,31) correspondant à la transition HOMO→LUMO, à 240 nm (f = 0,31) correspondant aux transitions HOMO→LUMO+1 et HOMO-2→LUMO, à 234 nm (f = 0,19) correspondant aux transitions HOMO→LUMO+1 et HOMO-2→LUMO. Comme pour **16a**, le composé **22b** présente une bande d'absorption maximale à 280 nm avec une force oscillateur (f = 1,26) correspondant essentiellement à une transition de type HOMO→LUMO. Les compositions des bandes d'absorptions des composés **22a** et **22c** sont consignées dans le **Tableau 30**.

Tableau 30 : Longueurs d'ondes d'absorptions théoriques et différents états excités calculés par la méthode TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G**, prenant en compte le DCM comme solvant via la méthode PCM.

16a	**22a**	**22b**	**22c**
S3 249 nm *f* = 0.319 H->L 0.65, 85 % S4 240 nm *f* = 0.211 H->L+1 0.45, 41 % H-2->L 0.36, 26 % S5 234 nm *f* = 0.199 H->L+1 0.45, 41 % H-2->L 0.33, 21 %	S6 247 nm *f* = 0.591 H-1->L 0.42, 35 % H->L+1 0.42, 35 % S7 246 nm *f* = 0.242 H->L 0.52, 54 % H-1->L+1 0.34, 0,23 S9 230 nm *f* = 0.889 H->L+3 0.52, 54 % H-1->L+2 -0.28, 16 %	S5 280 nm *f* = 1.264 H->L 0.69, 95 %	S9 251 nm *f* = 0.655 H-1->L 0.39, 30 % H->L+1 0.39, 30 % H-1->L+2 -0.21, 9 % S10 251 nm *f* = 0.654 H-1->L+1 0.39, 30 % H->L -0.39, 30 % H->L+2 -0.21, 9 % S12 235 nm *f* = 0.712 H-1->L+2 0.31, 19 % H->L+4 -0.29, 17 % S13 235 nm *f* = 0.711 H->L+2 0.31, 19 % H->L+3 0.29, 17 %

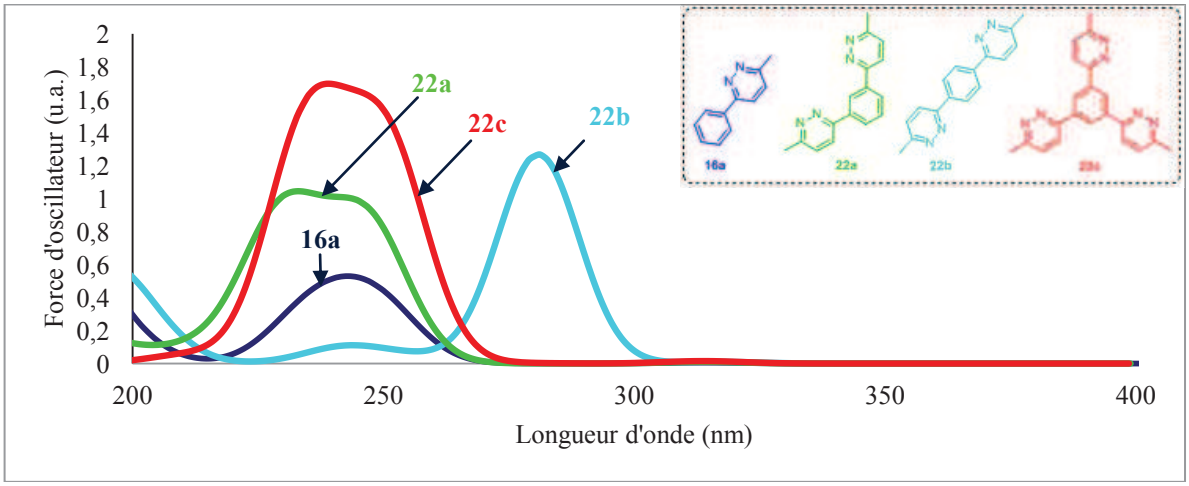


Figure 6 : Superposition des spectres d'absorption UV-visible théoriques des pyridazylbenzènes **16a**, **22a**, **22b**, et **22c** calculés par la méthode TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G**, prenant en compte le DCM comme solvant *via* la méthode PCM.

De façon générale, les 4 pyridazylbenzènes ont des profils théoriques similaires, les composés **16a**, **22a**, **22c**, présentent une bande d'absorption maximale vers 240 nm alors que le composé **22b**, présente sa bande d'absorption maximale dans la zone de plus basse énergie vers 280 nm. Ces résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux.

3.3. Propriétés de fluorescences

L'étude de la fluorescence des pyridazylbenzènes **16a**, **22a**, **22b** et **22c** a été effectuée en solution aérée dans le DCM (en collaboration et sous la direction de Serge Mazères, IPBS). Les rendements quantiques (Φ) ont été calculés en utilisant comme références le bisulfate de quinine dihydrate (Φ = 0.546) dans une solution d'acide sulfurique à 0,1 M et le POPOP (1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl)benzène, Φ = 0.97) dans le cyclohexane. Ces rendements quantiques sont corrigés en fonction de l'indice de réfraction (n) des solvants utilisés (n = 1,33 pour l'acide sulfurique 0,1 M et n =1,426 pour le cyclohexane). Tous les rendements quantiques ont été déterminés à la longueur d'onde d'excitation de 330 nm. Ils sont donnés par l'**Equation 1** où "A" représente le composé dont le rendement quantique veut être déterminé, "réf" renvoie au composé de référence (ici, le bisulfate de quinine dihydrate ou le POPOP), "Φ" correspond au rendement quantique de fluorescence, "*DO*" symbolise les densités optiques de la référence et du composé étudié à la longueur d'onde d'excitation, "*A*" représente l'intégrale des courbes d'émission de la référence et du composé étudié, enfin "n_D" renvoie aux indices de réfraction des solvants dans lesquels les mesures sont effectuées (ici, l'acide sulfurique 0,1 M et le cyclohexane pour les références et le DCM (n = 1,424) pour les pyridazylbenzènes étudiées). Les propriétés spectroscopiques de ces 4 pyridazylbenzènes sont résumées dans la **Figure 7** et le **Tableau 31**.

$$\Phi_A = \Phi_{réf}\left(\frac{DO_{réf}}{DO_A}\right)\left(\frac{A_A}{A_{réf}}\right)\left(\frac{n_{Dréf}^{\ 2}}{n_{DA}^{\ 2}}\right)$$

Équation 1 : Equation utilisée pour le calcul du rendement quantique de fluorescence.

22a et **22c** présentent les maximums d'émission dans des zones de basse énergie vers 471 et 490 nm, respectivement. L'émission de **22c** est plus intense (2620) que celle de **22a** (645). Les pyridazylbnzènes **16a** et **22b** ont leurs maximums d'émission respectivement à 425 et 490 nm, avec **22b** présentant une forte intensité de fluorescence (3110) par rapport à **16a** (276). De façon générale, les rendements quantiques de ces quatres pyridazylbenzènes sont faibles, ils sont inférieurs dans tous les cas à 10 % (**Figure 7** et **Tableau 31**).

Les spectres d'excitation réalisés dans les mêmes conditions indiquent les maximums d'excitation vers 314, 304, 297, 295 nm, respectivement pour **16a**, **22a**, **22b** et **22c**. Ces valeurs montrent un léger écart avec les maximums d'absorption. Ce léger décalage n'affecte en rien le fait que les bandes d'émission proviennent des bandes d'absorption et que toutes les transitions dans les molécules contribuent à la fluorescence (**Figure 7** et **Tableau 31**). Le fait

que les valeurs maximales d'excitation soient proches implique que les positions de substitution ainsi que le nombre de noyaux pyridazines sur le noyau phényle n'influence pas trop l'absorption de ces composés. Par contre, la fluorescence est influencée car les déplacements de Stokes (DS) sont plus importants dans **22a** et **22c** (167 nm et 195 nm) que dans **16a** et **22b** (111 et 133 nm) (**Tableau 31**). *A priori*, les pyridazylbenzènes provenant d'une substitution en position *para* sont plus fluorescentes que celles provenant d'une substitution en position *méta*. Cependant, dans tous les cas, l'intensité de fluorescence reste faible. En termes de perspectives, la fluorescence devrait être augmentée si des groupements électro-donneurs sont introduits sur les noyaux pyridazines ou bien si une dérivatisation d'un des noyaux pyridazines par quaternisation d'un atome d'azote par exemple est réalisée.

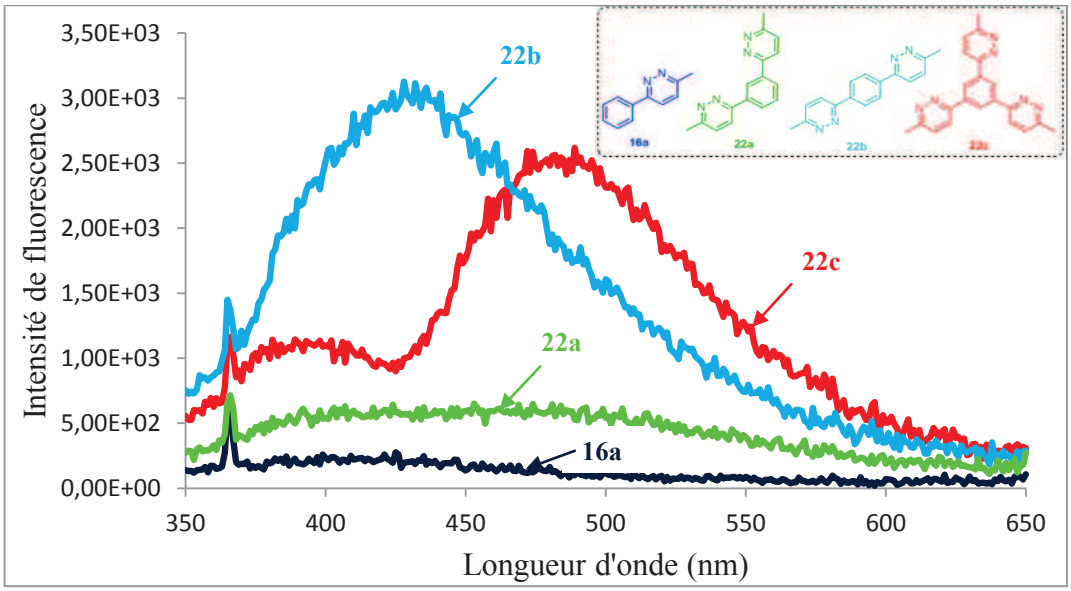


Figure 7 : Spectres expérimentaux d'excitation et d'émission de **16a**, **22**a, **22b** et **22c** dans DCM à T.A.

Tableau 31 : Récapitulatif des propriétés spectroscopiques des pyridazylbenzènes **16a**, **22a**, **22b** et **22c** dans DCM (λ en nm, ε en $M^{-1}.cm^{-1}$, Φ en %).

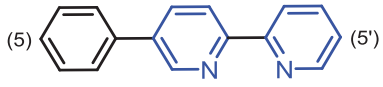
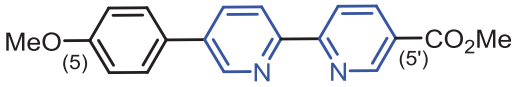
Composés	λ_{abs}	λ_{ex}	ε ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{em}	*DS*	Φ (%)
16a	250	314	20076	425	111	0,1
22a	250	304	38305	471	167	0,4
22b	285	297	14345	430	133	3,2
22c	250	295	30531	490	195	1,2

3.4. Etude théorique des effets électroniques des pyridazyl-benzènes

3.4.1. Un exemple d'étude similaire sur les phénylbipyridyles dans la bibliographie

Par comparaison avec les travaux existants dans la bibliographie, les pyridazylbenzènes que nous avons synthétisés sont proches des pyridylbenzènes dont les propriétés de fluorescence ont déjà été étudiées.[168] Nos résultats peuvent être ici comparés aux leurs, bien que nos molécules comportent des atomes d'azote en plus. Le **Tableau 32** rassemble ainsi les propriétés spectroscopiques de deux pyridylbenzènes **A** et **B** décrites dans la bibliographie.

Tableau 32 : Résultats d'absorption UV-visible et fluorescence des bipyridyles **A** et **B** décrit par R. C. Evans *et Coll*. dans la bibliographie.[a]

	A	**B**
Composé		
UV-visible	λ_{abs} = 298 nm	λ_{abs} = 312 nm
Fluorescence	λ_{em} = 357 nm	λ_{em} = 380 nm
Φ	0,032	0,045

[a] Absorption et émission mésurées dans MeCN, le rendement quantique (Φ) mésuré avec l'anthracène comme standard (Φ = 0 ,27 dans l'éthanol).

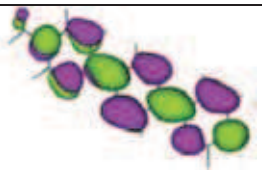
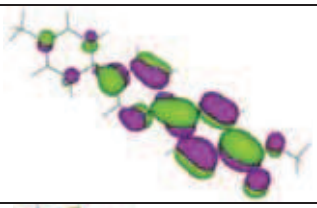
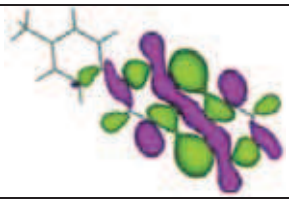
Comme nous pouvons le constater, l'augmentation de la polarisation le long de l'axe 5,5' du substrat **A** par introduction d'un groupement électro-donneur sur le motif phényle en position 5 et/ou d'un groupement électro-attracteur ester en position 5' sur le noyau pyridine permet de déplacer les valeurs des maxima d'absorption et d'émission dans des zones de plus basse énergie. Le composé **A** absorbe ainsi à 298 nm et émet à 357 nm, alors que son équivalent **B**, substitué en positions 5,5' absorbe à 312 nm et émet à 380 nm. Les rendements quantiques sont faibles de l'ordre de 3,2 % et 4,5 %, respectivement. Ces résultats montrent l'effet de l'introduction d'un groupement électro-donneur et d'un groupement électro-attracteur sur les propriétés photophysiques correspondantes.

Ces résultats ont été confortés par des calcules théoriques DFT au niveau B3LYP/6-31G**, les orbitales moléculaires frontières (OMFs) de ces deux composés sont représentées dans le **Tableau 36**.

[168] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev*., **2006**, *250*, 2093; b) Q. Wu, M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater*. **2000**, *12*, 79.

Les deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO de **A** (**Tableau 33**, entrée 1 et 2), ayant un caractère π prononcé sont délocalisées sur l'ensemble du système conjugué et peuvent être considérées comme les OMFs π et π* respectivement; la paire libre des atomes d'azote, considérée comme orbitale n, contribue à l'orbitale HOMO-1 (entrée 3). Il existe ici une possibilité de deux types de transition à l'état excité (π-π* et n-π*). Cependant, la délocalisation électronique sur l'ensemble du système π des orbitales HOMO et LUMO, dûe à la faible polarisation de cette molécule ne permet pas d'observer le transfert de charge intramoléculaire (TCI). A l'inverse, dans **B**, il se produit un TCI de l'OM HOMO, localisée sur la partie donneuse (aryle substitué par MeO et pyridine centrale) vers la LUMO, localisée sur la partie acceptrice (pyridine substituée par CO_2Me).

Tableau 33 : Représentation des OMFs HOMO et LUMO des pyridylbenzènes **A** (à gauche) et **B** (à droite) calculées au niveau B3LYP/6-31G**.

Entrées	Orbitale	**A**	**B**
1	LUMO		
2	HOMO		
3	HOMO-1		

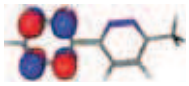
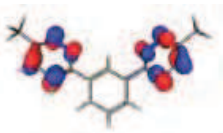
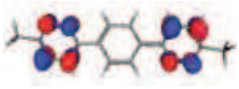
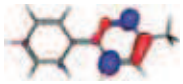
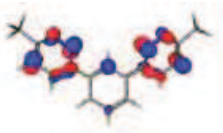
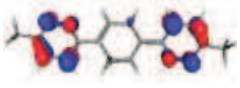
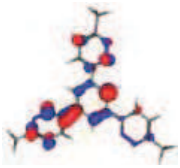
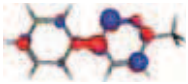
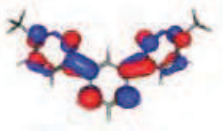
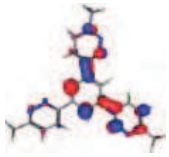
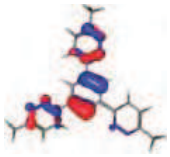
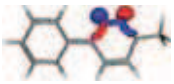
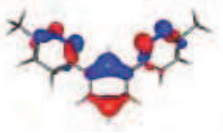
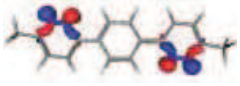
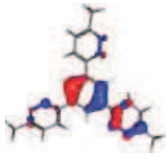
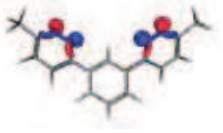
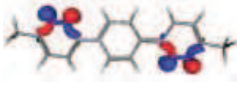
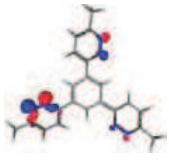
3.4.2. Etude théorique comparative des effets électroniques des pyridazylbenzènes

Les résultats expérimentaux ont permis de repartir les pyridazylbenzènes en deux groupes distincts : celles substituées en position 1,3 et 1,3,5 du noyau phényle (**22a** et **22c**), et celles substituées en position 1,4 (**16a** et **22b**). Les différences observées en fluorescence signifient qu'il existe des états excités de nature différente dans ces deux groupes de pyridazylbenzènes. Afin de déterminer la nature exacte de ces états excités, et de voir si des transferts de charge sont possibles, des calculs théoriques DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31B** ont été effectués

sur cette série de composés (travaux de Corentin Poidevin). Le **Tableau 34** représente les orbitales moléculaires frontières (OMFs) des pyridazylbenzènes **16a** et **22a-c**.

Les résultats obtenus pour les quatre composés montrent que les deux OMFs HOMO et LUMO ont un caractère π et sont délocalisées sur l'ensemble du système conjugué et peuvent être considerées comme les orbitales π et π*, respectivement. Cela implique que des transitions de type π-π* sont *a priori* possibles à l'état excité.

Tableau 34 : Représentation des OMFs des pyridazylbenzènes **16a**, **22a-b**, calculées au niveau CAM-B3LYP/6-31B**.

Entée	OMF	**16a**	**22a**	**22b**	**22c**
1	LUMO+2	 E=0,0443	 E=0,001735	 E=0,000652	E=-0,001071
2	LUMO+1	 E=0,00405	 E=-0,00564	 E=-0,000364	 E=-0,016911
3	LUMO	 E =-0,005615	 E=-0,010232	E=-0,024357	 E=-0,01692
4	HOMO	E=-0,288773	E=-0,288298	E=-0,278683	 E=-0,28911
5	HOMO-1	 E=-0,298345	 E=-0,296748	 E=-0,298398	 E=-0,289118
6	HOMO-2	E=-0,309905	 E=-0,298369	 E=-0,299948	 E=-0,300918

Les OMs (HOMO-1 et HOMO-2) présentent une contribution importante des doublets libres des atomes d'azote des noyaux pyridazines, ce qui laisse suggérer la possibilité de transitions de type n-π*. Notons que les transitions n-π* sont « légèrement de faible intensité », à cause d'un recouvrement orbitalaire peu efficace. L'analyse orbitalaire montre *a priori* que deux types de transition (n-π* et π-π*) peuvent avoir lieu à l'état excité. Enfin, ici comme dans le cas de la pyridylbenzène **A** (**Tableau 33**), on peut s'attendre à l'absence de transfert de charge intramoléculaire (TCI) dû à une faible polarité du système.

Comme dans le cas des pyridylbenzènes décrites dans la bibliographie, les propriétés de fluorescence des pyridazylbenzènes peuvent être *a priori* améliorées par l'introduction de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs. Dans cette optique là, nous avons envisagé d'introduire une charge positive à l'une des deux extrémités de la molécule. La quaternisation par méthylation de l'un des deux atomes d'azote de la pyridazine a été ainsi sélectionnée.

3.5. Dérivatisation dipolaire

La pyridazylbenzène **16a** a été choisie pour l'étude des conditions de méthylation. En utilisant 1 équivalent d'iodométhane (MeI), dans le DCM à T.A, après 16 heures de réaction, les monopyridaziniums **25a** (méthylé sur l'atome d'azote N1) et **26a** (méthylé sur l'atome d'azote N2) ont été obtenus avec une conversion globale de 50 %. L'intégration par RMN ^{1}H montre que **25a** est le produit majoritaire (**25a/26a** : 9/1). Après ajout d'un autre équivalent de MeI et 16 heures de réaction à T.A, la conversion a été améliorée à 90 % avec un rapport de **25a/26a** de 4/1. Les deux pyridaziniums ont été isolés sous forme d'un mélange avec un rendement global de 61 %. Ce résultat nous a conduit à changer l'agent de méthylation, et donc à utiliser le méthyltriflate (MeOTf). L'action d'un équivalent de MeOTf sur la pyridazine **16a** à T.A a permis ainsi d'obtenir après 16 heures de réaction uniquement le pyridazinium **27a**. Ce dernier a été isolé avec un rendement de 51 % (**Schéma 160**).

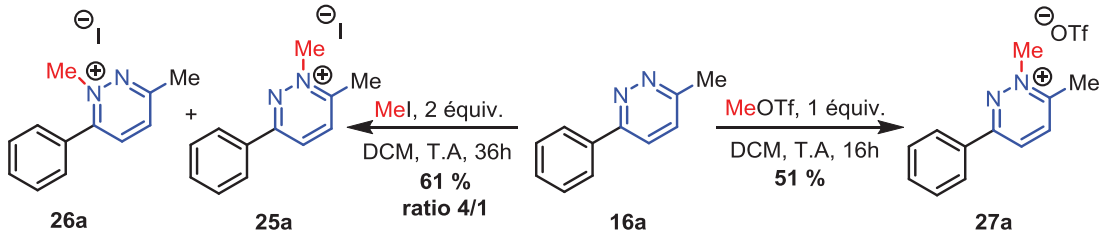


Schéma 160 : Réaction de méthylation de la pyridazine **16a** avec l'iodure de méthyle et le méthyltriflate.

La structure de **27a**, a été confirmée par diverses techniques d'analyses spectroscopiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, IR et MS). Elle est caractérisée en RMN ^{1}H par la présence de deux groupements méthyles qui résonnent sous forme de singulets à +3,0 ppm (C-Me) et à +4,6 ppm (N-Me). Les atomes d'hydrogène des noyaux phényle et pyridazinium résonnent dans la zone des protons aromatiques +7,6 à +8,9 ppm. En RMN ^{13}C, les deux groupements méthyles résonnent respectivement à +19,4 (C-Me) et +49,4 (N-Me) ppm.

Pour vérifier, si la méthylation pouvait être généralisée à une large gamme de pyridazines en version monovalente, **16b** et **16g** ont été soumises aux mêmes conditions (MeOTf, DCM) permettant d'obtenir les mono-pyridazines **27b** et **27g** avec 71 % et 68 % de rendement respectivement (**Schéma 161**).

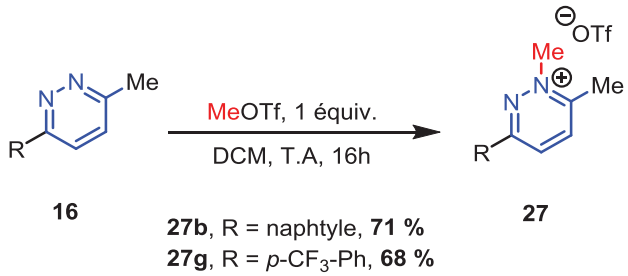


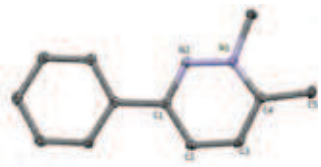
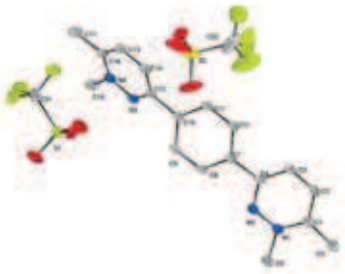
Schéma 161 : Réaction de méthylation des pyridazines **16b** et **16g** avec MeOTf.

Les structures de ces deux cations ont été confirmées par les techniques d'analyse standards. En RMN ^{1}H, l'infomation principale est l'apparition du groupement méthyle porté par l'atome d'azote, qui résonne sous forme d'un singulet vers +4,6 ppm. En RMN ^{13}C, ce même groupement résonne de façon classique vers +49,5 ppm.

Les pyridaziliums **27a** et **27g** ont été cristallisés dans un mélange de solvants (CH_3Cl/Et_2O) par évaporation lente à T.A, et les monocristaux analysés par diffraction des rayons X (**Tableau 35**).

Les angles de torsion entre les noyaux pyridaziliums et phényles des cations **27a** et **27g** sont de l'ordre de 0.59 et 17°, respectivement, indiquant qu'à l'état cristallin, la géométrie de **27a** est pratiquement plane, et donc que les forces intramoléculaires entre les atomes d'hydrogènes et les doublets libres des atomes d'azote sont presque nulles. Ces résultats montrent que les pyridaziliums sont plus planes que les pyridazines neutres correspondantes (21° pour **16a**), ce qui suggère une possibilité de transfert de charge intramoléculaire et donc des propriétés spectrales différentes.

Tableau 35 : Structures à l'état solide de **27a** et **27g** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **27a**	C1-C2 = 1.414(3) C1-N2 = 1.327(3) N1-N2 = 1.341(2) C2-C1-N2 = 121.16(19) C1-N2-N1 = 118.12(17) C4-N1-N2 = 124.89(18)	Formule : $C_{13}H_{13}F_3N_2O_3$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n
27g	C1-C2 = 1,406(4) C1-N2 = 1,323(3) N1-N2 = 1,333(3) C2-C1-N2 = 121,2(2) C1-N2-N1 = 117,9(2) C4-N1-N2 = 125,4(2)	Formule :$C_{14}H_{12}F_6N_2O_3S$ système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n
 **29b**	C4-C3 = 1.390(9) C4-N2 = 1.328(8) N1-N2 = 1.347(7) C3-C4-N2 = 121.3(6) C4-N2-N1 = 117.8(6) C1-N1-N2 = 125.7(5) N1-C1-C2 = 116.4(6)	Formule :$C_{20}H_{20}F_6N_4O_6S_2$ système : orthorhombique groupe d'espace *P* b c a

En série multivalente, la réaction de méthylation de la pyridazylbenzène **22b** a été ensuite envisagée. L'action d'un équivalent de MeOTf sur **22b** dans le DCM à T.A a permis d'observer le produit **28b**, la caractérisation de ce dernier est en cours. Notons que l'addition d'un excès de MeOTf permet d'accéder à l'analogue dicationique **29b** avec un rendement de **48 %** (**Schéma 162**).

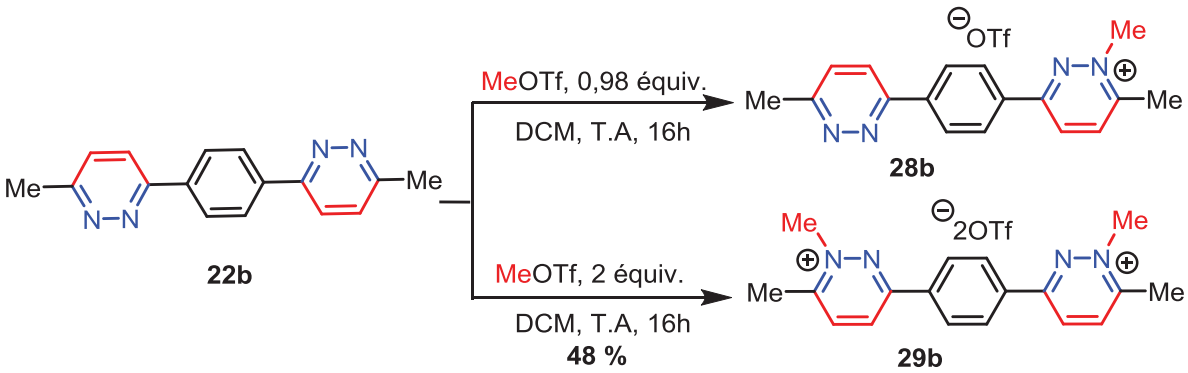


Schéma 162 : Préparation des mono- et bis-pyridazyliums **28b** et **29b**.

Le pyridazilium **29b** a été cristallisé dans un mélange de solvants (CH_3OH/Et_2O) à -20 °C, et les monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X (**Tableau 35**). Contrairement à la pyridazylbenzène **22b**, **29b** présente une configuration de type *cis* car les atomes d'azote sont situés du même coté. Les angles de torsion entre les noyaux pyridaziliums et le phényle central sont de 35 ° et 4 °, indiquant qu'à l'état cristallin, la géométrie de **29b** n'est pas totalement plane, et donc que les forces intramoléculaires entre les atomes d'hydrogènes et les doublets libres des atomes d'azote ne sont pas nulles.

Les spectres UV-visible enregistrés dans le DCM montrent que le mono-pyridazylium **27a** présente sa bandes d'absortion maximale vers 270 nm alors que l'analogue neutre **16a** absorbe vers 250 nm. Par contre le di-pyridazylium **29b** absorbe à 280 nm, cette valeur est proche de l'analogue neutre **22b** (285 nm) (**Figure 8**). Ces résultats confirme que les pyridazines polarisées absorbent dans les zones de basses énergies. Les rendements quantiques restent faibles 2 % (**22a**) et 3 % (**29b**) mais superieurs aux analogues neutres (0,1 % pour **16a**).

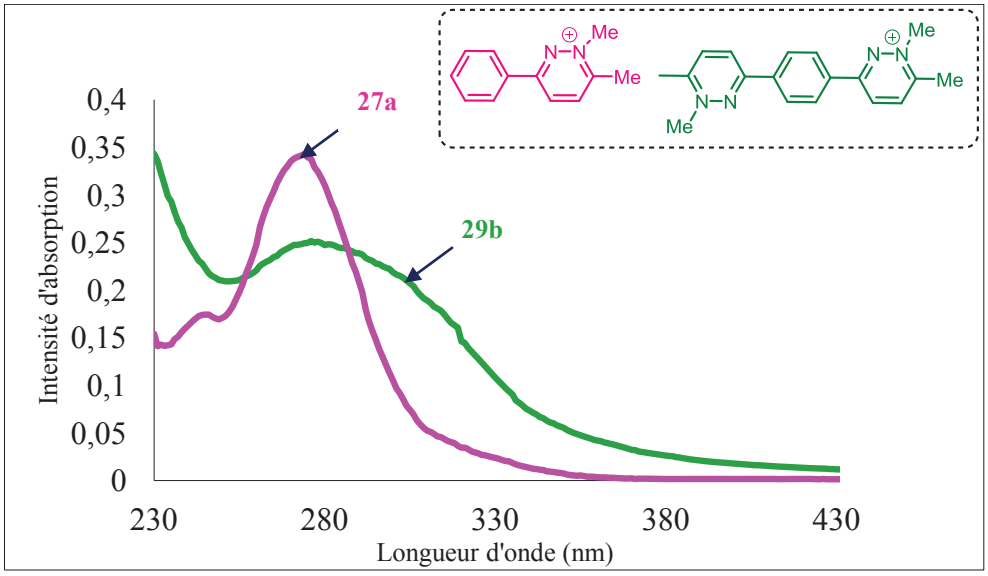


Figure 8 : Spectres d'absorption expérimentaux UV-visible des pyridazyliums **27a** et **29b** dans le DCM à T.A.

Les spectres d'émission expérimentaux de **27a** et **29b** confirment également que la polarisation pourrait contribuer à la modification des propriété de fluorescence. En effet, **27a** émet vers 440 nm alors que l'analogue neutre **16a** émet vers 425 nm. Par contre, **29b** et **22b** émettent presque dans la même zone (425 nm et 430 nm respectivement) (**Figure 9**).

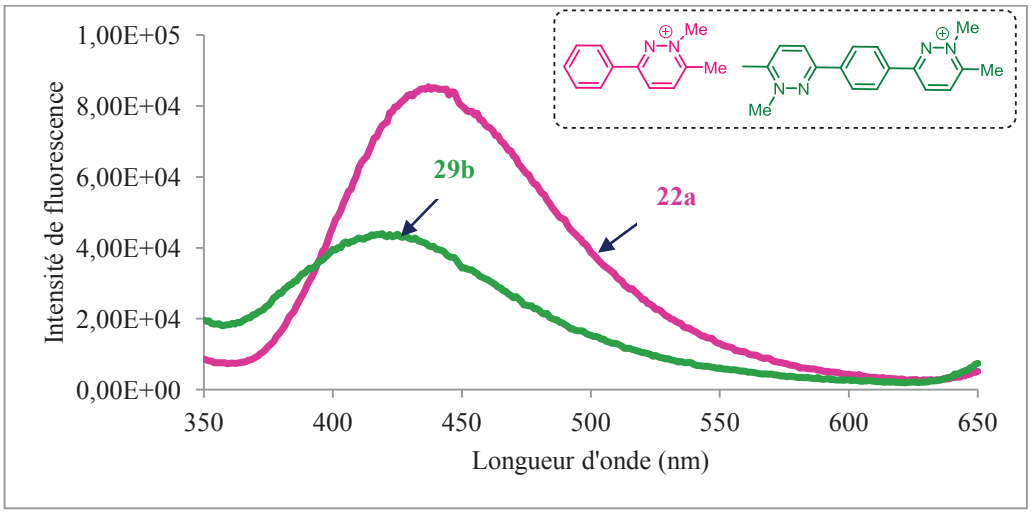
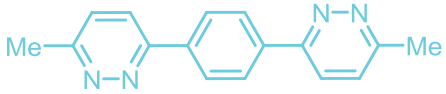
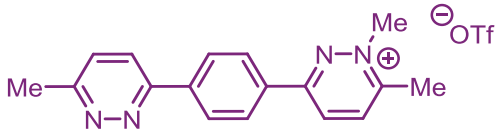
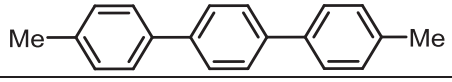


Figure 9 : Spectres expérimentaux d'émission de **27a** et **29b** dans enregistrés dans le DCM à T.A.

Suite à l'observation du mono-pyridazylium **28b**, l'étude de ces propriétés spectroscopiques a été envisagée, dans l'objectif notamment d'effectuer une comparaison avec les propriétés de l'analogue neutre **22b**.

La structure théorique de **28b** obtenue par optimisation de géométries en utilisant la méthode DFT B3LYP/6-31G** (travaux de Corentin Poidevin) a permis de déterminer l'angle de torsion. La valeur de cet angle de l'ordre de 21°, est très proche de l'angle de torsion de **22b** (22 °) et inferieur à celui de l'analogue carboné 4,4-diméthylterphényl **22b1** (35 °) (**Tableau 36**).

Tableau 36 : Étude théorique comparative des angles de torsion de **28b**, **22b** et **22b1** par la méthode DFT B3LYP/6-31G**.

	Structure théorique	$\varphi_{théorique}$
22b		22°
28b		21°
22b1		35

Les spectres UV-visible théoriques ont été déterminés par la méthode TD-DFT CAM-B3LYP/6-31G** prenant en compte le DCM comme solvant *via* la méthode PCM permettant de comparer les propriétés d'absorption (**Figure 10, Tableau 37**). **22b1** présente un maximum d'absorption à 270 nm avec une force oscillateur (f = 1,42), correspondant

principalement à une transition de type HOMO→LUMO à (95 %). **22b** présente le même profil, son maximum d'absorption apparait vers 280 nm avec une force oscillateur (f = 1,26), et il présente également une seule transition de type HOMO→LUMO à (95 %). Par contre, **28b** présente deux bandes d'absorption maximales dans les zones de basse énergies à 298 nm (f = 0,95) et 306 nm (f = 0,31), chaque excitation correspond à deux types de transitions : HOMO→LUMO à 64 % et HOMO→LUMO+1 à 23 % pour la bande à 306 nm et HOMO+1→LUMO à 67 % et HOMO→LUMO à 21 % pour la bande à 297 nm (**Tableau 37**). Ces résultats sont bien en accord avec la polarisation de **28b** dû à l'introduction d'une charge cationique sur l'un des noyaux pyridazines et montrent donc la possicibilité d'un transfert de charge intramoléculaire.

Tableau 37 : Longueurs d'ondes d'absorptions théoriques et différents états excités de **22b1**, **22b** et **28b**.

22b1	**22b**	**28b**
S1 270 nm f=1.4263 H->L 0.69, 95 %	S5 280 nm f=1.2641 H->L 0.69, 95 %	S2 306 nm f=0.3099 H->L 0.57, 64 % H->L+1 0.34, 23 % S3 297 nm f=0.9539 H->L+1 0.58, 67 % H->L -0.33, 21 %

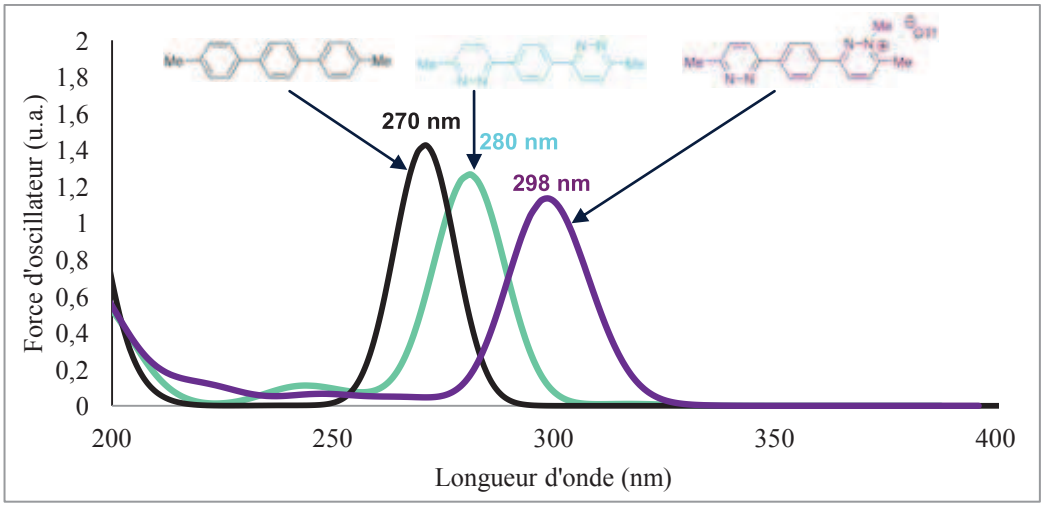
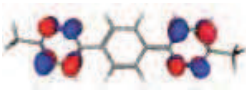
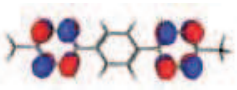
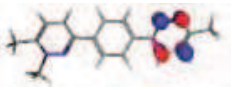
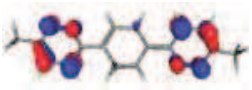
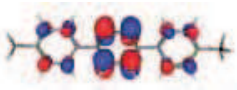
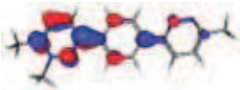
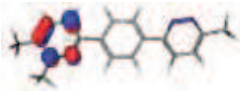
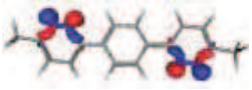
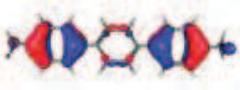
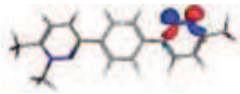
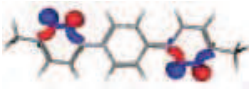
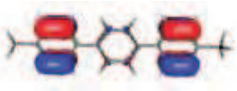
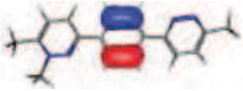


Figure 10 : Comparaison des spectres théoriques d'absorption UV-visible de **22b**, **22b1** et **28b**.

Il a été démontré précédement que les transitions à l'état excité de **22b** étaient de type n-π* et π-π* (**Tableau 37**). Les calculs théoriques DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31B** prenant

en compte le DCM comme solvant *via* la méthode PCM ont été également effectués sur les systèmes **22b1** et **28b** dans l'objectif de préciser la nature des états excités. Le **Tableau 38** représente les orbitales moléculaires frontières (OMFs) calculées de ces composés. Les deux OMFs (HOMO et LUMO) de **22b1** ont un caractère π et les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du système conjugué. Ces deux OM correspondent aux OM π et π*. De façon différente, le diagramme orbitalaire montre dans le cas de **28b** que la HOMO est fortement localisée sur les noyaux pyridazines et phényle, alors que la LUMO présente un fort coefficient sur le fragment cationique pyridazylium. Dans **28b**, nous pouvons voir qu'un transfert de charge intramoléculaire de l'HOMO vers les orbitales LUMO et LUMO+1 est donc possible.

Tableau 38 : Représentation des OMFs des composés **22b**, **22b1** et **28b** calculés au niveau CAM-B3LYP/6-31B**.

Orbitale	**22b**	**22b1**	**28b**
LUMO+2	 E=0,000652	 E=0,045567	 E=-0,010935
LUMO+1	 E=-0,000364	 E=0,040071	 E=-0,061881
LUMO	E=-0,024357	E=0,002994	 E=-0,075039
HOMO	E=-0,278683	E=-0,256663	E=-0,301308
HOMO-1	 E=-0,298398	 E=-0,293155	 E=-0,308401
HOMO-2	 E=-0,299948	 E=-0,304954	 E=-0,334135

4. Conclusion

Une méthode a été mise au point pour accéder de façon systématique à des hydrazones, imines et oximes *C*-homoallyliques. Cette méthode a été également appliquée à la synthèse de poly-hydrazones *C*-homoallyliques. Ces substrats bi-fonctionnels ont été ensuite engagés dans des réactions de N-allylation et N-vinylation intramoléculaires CH-oxydantes, pallado-catalysées à l'aide de ligands phosphines faiblement donneurs. Toute une gamme d'hétérocycles α-diazotés (N_2) de type 5-vinylpyrazolines et 6-méthylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines isomères, en version mono- et multivalente a ainsi été obtenue.

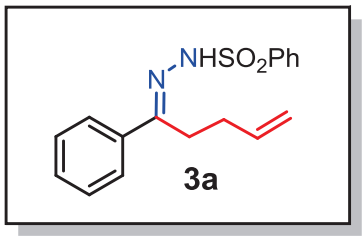
Ces hétérocycles ont été convertis en leurs analogues aromatiques de type 5-vinylpyrazoles et 6-méthylpyridazines respectivement, par l'intermédiaire d'un processus d'aromatisation éliminante par traitements acido-basiques. Lors de l'accès aux pyridazines, des intermédiaires de type dihydropyridazines ont été caractérisés suite au traitement acide de leurs précurseurs tétrahydropyridazines où une migration exocyclique→endocyclique de la double liaison C=C se produit. Dans les mêmes conditions acides, les 5-vinylpyrazolines se sont révélées être stables et aucun intermédiaire n'a pu être isolé.

En série multivalente, les pyridazylbenzènes synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption et d'émission UV-visible et les données obtenues comparées à celles de leurs analogues pyridylbenzènes. De façon générale, les pyridazylbenzènes ont un profil relativement semblable, seul l'isomère 1,4-bis(6'-méthylpyridazyl)benzène présente une bande d'absorption à basse énergie. Des calculs TD-DFT ont permis d'attribuer ces absorptions à des transitions électroniques de type π-π* et n-π*. Un transfert de charge intra-moléculaire a été mis en évidence dans l'analogue cationique obtenu par mono-méthylation de l'un des deux atomes d'azote d'un noyau pyridazine. L'ensemble des pyridazylbenzènes considérées se caractérise par des propriétés de fluorescence significatives dont les rendements quantiques restent cependant inferieurs à 10%.

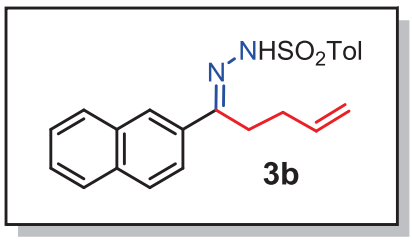
PARTIE EXPERIMENTALE I

General procedure for the preparation of *C*-homoallylic hydrazones 3

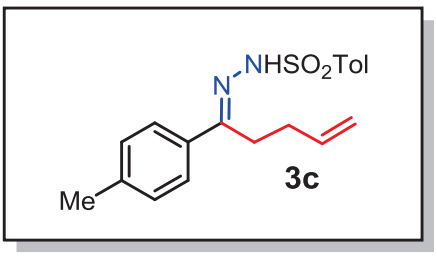
To a THF solution (50 mL) of the starting hydrazone (2.0 mmol, 1 equiv.) was added *n*-butyllithium (5.0 mmol, 2.5 equiv., 2.5 M solution in hexane) at -78°C. After stirring for 45 min at -78°C, the mixture was warmed to room temperature and stirred for 15 min. The allylbromide derivative (5.0 mmol, 2.5 equiv.) was then added at -78°C. After warming to room temperature within 16h, a saturated aqueous solution of NH_4Cl (30 mL) was added to the reaction mixture. The organic and the aqueous layer were separated and the latter was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic layers were dried by adding $MgSO_4$, filtered and the solvent of the filtrate was removed in vacuum. The residue was purified by flash column chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate). All the hydrazone substrates were systematically recrystallized (CH_2Cl_2/pentane) before use.



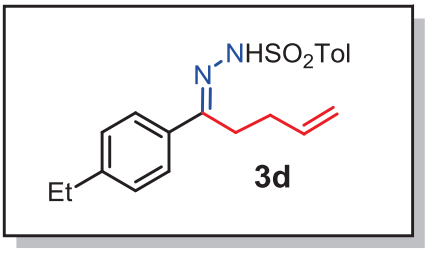
3a. 88 %. Brown solid. M.p. 108-110 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.25 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.75 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 4.91-5.03 (m, 2H, CH_2), 5.65-5.81 (m, 1H, CH), 7.36-7.38 (m, 3H, CH_{ar}), 7.54-7.67 (m, 5H, CH_{ar}), 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.47 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 26.3, 29.6 (CH_2), 116.4 (CH_2), 126.3, 127.9, 128.3, 128.8, 129.5, 133.1, 135.9 (CH), 136.1 (C_{ar}), 138.2 (C_{ar}), 155.6 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 315 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{17}H_{19}N_2O_2S$ 315.1167; found, 315.1168. IR (ATR): 3208, 1445, 1376, 1349, 1333, 1317, 1171, 1062, 913 cm^{-1} (weak C=N absorption none assigned in the range 1573-1643 cm^{-1}).



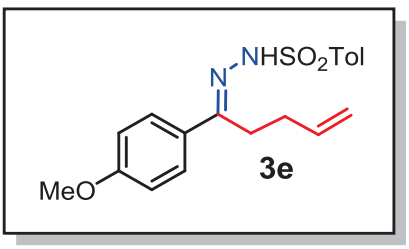
3b. 75 %. White solid. M.p. 142-143 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.33 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.88 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 4.94-5.08 (m, 2H, CH_2), 5.71-5.87 (m, 1H, CH), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.47-7.51 (m, 2H, CH_{ar}), 7.79-8.06 (m, 7H, CH_{ar}), 8.63 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.4 (CH_3), 26.1, 29.8 (CH_2), 116.5 (CH_2), 123.7, 126.1, 126.2, 126.7, 127.4, 128.0, 128.4, 129.5 (CH), 132.8, 133.6, 133.7, 135.3 (C_{ar}), 136.1 (CH), 144.1 (C_{ar}), 155.0 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 379 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{22}H_{23}N_2O_2S$ 379.1488; found, 379.1480.



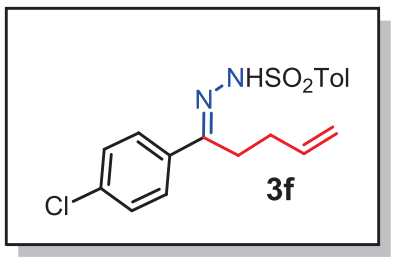
3c. 82 %. Yellow solid. M.p. 114-115 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.20 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.67 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 4.91-5.03 (m, 2H, CH_2), 5.61-5.77 (m, 1H, CH), 7.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.32 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.95 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.2, 21.6 (CH_3), 26.3, 29.8 (CH_2), 116.7 (CH_2), 126.3, 128.1, 129.1, 129.5 (CH), 133.4, 135.4 (C_{ar}), 136.1 (CH), 139.8, 144.0 (C_{ar}), 155.3 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 343 [M^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{23}N_2O_2S$ 343.1480; found, 343.1490.



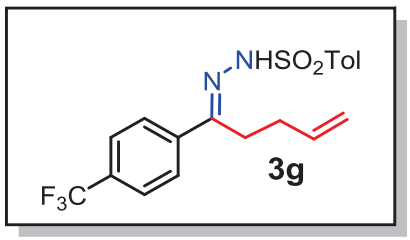
3d. 83 %. Yellow solid. M.p. 98-100 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.23 (t, J = 7.8 Hz, 3H, CH_3), 2.23 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.60-2.74 (m, 4H, CH_2), 4.91-5.03 (m, 2H, CH_2), 5.63-5.80 (m, 1H, CH), 7.18 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.56 (d, J = 8.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.29 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 15.3, 21.6 (CH_3), 26.2, 29.7, 37.3 (CH_2), 116.8 (CH_2), 126.4, 127.9, 128.1, 129.5 (CH), 133.5, 135.4 (C_{ar}), 136.1 (CH), 144.0, 146.1 (C_{ar}), 155.3 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 357 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{20}H_{25}N_2O_2S$ 357.1637; found, 357.1637.



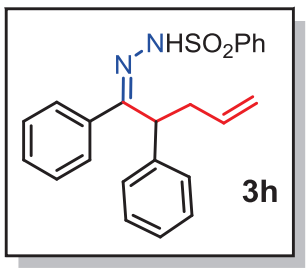
3e. 75 %. Brown solid. M.p. 112-113 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.21 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.69 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 4.89-5.01 (m, 2H, CH_2), 5.63-5.79 (m, 1H, CH), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.58 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.93 (d, J = 8.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.28 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.5 (CH_3), 26.2, 29.8 (CH_2), 55.2 (OCH_3), 113.6 (CH), 116.4 (CH_2), 127.8, 127.9, 129.4 (CH), 128.7, 135.3 (C_{ar}), 136.1 (CH), 143.9, 155.2 (C_{ar}), 160.7 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 359 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{23}N_2O_3S$ 359.1429; found, 359.1434.



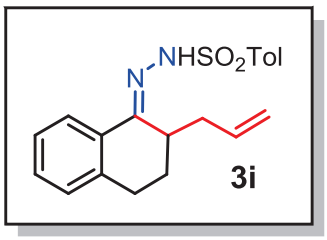
3f. 84 %. White solid. M.p. 121-123 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.22 (q, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 2.45 (s, 3H, CH_3), 2.67 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 4.98-5.06 (m, 2H, CH_2), 5.64-5.73 (m, 1H, CH), 7.32-7.36 (m, 4H, CH_{ar}), 7.55-7.60 (m, 2H, CH_{ar}), 7.83 (s, 1H, NH), 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.65 (CH_3), 26.17 (CH_2), 29.63 (CH_2), 117.21 (CH_2), 127.67 (CH), 128.10 (CH), 128.70 (CH), 129.63 (CH), 134.59 (C_{ar}), 135.23 (C_{ar}), 135.75 (C_{ar}), 135.78 (CH), 144.33 (C_{ar}), 153.84 (CN). MS (DCI-CH4): *m/z* = 363.1 [MH+]; HRMS (DCI-CH_4) calcd for $C_{18}H_{20}ClN_2O_2S$ 363.0934; found, 363.0942. IR (ATR): 3192, 2923, 1599, 1333, 1162, 1070, 1011, 916, 826, 678 cm^{-1}.



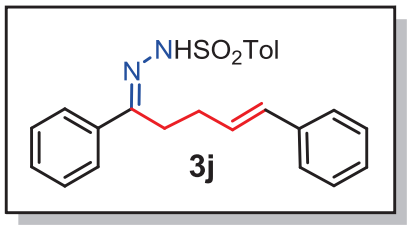
3g. 78 %. Yellow solid. M.p. 124-125 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.25 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 2.46 (s, 3H, CH_3), 2.75 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 4.94-5.05 (m, 2H, CH_2), 5.63-5.80 (m, 1H, CH), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.62 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.76 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.95 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.42 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 26.3, 29.6, 117.4 (CH_2), 123.9 (q, J_{CF} = 270.6 Hz, CF_3), 125.4 (q, J_{CF} = 3.9 Hz, CH), 126.7, 128.0, 129.7 (CH), 131.3 (q, J_{CF} = 41.0 Hz, CCF_3), 135.2 (C_{ar}), 135.7 (CH), 139.7, 144.5 (C_{ar}), 153.5 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 397 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{20}N_2O_2SF_3$ 397.1198; found, 397.1214.



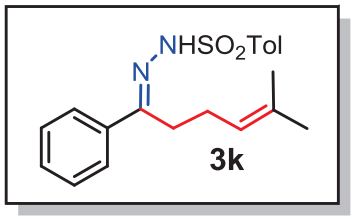
3h. 67 %. White solid. M.p. 105-107 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.80-2.96 (m, 2H, CH_2), 4.49 (t, J = 8.0 Hz, 1H, CH), 4.96- 5.08 (m, 2H, CH_2), 5.65-5.71 (m, 1H, CH), 7.16 (d, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.27-7.36 (m, 6H, CH_{ar}), 7.46-7.49 (m, 5H, CH_{ar}), 7.58 (t, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.70 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.80 (brs, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 33.38 (CH_2), 44.37 (CH), 117.95 (CH_2), 126.97 (CH), 127.44 (CH), 127.70 (CH), 127.87 (CH), 128.27 (CH), 128.80 (CH), 129.32 (CH), 129.53 (CH), 133.12 (CH), 134.68 (CH), 137.79 (C_{ar}), 138.10 (C_{ar}), 157.26 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 391.14 [MH+]; HRMS (DCI-CH_4) calcd for $C_{23}H_{23}N_2O_2S$ 391.1480; found 391.1491. IR (ATR): 3211, 3064, 2977, 1494, 1415, 1346, 1182, 1031, 987, 921, 730, 696 cm^{-1}.



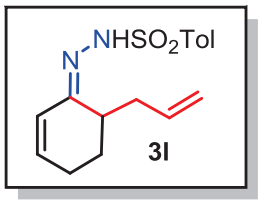
3i. 77 %. Brown solid. M.p. 153-155 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.96-1.99 (m, 2H, CH_2), 2.14-2.44 (m, 2H, CH_2), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.64-2.91 (m, 2H, CH_2), 2.95-3.08 (m, 1H, CH), 5.00-5.09 (m, 2H, CH_2), 5.59-5.76 (m, 1H, CH), 7.11 (d, J = 7.3 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.18-7.31 (m, 3H, CH_{ar}), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.11 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 23.9, 25.4, 32.9 (CH_2), 33.2 (CH), 117.4 (CH_2), 125.7, 126.4, 128.1, 128.8, 129.6, 129.7 (CH), 130.7 (C_{ar}), 135.3 (CH), 135.5, 138.2, 144.1 (C_{ar}), 154.8 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 355 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{20}H_{23}N_2O_2S$ 355.1480; found, 355.1482.



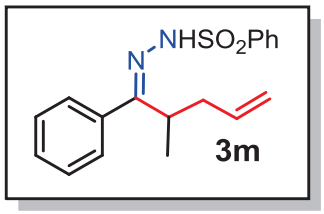
3j. 55 %. White solid. M.p. 121-123 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.40-2.49 (m, 2H, CH_2), 2.87 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 6.14-6.26 (m, 1H, CH), 6.38 (d, J = 15.8 Hz, 1H, CH), 7.23-7.33 (m, 8H, CH_{ar}), 7.39-7.41 (m, 2H, CH_{ar}), 7.69-7.73 (m, 2H, CH_{ar}), 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.84 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 26.9, 29.2 (CH_2), 126.0, 126.2, 126.5, 126.8, 128.1, 128.4, 128.5, 129.6, 129.7, 131.8 (CH), 135.3, 136.3, 144.0, 155.5 (C_{ar}), 155.6 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 405 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{24}H_{25}N_2O_2S$ 405.1637; found, 405.1644.



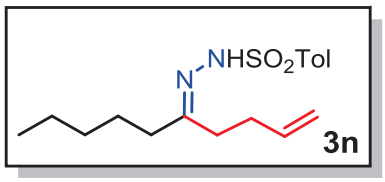
3k. 47 %. Orange sticky solid.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.46 (s, 3H, CH_3), 1.61 (s, 3H, CH_3), 2.18 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.66 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 5.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 7.26-7.36 (m, 5H, CH_{ar}), 7.64-7.67 (m, 2H, CH_{ar}), 7.93 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.01 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 17.7, 21.6 (CH_3), 24.5 (CH_2), 25.6 (CH_3), 27.0 (CH_2), 126.5, 126.7, 127.9, 128.2, 128.4, 129.5 (CH), 135.5, 136.4, 144.1 (C_{ar}), 156.2 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 357 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{20}H_{25}N_2O_2S$ 357.1637; found, 357.1651.



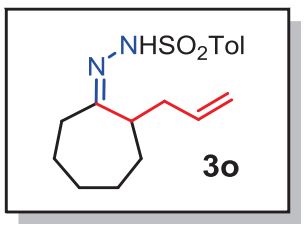
3l. 42 %. Brown sticky solid.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.59-1.85 (m, 2H, CH_2), 1.99-2.41 (m, 4H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.84 (br.s, 1H, CH), 4.92-5.03 (m, 2H, CH_2), 5.55-5.71 (m, 1H, CH), 6.02 (d, J = 10.3 Hz, 1H, CH), 6.13-6.18 (m, 1H, CH), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.86 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.38 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 20.6 (CH_2), 21.4 (CH), 24.1 (CH_2), 32.1 (CH_3), 32.8 (CH_2), 117.6 (CH_2), 126.2, 127.7, 129.4, 135.3, 135.9 (CH), 143.8 (C_{ar}), 156.6 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 305 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_9H_{21}N_2O_2S$ 305.1331; found, 305.1328.



3m. 59 %. Yellow solid. 59%. Mp. 71-73 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.21 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3), 2.19-2.28 (m, 2H, CH_2), 2.59-2.70 (m, 1H, CH), 4.84-4.92 (m, 2H, CH_2), 5.46-5.62 (m, 1H, CH), 6.94-6.98 (m, 2H, CH_{ar}), 7.26-7.63 (m, 6H, CH_{ar}), 7.88 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.33 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 17.4 (CH_3), 37.7 (CH_2), 41.3 (CH), 116.4 (CH_2), 126.9, 127.8, 128.7, 129.4, 129.6 (CH), 131.9 (C_{ar}), 132.9, 135.9 (CH), 138.2, 161.4 (C_{ar}). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 329 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{18}H_{21}N_2O_2S$ 329.1324; found, 329.1330.



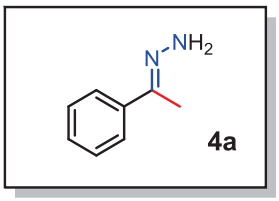
3n. 51 %. White sticky solid.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.78-0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.10-1.22 (m, 4H, CH_2), 1.33-1.49 (m, 2H, CH_2), 2.08-2.26 (m, 6H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 4.82-5.00 (m, 2H, CH_2), 5.62-5.75 (m, 1H, CH), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.86 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.99 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 13.7, 21.5 (CH_3), 22.3, 24.6, 29.8, 31.6, 35.8 (CH_2), 114.8 (CH_2), 128.0, 128.3 (CH), 135.3 (C_{ar}), 137.5 (CH), 143.7, 160.7 (C_{ar}). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 323 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{17}H_{27}N_2O_2S$ 323.1793; found, 323.1792.



3o. 61 %. White solid. Mp. 99-100 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.11-1.71 (m, 4H, CH_2), 1.76-1.88 (m, 4H, CH_2), 2.01-2.13 (m, 2H, CH_2), 2.17-2.39 (m, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.60-2.72 (m, 1H, CH), 4.88-4.96 (m, 2H, CH_2), 5.48-5.56 (m, 1H, CH), 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.84 (d, J =

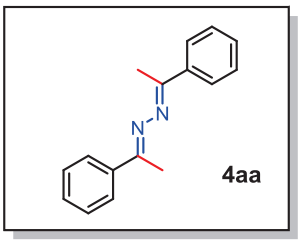
8.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.05 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): Two isomers (50:50): δ = 21.4 (CH_3), 24.1, 26.4, 26.7, 27.5, 29.1, 29.9, 30.1, 31.0, 32.2, 34.0, 36.6, 37.9 (CH_2), 39.4, 45.8 (CH), 115.5, 117.5 (CH_2), 127.7, 127.9, 129.3, 129.4, 134.6 (CH), 135.3, 135.4 (C_{ar}), 136.5 (CH), 143.5, 143.6, 164.0, 166.0 (C_{ar}). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 321 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{17}H_{25}N_2O_2S$ 321.1637; found, 321.1641.

Preparation of unprotected *C*-homoallylic hydrazones



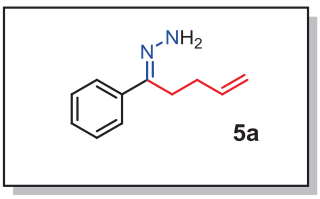
To a solution of acetophenone (1.1 mL, 9.52 mmol) in toluene (20 mL) was added hydrazine monohydrate (5 mL, 102.87 mmol). The mixture was refluxed, and stirred for 5 hours using the Dean Stark. After evaporation of the solvent, the residue was diluted with 20 mL of water and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). The organic layers were dried over $MgSO_4$ and evaporated under vacuum. The product **4a** was obtained as an unstable colorless oil, and stored at -20 °C. Indeed at RT, **4a** was shown to afford **4aa**.

RMN ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.11 (s, 3H, CH_3), 5.42 (s, 2H, NH), 7.35 (m, 3H, CH_{ar}), 7.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 11.63 (CH_3), 125.52, 128.00, 128.31 (CH), 139.49 (C_{ar}), 147.06 (CN). IR (ATR) : 3378, 3303, 3214, 3057, 2931, 1631, 1691, 1571 cm^{-1}. MS (CDI-CH_4): *m/z*=134 [M^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_8H_{10}N_2$ 134.0844; found, 134.0842.



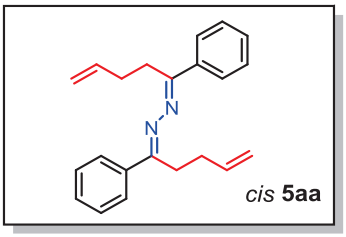
4aa. White solid. M.p. 86-89 °C.

RMN ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.35 (s, 6H, CH_3), 7.43-7.47 (m, 6H, CH_{ar}), 7.93-7.95 (m, 4H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 15.04 (CH_3), 126.61, 128.33, 129.59 (CH), 138.45 (C_{ar}), 157.68 (CN). MS (CDI-CH_4): *m/z* = 236.13 [M^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_{16}H_{16}N_2$ 236.1313; found, 236.1314.

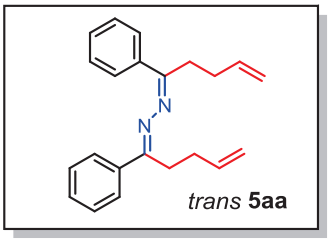


To a solution of 1-phenylpent-4-en-one (1.1 g, 6.86 mmol) in toluene (20 mL) was added hydrazine monohydrate (3.6 mL, 74.14 mmol). The mixture was refluxed and stirred for 5 hours using the Dean Stark. After evaporation of the solvent, the residue was diluted with 20 mL of water and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). The organic layers were dried over $MgSO_4$ and evaporated under vacuum. **5a** was obtained as a colorless oil and stored at -20 °C to prevent any decomposition.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.71-2.76 (m, 2H, CH_2), 3.06-3.11 (m, 2H, CH_2), 5.03-5.16 (m, 2H, CH_2), 5.48 (s, 2H, NH), 5.88-5.97 (m, 1H, CH), 7.45-7.47 (m, 3H, H_a), 7.98 (t, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 24.72, 29.32, 115.78 (CH_2), 125.95, 126.97, 128.04, 128.35, 133.01 (CH), 137.19 (C_{ar}), 162.58 (CN). IR (ATR) 3397, 3218, 3077, 2976, 2923, 1684, 1639, 1596 cm^{-1}.

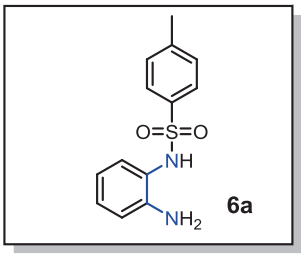


RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ = 2.34 (q, J = 8.0 Hz, 4H, CH_2), 3.05 (t, J = 8.0 Hz, 4H, CH_2), 5.03 (dd, J = 8.0 Hz, J = 24.0 Hz, 4H, CH_2), 5.82-5.92 (m, 2H, CH), 7.46 (t, J = 4.0 Hz, 6H, CH_{ar}), 7.93 (t, J =4.0 Hz, 4H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 28.11, 31.03, 115.09 (CH_2), 126.96, 128.44, 129.66 (CH), 137.55 (C_{ar}), 137.59 (CH), 162.54 (CN). MS (CDI-CH_4): m/z=317.2 [MH^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_{22}H_{25}N_2$ 317.2018; found, 317.2022.



RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.23 (q, J = 8.0 Hz, 4H, CH_2), 2.91 (t, J = 8.0 Hz, 4H, CH_2), 5.01 (dd, J = 12.0 Hz, J = 20.0 Hz, 4H, CH), 5.80-5.88 (m, 2H, CH), 7.41-7.45 (m, 6H, CH_{ar}), 7.83 (d, J = 4.0 Hz, 4H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 27.59, 31.10, 114.96 (CH_2), 126.78, 128.36 (CH), 129.4, 137.49 (CH), 137.58 (C_{ar}), 160.41 (CN), 160.95 (CN). MS (CDI-CH_4): m/z = 317.2 [MH^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_{22}H_{25}N_2$ 317.2018; found, 317.202.

Preparation of N-tosylated anilines



6a. 90 %, White solid.

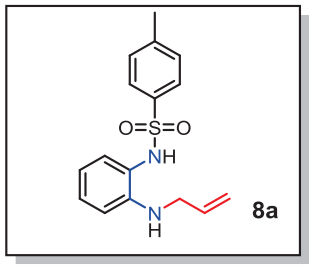
To a solution of *o*-phenylene diamine (3.0 g, 27.74 mmol) in dry CH_2Cl_2 (35 mL) was added at 0 °C, Et_3N (3.57 mL, 25.52 mmol), followed by tosyl chloride (4.8 g, 25.52 mmol). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 0 °C and then 3 hours at RT. After addition of water (20 mL), the mixture was extracted with $CHCl_3$ (2 x 50 mL). After evaporation of the solvent, the solid residue was recrystallized from CH_2Cl_2/Et_2O and **6a** was obtained as a white solid (6.0 g, 90%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ = 2.44 (s, 3H, CH_3), 4.10 (s, 2H, NH), 6.24 (s, 1H, NH), 6.53 (m, 2H, CH_{ar}), 6.75 (dd, J = 8.0 Hz, J = 2,0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.06-7.11 (m, 1H, CH_{ar}), 7.27 (d, J

= 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 117.10, 118.58 (CH), 121.07 (C_{ar}), 127.56, 128.57, 128.93, 129.61 (CH), 135.93, 143.91, 144.53 (C_{ar}). MS (CDI-CH_4): m/z = 263.08 [MH^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_{13}H_{15}N_2O_2S$ 263.0854; found, 263.086.

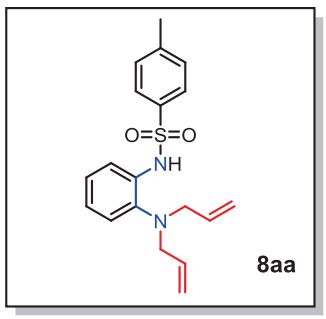
General procedure for the preparation of N-allylic anilines **8a** and **8aa**

To a solution of N-tosyl-*o*-phenylene diamine (1.0 g, 3.81 mmol) in THF (50 mL) was added *n*-BuLi (3.04 mL, 7.62 mmol) at -78 °C. After stirring for 45 minutes, the mixture was warmed to RT and stirred for 15 minutes. Then allyl bromide (0.49 mL, 5.71 mmol) was added to the mixture at -78 °C. After stirring for 16 hours at RT, a saturated aqueous solution of NH_4Cl (30 mL) was added, and the organic phase was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The organic phases were combined, dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under vacuum. The solid residue was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate; 9/1) affording a mixture of **8a** and **8aa**.



8a. 30 %, White solid.M.p. 110-115 °C

RMN ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ = 2.44 (s, 3H, CH_3), 3.73 (d, J = 4.0 Hz, 2H, CH_2), 5.2 (ddd, J = 4.0 Hz, J = 12.0 Hz, J = 20.0 Hz, 2H, CH), 5.84-5.91 (m, 1H, CH), 6.18 (s, 1H, NH), 6.48-6.54 (m, 2H, CH_{ar}), 7.64 (dd, J = 4.0 Hz, J = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.10-7.15 (m, 1H, CH_{ar}), 7.27 (d, J = 4.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 21.58 (CH_3), 46.06 (CH_2), 112.24 (CH), 116.24 (CH_2), 116.64 (CH), 120.44 (C_{ar}), 127.61, 128.71, 129.23, 129.59, 134.79 (CH), 136, 143.88, 145.78 (C_{ar}). MS (CDI-CH_4): m/z = 303.11 [MH^+]; HMRS (CDI-CH_4) calcd for $C_{16}H_{19}N_2O_2S$ 303.1167; found, 303.1156.

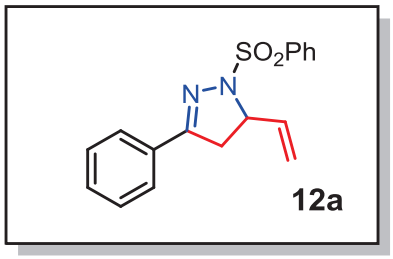


8aa. 58 %, Yellow oil.

RMN ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ = 2.35 (s, 3H, CH_3), 3.28 (d, J = 4.00 Hz, 4H, CH_2), 5.00-5.06 (m, 4H, CH), 5.53-5.63 (m, 2H, CH), 6.98-7.00 (m, 1H, CH_{ar}), 7.05-7.10 (m, 2H, CH_{ar}), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.64 (dd, J = 4.0 Hz, J = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.73 (d, J = 8.00 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.15 (s, 1H, NH). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 21.45 (CH_3), 57.23 (CH_2), 117.62 (CH), 118.36 (CH_2), 124.03, 125.99, 127.09, 129.51, 133.82 (CH), 134.40, 135.63, 139.57, 143.78 (C_{ar}).

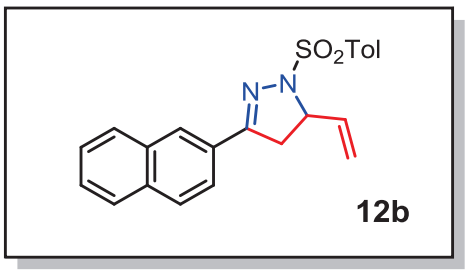
General procedure for the preparation of pyrazoline derivatives

A round flask (5 mL) was successively charged with corresponding C-homoallylhydrazone **3** (1 mmol, 1 equiv.uiv.), 1,4-benzoquinone (2 mmol, 2 equiv.), the ligand (10 mol%), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), PTSA (10 mol%), a Teflon stirring bar, and dry THF (2 mL). The reaction was then stirred at 45 °C for 36 h. The solution was allowed to cool to room temperature, and water (6 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The combined organics layers were washed with an aqueous solution of NaCl (3 x 5 mL) and dried ($MgSO_4$). After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure to give crude product **12**, which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate). Notably, for the BIMINAP ligand, the optimal quantity of PTSA was determined to be approximately 7 mol%.



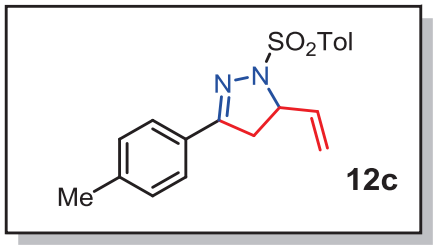
12a. 41 %. Brown solid. M.p. 124-125 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.97 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 3.23 (dd, J = 9.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 4.36 (q, J = 7.3 Hz, 1H, CH), 5.27-5.41 (m, 2H, CH_2), 6.00-6.14 (m, 1H, CH), 7.37-7.41 (m, 3H, CH_{ar}), 7.47-7.67 (m, 5H, CH_{ar}), 7.94 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 40.2 (CH_2), 64.6 (CH), 117.8 (CH_2), 126.8 (CH), 128.3 (C_{ar}), 128.6, 128.7, 128.8, 130.6, 133.2 (CH), 135.5 (C_{ar}), 136.3 (CH), 157.2 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 313 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_2S$ 313.1011; found, 313.1017. IR (ATR): 1446, 1355, 1170, 1089, 1006, 995 cm^{-1} (weak C=N absorption none assigned in the range 1569-1647 cm^{-1}).

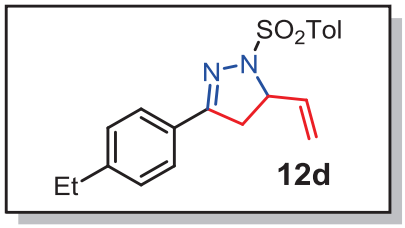


12b. 36 %. White solid. M.p. 123-124 °C.

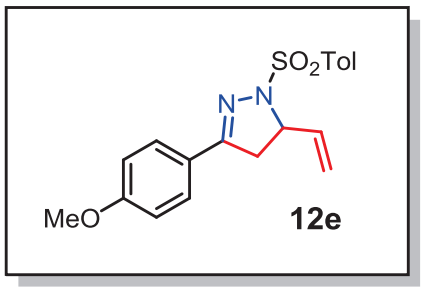
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.41 (s, 3H, CH_3), 3.12 (dd, J = 10.0 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 3.39 (dd, J = 10.8 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 4.43 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 5.32-5.47 (m, 2H, CH_2), 6.08-6.22 (m, 1H, CH), 7.29-7.34 (m, 3H, CH_{ar}), 7.52-7.56 (m, 2H, CH_{ar}), 7.83-7.90 (m, 5H, CH_{ar}), 8.02 (d, J = 8.5 Hz, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 40.2 (CH_2), 64.8 (CH), 117.8 (CH_2), 123.5, 126.7, 127.3, 127.4, 127.8, 128.3, 128.4 (CH), 128.4 (C_{ar}), 128.8, 129.5 (CH), 132.4, 132.7, 134.2 (C_{ar}), 136.4 (CH), 144.2 (C_{ar}), 157.1 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 377 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{22}H_{21}N_2O_2S$ 377.1324; found, 377.1324.



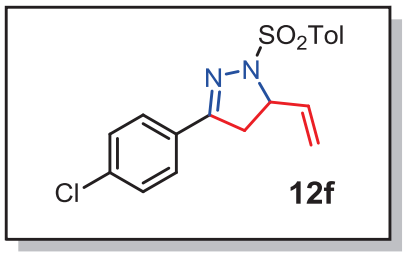
12c. 31 %. Brown solid. M.p. 132-134 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.96 (dd, J = 9.9 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 3.21 (dd, J = 10.8 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 4.31 (m, 1H, CH), 5.29-5.41 (m, 2H, CH_2), 6.04-6.16 (m, 1H, CH), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.30 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.5, 21.6 (CH_3), 40.3 (CH_2), 64.6 (CH), 117.7 (CH_2), 126.9 (CH), 128.0 (C_{ar}), 128.8, 129.4, 129.5 (CH), 132.4 (C_{ar}), 136.6 (CH), 141.0, 144.2 (C_{ar}), 157.2 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 341 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_2S$ 341.1324; found, 341.1316.



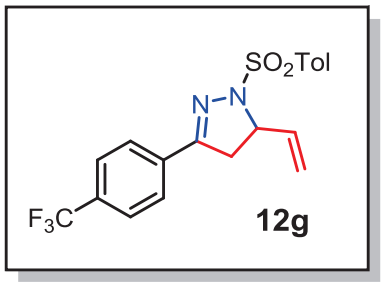
12d. 35 %. Yellow solid. M.p. 121-122 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH_3), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.71 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 2.97 (dd, J = 10.0 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 3.22 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 4.31 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 5.29-5.43 (m, 2H, CH_2), 6.04-6.17 (m, 1H, CH), 7.24 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.61 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 15.3, 21.5 (CH_3), 28.8, 40.2 (CH_2), 64.5 (CH), 117.6 (CH_2), 126.9, 128.1 (CH), 128.2 (C_{ar}), 128.7, 129.4 (CH), 132.3 (C_{ar}), 136.5 (CH), 144.1, 147.2 (C_{ar}), 157.1 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 355 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{20}H_{23}N_2O_2S$ 355.1480; found, 355.1493.



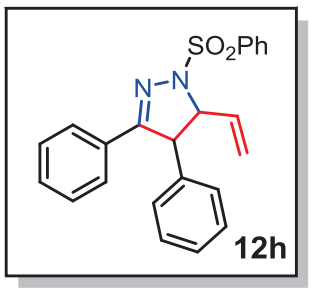
12e. 25 %. White solid. M.p. 148-149 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.95 (dd, J = 9.8 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH_2), 3.20 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 4.31 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 5.28-5.42 (m, 2H, CH_2), 6.03-6.17 (m, 1H, CH), 6.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.30 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.62 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.83 (d, J = 8.25 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 40.3 (CH_2), 55.4 (OCH_3), 64.4, 114.0 (CH), 117.6 (CH_2), 128.4 (CH), 128.5 (C_{ar}), 128.7, 129.4 (CH), 132.3 (C_{ar}), 136.5 (CH), 144.1, 156.9 (C_{ar}), 161.5 (CN). MS (DCI-NH_3): m/z = 357 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_3S$ 357.1273; found, 357.1267.



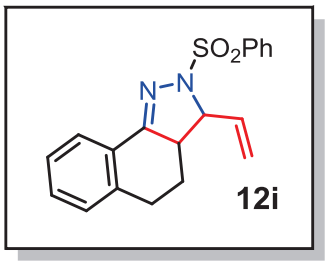
12f. 51 %. Yellow solid. M.p. 183-185 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.96 (dd, J = 10.0 Hz, J = 17.2 Hz, 1H, CH_2), 3.22 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.2 Hz, 1H, CH_2), 4.33-4.40 (m, 1H, CH), 5.30-5.41 (m, 2H, CH_2), 6.05-6.13 (m, 1H, CH), 7.31-7.38 (m, 4H, CH_{ar}), 7.59-761 (m, 2H, CH_{ar}), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.63 (CH_3), 40.12 (CH_2), 64.77 (CH), 117.94 (CH_2), 128.06, 128.73, 128.94 (CH), 129.27 (C_{ar}), 129.55 (CH), 132.42 (C_{ar}), 136.23 (CH), 136.64, 136.39 (C_{ar}), 144.34 (C_{ar}), 155.94 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 361.07 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{18}H_{18}ClN_2O_2S$ 361.0778; found 361.0768. IR (ATR): 3084, 2958, 2926, 1595, 1492, 1405, 1352, 1180, 1088, 998, 917, 827, 708, 659 cm^{-1}.



12g. 36 %. White solid. M.p. 126-127 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.43 (s, 3H, CH_3), 3.00 (dd, J = 10.0 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 3.28 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH_2), 4.42 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CH), 5.32-5.45 (m, 2H, CH_2), 6.04-6.18 (m, 1H, CH), 7.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.66 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.84 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 40.0 (CH_2), 64.9 (CH), 118.1 (CH_2), 125.6 (q, J_{CF} = 6.7 Hz, CH), 127.0 (CH), 128.0 (q, J_{CF} = 267.3 Hz, CF_3), 128.7, 129.6 (CH), 131.5 (q, J_{CF} = 30.0 Hz, CCF_3), 132.5, 134.1 (C_{ar}), 136.1 (CH), 144.5 (C_{ar}), 155.5 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z* = 395 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{19}H_{18}F_3N_2O_2S$ 395.1041; found, 395.1044.



12h. 31 %. Yellow solid. M.p. 55-57 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 4.19 (t, J = 7.6 Hz, 1H, CH), 4.35 (d, J = 7.6 Hz, 1H, CH), 5.29-5.33 (m, 2H, CH_2), 6.05-6.14 (m, 1H, CH), 6.49 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.08-7.31 (m, 6H, CH_{ar}), 7.51-7.59 (m, 4H, CH_{ar}), 7.69 (t, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.99 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 59.80, 74.19 (CH), 118.00 (CH_2), 127.46, 127.61, 127.65, 128.40, 128.84, 129.04, 129.22 (CH), 130.06 (C_{ar}), 130.13, 133.33 (CH_{ar}), 135.50 (C_{ar}), 135.71 (CH), 138.99 (C_{ar}), 157.58 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 389.13 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{23}H_{21}N_2O_2S$ 389.1324; found 389.1321. IR (ATR): 3062, 2921, 1446, 1362, 1180, 1092, 1000, 720, 687 cm^{-1}.

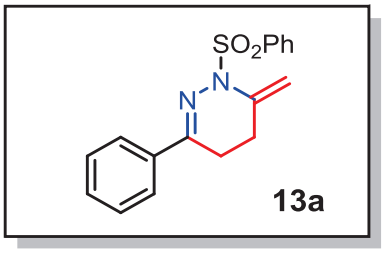


12i. 36 %. White solid. M.p. 169-170 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 2.05-2.15 (m, 2H, CH_2), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.84-3.14 (m, 3H, CH_2 and CH), 3.50-3.64 (m, 1H, CH), 5.28-5.39 (m, 2H, CH_2), 6.18-6.32 (m, 1H, CH), 7.17 (d, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.24-7.37 (m, 4H, CH_{ar}), 7.82 (d, J = 7.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.04 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ = 21.6 (CH_3), 26.2, 28.9 (CH_2), 51.3s, 72.6 (CH), 117.9 (CH_2), 125.4 (CH), 126.7 (C_{ar}), 126.9, 128.9, 129.0, 129.4, 130.8 (CH), 131.4 (C_{ar}), 135.9 (CH), 139.4, 144.2 (C_{ar}), 158.4 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z = 353 [MH^+]; HRMS (ES^+) calcd for $C_{20}H_{21}N_2O_2S$ 353.1324; found, 353.1330.

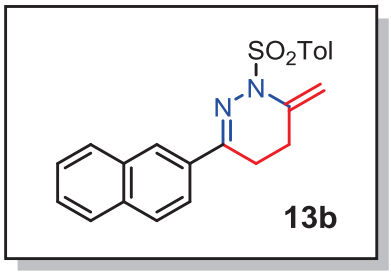
General procedure for the preparation of tetrahydropyridazine derivatives

A round-bottomed flask (5 mL) was successively charged with corresponding C-homoallylhydrazone **3** (1 mmol, 1 equiv.), 1,4-benzoquinone (2 mmol, 2 equiv.), the ligand (10 mol%), $Pd(OAc)_2$ (10 mol%), a Teflon stirring bar, and dry THF (2 mL). The reaction was then stirred at 45 °C for 36 h. The solution was allowed to cool to room temperature, and water (6 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with an aqueous solution of NaCl (3 x 5 mL) and dried ($MgSO_4$). After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure to give crude product **13**, which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate). To avoid possible isomerization, the NMR spectra of 1,4,5,6-tetrahydropyridazines **13a–k** were recorded in dry deuterated chloroform.



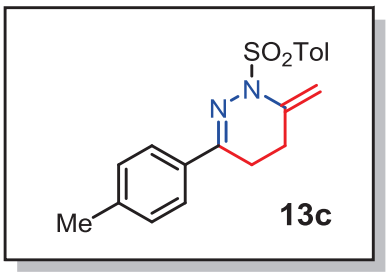
13a. 90 %. Brown solid. M.p. 106-108 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.26 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.72 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 4.82 (s, 1H, CH_2), 5.47 (s, 1H, CH_2), 7.37-7.39 (m, 3H, CH_{ar}), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.59 (t, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.69-7.71 (m, 2H, CH_{ar}), 7.98 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 25.06, 25.15, 103.43 (CH_2), 125.57, 127.90, 128.44, 128.88, 129.51, 133.16 (CH), 136.39, 137.26, 138.35 (C_{ar}), 149.34 (CN). MS (DCI-CH_4): m/z: 313.10 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_2S$ 313.1011; found 313.1021. IR (ATR): 3065, 2956, 1645, 1447, 1355, 1164, 1086, 878, 754, 682 cm^{-1}.



13b. 89 %. White solid. M.p. 147-149 °C.

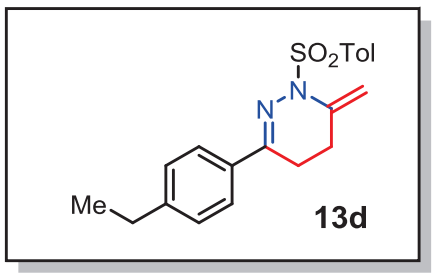
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.30 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.84 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 4.83 (s, 1H, CH_2), 5.49 (s, 1H, CH_2), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.50-7.52 (m, 2H, CH_{ar}), 7.83-7.86 (m, 3H, CH_{ar}), 7.90 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.96 (d, J = 1.6 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.04-8.07 (dd, J = 2.0 Hz, J = 6.8 Hz 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.63 (CH_3) 24.98, 25.17, 103.34 (CH_2), 123.10, 125.29, 126.44, 126.85, 127.70, 127.98, 128.16, 128.50, 129.53 (CH), 132.95 (C), 133.80 (C), 133.93, 135.40, 137.41, 144.11 (C_{ar}), 148.83 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 377.13 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{22}H_{21}N_2O_2S$ 377.1324; found 377.1323. IR (ATR): 3055, 2972, 1639, 1598, 1358, 1190, 1085, 859, 818, 752, 661 cm^{-1}.



13c. 74 %. White solid. M.p. 102-104 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3),

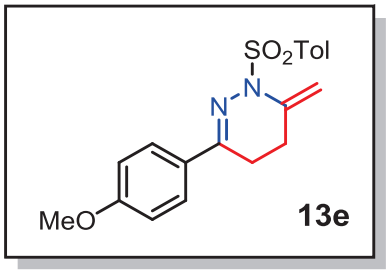
2.69 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 4.79 (s, 1H, CH_2), 5.44 (s, 1H, CH_2), 7.18 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.28 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.60 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.85 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.32, 21.61 (CH_3), 25.08, 25.13, 103.17 (CH_2), 125.51, 127.96, 129.12, 129.45 (CH), 133.71, 135.45, 137.42, 139.58, 143.94 (C_{ar}), 149.18 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 341.13 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_2S$ 341.1324; found 341.1320. IR (ATR): 2920, 1643, 1352, 1259, 1180, 1081, 812, 661 cm^{-1}.



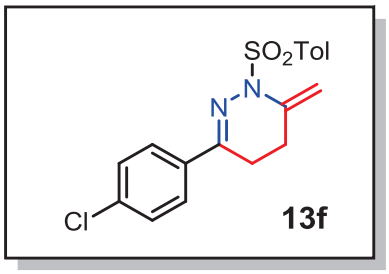
13d. 79 %. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.26 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH_3), 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.65-2.71 (m, 4H, CH_2), 4.79 (s, 1H, CH_2), 5.45 (s, 1H, CH_2), 7.21 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.85 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 15.46, 21.61 (CH_3), 25.11, 25.14, 28.69, 103.17 (CH_2), 125.61, 127.93, 127.95, 129.45 (CH), 133.95, 135.46, 137.43, 143.93, 145.92 (C_{ar}), 149.18 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 355.14 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for

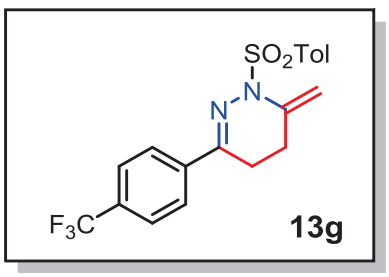
$C_{20}H_{23}N_2O_2S$ 355.1480; found 355.1474. IR (ATR): 3066, 2965, 1681, 1598, 1414, 1336, 1180, 1088, 811, 662 cm^{-1}.



13e. 91 %. Yellow oil.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.68 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 4.78 (s, 1H, CH_2), 5.43 (s, 1H, CH_2), 6.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.66 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.61 (CH_3), 25.05, 25.19 (CH_2), 55.36 (CH_3), 103.08 (CH_2), 113.75, 127.04, 127.95 (CH), 129.15 (C_{ar}), 129.44 (CH), 135.47, 137.42, 143.91, 148.91 (C_{ar}), 160.68 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 357.12 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_3S$ 357.1273; found 357.1269. IR (ATR): 3066, 2923, 1607, 1512, 1434, 1253, 1180, 1032, 813, 663 cm^{-1}.

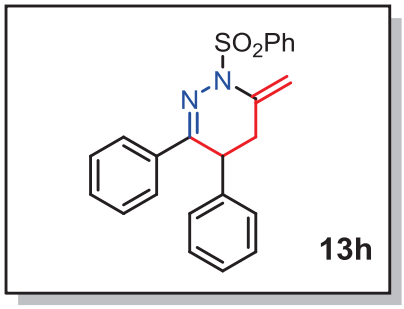


13f. 94 %. White solid. M.p. 144-146 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.26 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.68 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 4.81 (s, 1H, CH_2), 5.47 (s, 1H, CH_2), 7.28-7.36 (m, 4H, CH_{ar}), 7.64 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.84 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.63 (CH_3), 25.00, 25.02, 103.52 (CH_2), 126.81, 127.93, 128.63, 129.52 (CH), 134.90, 135.35, 135.41, 137.02, 144.14 (C_{ar}), 147.76 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 361.07 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{18}H_{18}N_2O_2SCl$ 361.0778, found 361.0764. IR (ATR): 3228, 2918, 2849, 1597, 1471, 1334, 1180, 1091, 1012, 804, 758, 658 cm^{-1}.

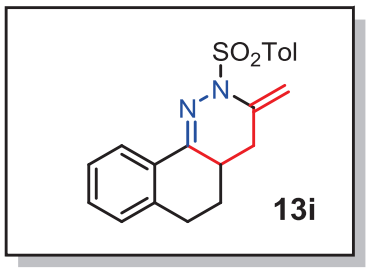


13g. 91 %. White solid. M.p. 156-157 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.29 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.72 (t, J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 4.83 (s, 1H, CH_2), 5.49 (s, 1H, CH_2), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.79-7.86 (m, 4H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.62 (CH_3), 24.94, 25.07, 103.76 (CH_2), 125.39 (q, J_{CF} = 3.8 Hz, CH), 125.77, 127.91, 129.58 (CH_{ar}), 131.0 (q, J_{CF} = 32.4 Hz, CCF_3), 135.27, 136.89, 139.70, 144.29 (C_{ar}), 147.32 (CN). MS (DCI-

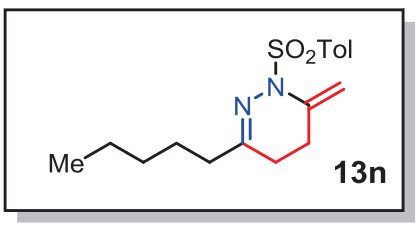
CH_4): *m/z*: 395.10 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{19}H_{18}F_3N_2O_2S$ 395.1041; found 395.1043. IR (ATR): 3070, 2924, 1646, 1324, 1166, 1111, 1067, 831, 669 cm^{-1}.



13h. 71 %. White solid. M.p. 135-137 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.29-2.36 (m, 2H, CH_2), 4.22 (s, 1H, CH), 4.48 (s, 1H, CH_2), 5.50 (s, 1H, CH_2), 7.02 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.24-7.29 (m, 6H, CH_{ar}), 7.55 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_{ar}), 7.61-7.68 (m, 2H, CH_{ar}), 8.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 33.98 (CH_2), 41.07 (CH), 106.07 (CH_2), 126.07, 127.31, 127.71, 127.95, 128.41, 128.80, 128.93, 129.34, 133.25 (CH), 134.00, 135.84, 138.29, 139.71 (C_{ar}), 149.37 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 389.13 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{23}H_{21}N_2O_2S$ 389.1324; found 389.1319. IR (ATR): 3060, 2923, 1647, 1445, 1364, 1354, 1180, 1085, 903, 689 cm^{-1}.

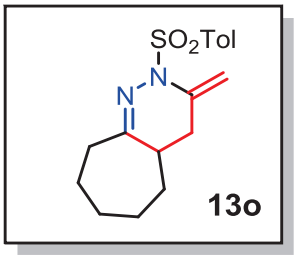


13i. 41 %. White solid. M.p. 158-160 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.38-1.48 (m, 1H, CH), 1.69-1.76 (m, 1H, CH), 2.06-2.10 (m, 1H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.43-2.50 (m, 2H, CH_2), 2.82-2.85 (m, 2H, CH_2), 4.75 (s, 1H, CH_2), 5.48 (s, 1H, CH_2), 7.10-7.12 (m, 1H, CH_{ar}), 7.25-7.29 (m, 4H, CH_{ar}), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.16-8.18 (m, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.60 (CH_3), 28.83, 28.87, 32.67 (CH_2), 35.74 (CH), 102.95 (CH_2), 124.84, 126.62, 127.96, 128.69, 129.38, 129.43 (CH), 130.69 (C), 135.42, 138.35, 138.92, 143.92 (C_{ar}), 149.35 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 353.13 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{20}H_{21}N_2O_2S$ 353.1324; found 353.1325. IR (ATR): 3414, 2924, 1597, 1407, 1339, 1180, 1120, 1009, 814, 680 cm^{-1}.



13n. 86 %. Yellow oil.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.16-1.19 (m, 2H, CH_2), 1.27-1.30 (m, 2H, CH_2), 1.45-1.49 (m, 2H, CH_2), 2.06 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 2.19-2.22 (m, 4H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 4.71 (s, 1H, CH_2), 5.36 (s, 1H, CH_2), 7.27-7.29 (m, 2H, CH_{ar}), 7.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 13.98, 21.60 (CH_3), 22.46, 24.90, 25.89, 27.33, 31.27, 37.53, 103.56 (CH_2), 127.94, 129.25 (CH), 135.39, 137.44, 143.68 (C), 155.63 (CN). MS (DCI-

CH_4): *m/z*: 321.16 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{17}H_{25}N_2O_2S$ 321.1637; found 321.1644. IR (ATR): 3064, 2927, 1597, 1455, 1344, 1180, 1122, 1034, 1009, 814, 681 cm^{-1}.

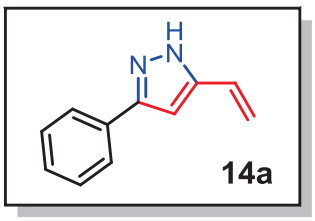


13o. 96 %. Yellow oil.

^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.36-1.46 (m, 3H, CH_2), 1.57-1.67 (m, 5H, CH_2), 1.80 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 13.2 Hz, 1H, CH_2), 1.97 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 13.2 Hz, 1H, CH_2), 2.35-2.36 (m, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.43-249 (m, 2H, CH_2), 4.64 (s, 1H, CH_2), 5.42 (s, 1H, CH_2), 7.28 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.61 (CH_3), 26.36, 28.05, 28.83, 31.78 (CH_2), 32.02, 36.30 (CH_2), 37.61 (CH), 103.43 (CH_2), 127.88, 129.23 (CH), 135.21, 137.27, 143.72 (C_{ar}), 160.24 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 319.14 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{17}H_{23}N_2O_2S$ 319.1480; found 319.1474. IR (ATR): 3222, 2860, 2849, 1595, 1350, 1284, 1162, 1136, 1080, 810, 666 cm^{-1}.

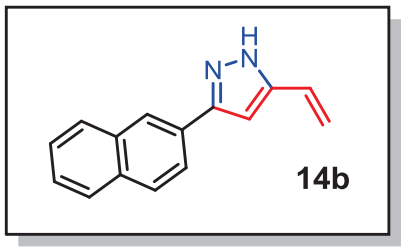
General procedure for the preparation of pyrazole derivatives

In an around flask (5 mL), were added successively the pyrazoline **12** corresponding (0.346 mmol, 1 equiv.), NaOH (0.590 mmol, 3 equiv.), a teflon stir bar, and THF (4 mL). The reaction mixture was then stirred at 65°C for 3 hours. The solution was allowed to cool to room temperature, and water (3 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 4 mL). Combined organic layers were washed with an aqueous solution of NaCl (3 x 4 mL) and dried over $MgSO_4$. After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure to give the crude product **14**, which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate).

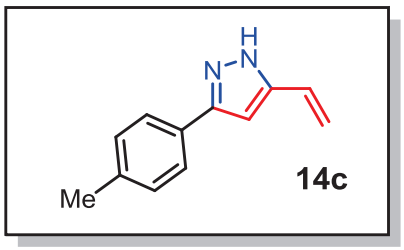


14a. 68 %. White solid. M.p. 96-98 °C.

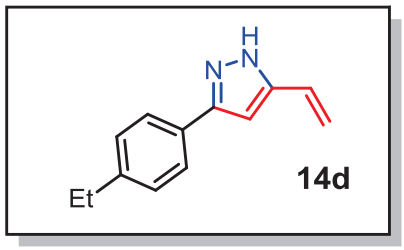
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.34 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.76 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, CH_2), 6.66 (s, 1H, CH), 6.68 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H, CH), 7.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 100.08 (CH), 116.05 (CH_2), 125.69, 126.25, 128.20, 128.82 (CH), 131.43 (C_{ar}), 146.99, 148.86 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 171.09 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{11}H_{11}N_2$ 171.0922; found 171.0920. IR (ATR): 2917, 2870, 1560, 1461, 1274, 1204, 1168, 1075, 1000, 964, 912, 806, 758, 687, 507 cm^{-1}.



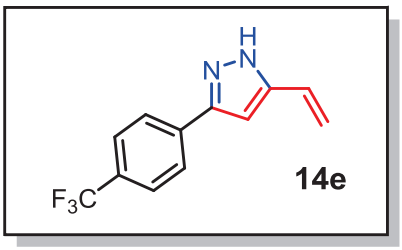
14b. 42 %. Yellow solid. M.p. 99-102 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.40 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.80 (d, J = 17.6 Hz, 1H, CH_2), 6.70-6.77 (m, 1H, CH), 6.81 (s, 1H, CH), 7.49 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.85 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.87 (s, 2H, CH_{ar}), 8.18 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 100.46 (CH), 116.14 (CH_2), 123.79, 124.34, 126.00, 126.18, 126.45, 127.75, 128.18, 128.58 (CH), 129.00, 133.15, 133.47 (C_{ar}), 146.80, 149.50 (brs, CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 221.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{15}H_{13}N_2$, 221.1079; found 221.1075. IR (ATR): 3121, 2918, 1559, 1428, 1270, 1164, 979, 895, 858, 802, 747, 681, 627, 582, 527 cm^{-1}.



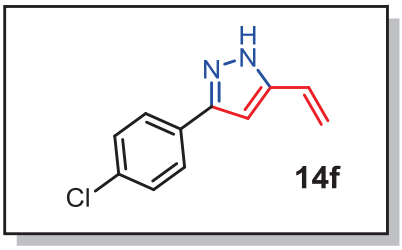
14c. 62 %. White solid. M.p. 112-114°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.40 (s, 3H, CH_3), 5.35 (dd, J = 1.0 Hz and 10.8 Hz, 1H, CH_2), 5.76 (dd, J = 1.0 Hz, J = 18.0 Hz, 1H, CH_2), 6.64 (s, 1H, CH), 6.66-6.73 (m, 1H, CH), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.59 (d, J = 7.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.29 (CH_3), 99.75 (CH), 115.83 (CH_2), 125.55, 126.62 (CH), 128.48 (C_{ar}), 129.53 (CH), 138.12 (C_{ar}), 147.48, 148.57 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 185.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_{13}N_2$ 185.1079; found 185.1077. IR (ATR): 3069, 2919, 1509, 1453, 1376, 1166, 1047, 991, 965, 901, 820, 788, 689, 570, 523 cm^{-1}.



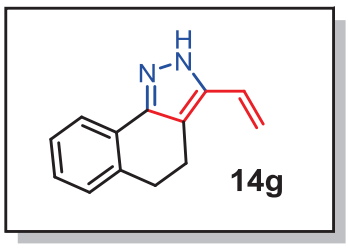
14d. 86 %. Brown solid. M.p. 72-75 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 2.68 (q, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 5.36 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.75 (d, J = 17.6 Hz, 1H, CH_2), 6.64 (s, 1H, CH), 6.66-6.74 (m, 1H, CH), 7.25 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.61 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 15.51 (CH_3), 28.67 (CH_2), 99.82 (CH), 115.86 (CH_2), 125.62, 126.61, 128.36 (CH), 128.67, 144.52 (C_{ar}), 147.42, 148.46 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 199.12 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{13}H_{15}N_2$ 199.1235; found 199.1232. IR (ATR): 3133, 2920, 1716, 1508, 1431, 1258, 1258, 1161, 1113, 985, 909, 810, 723, 560, 521, 506 cm^{-1}.



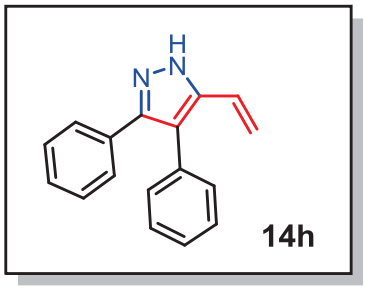
14e. 42 %. Yellow solid. M.p. 138-140 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.43 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.76 (d, J = 17.6 Hz, 1H, CH_2), 6.65-6.72 (m, 1H, CH), 6.73 (s, 1H, CH), 7.68 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.89 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 100.74 (CH), 116.67 (CH_2), 124.01 (q, J = 271.8 Hz, CF_3), 125.09 (CH), 125.69 (q, J_{CF} = 4.0 Hz, CH), 125.74 (CH), 130.00 (q, J= 32.2 Hz, CCF_3), 135.26 (C_{ar}), 145.83, 148.90 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 239.08 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_{10}F_3N_2$ 239.0796; found 239.0802. IR (ATR): 3242, 2924, 1835, 1618, 1448, 1323, 1163, 1105, 1069, 1016, 986, 960, 915, 844, 804, 755, 708, 658, 594, 533, 501 cm^{-1}.



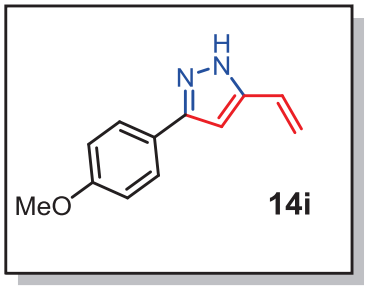
14f. 95 %. White solid. M.p. 108-111 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.38 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.75 (d, J = 17.6 Hz, 1H, CH_2), 6.62-6.69 (m, 2H, CH), 7.38 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.67 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 10.57 (brs, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 100.31 (CH), 116.36 (CH_2), 125.22, 126.90, 128.97 (CH), 131.03, 133.94 (C_{ar}), 146.14, 149.48 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 205.05 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{11}H_{10}N_2Cl$ 205.0533; found 205.0533. IR (ATR): 3088, 2917, 1491, 1443, 1283, 1163, 1093, 1003, 964, 911, 830, 792, 697, 667, 539, 501 cm^{-1}.



14g. 79 %. Yellow oil.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.82 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 2.97 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 5.33 (d, J = 11.6 Hz, 1H, CH_2), 5.63 (d, J = 18.0 Hz, 1H, CH_2), 6.61-6.68 (m, 1H, CH), 7.19-7.28 (m, 3H, CH_{ar}), 7.73 (t, J = 4.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 10.56 (brs, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.24, 29.48, 115.56 (CH_2), 122.07, 124.92, 126.81, 127.60, 128.29 (CH), 133.21, 136.42, 139.34 (C_{ar}), 146.89, 155.78 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 197.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{13}H_{13}N_2$ 197.1079; found 197.1077. IR (ATR): 3103, 2926, 1634, 1474, 1436, 1308, 1155, 1081, 985, 906, 753, 734, 553, 514, 502 cm^{-1}.



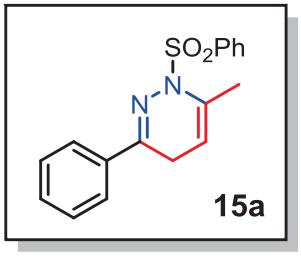
14h. 42 %. White solid. M.p. 189-192 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 5.26 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.72 (d, J = 18.0 Hz, 1H, CH_2), 6.52-6.60 (m, 1H, CH), 7.24-7.28 (m, 5H, CH_{ar}), 7.35-7.40 (m, 5H, CH_{ar}), 11.44 (brs, 1H, NH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 115.82 (CH_2), 118.43 (C_{ar}), 125.02 (CH), 126.98, 127.84, 128.40, 128.48, 130.48 (CH), 131.71, 132.92 (C_{ar}), 142.96, 146.79 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 247.12 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{17}H_{15}N_2$ 247.1235; found 247.1242. IR (ATR): 3139, 2921, 1602, 1443, 1263, 1179, 1113, 1071, 969, 914, 770, 752, 694, 613, 502 cm^{-1}.



14i. 94 %. White solid. M.p. 114-116 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 3.86 (s, 3H, CH_3), 5.36 (d, J = 11.2 Hz, 1H, CH_2), 5.76 (d, J = 18.0 Hz, 1H, CH_2), 6.60 (s, 1H, CH), 6.66-6.73 (m, 1H, CH), 6.96 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.63 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 55.36 (CH_3), 99.52, 114.28 (CH), 115.89 (CH_2), 124.07 (C_{ar}), 126.48, 126.94 (CH), 147.25, 148.51 (CN), 159.73 (C_{ar}). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 201.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_{13}N_2O$ 201.1028; found 201.1017. IR (ATR): 3076, 2918, 1888, 1612, 1506, 1431, 1252, 1180, 1030, 982, 913, 832, 794, 686, 598, 523, 508 cm^{-1}.

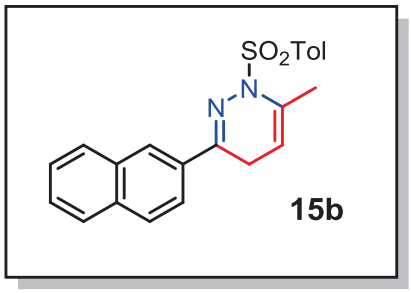
General procedure for the preparation of 1,4-dihydropyridazine derivatives

In an around flask (5 mL), the 1,4,5,6-tetrahydropyridazine **13** corresponding was dissolved in $CHCl_3$. The reaction mixture was then stirred at room temperature for 1 hour. The solvent was evaporated under reduced pressure to give the product **15** in quantitative yield.



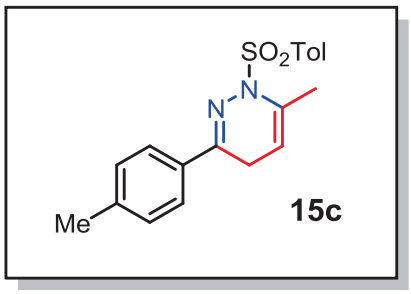
15a. White solid. M.p. 115-117 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.08 (brs, 2H, CH_2), 4.87 (brs, 1H, CH), 7.39-7.43 (m, 3H, CH_{ar}), 7.55 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.61 (t, J = 6.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.72 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.07 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6

MHz): δ = 19.80 (CH_3), 24.02 (CH_2), 102.33, 126.36, 128.10, 128.43, 128.91, 130.09, 133.10 (CH), 134.48, 135.34 (C_{ar}), 138.99, 149.06 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 313.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{17}H_{16}N_2O_2S$ 312.0939; found, 312.0937.



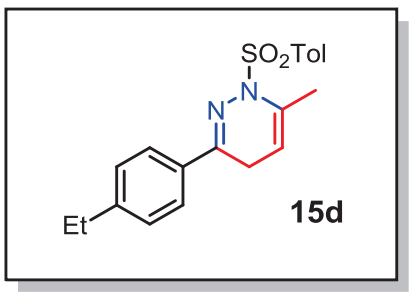
15b. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.28 (brs, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 3.21 (brs, 2H, CH_2), 4.91 (brs, 1H, CH), 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.52-7.55 (m, 2H, CH_{ar}), 7.85-7.88 (m, 3H, CH_{ar}), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 3H, CH_{ar}), 8.05 (dd, *J* = 1.6, *J* = 7.8 Hz, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.95, 21.63 (CH_3), 23.78 (CH_2), 102.31 (CH), 123.61, 126.29, 126.48, 127.08, 127.72, 128.16, 128.18, 128.60, 129.56 (CH), 132.87, 132.91, 134.08, 134.43, 135.99 (C_{ar}), 144.06, 148.39 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 377.13 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{22}H_{21}N_2O_2S$ 377.1324, found 377.1336.



15c. Yellow oil.

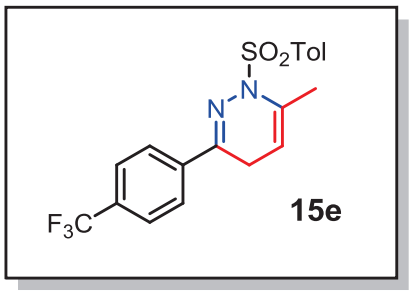
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.24 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H, CH_3), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3), 3.03 (brs, 2H, CH_2), 4.84 (brs, 1H, CH), 7.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.94 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 19.85, 21.38, 21.61 (CH_3), 23.97 (CH_2), 102.28 (CH), 126.30, 128.14, 129.12, 129.49 (CH), 132.64, 134.51, 136.03, 140.24 (C_{ar}), 143.93, 148.94 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 341.13 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_2S$ 341.1324 found 341.1322.



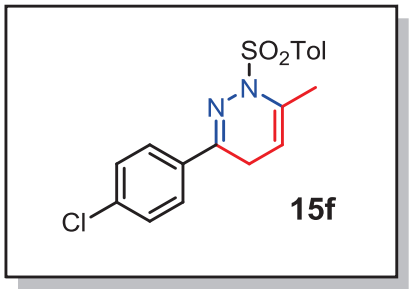
15d. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.25 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH_3), 2.24 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.68 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 3.04 (brs, 2H, CH_2), 4.84 (brs, 1H, CH), 7.23 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 15.42, 19.86, 21.62 (CH_3), 24.01, 28.74 (CH_2), 102.27 (CH), 126.41, 127.94, 128.14, 129.50 (CH), 132.88, 134.51, 136.01, 143.94

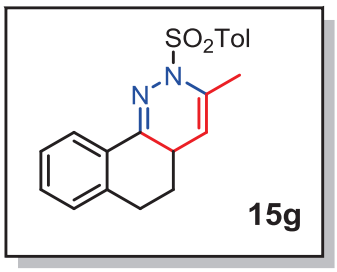
(C_{ar}), 146.56, 148.96 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 355.15 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{20}H_{23}N_2O_2S$ 355.1480; found 355.1497.



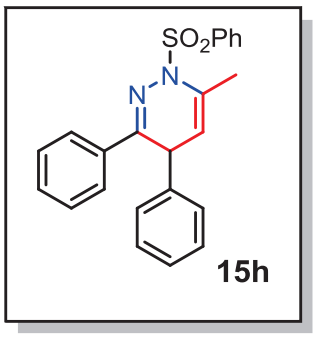
15e. White solid. M.p. 131-133 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.26 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3), 3.10 (brs, 2H, CH_2), 4.85 (brs, 1H, CH), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.66 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.80, 21.64 (CH_3), 23.84 (CH_2), 101.66 (CH), 125.42 (q, J = 3.8 Hz, CH), 126.55, 128.14, 129.62 (CH), 131.45 (q, J = 32.5 Hz, CCF_3), 134.55, 135.83, 138.80 (C_{ar}), 144.28, 146.75 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 395.11 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{19}H_{18}F_3N_2O_2S$ 395.1041, found 395.1053.



15f. White solid. M.p. 102-104 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.24 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3), 3.05 (brs, 2H, CH_2), 4.84 (brs, 1H, CH), 7.32-7.39 (m, 4H, CH_{ar}), 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.91 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 19.82, 21.63 (CH_3), 23.81 (CH_2), 101.87 (CH), 127.58, 128.11, 128.64, 129.57 (CH), 133.91, 134.49, 135.89, 136.07 (C_{ar}), 144.15, 147.38 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 361.08 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{18}H_{18}N_2O_2S$ 361.0778, found 361.0786.

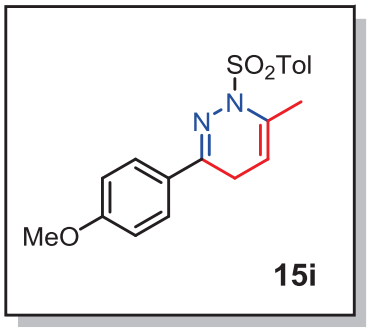


15g. Brown solid. M.p. 136-138 °C.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.63-1.74 (m, 1H, CH_2), 2.12-2.17 (m, 1H, CH_2), 2.23 (brs, 3H, CH_3), 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.74-2.83 (m, 2H, CH_2), 2.89-2.98 (m, 1H, CH), 4.62 (t, J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.14 (d, J = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.25-7.34 (m, 4H, CH_{ar}), 7.98 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.12 (dd, J = 7.6 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.22, 21.62 (CH_3), 27.99, 28.94 (CH_2), 33.34, 107.47 (CH), 125.89, 126.60, 128.21, 128.72, 129.50, 129.98 (CH), 130.04, 135.26, 136.17, 139.99 (C_{ar}), 143.95, 149.06 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 352.13 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{20}H_{20}N_2O_2S$ 352.1245; found 352.1256.



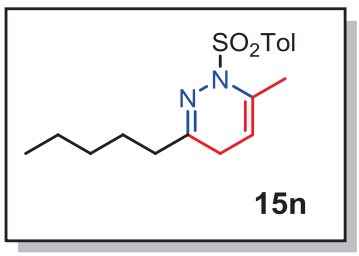
15h. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.29 (s, 3H, CH_3), 4.62 (d, J = 6.0 Hz, 1H, CH), 5.09 (d, J = 6.0 Hz, 1H, CH), 7.05 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.19-7.25 (m, 4H, CH_{ar}), 7.33 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH_{ar}), 7.58 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.72 (d, J = 6.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 8.11 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 20.23 (CH_3), 40.15, 107.46 (CH), 126.92, 127.13, 127.16, 128.20, 128.36, 129.06, 129.14, 129.77 (CH), 132.34 (C_{ar}), 133.31 (CH), 135.11, 138.84 (C_{ar}), 141.70, 148.61 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 389.13 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{23}H_{21}N_2O_2S$ 389.1324, found 389.1335.



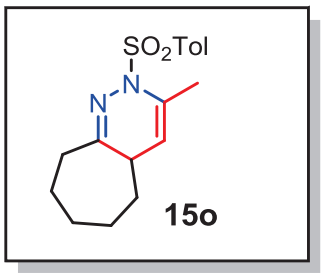
15i. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.23 (d, J = 1.6 Hz, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 3.02 (brs, 2H, CH_2), 3.85 (s, 3H, CH_3), 4.84 (brs, 1H, CH), 6.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.31 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.68 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 19.87, 21.61 (CH_3), 23.95 (CH_2), 55.37 (CH_3), 102.29 (CH), 113.73, 127.88, 128.11, 129.48 (CH), 134.51, 136.03, 143.91 (C_{ar}), 148.73, 157.49 (CN), 161.16 (C_{ar}). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 357.13 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_3S$ 357.1273, found 357.1281.



15n. Brown solid. M.p. 186-189 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.84-0.92 (m, 3H, CH_3), 1.22-1.32 (m, 4H, CH_2), 1.48-1.55 (m, 2H, CH_2), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.26 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.51 (d, J = 0.8 Hz, 2H, CH_2), 4.71 (s, 1H, CH), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.86 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 13.90, 20.66, 21.64 (CH_3), 22.34, 25.25, 27.90, 31.24, 34.66 (CH_2), 103.42, 126.06, 128.32, 128.78, 129.81 (CH), 140.11, 144.79 (C_{ar}), 158.62, 162.74 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 320.15 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{17}H_{24}N_2O_2S$ 320.1559; found 320.1545.

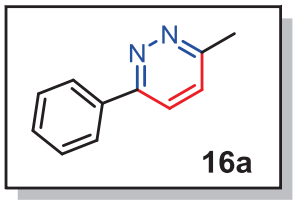


15o. Yellow oil.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.32-1.43 (m, 4H, CH_2), 1.60-1.70 (m, 6H, CH_2), 2.14 (d, J = 1.6 Hz, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.55 (m, 1H, CH), 4.61 (brs, 1H, CH), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.88 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.17, 21.59 (CH_3), 26.53, 28.19, 29.20, 32.46, 35.14 (CH_2), 37.27, 108.68, 128.01, 129.35 (CH), 134.73, 136.27 (C_{ar}), 143.69, 160.72 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 319.15 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{17}H_{23}N_2O_2S$ 319.1480, found 319.1487.

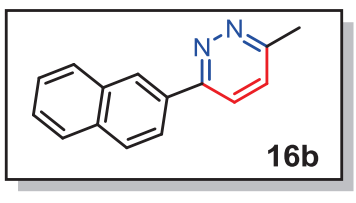
General procedure for the preparation of pyridazine derivatives

In an around flask (5 mL), were added successively the 1,4-dihydropyridazine **15** (0.064 mmol, 1 equiv.uiv.), NaOAc (0.192 mmol, 3 equiv.uiv.), a teflon stir bar, and THF (4 mL). The reaction mixture was then stirred at 65°C for 3 hours. The solution was allowed to cool to room temperature, and water (3 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 4 mL). Combined organic layers were washed with an aqueous solution of NaCl (3 x 4 mL) and dried over $MgSO_4$. After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure to give crude product **16**, which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate).



16a. 92 %. White solid. M.p. 106-108 °C.

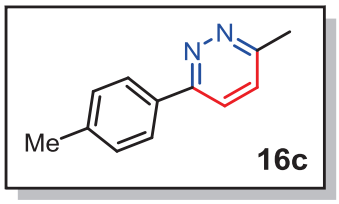
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.76 (s, 3H, CH_3), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.48-7.54 (m, 3H, CH_{ar}), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.07 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.08 (CH_3), 123.86, 126.89, 127.23, 128.95, 129.73 (CH), 136.50 (C_{ar}), 157.21, 158.53 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 171.09 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{11}H_{11}N_2$ 171.0922; found 171.0920. IR (ATR): 3061, 2916, 1587, 1496, 1450, 1415, 1168, 1113, 1034, 1012, 850, 770, 739, 689 cm^{-1}.



16b. 96 %. Brown solid. M.p. 179-182 °C.

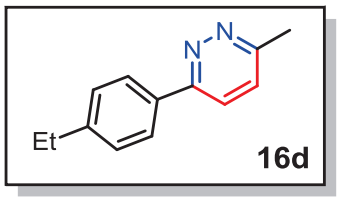
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.76 (s, 3H, CH_3), 7.35 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.52-7.54 (m, 2H, CH_{ar}), 7.84-7.89 (m, 2H, CH_{ar}), 7.93-7.98 (m, 2H, CH_{ar}), 8.24 (d, J = 8.4 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.50 (s, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.09 (CH_3), 124.03, 124.20, 126.52,

126.53, 126.96, 127.29, 127.75, 128.76 (CH), 133.38, 133.75, 133.96 (C_{ar}), 157.07, 158.54 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 221.11 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{15}H_{13}N_2$ 221.1079; found 221.1083. IR (ATR): 3057, 2920, 2851, 1961, 1825, 1682, 1587, 1552, 1500, 1472, 1438, 1415, 1359, 1276, 1241, 1128, 1104, 1028, 959, 943, 915, 859, 868, 844, 810, 824, 763, 746, 654 cm^{-1}.



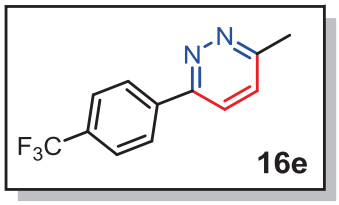
16c. 64 %. Brown solid. M.p. 118-121 °C.

^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.44 (s, 3H, CH_3), 2.76 (s, 3H, CH_3), 7.32-7.38 (m, 3H, CH_{ar}), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 21.34, 22.06 (CH_3), 123.59, 126.75, 127.15, 129.68 (CH), 133.68, 139.87 (C_{ar}), 157.15, 158.24 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 184.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_{12}N_2$ 184.1000; found 184.1002. IR (ATR): 2922, 2853, 1733, 1456, 812, 743 cm^{-1}.



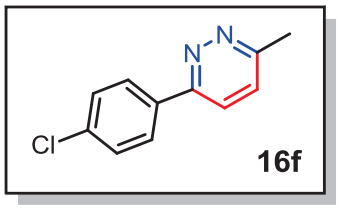
16d. 64 %. Brown solid. M.p. 73-75 °C.

^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.30 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH_3), 2.74 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_2), 2.77 (s, 3H, CH_3), 7.35-7.38 (m, 3H, CH_{ar}), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.01 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 15.48, 22.08 (CH_3), 28.73 (CH_2), 123.63, 126.86, 127.15, 128.51 (CH), 133.92, 146.19 (C_{ar}), 157.19, 158.24 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 199.12 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for 199.1235; found 199.1237. IR (ATR): 3055, 2963, 2910, 1588, 1429, 1407, 1162, 1007, 826, 754 cm^{-1}.

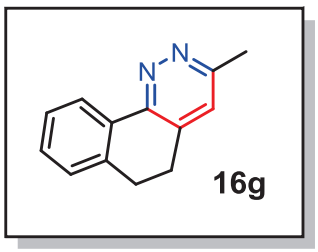


16e. 90 %. White solid. M.p. 180-182 °C.

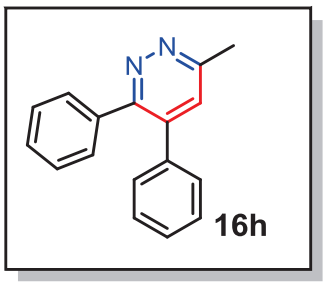
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.80 (s, 3H, CH_3), 7.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.80 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH_{ar}), 8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.12, 123.99 (CH), 124.04 (q, *J* = 272.2 Hz, CF_3), 125.91 (q, *J* = 3.8 Hz, CH), 127.19, 127.37 (CH), 131.45 (q, *J* = 32.6 Hz, CCF_3), 139.84 (C_{ar}), 155.93, 159.33 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 238.07 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_9F_3N_2$ 238.0718; found 238.0719. IR (ATR): 3069, 2928, 1552, 1428, 1322, 1158, 1110, 1067, 1010, 830, 711 cm^{-1}.



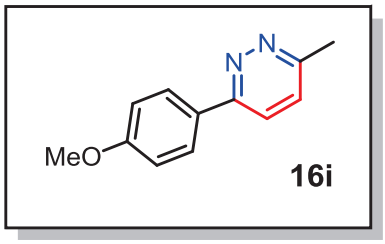
16f. 59 %. White solid. M.p. 146-149 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.75 (s, 3H, CH_3), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.71 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.08 (CH_3), 123.57, 127.29, 128.11, 129.17 (CH), 134.90, 136.01 (C_{ar}), 156.10, 158.77 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 205.05 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{11}H_{10}ClN_2$ 205.0533; found 205.0530. IR (ATR): 3057, 2922, 2853, 1595, 1489, 1422, 1399, 1333, 1092, 1008, 818, 759 cm^{-1}.



16g. 54 %. Brown solid. M.p. 108-110 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.71 (s, 3H, CH_3), 2.91-2.98 (m, 4H, CH_2), 7.14 (s, 1H, CH_{ar}), 7.26 (t, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.36-7.44 (m, 2H, CH_{ar}), 8.57 (d, J = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.11 (CH_3), 27.16, 27.42 (CH_2), 125.14, 125.44, 127.53, 128.01, 129.96 (CH), 131.79, 136.23, 137.79 (C_{ar}), 153.51, 158.43 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 197.11 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{13}H_{12}N_2$ 197.1079; found 197.1082. IR (ATR): 2955, 2920, 2847, 1606, 1487, 1410, 1285, 1107, 1012, 890, 794, 753, 695 cm^{-1}.

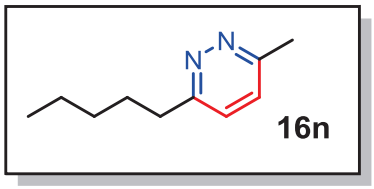


16h. 46 %. Brown solid. M.p. 117-119 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.81 (s, 3H, CH_3), 7.19 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.28-7.34 (m, 7H, CH_{ar}), 7.43 (d, J = 7.2 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.00 (CH_3), 127.68, 128.09, 128.51, 128.57, 128.63, 129.06, 129.99 (CH), 136.97, 137.01, 138.97 (C_{ar}), 157.78, 158.60 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 247.12 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{17}H_{15}N_2$ 247.1235; found 247.1225. IR (ATR): 3026, 2958, 1571, 1494, 1400, 1036, 1011, 889, 795, 752, 696 cm^{-1}.

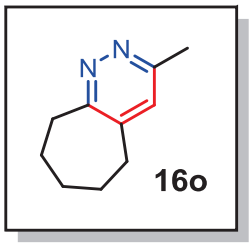


16i. 40 %. White solid. M.p. 136-138 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.76 (s, 3H, CH_3), 3.89 (s, 3H, CH_3), 7.04 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.34 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.70 (d, J = 8.8 Hz, 1H, CH_{ar}), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.02, 55.40 (CH_3), 114.37, 123.21, 127.15, 128.19 (CH), 128.98 (C_{ar}), 156.76, 157.88 (CN), 161.07 (C_{ar}).

MS (DCI-CH_4): *m/z*: 201.10 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{12}H_{13}N_2O$ 201.1028; found 201.1025. IR (ATR): 3046, 2957, 2925, 2839, 2046, 1912, 1605, 1508, 1427, 1283, 1249, 1172, 1114, 1034, 832, 814, 671 cm^{-1}.



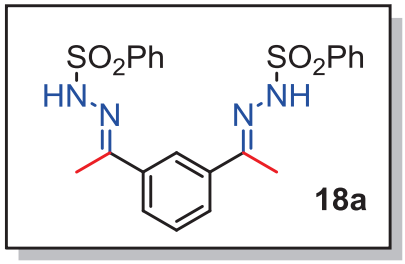
16n. 62 %. Colorless oil.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H, CH_3), 1.35 (m, 4H, CH_2), 1.72-1.80 (m, 2H, CH_2), 2.68 (s, 3H, CH_3), 2.93 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH_2), 7.22 (brs, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 13.97, 21.98 (CH_3), 22.46, 29.38, 31.41, 35.87 (CH_2), 126.19, 126.85 (CH), 157.74, 161.49 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 165.1 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{10}H_{17}N_2$ 165.1392; found 165.1395. IR (ATR): 2925, 2856, 1551, 1436, 1165, 1080, 815, 680, 642, 525, 520 cm^{-1}.



16o. 43 %. Brown oil.
^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.69-1.76 (m, 4H, CH_2), 1.87-1.91 (m, 2H, CH_2), 2.63 (s, 3H, CH_3), 2.74 (brs, 2H, CH_2), 3.21 (brs, 2H, CH_2), 7.02 (s, 1H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 26.59 (CH_3), 27.51, 29.71, 32.19, 34.84, 36.41 (CH_2), 126.59 (CH), 142.60 (C_{ar}), 158.24, 163.14 (CN). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 163.12 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{10}H_{15}N_2$ 163.1235; found 163.1248. IR (ATR): 2926, 2853, 1607, 1509, 1430, 1285, 1252, 1174, 1035, 913, 813, 794, 672 cm^{-1}.

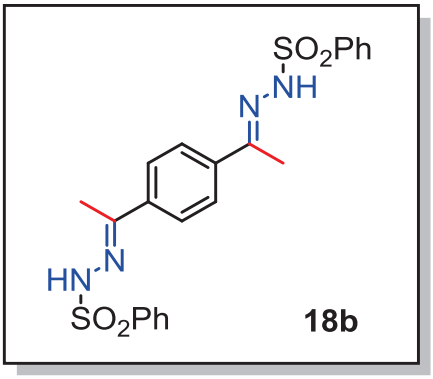
General procedure for the preparation of *bis*-hydrazones.

A mixture of phenylsulfonyl hydrazide (44.39 mmol), *p*-toluenesulfonic acid (2.03 mmol), and the appropriate ketone **17** (18.49 mmol) in absolute ethanol (200 mL) was refluxed for 2 hours. The solution was cooled down with an ice bath, and concentrated. After filtration, the residue was washed several times with cold ethanol (50 mL) and dried under vacuum, affording the corresponding bis-hydrazones.



18a. 100 %. White solid. M.p. 227-228°C.
^{1}HNMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 2.19 (s, 6H, CH_3), 7.37 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{ar}), 7.59-7.68 (m, 8H, H_{ar}), 7.89 (s, 1H, H_{ar}), 7.95-7.97 (m, 4H, H_{ar}), 10.66 (s, 2H, NH) ppm. ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 100.6 MHz): δ = 14.83 (CH_3), 123.83,

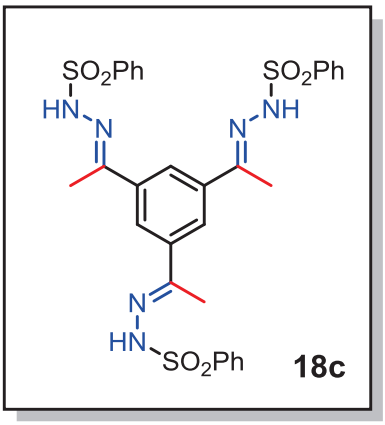
127.44, 128.05, 129.00, 129.53, 133.48 (CH), 137.91 (C), 139.49 (C), 153.44 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 471.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd. for $C_{22}H_{23}N_4O_4S_2$ 471.1161; found. 471.1144. IR (ATR): 548, 685, 722, 758, 843, 1087, 1167, 1247, 1348, 1447, 1646 cm^{-1}.



18b. 94 %. White solid. M.p. 189-190°C. ^{1}HNMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 2.17 (s, 6H, CH_3), 7.59-7.67 (m, 10H, H_{ar}), 7.92 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H, H_{ar}), 7.94 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_{ar}), 10.65 (s, 2H, NH) ppm. ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 75.5 MHz): δ = 14.75 (CH_3), 126.43, 127.99, 129.69, 133.43 (CH), 138.47 (C), 139.55 (C), 153.06 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 471.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd. for $C_{22}H_{23}N_4O_4S_2$ 471.1161; found. 471.1178. IR (ATR): 567, 684, 723, 834, 922, 1087, 1169, 1351, 1448, 1643 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the *tris*-hydrazone.

A mixture of phenylsulfonyl hydrazide (35.24 mmol), *p*-toluenesulfonic acid (1.61 mmol), and 1,3,5-triacetylbenzene (59.79 mmol) in absolute ethanol (120 mL) was refluxed for 2 hours. The solution was cooled down with an ice bath, and concentrated. After filtration, the colorless solid was washed several times with cold ethanol (50 mL), and dried under vacuum, affording **18c** (6.54 g, 100 %).

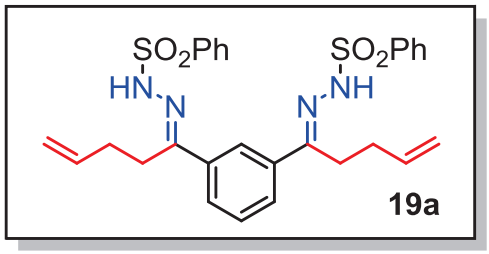


18c. 100 %. White solid. M.p. 230-233°C. ^{1}HNMR (DMSO-d_6, 300 MHz): δ = 2.18 (s, 9H, CH_3), 7.57-7.68 (m, 9H, H_{ar}), 7.83 (s, 3H, H_{ar}), 7.94-7.98 (m, 6H, H_{ar}), 10.71 (s, 3H, NH) ppm. ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 75.5 MHz): δ = 14.85 (CH_3), 124.73, 128.09, 129.54, 133.53 (CH), 138.09 (C), 139.39 (C), 153.00 (C). MS (ES^+): *m/z*: 667.1 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd. for $C_{30}H_{31}N_6O_6S_3$ 667.1467; found. 667.1465. IR (ATR): 553, 622, 687, 724, 914, 1059, 1163, 1330, 1380, 1447, 3216 cm^{-1}.

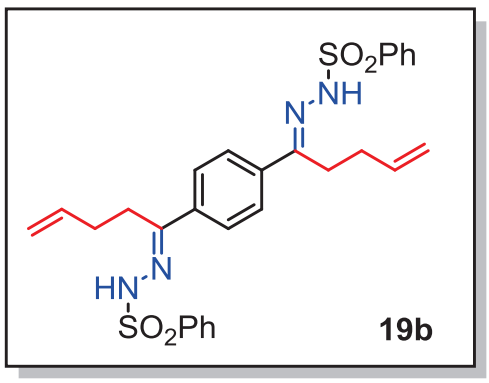
General procedure for the preparation of *bis*-*C*-homoallylic hydrazones

To a THF solution (260 mL) of the starting hydrazone (6.38 mmol) was added *n*-BuLi (31.91 mmol, 2.5 M sol. in hexane) at –78°C. After stirring for 45 min., the mixture was warmed to

RT and stirred for 15 min. The allyl bromide derivative (25.52 mmol) was then added at –78°C. After warming to RT within 16 h, a saturated aqueous solution of NH_4Cl (100 mL) was added. The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried on $MgSO_4$, filtered, and evaporated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography on silica (pentane/acetone) affording the corresponding bis-hydrazones. All hydrazones have been systematically recrystallized (CH_2Cl_2/pentane) before use.



19a. 85 %. White solid. M.p. 170-172°C. ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 2.10 (q, J = 6.8 Hz, 4H, CH_2), 2.79 (t, J = 8.0 Hz, 4H, CH_2), 4.91-5.01 (m, 4H, CH_2), 5.74-5.84 (m, 2H, CH), 7.37 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H_{ar}), 7.55-7.67 (m, 8H, H_{ar}), 7.81 (s, 1H, H_{ar}), 7.91-7.93 (m, 4H, H_{ar}), 10.87 (s, 2H, NH) ppm. ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 100.6 MHz): δ = 26.38, 29.85, 116.08 (CH_2), 124.28, 127.54, 127.89, 129.15, 129.55, 133.46 (CH), 137.04 (C), 137.34 (CH), 139.49 (C), 155.43 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 551.2 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd. for $C_{28}H_{31}N_4O_4S_2$ 551.1787; found. 551.1762. IR (ATR): 567, 647, 685, 722, 757, 839, 925, 1086, 1169, 1245, 1350, 1447, 1643 cm^{-1}.

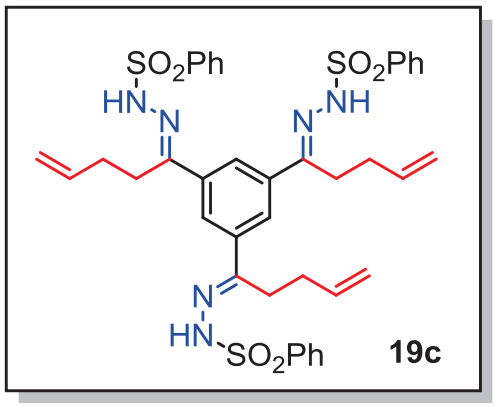


19b. 86 %. White solid. M.p. 182-184°C. ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 2.06-2.11 (m, 4H, CH_2), 2.76 (t, J = 8.4 Hz, 4H, CH_2), 4.87-4.97 (m, 4H, CH_2), 5.69-5.80 (m, 2H, CH), 7.55 (s, 4H, H_{ar}), 7.58-7.65 (m, 6H, H_{ar}), 7.89 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H_{ar}), 7.91 (d, J = 1.2 Hz, 2H, H_{ar}), 10.85 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 100.6 MHz): δ = 26.22, 29.81, 116.11 (CH_2), 126.74, 127.87, 129.59, 133.54, 137.26 (CH), 137.57 (C), 139.31 (C), 155.45 (C). MS (ES^+): *m/z*: 551.2 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd. for $C_{28}H_{31}N_4O_4S_2$ 551.1787; found. 551.1783. IR (ATR): 569, 657, 685, 721, 916, 1069, 1168, 1337, 1389, 3209 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of *tris*-*C*-homoallylic hydrazones.

To a THF solution (200 mL) of the *tris*-hydrazone (4.50 mmol), was added *n*-BuLi (33.77 mmol, 2.5 M sol. in hexane) at –78°C. After stirring for 45 min., the mixture was warmed to RT and stirred for 15 min. The allyl bromide derivative (27.02 mmol) was then added at –78°C. After warming to RT within 16 h, a saturated aqueous solution of NH_4Cl (100 mL) was

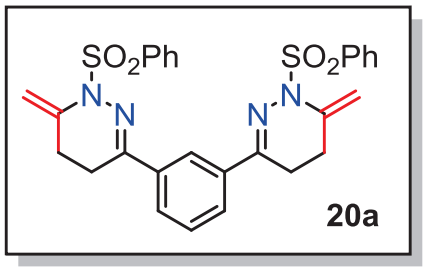
added. The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried on $MgSO_4$, filtered, and evaporated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography on silica (pentane/acetone) affording **19c** (2.59 g, 73 %).



19c. 73 %. White solid. M.p. 218-220°C.
^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz): δ = 2.07-2.11 (m, 6H, CH_2), 2.75-2.79 (m, 6H, CH_2), 4.91-4.99 (m, 6H, CH_2), 5.71-5.81 (m, 3H, CH), 7.55-7.68 (m, 9H, H_{ar}), 7.77 (s, 3H, H_{ar}), 7.89-7.93 (m, 6H, H_{ar}), 10.92 (s, 3H, NH) ppm. ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 100.6 MHz): δ = 26.35, 29.82, 116.17 (CH_2), 125.00, 127.88, 129.57, 133.51 (CH), 137.18 (C), 137.19 (CH), 139.46 (C), 154.77 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 787.2 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd. for $C_{39}H_{43}N_6O_6S_3$ 787.2406; found. 787.2409. IR (ATR): 579, 621, 687, 723, 914, 1023, 1169, 1333, 1381, 1446, 1585, 1639, 1702, 2922, 3224 cm^{-1}.

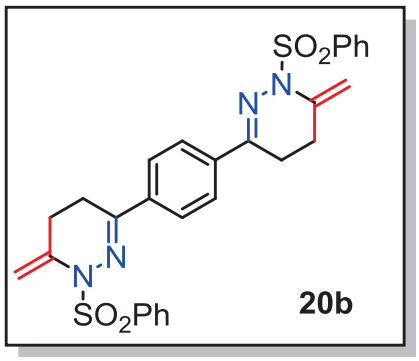
General procedure for the preparation of *bis*-tetrahydropyridazine derivatives.

In an around flask (25 mL) were added successively the hydrazone **19** (0.36 mmol), the benzoquinone (0.73 mmol), the ligand (10 % mol.), $Pd(OAc)_2$ (10 % mol.), a teflon stir bar, and dried THF (3 mL). The reaction mixture was then stirred at 45°C for 36 hours. The solution was warmed to RT, and water (6 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). Combined organic layers were washed with aqueous solution of NaCl (3 x 10 mL) and dried over $MgSO_4$. After filtration, solvent was evaporated under vacuum to give the crude product which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate) affording the corresponding *bis*-tetrahydropyridazines.



20a. 67 %. White solid. M.p. 140-144°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.28 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH_2), 2.73 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH_2), 4.85 (s, 2H, CH_2), 5.49 (s, 2H, CH_2), 7.51-7.59 (m, 7H, H_{ar}), 7.96-7.99 (m, 7H, H_{ar}) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 24.95, 25.14, 103.84 (CH_2), 123.47, 127.88, 129.08, 133.32 (CH), 136.86 (C), 137.00 (C), 138.21 (C), 148.42 (C). MS (ES^+): *m/z*: 547.1 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for

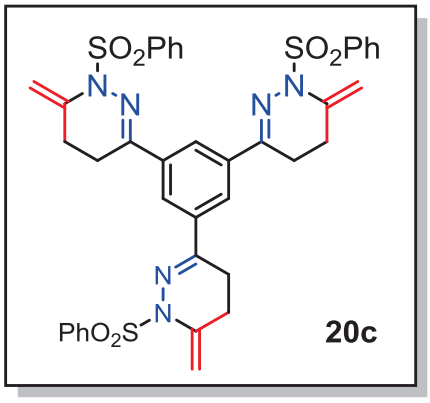
$C_{28}H_{27}N_4O_4S_2$ 547.1474; found 547.1465. IR (ATR): 568, 647, 686, 722, 758, 838, 881, 925, 1086, 1170, 1245, 1351, 1446, 1583, 1643, 2918 cm^{-1}.



20b. 71 %. Orange solid. M.p. 142-144°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.26 (t, J = 6.6 Hz, 4H, CH_2), 2.71 (t, J = 6.6 Hz, 4H, CH_2), 4.82 (s, 2H, CH_2), 5.47 (s, 2H, CH_2), 7.52-7.62 (m, 6H, H_{ar}), 7.68 (s, 4H, H_{ar}), 7.97 (d, J = 7.5 Hz, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 25.13, 103.35 (CH_2), 125.47, 127.89, 128.93, 133.25 (CH), 137.02 (C), 137.03 (C), 138.17 (C), 148.41 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 547.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd. for $C_{28}H_{27}N_4O_4S_2$ 547.1474; found. 547.1451. IR (ATR): 571, 685, 723, 755, 831, 922, 1086, 1168, 1351, 1446, 1640, 2924 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the *tris*-tetrahydropyridazine.

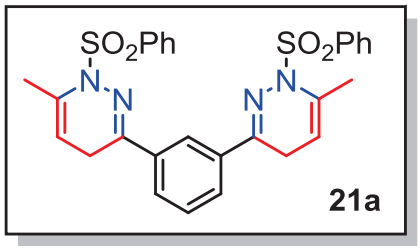
In an around flask (25 mL) were added successively the hydrazone **19c** (0.38 mmol), the benzoquinone (0.76 mmol), the ligand (10 % mol.), $Pd(OAc)_2$ (10 % mol.), a teflon stir bar, and dried THF (3 mL). The reaction mixture was then stirred at 45°C for 36 hours. The solution was warmed to RT, and water (6 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). Combined organic layers were washed with aqueous solution of NaCl (3 x 10 mL) and dried over $MgSO_4$. After filtration, solvent was evaporated under vacuum to give the crude product which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate) affording **20c** (0.165 g, 55 %).



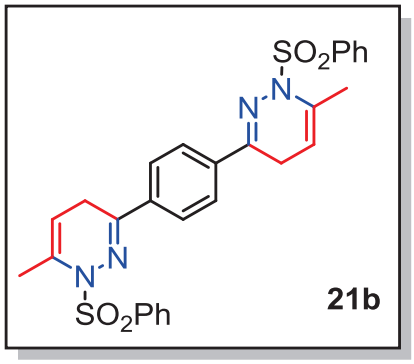
20c. 55 %. Orange solid. M.p. 169-173°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.28 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH_2), 2.73 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH_2), 4.85 (s, 3H, CH_2), 5.49 (s, 3H, CH_2), 7.47-7.59 (m, 12H, H_{ar}), 7.98 (m, 6H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 24.96, 25.14, 103.85 (CH_2), 123.46, 127.89, 129.07, 133.30 (CH), 136.86 (C), 136.99 (C), 138.22 (C), 148.38 (C). MS (ES^+): *m/z*: 781.2 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{39}H_{37}N_6O_6S_3$ 781.1937; found 781.1950. IR (ATR): 565, 686, 723, 757, 839, 924, 1086, 1169, 1348, 1446, 1584, 1642, 2922 cm^{-1}.

General procedure for the preparation of bis- and *tris*-dihydropyridazine derivatives.

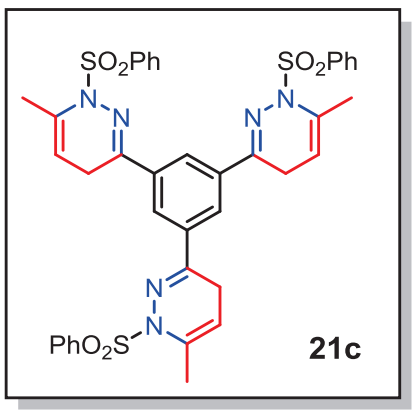
In an around flask (5 mL), the tetrahydropyridazines were dissolved in wet $CHCl_3$. The solution was then stirred at RT for 1 hour. After evaporation of the solvent under vacuum pressure, the dihydropyridazines were obtained in quantitative yield.



21a. Quantitative. Oily solid.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.84 (br.s, 4H, CH_2), 4.85 (br.s, 2H, CH), 7.47-7.58 (m, 8H, H_{ar}), 7.64-7.69 (m, 2H, H_{ar}), 8.03-8.08 (m, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.82 (CH_3), 23.93 (CH_2), 102.29 (CH), 128.32 (CH_{ar}), 128.56 (CH_{ar}), 128.87 (CH_{ar}), 132.03 (CH_{ar}), 132.13 (CH_{ar}), 132.56 (C), 134.37 (C), 138.58 (C), 153.97 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 546.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{28}H_{26}N_4O_4S_2$ 546.1395; found, 546.1388.



21b. Quantitative. Yellow solid. M.p. 160-165°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.26 (s, 6H, CH_3), 3.08 (br.s, 4H, CH_2), 4.85 (br.s, 2H, CH), 7.55-7.56 (m, 8H, CH_{ar}), 7.74 (s, 2H, CH_{ar}), 8.06-8.08 (m, 4H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.83 (CH_3), 23.83 (CH_2), 102.19 (CH), 126.32 (CH_{ar}), 128.09 (CH_{ar}), 128.98 (CH_{ar}), 133.22 (CH_{ar}), 134.44 (C), 136.71 (C), 138.86 (C), 147.97 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 546.1 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{28}H_{26}N_4O_4S_2$ 546.1395; found, 546.1388. IR (ATR): 3061, 2924, 2853, 2083, 1712, 1682, 1606, 1585, 1508, 14446, 1433, 1406, 1309, 1214, 1164, 1121, 1085, 1071, 912, 825, 722, 687 cm^{-1}.

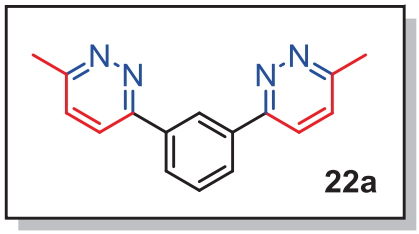


21c. Quantitative. Yellow solid. M.p. 162-165°C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.28 (s, 9H, CH_3), 3.12 (br.s, 6H, CH_2), 4.89 (br.s, 3H, CH), 7.53-7.62 (m, 10H, CH_{ar}), 8.04-8.09 (m, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 19.84 (CH_3), 23.87 (CH_2), 101.89 (CH), 125.29 (CH_{ar}), 128.00 (CH_{ar}), 129.12 (CH_{ar}), 133.30 (CH_{ar}), 134.53 (C), 136.92 (C), 138.23 (C), 148.33 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 781.2 [MH^+]. HRMS (ES+): calcd for

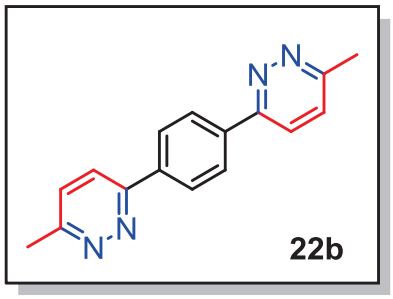
$C_{39}H_{37}N_6O_6S_3$ 781.1937; found, 781.1950. IR (ATR): 3066, 2923, 2853, 2323, 1713, 1584, 1446, 1357, 1171, 1117, 1072, 957, 722 cm^{-1}.

General procedure for the preparation of *bis*- and *tris*-pyridazines derivatives.

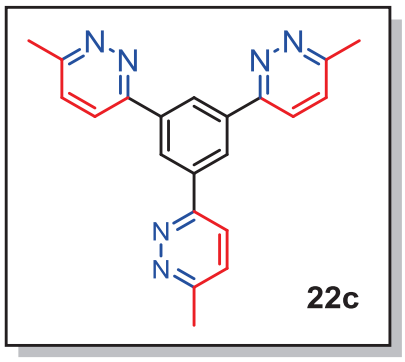
In an around flask (25 mL), were added successively the 1,4-dihydropyridazines (1 equiv.), NaOH (6 equiv.), a teflon stir bar, and THF. The reaction mixture was then heated at 65°C for 3 hours. After addition of water, the organic phase was extracted with ethyl acetate, washed with an aqueous solution of NaCl and dried over $MgSO_4$. After filtration, the solvent was evaporated under vacuum affording the corresponding pyridazines, which were purified by chromatography on silica gel (pentane/acetone).



22a. 87 %. Green solid. M.p. 201-205°C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.76 (s, 6H, CH_3), 7.41 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}), 7.64 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H_{ar}), 7.86 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}), 8.19 (dd, J = 1.6 and 7.6 Hz, 2H, H_{ar}), 8.76 (s, 1H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.07 (CH_3), 124.04, 125.27, 127.42, 128.11, 129.66 (CH), 137.12 (C), 156.72 (C), 158.86 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 263.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{16}H_{15}N_4$ 263.1297; found. 263.1302. IR (ATR): 570, 683, 725, 847, 1091, 1163, 1249, 1348, 1449, 1585, 1651 cm^{-1}.



22b. 91 %. Orange solid. M.p. 198-200°C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.81 (s, 6H, CH_3), 7.44 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}), 7.85 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}), 8.26 (s, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.14 (CH_3), 123.88, 127.28, 127.42 (CH), 137.66 (C), 156.57 (C), 158.85 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 263.1 [MH^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{16}H_{15}N_4$ 263.1297; found. 263.1285. IR (ATR): 546, 685, 723, 845, 1087, 1165, 1248, 1349, 1448, 1648, 1737, 2853, 2924 cm^{-1}.

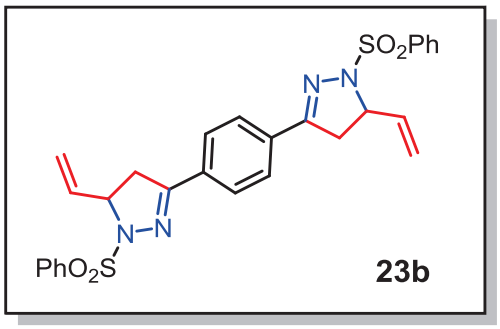


22c. 78 %. Orange solid. M.p. 169-173°C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.83 (s, 9H, CH_3), 7.50 (d, J = 8.8 Hz, 3H, H_{ar}), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 3H, H_{ar}), 9.04 (s, 3H, H_{ar}) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 22.16 (CH_3), 124.22, 126.31, 127.56 (CH), 137.85 (C), 156.32

(C), 159.21 (C). IR (ATR): 576, 723, 838, 1078, 1167, 1265, 1413, 1555, 1735, 2853, 2923, 3331 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the *bis*-pyrazoline derivative.

In an around flask (25 mL), were added successively the hydrazone **19b** (0.36 mmol, 200 mg), the benzoquinone (1.45 mmol, 157 mg), the ligand (10 % mol, 37 mg), $Pd(OAc)_2$ (10 % mol, 16 mg), APTS (10 % mol, 13 mg), a teflon stir bar, and dried THF (3 mL). The reaction mixture was then stirred at 45°C for 36 hours. The solution was cooled down to RT, and water (10 mL) was added. The organic phase was extracted with ethyl acetate (3 x 30 mL), washed with aqueous solution of NaCl (3 x 30 mL) and dried over $MgSO_4$. After filtration, the solvent was evaporated under vacuum to give **23b** which was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate); (0.66 mg, 33 %).

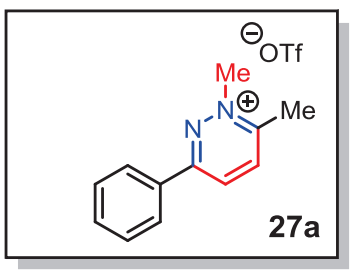


23b. 33 %. Brown solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.99 (dd, J = 9.6 and 17.0 Hz, 2H, CH_2), 3.25 (dd, J = 10.8 and 16.8 Hz, 2H, CH_2), 4.36 (dd, J = 10.0 and 17.6 Hz, 2H, CH), 5.35 (dd, J = 10.0 and 33.2 Hz, 4H, CH_2), 6.04-6.13 (m, 2H, CH), 7.32-7.39 (m, 4H, H_{ar}), 7.58 (m, 2H, H_{ar}), 7.59-7.65 (m, 4H, H_{ar}), 7.81-7.86 (m, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 40.18 (CH_2), 64.75 (CH), 116.18 (CH_2), 127.94, 128.68, 128.91, 129.35, 129.45, 136.17 (CH), 137.80 (C), 147.12 (C), 154.56 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 547.1 [MH^+]. HRMS (CI^+): calcd for $C_{28}H_{27}N_4O_4S_2$ 547.1474; found. 547.1470.

Procedure for the preparation of the pyridazylium derivative **27a**.

To a solution of **16a** (41 mg, 0.24 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 mL) at R.T, was added MeOTf (27 µL, 0.24 mmol). The solution was stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (40 mL), affording **27a** as a white solid (38 mg, 51 %). Recrystallization from MeOH/Et_2O at R.T gave white crystals.



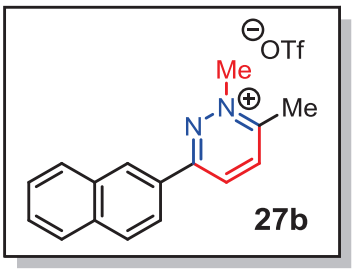
27g. 51 %. White solid. M.p. 110-113°C.

^{1}H NMR (CD_3OD, 400 MHz): δ = 3.02 (s, 3H, CH_3), 4.64 (s, 3H, CH_3), 7.65-7.68 (m, 3H, H_{ar}), 8.19 (d, J = 1.6 Hz, 1H, H_{ar}), 8.21 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H_{ar}), 8.50 (d, J = 8.8 Hz, 1H, H_{ar}), 8.90

(d, J = 8.8 Hz, 1H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3OD, 100.6 MHz): δ = 19.35 (CH_3), 49.37 (CH_3), 127.38 (CH_{ar}), 129.30 (CH_{ar}), 131.94 (C), 132.16 (CH_{ar}), 133.05 (CH_{ar}), 137.75 (CH_{ar}), 159.35 (C), 159.94 (C). MS (DCI-CH_4): *m/z*: 185.1 [M^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{12}H_{13}N_2$ 185.1079; found 185.1076. IR (ATR): 634, 781, 888, 1027, 1146, 1257, 1477, 2925 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the pyridazinium derivative **27b**.

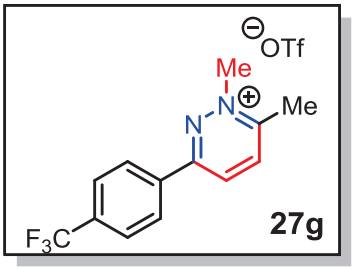
To a solution of **16b** (69 mg, 0.31 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 mL) at R.T, was added MeOTf (19 µL, 0.31 mmol). The solution was stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (20 mL), affording **27b** as a white solid (40 mg, 68 %). Recrystallization from MeOH/Et_2O at R.T gave white crystals.



27b. 68 %. White solid. M.p. 137-139°C.
^1H NMR (CD_3OD, 300 MHz): δ = 3.02 (s, 3H, CH_3), 4.64 (s, 3H, CH_3), 7.63-7.69 (m, 2H, H_{ar}), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H_{ar}), 8.17-8.22 (m, 2H, H_{ar}), 8.52 (s, 1H, H_{ar}), 8.75 (s, 1H, H_{ar}), 9.03 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3OD, 75.5 MHz): δ = 20.19 (CH_3), 49.53 (CH_3), 122.95 (CH_{ar}), 127.05 (CH_{ar}), 127.55 (CH_{ar}), 128.35 (CH_{ar}), 128.66 (CH_{ar}), 128.92 (CH_{ar}), 129.06 (C), 129.25 (CH_{ar}), 135.12 (C), 137.70 (C), 156.28 (C), 161.65 (C). MS (ES^+): *m/z*: 235.1 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{16}H_{15}N_2$ 235.1235; found 235.1238. IR (ATR): 758, 811, 859, 897, 951, 1190, 1320, 1486, 1598, 2993 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the pyridazinium derivative **27g**.

To a solution of **16e** (35 mg, 0.15 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 mL) at R.T, was added MeOTf (16 µL, 0.15 mmol). The solution was stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (40 mL), affording **27g** as a white solid (40 mg, 68 %). Recrystallization from MeOH/Et_2O at R.T gave white crystals.

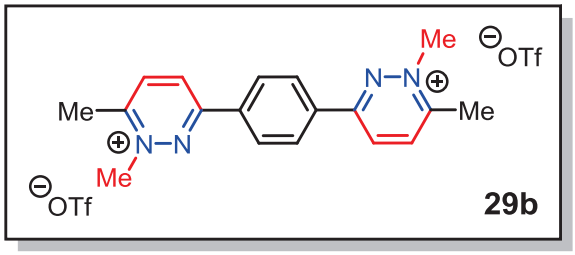


27g. 68 %. White solid. M.p. 152-155°C.
^1H NMR (CD_3OD, 300 MHz): δ = 3.05 (s, 3H, CH_3), 4.67 (s, 3H, CH_3), 7.96 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{ar}), 8.39 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{ar}), 8.59 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_{ar}), 8.99 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3OD, 75.5 MHz): δ = 19.46 (CH_3), 49.44 (CH_3),

123.82 (q, J_{CF} = 271.9 Hz, C), 126.06 (q, J_{CF} = 3.9 Hz, CH_{ar}), 128.32 (CH_{ar}), 133.52 (CH_{ar}), 133.55 (q, J_{CF} = 3.2 Hz, C), 135.80 (C), 138.25 (CH_{ar}), 158.65 (C), 160.37 (C). MS (ES^+): *m/z*: 254.1 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{13}H_{12}F_3N_2$ 253.0953; found 253.0955. IR (ATR): 634, 840, 1027, 1067, 1112, 1156, 1257, 1324, 1482, 3085 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the *bis*-pyridazinium derivative **29b**.

To a solution of **22b** (19 mg, 0.072 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 mL) at R.T, was added MeOTf (16 µL, 0.144 mmol). The solution was stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (20 mL), affording **29b** as a white solid (19 mg, 48 %).



29b. 48 %. white solid. M.p. 120-124°C. ^1H NMR (CD_3OD, 400 MHz): δ = 3.06 (s, 6H, CH_3), 4.69 (s, 6H, CH_3), 8.48 (s, 4H, H_{ar}), 8.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}), 9.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3OD, 100.6 MHz): δ = 19.45 (CH_3), 49.51 (CH_3), 128.51 (CH_{ar}), 133.39 (CH_{ar}), 135.39 (C), 138.11 (CH_{ar}), 158.73 (C), 160.18 (C). MS (ES^+): *m/z*: 146.1 [M/2]$^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_9H_{10}N_2$ 146.0833; found 146.0844. IR (ATR): 573, 635, 835, 1027, 1150, 1224, 1251, 1474, 3073 cm^{-1}.

CHAPITRE II : CHIMIE DU PHOSPHORE ET DE COORDINATION : IMIDAZOLO ET CYCLOPROPÉNIO-PHOSPHINES

INTRODUCTION LIGANDS « EXTREMES »

Il existe aujourd'hui une multitude de ligands de métaux de transition pour des applications en catalyse homogène. D'une manière générale, ces ligands sont majoritairement neutres (de type L) et anioniques (de type X), et peuvent être classés en fonction de leur richesse en électrons. Aux extrêmes, les ligands « globalement neutres » les plus riches sont représentés par des ligands carbonés de type carbènes et ylures d'onium, tandis que les ligands les plus pauvres sont constitués de ligands phosphorés de type phosphites, phosphines fluorées, et phosphines α-cationiques. Les ylures d'onium et les carbéniophosphines peuvent être considérées comme résultant de l'insertion d'un carbène ou d'un phosphénium dans les liaisons phosphore-métal et carbone-métal, des ligands phosphines et carbènes, respectivement (**Schéma 163**).

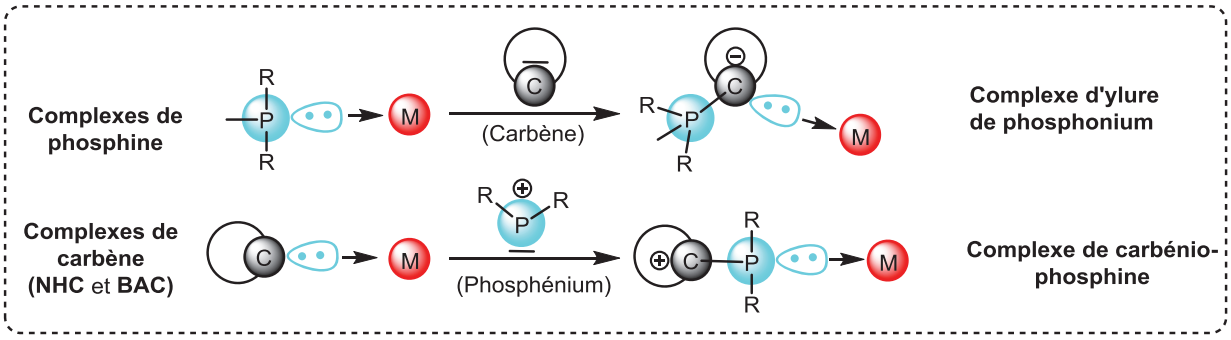


Schéma 163 : Structures des ligands ylures de phosphonium et carbéniophosphines résultants de l'insertion formelle d'un carbène et d'un phosphénium dans les liaisons de coordination parentes phosphine-métal et carbène-métal, respectivement.

Bien entendu, dans les deux cas, la nature du ligand phosphine et carbène peut-être très variée. Le carbène peut par exemple être de type N-hétérocyclique (NHC), ou de type bis-diisopropylaminocyclopropénylidène (BAC). Les carbéniophosphines intègrent à la fois les imidazol*io*phosphines (cas des NHC) et les cyclopropén*io*phosphines (cas des BAC). Il a été démontré dans l'équipe que les carbéniophosphines correspondaient à des adduits datifs carbène→phosphénium. Les complexes de carbéniophosphines correspondants peuvent être vus comme des motifs de coordination ternaires carbène-phosphénium-métal, avec formellement deux liaisons datives successives C→P et P→M orientées dans le même sens. L'état de l'art de ces ligands carbéniophosphines est résumé dans la partie suivante, avant la présentation des résultats établis dans ce travail.

PARTIE A : LIGANDS PAUVRES EN ELECTRONS : ETAT DE L'ART SUR LES AMIDIN*O*PHOSPHINES ET LES CARBEN*IO*PHOSPHINES

1. Ligands phosphines pauvres en électrons

La nature des groupements portés par l'atome de phosphore définit l'enrichissement ou l'appauvrissement en électron de ce dernier. Les ligands phosphorés pauvres en électrons sont donc représentés par les phosphites, les phosphines fluorées, et les phosphines α-cationiques. Ces différentes classes sont évoquées ci-après, l'accent étant mis sur les phosphines α-cationiques,[169] en insistant sur les résultats récents.

1.1. Les phosphites

Dans le cas des phosphites (faiblement σ-donneurs et fortement π-accepteurs), le caractère pauvre en électrons est dû à la présence de trois groupements de type alkyloxy ou aryloxy (-OR) liés directement à l'atome de phosphore (**Schéma 164**).

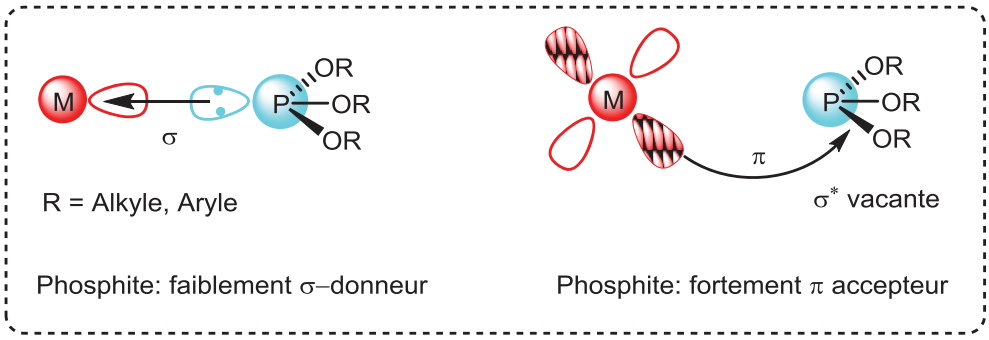


Schéma 164 : Représentation du caractère faiblement σ–donneur et fortement π–accepteur des ligands phosphites.

Les premières utilisations des ligands phosphites concernent les réactions de catalyse organométallique notamment les réactions d'hydroformylation au cours desquelles ces ligands ont montré leur efficacité. Cette réaction conduit souvent à un mélange de régioisomères (linéaire et branché) lorsque les phosphites moins encombrés de type [P(ORPh), R = H, Me, Cl…] sont utilisées.[170] L'utilisation de phosphites plus encombrés [$P(O(2\text{-}R\text{-}C_6H_4))_3$ avec R = *i*Pr, *t*Bu…] permet d'améliorer la régiosélectivité dans l'hydroformylation des alcènes.[171] Ces ligands sont également utilisés en version bidente, en particulier avec une extrémité plus donneuse de type phosphine. Un exemple caractéristique de ce type de ligands chélatants est celui reporté par Takaya et *coll.* qui décrivent un ligand atropochiral à squelette binaphthyle nommé "BINAPHOS". Ce dernier s'est avéré très actif et stéréosélectif pour la réaction

[169] a) I. Abdellah, *Thèse*, **2010**, p50-54 ; C. Maaliki, *Thèse*, **2012**, p19-22.
[170] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem*. **1969**, *34*, 327.
[171] P.W. N. M. Van Leeuwen, F. C. Roobek, *J. Organomet. Chem*. **1983**, *258*, 343.

d'hydroformylation énantiosélective d'alcènes branchés.[172] Depuis les premières utilisations des phosphites, de nombreux travaux ont été devéloppés utilisant les ligands phosphites, et de nos jours ces dernières sont largement utilisés en catalyse.

En 2006 par exemple, C.-Y. Ho et T. F. Jamison ont décrit le couplage sélectif d'alcènes avec des aldéhydes, catalysé par un complexe de Ni en présence de ligands phosphite $P(OPh)_3$ et NHC.[173] Cette stratégie a permis d'accéder de façon hautement sélective au régioisomère **I** avec un rendement de 76 % (**Schéma 165**).

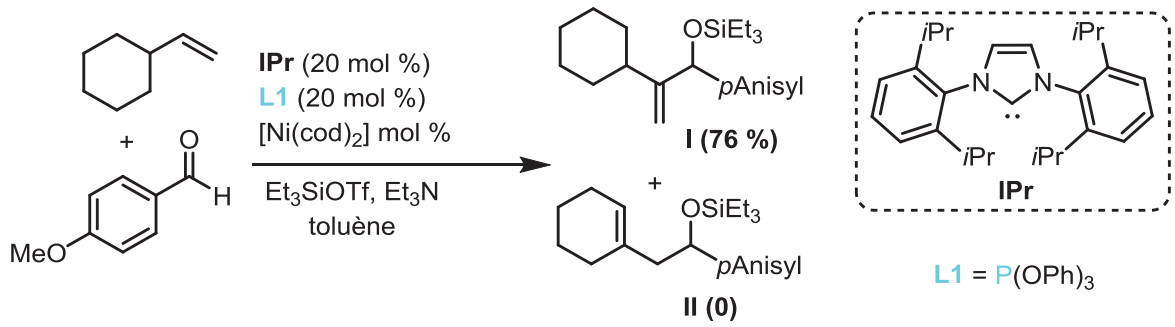


Schéma 165 : Évaluation des ligands phosphites dans la réaction de couplage d'alcènes et d'aldéhydes en présence de $[Ni(cod)_2]$.

Cette réaction a été expliquée par l'effet de synergie dû à la présence d'un ligand fortement σ-donneur de type NHC et d'un ligand fortement π-accepteur phosphite $P(OPh)_3$. Ils ont ensuite proposé que ce phénomène est le résultat de l'atténuation de l'effet fortement donneur du ligand IPr par le ligand phosphite $P(OPh)_3$ électro-attracteur (**Schéma 166**). Ce système catalytique qui consiste à combiner un ligand très donneur avec un ligand faiblement donneur a été généralisé à d'autres réactions métallo-catalysées comme par exemple, la réaction de Heck.[174]

[172] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi et R.Noyori, *J. Am. Chem. Soc*., **1980**, *102*, 7932.
[173] C.-Y. Ho, T. F. Jamison, *Angew. Chem. Int., Ed*., **2007**, *46*, 782.
[174] a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009; b) B.-L. Lin, L. Liu, Y. Fu, S.-W. Luo, Q. Chen, Q.-X. Guo, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2114.

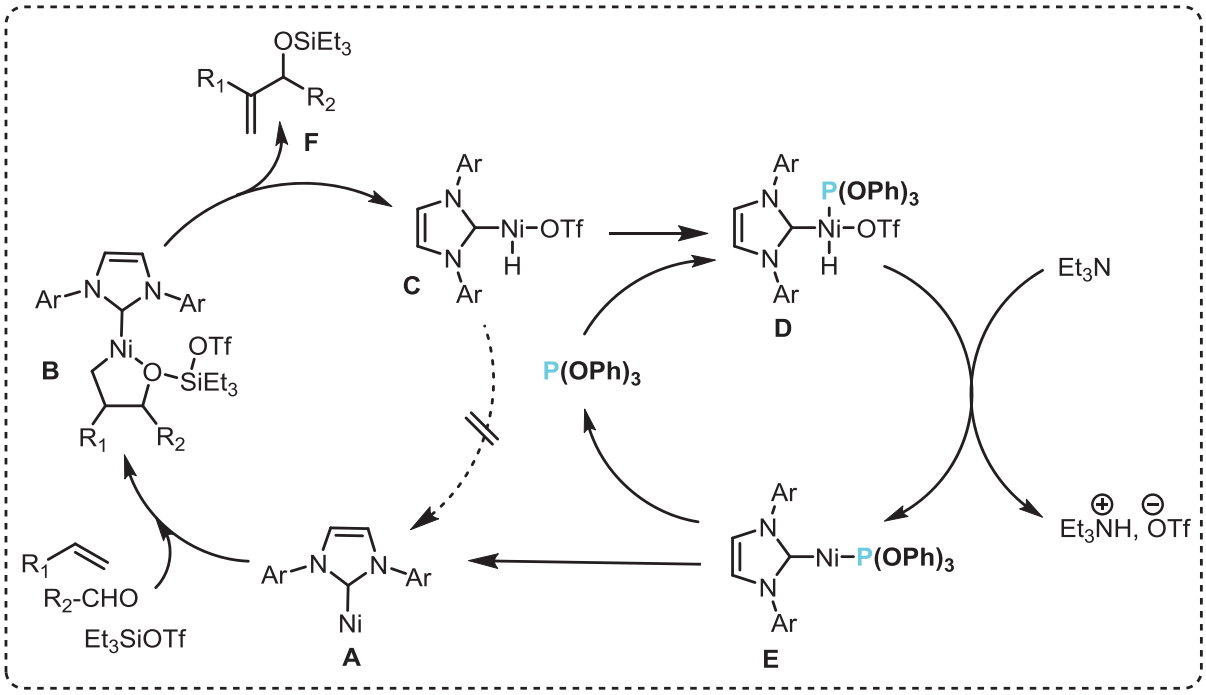
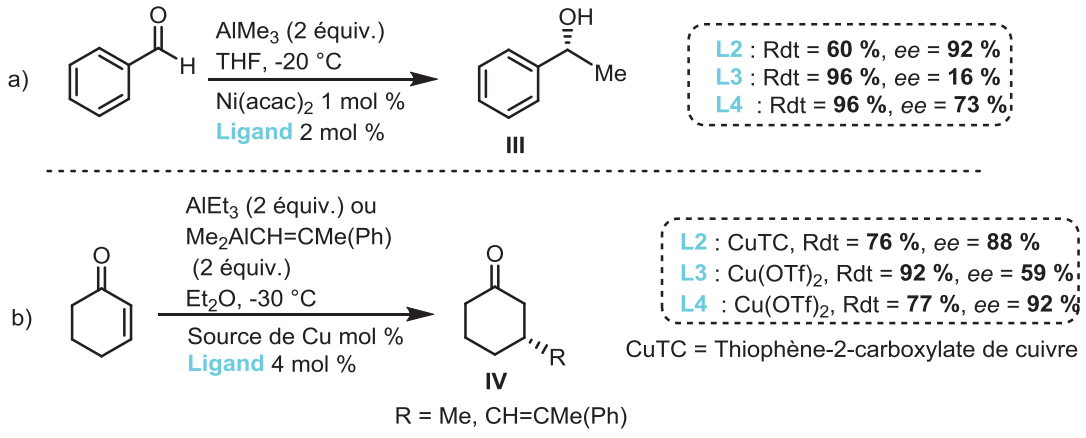


Schéma 166 : Mécanisme proposé pour le couplage d'alcènes et d'aldéhydes en présence du complexe [Ni(NHC)/$P(OPh)_3$].

En 2006, V. E. Albrow *et Coll*. ont décrit la synthèse et l'utilisation des ligands "ferrophites" (férrocène substitué par un phosphite) et phosphoramidites en catalyse asymétrique. Ils ont montré que ces ligands phosphites permettaient l'addition 1,4- d'$AlMe_3$ sur le benzaldéhyde en présence de nickel avec des *ee* de 77 % et l'addition d'organo-aluminiums sur des énones avec des *ee* supérieurs à 92 % (**Schéma 167**).[175]



[175] V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2549.

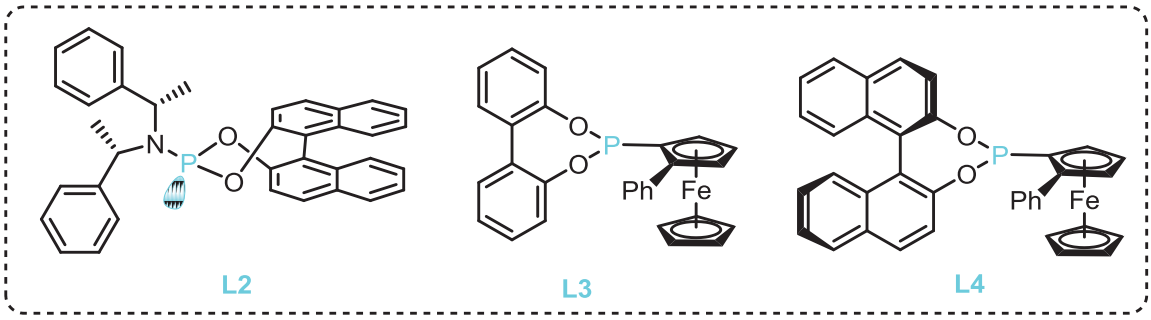


Schéma 167 : Utilisation du ligand phosphoramidite **L2** et des ligands férrophites **L3** et **L4** dans des réactions d'addition 1,2 de $AlMe_3$ sur le benzaldéhyde et 1,4 d'organo-alluminium sur la cyclohexènone.

Les phosphites sont également utilisés dans les réactions de réduction des oléfines par le CO_2 *via* une réaction d'hydroformylation domino catalysée par le système ruthénium/phosphite.[176] Cette transformation constitue le premier exemple de carbonylation d'alcènes internes et terminaux en alcools linéaires par une réaction domino RWGS (Water-Gas Shift Reaction), catalysée par le système $[Ru_3(CO)_{12}]$/phosphite (**Schéma 168**).

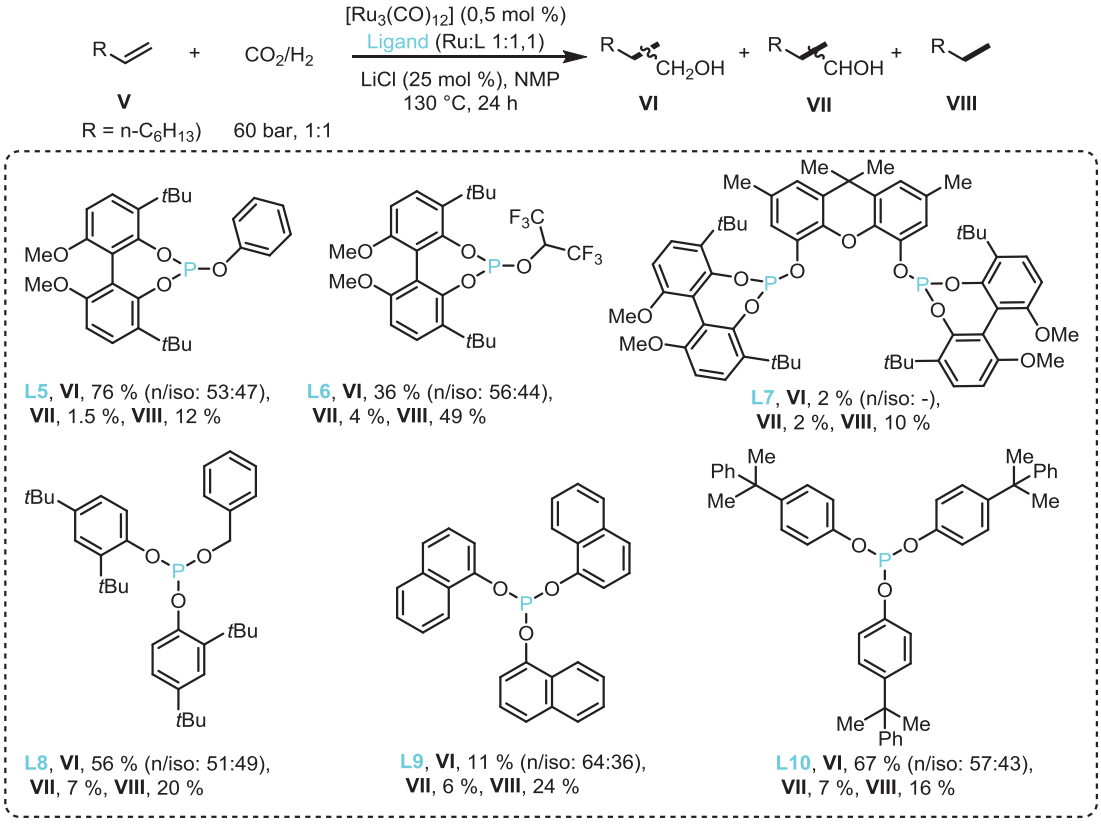


Schéma 168 : Évaluation des ligands phosphites dans la réaction d'hydroformylation du 1-octène avec le CO_2.

[176] Q. Liu, L. Wu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6888.

Plusieurs ligands phosphites ont été testés dans ce processus qui permet une synthèse générale d'alcools aliphatiques à partir d'alcènes dans des conditions douces. Par comparaison aux systèmes catalytiques initialement utilisés, la formation des sous – produits d'hydrogénation est limitée et les rendements en alcools désirés sont améliorés. Des études mécanistiques préliminaires ont permis d'identifier la nature de l'espèce catalytique active et l'influence des ligands et additifs dans cette réaction.

En 2010, J. Li *et Coll*. ont dévéloppé la synthèse de complexes de palladium à ligand phosphite en série bidente **C1** et tridente **C2** (**Schéma 169**).[177] Ces complexes ont été appliqués dans la réaction de couplage croisé pour la formation de liaisons C-P entre des diaryl phosphine-boranes et l'iodure d'aryle dans des conditions douces. Les auteurs ont proposé que le complexe pinceur **C2** agit comme un simple pré-catalyseur qui se décompose pour générer des nano-particules de palladium qui sont les espèces catalytiquement actives pour la formation des liaisons C-P.

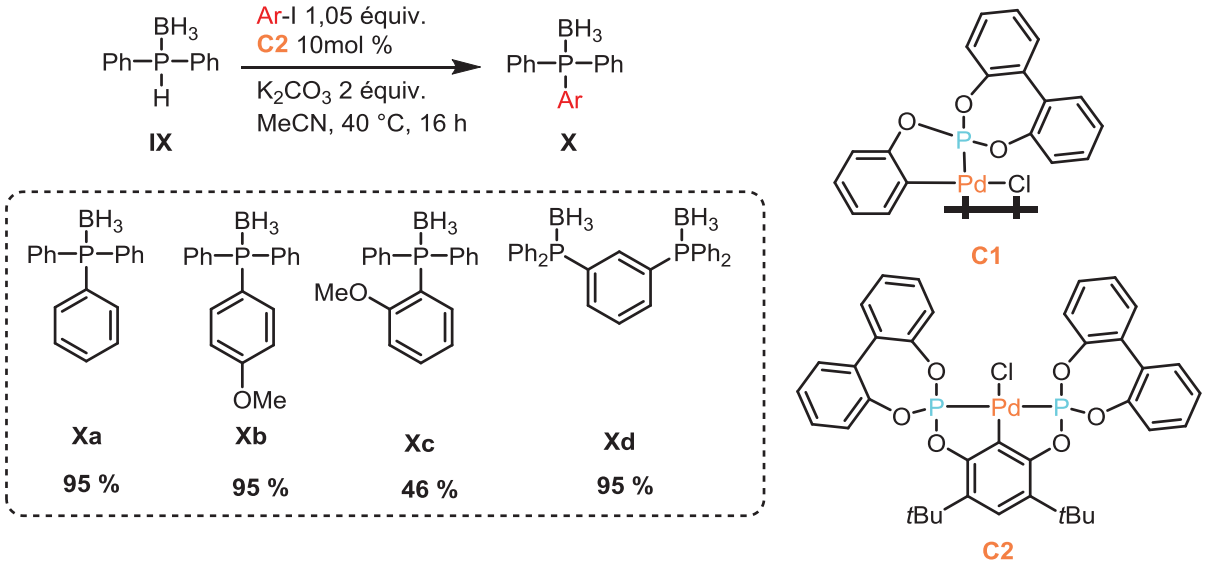


Schéma 169 : Utilisation de complexes de palladium pinceurs à ligand phosphite pour des réactions de couplage croisé C-P.

1.2. Les aryl(fluoro)phosphines

Les phosphines fluorées les plus utilisées en catalyse sont représentées par les aryl(fluoro)phosphines. Le caractère faiblement donneur de ces dernières est dû à la présence d'atomes de fluor présents sur les groupements aryles (les atomes de fluor très électronégatifs induisent un important effet σ-attracteur -I).

[177] J. Li, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, R. J.M. Klein Gebbink, *J. Organomet. Chem*., **2010**, *695*, 2618.

Après le rapport en 1960 par Pummer *et coll.* de la synthèse de la tris(pentafluorophényl)-phosphine **L11** $(C_6F_5)_3P$, différents ligands fluorés ont été synthétisés et utilisés en catalyse.[178] L'activité et l'efficacité des catalyseurs de rhodium contenant des ligands aryl(fluoro)-phosphines ont été comparées pour la réaction d'hydroformylation du 1-héxène à 60 °C et 20 bars (**Schéma 170**).[179] L'activité des catalyseurs avec des ligands phosphines volumineux **L11** $(C_6F_5)_3P$ et **L14** $P(C_6H_4CF_3\text{-}2)_3$ est faible, probablement en raison de la coordination incomplète de ces ligands pauvres, tandis que les activités et sélectivités des catalyseurs contenant des ligands phosphines moins encombrées **L12** $P(C_6H_2F_3\text{-}3,4,5)_3$ et **L13** $P\{C_6H_3(CF_3)_2\text{-}3,5\}_3$ sont similaires à celles obtenues avec des catalyseurs contenant le ligand **PPh_3** (ratio linéaire/branché : 2,5 : 1, 3 : 1 et 2,9 : 1, respectivement) (**Schéma 170a**). Le catalyseur contenant le ligand **L13** a été également évalué pour l'hydroformylation du 4-méthoxystyrène et a montré une activité et une sélectivité faible (**Schéma 170b**).

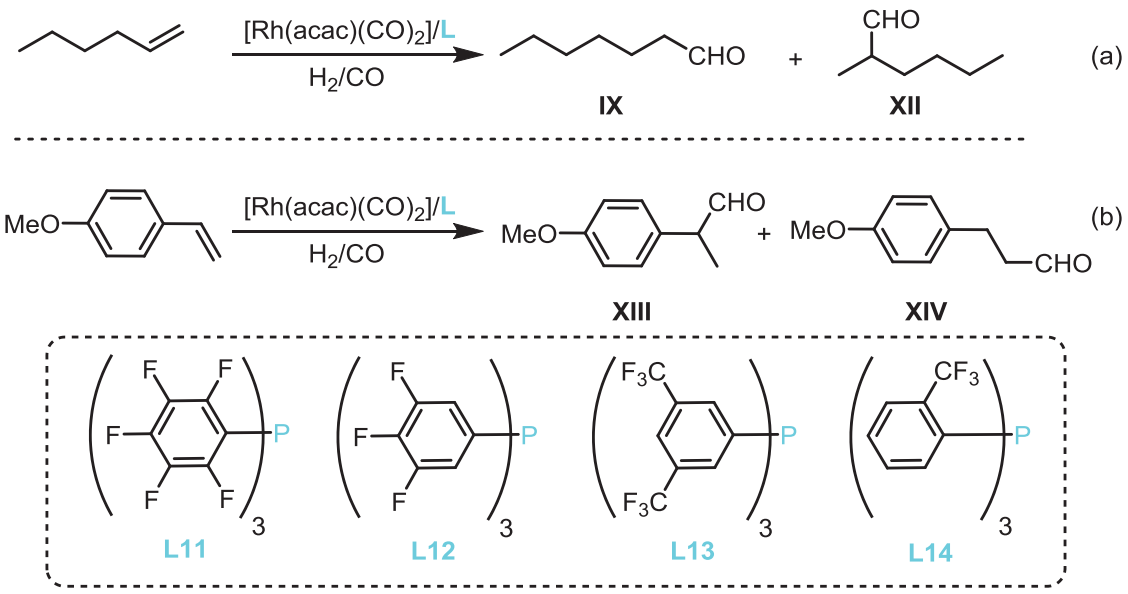


Schéma 170 : Utilisation des aryl(fluoro)phosphines dans les réactions d'hydroformylation.

Une étude de l'effet du ligand chélatant **L15** pour la réaction d'hydroformylation du 2-octène à 120°C et 10 bars a montré une augmentation de l'activité et de la sélectivité en faveur de l'aldéhyde linéaire **XV** (**Schéma 171a**).[180] Les complexes de rhodium avec les

[178] L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc*. **1960**, *82*, 4846.
[179] a) M. L. Clarke, D. Ellis, K. L. Mason, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. L. Wingad, D. A. Zaher, R. T. Baker, *Dalton Trans*. **2005**, 1294; b) C. L. Pollock, G. C. Saunders, E. C. M. Sarah Smyth, V. I. Sorokin, *J. Fluor. Chem*. **2008**, *129*, 142.
[180] L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 11616.

ligands **L16** P($C_6H_3F_2$-3,5) et **L17** P($C_6H_2F_3$-3,4,5) ont également été utilisés pour les réactions d'hydrofomylation du styrène. L'aldéhyde linéaire **XVII** a été obtenu avec une bonne sélectivité à 120 °C et 10 bars (**Schéma 171b**).[181]

Les aryl(fluoro)phosphines ont été également utilisées dans d'autres processus catalytiques comme des réactions d'hydrocyanation,[182] de carbonylation,[183] de polymérisation des alcènes,[184] d'oxydation de type Baeyer-Villiger[185] ou encore d'hydrogénation.[186]

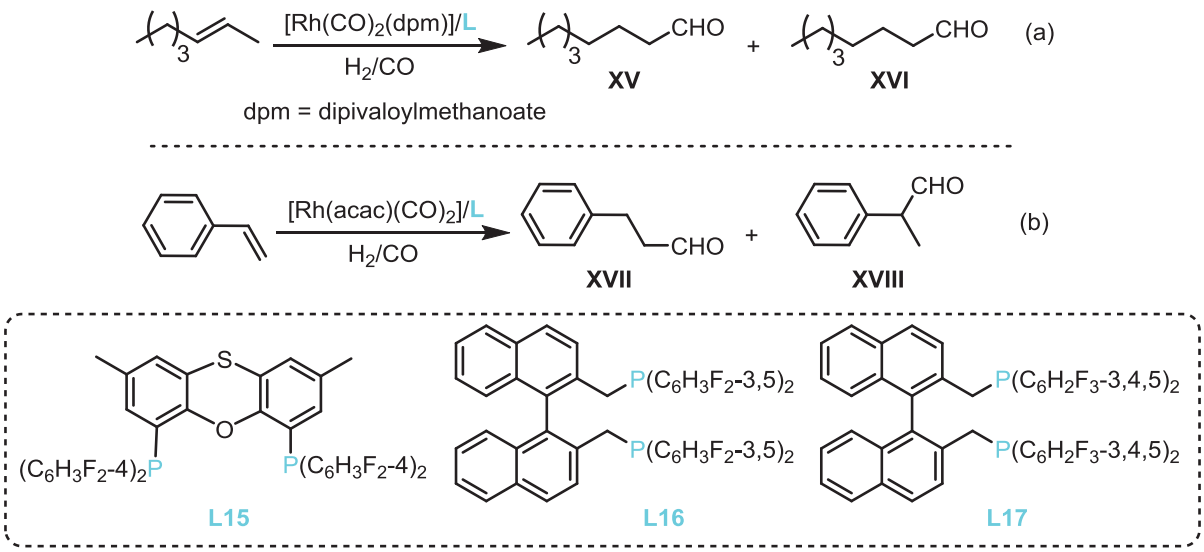


Schéma 171 : Utilisation des aryl(fluoro)phosphines chélatantes **L16** et **L17** en catalyse d'hydroformylation.

1.3. Les phosphines cationiques : les carbéniophosphines

Les ligands phosphines cationiques sont définis par la présence d'une charge positive dans leur structure. Cependant, dans la plupart des cas, cette charge reste éloignée de l'atome de phosphore, évitant ainsi toute perturbation avec ce dernier. Cela conduit à des composés organométalliques zwitterioniques et permet de réaliser de la catalyse en milieu polaire sans altérer les propriétés électroniques du centre métallique. Les exemples représentatifs de ce type de ligands sont constitués des ammoniums (**L18**, **L19** et **L21**) et des phosphoniums **L20** (**Schéma 176**).[187]

[181] H. Klein, R. Jackstell, K.–D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 3408.
[182] D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, *7*, 936.
[183] M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, **1993**, *18*, 325.
[184] R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2000**, *9*, 2063.
[185] R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics,* **2005**, *24*, 1012.
[186] K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2004**, *15*, 2621.
[187] D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem.−Eur. J.* **2011**, *17*, 42.

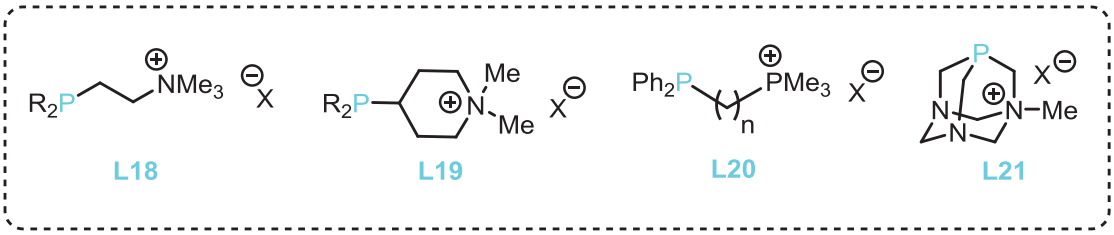
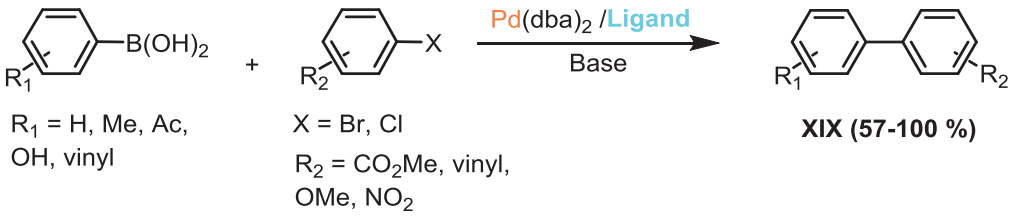


Schéma 172 : Différentes phosphines substituées par les groupements cationiques (ammonium, phosphonium).

En 2008, D. Snelders *et coll.* ont décrit une étude comparative de l'efficacité de ligands phosphines cationiques et neutres dans la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura catalysée par le palladium entre des bromures d'aryle et des acides boroniques (**Schéma 173**).[188] Il a été démontré que le ligand monodenté hexacationique **L22**, conduisait à un meilleur système catalytique que son analogue non cationique **L23**, ainsi que la triphénylphosphine **PPh_3**.

Dû à la présence de six charges cationiques et donc à une répulsion coulombienne, le centre métallique Pd(0) est coordiné uniquement par un seul ligand phosphine entraînant ainsi une activité accrue pour le complexe insaturé correspondant.[189]



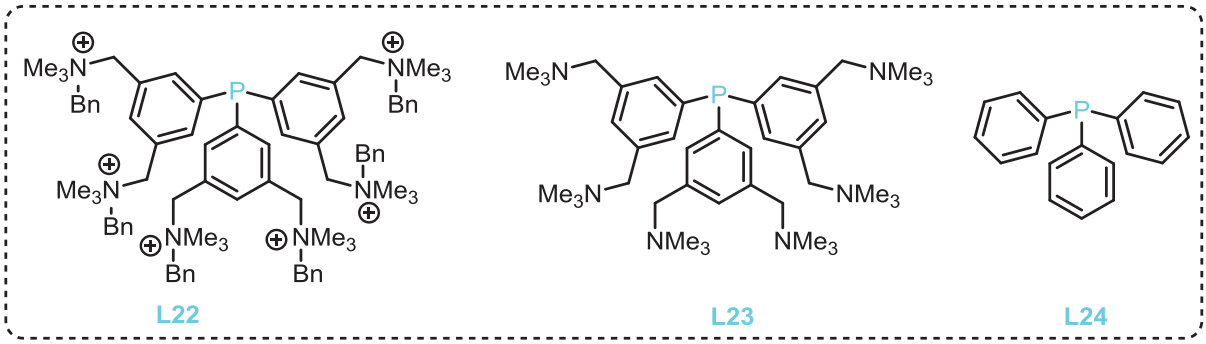


Schéma 173 : Comparaison de ligands cationiques et neutres en réaction de couplage croisé de type Suzuki-Miyaura.

Contrairement à ces ligands phosphines cationiques à "charge éloignée de l'atome de phosphore", d'autres phosphines cationiques possédent la charge positive à proximité de

[188] D. J. M. Snelders, R. Kreiter, J. J. Firet, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, *350*, 262.
[189] D. J. M. Snelders, G. van Koten, and R. J. M. Klein Gebbink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11407.

l'atome de phosphore. La coordination de ces ligands permet ainsi d'obtenir un centre métallique moins riche en électrons. Cet arrangement est présent dans les amidiniophosphines, où le centre carbénium (couramment un diaminocarbénium N_2C^+), est directement lié à l'atome de phosphore (III). En version cyclique, si la charge est apportée par un motif imidazolium, on parlera d'imidazoliophosphines. Par ailleurs, il a été récemment démontré dans l'équipe que les imidazoliophosphines étaient mieux décrites comme des systèmes donneur-accepteur, de type NHC-phosphénium.[190] Cependant, la paire libre de l'atome de phosphore est peu délocalisée et reste donc accessible pour se coordiner à un centre métallique **(Schéma 174)**. Leur caractère donneur a été évalué par la mesure des fréquences d'élongation des ligands CO en spectroscopie IR dans les complexes $[RhCl(CO)L_2]$ correspondants (L = **L25**, (ν_{CO} = 2003 cm^{-1}, R = Ph) (**Schéma 174**).[191] Ces valeurs indiquent que ces ligands cationiques ont un comportement similaire aux phosphites.

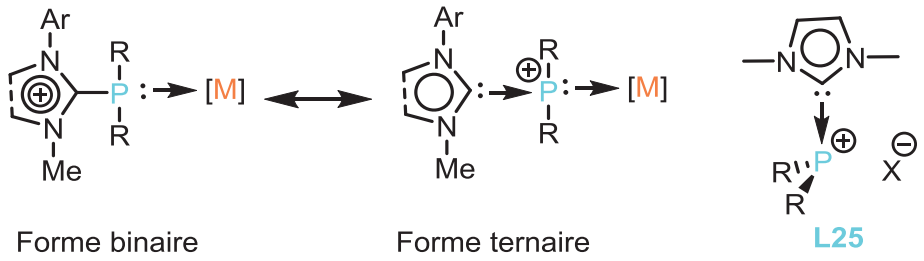


Schéma 174 : Mésomérie entre les formes binaire et ternaire de complexes métalliques à phosphine cationique.

Plus généralement, le carbène utilisé peut être différent d'un NHC comme un cyclopropénylidène (BAC) comme nous le verrons, et dans ce cas on parlera alors de cyclopropéniophosphines. Le terme de "carbéniophosphine" regroupe l'ensemble de ces phosphines α-cationiques. Les complexes de carbéniophosphines (dans la description binaire classique) peuvent être vus comme des systèmes ternaires carbène-phosphénium-métal avec formellement deux liaisons datives successives, orientées dans le même sens.

L'étude bibiographique suivante va être consacrée à la présentation récente de la chimie des carbéniophosphines (synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse).

2. Les carbéniophosphines

La désignation "carbéniophosphine" est définie par la topologie de Lewis C^+-P, indiquant une liaison entre un groupement cationique où l'atome de carbone forme une liaison formellement

[190] Y. Canac, C. Maaliki, I. Abdellahab, R. Chauvin, *New. J. Chem*., **2012**, *36*, 17.
[191] J. Andrieu, M. Azouri, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun*., **2008**, *11*, 1401.

non-dative avec l'atome de phosphore. Dans les schémas qui suivent, la liaison pourra aussi être représentée par la forme mésomère dative C:→P^+.

2.1. Systèmes imidazoliophosphines

2.1.1. Méthodes de synthèses

Les premiers exemples des carbéniophosphines sont représentés par les imidazoliophosphines. Les ligands imidazoliophosphines de type **L27** (**Schéma 175**) ont été en effet mentionnés pour la première fois par U. Zoller,[192] mais ils n'ont été caractérisés que par Khun et *coll*. en 1999. La première méthode consiste à l'addition d'un équiv. de chlorodiphénylphosphine sur un carbène libre de type NHC (2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-diméthyl-imidazol-2-ylidène) **XX** (**Schéma 175a**).[193] La phosphine correspondante a été isolée avec un rendement de 87 %. Une autre voie de synthèse permettant d'accéder à ces phosphines cationiques consiste en la réaction entre des adduits NHC-CO_2 **XXI** et des chlorophosphines R_2PCl (R = alkyle, aryle). L'utilisation de ces adduits évite de manipuler les carbènes libres, très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse (**Schéma 175b**).[194]

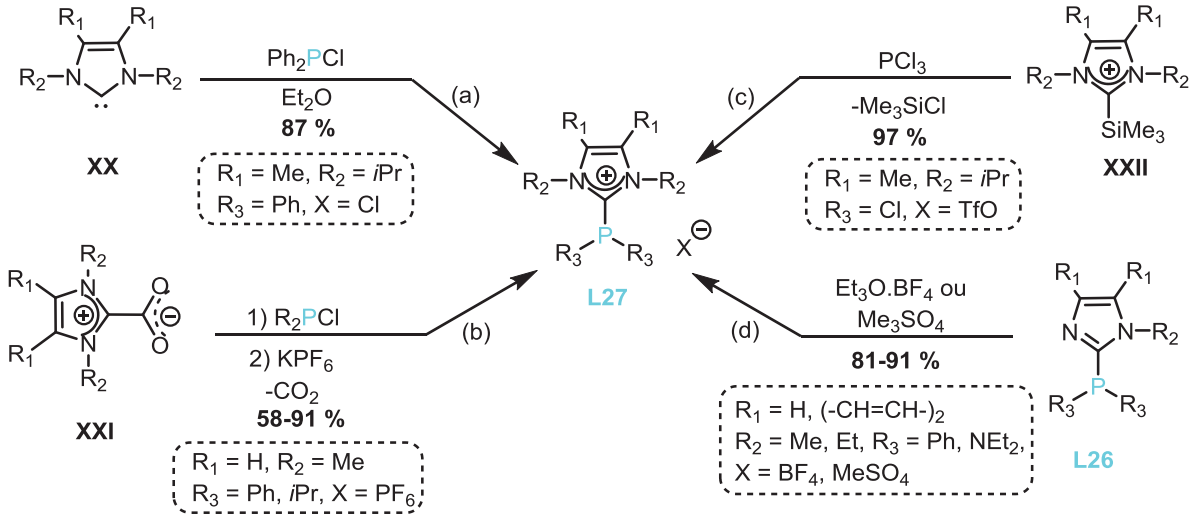


Schéma 175 : Différentes voies de synthèse des NHC-phosphéniums vs imidazoliophosphines.

Ce processus peut être considéré comme le déplacement du ligand Cl^- du chlorure de phosphénium (Cl-PR_2↔Cl^-, $[PR_2]^+$) par le NHC. Tout récemment, l'adduit NHC-PCl_2 **L27** a été préparé par réaction du PCl_3 avec un sel d'imidazolium silylé **XXII**, lui-même obtenu par

[192] U. Zoller, *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 7413.
[193] a) N. Kuhn, J. Fahl, D. Blaser et R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1999**, *625*, 729; b) N. Kuhn, M. Gohner et G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **1999**, *625*, 1415.
[194] S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal*. **2009**, *351*, 1621.

réaction du NHC correspondant avec Me_3SiOTf (**Schéma 175c**).[195] Les imidazoliophosphines peuvent être obtenues également par quaternisation d'un atome d'azote du noyau imidazole des précurseurs imidazolophosphines. Les travaux de A. Tolmachev et *coll*. décrivent la quaternisation des imidazolophosphines **L26** en présence d'un agent alkylant ($Et_3O.BF_4$ ou Me_2SO_4) pour conduire aux phosphines cationiques **L27** avec de bons rendements **81-91 %** (**Schéma 175d**).[196]

Dans l'équipe, les ligands imidazoliophosphines ont été généralement synthétisés en utilisant la stratégie (d) (**Schéma 175**). Nous allons détailler maintenant plus particulièrement les ligands cationiques étudiés dans le groupe.

2.1.2. Les amidiniophosphines

Des ligands monodentes de type imidazolophosphine **L28** et imidazoliophosphine **L29** ont été préparés dans l'équipe. (**Schéma 176**).[197]

En effet, l'addition de *n*-BuLi suivie par l'addition de chlorodiphénylphosphine sur le substrat **XXIII**, conduit à la monophosphine **L28**. L'ajout de MeOTf sur la phosphine neutre **L28** permet la quaternisation de l'atome d'azote sp^2 donnant ainsi l'imidazoliophosphine **L29** avec un bon rendement.

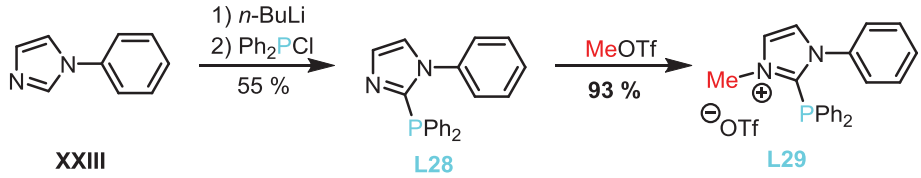


Schéma 176 : Synthèse des ligands imidazolophosphine **L28** et imidazoliophosphine **L29**.

Cette même méthode a été appliquée pour la préparation de ligands phosphine neutre et cationique à squelette atropochiral naphthyl-benzimidazole.[198]

En effet, une double déprotonation du précurseur naphthyl-benzimidazole **XXIV** par le *n*-BuLi/TMEDA suivie de l'addition de $ClPPh_2$ permet d'accéder à la **BIMINAP L30** (**Schéma 177**). Le traitement de **L30** par le MeOTf conduit à la diphosphine cationique **BIMIONAP L31**. La réaction d'alkylation a lieu sélectivement sur l'atome d'azote sp^2, le caractère ionique de **L31** étant indiqué par son insolubilité dans les solvants non polaires.

[195] J. J. Weigand, K. O. Feldmann and F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc*., **2010**, *132*, 16321.
[196] A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov et A. M. Pinchuk, *Heteroat. Chem*., **1999**, *10*, 585.
[197] C. Maaliki, C. Lepetit, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16153.
[198] N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2991.

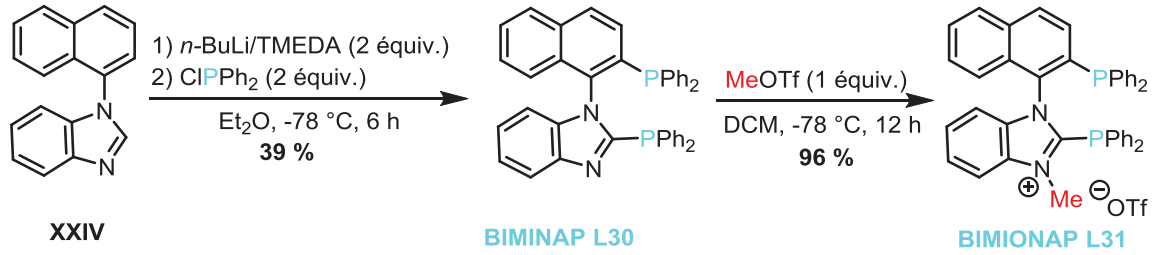


Schéma 177 : Préparation des phosphines neutre **BIMINAP L30** et cationique **BIMIONAP L31** à partir du précurseur naphthyl-benzimidazole **XXIV**.

2.1.3. Les bis-amidiniophosphines

Après la synthèse d'amidiniophosphines, l'équipe s'est intéressée à la préparation de bis-amidiniophosphines. Ainsi, des bis-imidazolo- et bis-imidazoliophosphines ont été synthétisées en série *ortho*-[199] et *méta*[200]phénylène. Dans les deux cas, une double déprotonation des bis-imidazoles correspondants **XXV** et **XXVI** avec le *n*-BuLi suivie de l'addition de $ClPPh_2$ a permis d'accéder aux bis-amidinophosphines neutres **L32** et **L34.** Le traitement de ces deux diphosphines neutres par le MeOTf conduit à leurs analogues dicationiques **L33** et **L35**, respectivement (**Schéma 178**).

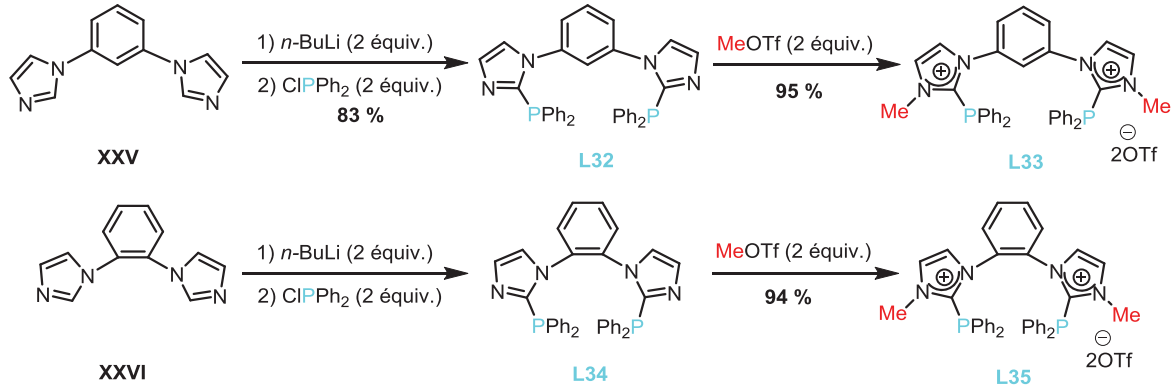


Schéma 178 : Synthèse en série ortho- et méta-phénylène de bis-amidinophosphines **L32**, **L34** et de bis-amidiniophosphines **L33** et **L35**.

2.1.4. Les di-amidiniophosphines

L'équipe s'intéresse également à l'étude de di-imidazoliophosphines qui correspondent à des phosphines où l'atome de phosphore est substitué par deux fragments imidazolium. Le motif de base utilisé est le 1,2-di(N-imidazolyl)benzène qui permet d'introduire facilement

[199] a) Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5562; b) Y. Canac, N. Debono, C. Lepetit, C. Duhayon et R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10810.

[200] a) C. Barthes, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, D. Zargarian, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 48; b) J. Zhang, Y. Wang, X. Zhao, Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 975.

deux noyaux imidazoles sur un atome de phosphore. Ce dernier présente des atomes d'azote facilement accessible pour une quaternisation et ainsi introduire les charges positives.

Le ligand di-imidazolophosphine **L36** a été obtenu après une double déprotonation de **XXVII** par le *n*-BuLi et addition de Cl_2PPh (**Schéma 179**). Les mono- et dication **L37** et **L38** sont obtenus ensuite après addition de 1 et 2 équiv. de MeOTf, respectivement.

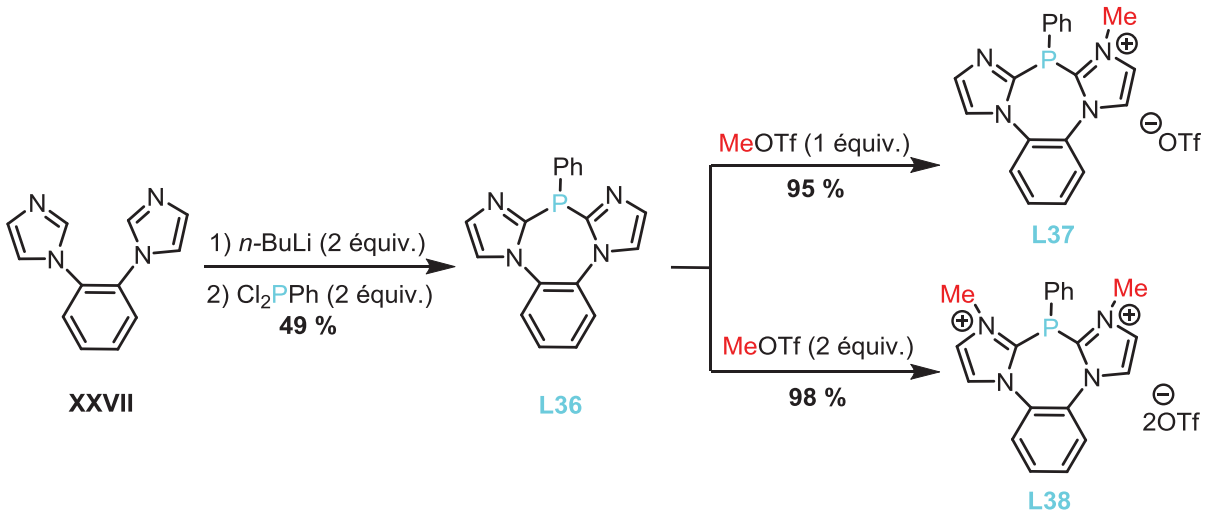


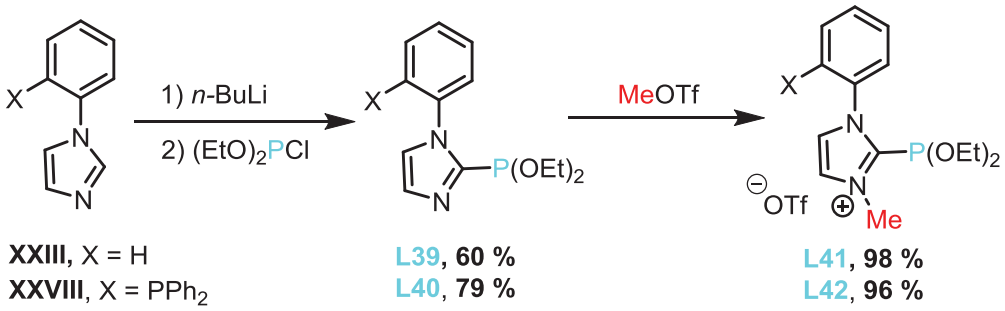
Schéma 179 : Synthèse de la di-imidazoliophosphine **L37** à partir du 1,2-di-(N-imidazolyl)benzène **XXVII**.

2.1.5. Les amidiniophosphonites

Comme nous venons de le voir, l'introduction d'une deuxième charge cationique à proximité de l'atome de phosphore permet d'accéder aux di-imidazoliophosphines qui sont des ligands *a priori* encore plus faiblement donneurs que les imidazoliophosphines. Une autre façon de préparer des ligands très faiblement donneurs a été imaginée dans l'équipe. Elle consiste à substituer les groupements aryles portés par l'atome de phosphore par des groupements oxy (alkoxy ou aryloxy). Ces dernières ont été appelées amidiniophosphonites.

Les imidazolophosphonites **L39** et **L40** ont été préparés à partir du 1-(1-phényl)-1*H*-imidazole **XXIII** ou du 1-(1-phényl)-(2-diphénylphosphino)-1*H*-imidazole **XXVIII** par addition de *n*-BuLi suivie de l'addition de chlorodiéthylphosphite (**Schéma 180**). La quaternisation de l'atome d'azote sp^2 par le MeOTf conduit sélectivement aux imidazoliophosphonites **L41** et **L42**.[201]

[201] a) Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6313; b) Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 8406.



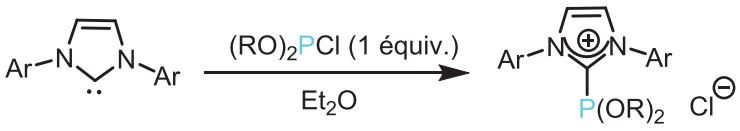
XXIII, X = H
XXVIII, X = PPh_2

L39, **60 %**
L40, **79 %**

L41, **98 %**
L42, **96 %**

Schéma 180 : Synthèse des amidiniophosphonites **L41** et **L42** à partir des précurseurs phényl-imidazol **XXIII** et **XXVIII**.

Une autre stratégie de synthèse des amidiniophosphonites consiste à partir d'un NHC. Par addition de $(ArO)_2PCl$ sur les carbènes **XXIXa** et **XXIXb** obtenus à partir des sels d'imidazolium correspondants, les phosphonites cationiques **L43a** et **L43b** ont été obtenus directement avec de bons rendements (**70-89 %**) (**Schéma 181**).



XXIXa = IMes; Ar = 2,4,6-Me_3-(C_6H_2)
XXIXb = IPr; Ar = 2,6-*i*Pr_2-(C_6H_3)

L43a = IMes; Ar = 2,4,6-Me_3-(C_6H_2), OR = OEt, **70 %**
L43b = IPr; Ar = 2,6-*i*Pr_2-(C_6H_3), OR = OEt = **89 %**

Schéma 181 : Synthèse des amidiniophosphonites **L43a-b** à partir des carbènes libres **XVIIIa-b**.

Notons que ces dérivés phosphorés sont relativement instables en solution. Leur décomposition s'effectue par rupture de la liaison N_2C-P, conduisant à l'imidazolium correspondant et l'oxyde de phosphine.

2.2. Systèmes non imidazoliophosphines : cyclopropénio-phosphines

Tout comme les NHCs, les carbène stables singulets de type bis(diisopropylamino)-cyclopropénylidène (BAC) sont succeptibles de stabiliser les cations $[R_2P:]^+$ par électro-donation.[202] Ce type de systèmes cationiques a été préparé pour la première fois par M. Alcarazo *et coll.*[203]

[202] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367; b) D. Gudat, Coord. *Chem. Rev*. **1997**, *163*, 71.
[203] J. Petuskova, H. Bruns and M. Alcarazo, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2011**, *50*, 3799.

2.2.1. Les cyclopropéniophosphines

En partant du sel de chlorocyclopropénium **XXXI** obtenu à partir du tétrachlorocyclopropène **XXX** et d'un excès de diisopropylamine,[204] l'addition de phosphines secondaires aromatiques et aliphatiques suivie d'un échange d'anion permet d'obtenir les adduits cyclopropénylidène (BAC)-phosphénium **L44** correspondants avec des bons rendements (80-96 %) (**Schéma 182**).[205]

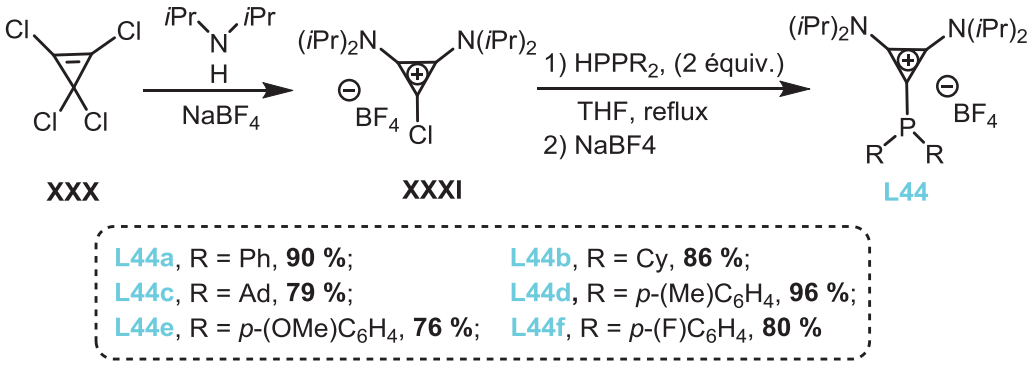
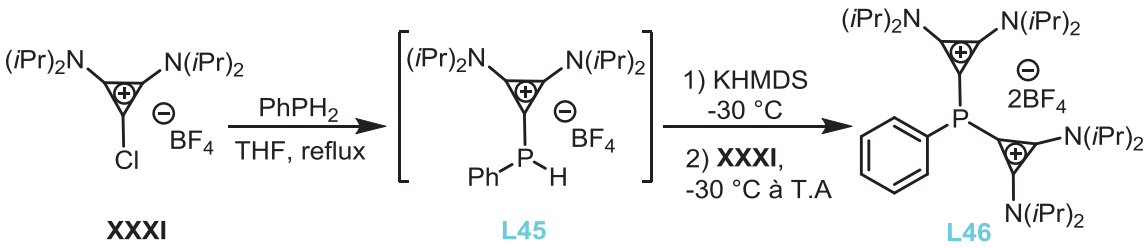


Schéma 182 : Synthèse des cyclopropéniophosphines **L44a-f** en deux étapes à partir du tétrachlorocyclopropène **XXX**.

2.2.2. Les dicyclopropéniophosphines

En utilisant le même principe de synthèse qu'en version monocationique, M. Alcarazo *et coll*. ont préparé des dicyclopropéniophosphines en série P-alkylée et arylée **L46** par réaction entre le sel de chlorocyclopropénium **XXXI** et une phosphine primaire.[206] Dans un premier temps, par exemple en série P-phénylée l'arylphosphine est mise en réaction avec le sel de cyclopropénium **XXXI** au reflux du THF, l'intermédiaire **L45** obtenu est ensuite déprotoné avec le KHMDS puis traité avec un autre équivalent du sel de chlorocyclopropénium **XXXI** pour former la dicyclopropéniophosphine P-phénylée **L46** avec un rendement de 69 % (**Schéma 183**).

[204] a) R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc*. **1985**, *107*, 4491; b) N. H. T. Huy, B. Donnadieu, G. Bertrand, F. Mathey, *Chem. Asian J*. **2009**, *4*, 1225.
[205] Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. Wille, J. Petuškova, J. Rust, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J*. **2014**, *20*, 2208.
[206] J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuškova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 18815.

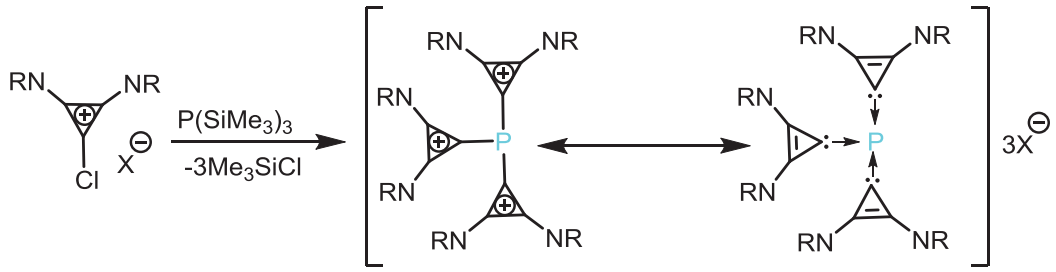


XXXI **L45** **L46**

Schéma 183 : Synthèse d'une dicyclopropéniophosphine **L46** en série P-phénylée.

2.2.3. Les tricyclopropéniophosphines

Encouragé par les résultats obtenus en version mono- et dicationique, M. Alcarazo *et coll*. ont décidé d'aller plus loin en introduisant une troisième charge cationique autour de l'atome de phosphore. En effet, compte tenu du faible encombrement du BAC, il semblerait possible de substituer l'atome de phosphore par trois groupements cyclopropénium. Notons que l'analogue tricationique en série imidazolium n'a pas été décrit à ce jour, certainement pour des raisons stériques. A partir du sel de chlorocyclopropénium **XXXI**, l'addition de la tris(triméthylsilyl)-phosphine $P(SiMe_3)_3$ permet d'obtenir la tricyclopropéniophosphine **L47a** avec un rendement de 22 % après élimination de trois équivalents de Me_3SiCl (**Schéma 184**).[207] Le changement de l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) par l'anion triflate (^-OTf) a permis d'améliorer le rendement à 45 %. Ces faibles rendements ont été attribués à l'encombrement stérique des groupements N-*iso*-propyles. En utilisant des groupements N-méthyles, le trication a été obtenu avec 68 % de rendement.



XXXIa, R = *i*Pr; X = BF_4
XXXIb, R = *i*Pr; X = TfO
XXXIc, R = Me; X = ClO_4

L47a, R = *i*Pr; X = BF_4; **22 %**
L47b, R = *i*Pr; X = TfO; **45 %**
L47c, R = Me; X = ClO_4; **68 %**

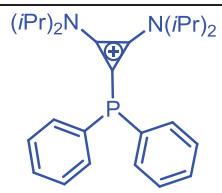
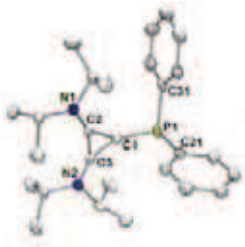
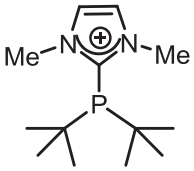
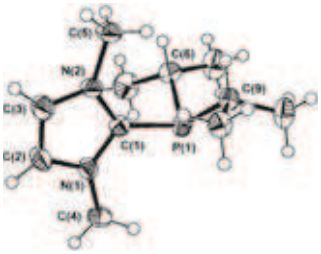
Schéma 184 : Synthèse des tricyclopropéniophosphines à partir d'un sel de chlorocyclopropénium **L58a-c**.

[207] a) Á. Kozma, J. Petuškova, C. W. Lehmann, M. Alcarazo, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4145 ; b) J. Petuškova, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem.Soc*. **2011**, *133*, 20758.

2.3. Coordination et propriétés électroniques des carbénio-phophines

Une étude cristallographique de la cyclopropéniophosphine **L44a** et de l'imidazolio-phosphine **L48b** a montré que les liaisons C1-P1 (1,814 Å pour **L44a** et 1,84 Å pour **L48b**) sont légèrement plus courtes que les autres liaisons simples C-P (1,834 Å et 1,831 Å pour **L44a** ; 1,859 Å et 1,855 Å pour **L48b**) (**Tableau 39**). Par contre, elles sont nettement plus longues que des doubles liaisons C=P classiques. Il est reporté en effet que la longueur de la double liaison C-P dans un ylure stabilisé tel que $Ph_3P{=}CH_2$ est de 1,662 Å.[208] Ces valeurs ont permis de conclure que la donation d'électrons de l'atome de phosphore vers le substituant cyclopropényle et imidazolyle est négligéable.

Tableau 39 : Structure cristallographique et longueurs des liaisons des carbéniophosphines **L44a** et **L48b**.

	Structure	Distances (Å)
 **L44a**		C1-P1 = 1,814 C21-P1 = 1,831 C31-P1 = 1,834
 **L48b**		P1-C1 = 1,840 P1-C6 = 1,859 P1-C9 = 1,855

D'un point de vu orbitalaire, l'OM (HOMO) des BAC est légèrement plus haute en énergie que celle des NHCs indiquant leur plus fort caractère donneur. De même, la LUMO des BAC est légèrement plus basse en énergie que celle des NHCs, en accord avec un caractère π accepteur plus important (**Figure 11**).

[208] a) J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350; b) W. W. Schoeller, G. Frey, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4711.

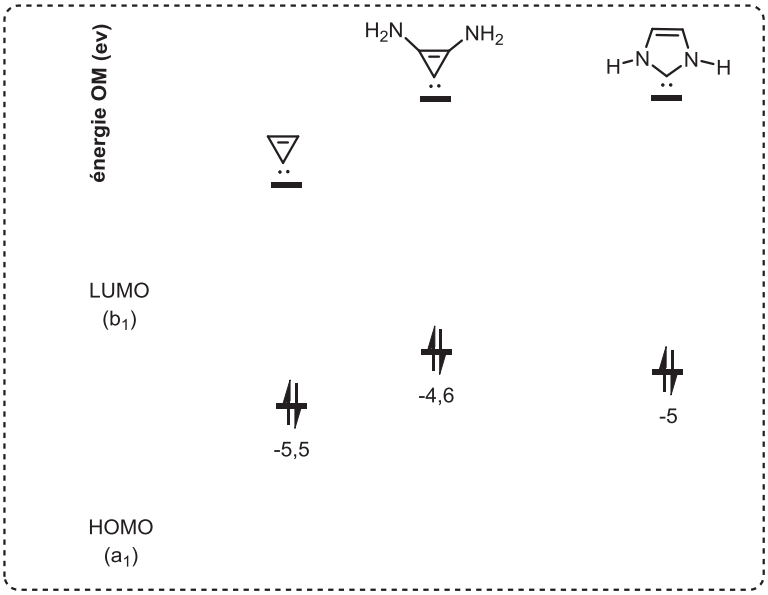


Figure 11 : Orbitales moléculaires frontières de divers carbènes singulets calculées au niveau RI-BP86/TZVP.

D'après ce diagramme, l'on pourrait donc s'attendre à ce que les cyclopropénio-phosphines soient des ligands plus donneurs que les imidazoliophosphines.

Il a été montré que l'introduction d'une charge positive conjuguée au centre P(III) dans les carbéniophosphines diminuait le caractère σ-donneur. Toutefois, il a été décrit que les carbéniophosphines conservaient un caractère suffisamment donneur pour se coordiner à un centre métallique. Pour quantifier les propriétés électroniques (σ-donation *vs* π-acceptation), les valeurs des fréquences d'élongation ν_{CO} de ligands carbonyles ont été ainsi déterminées par IR dans des complexes de nickel et comparées avec des valeurs de ν_{CO} de référence établies par Tolman (**Figure 12**).

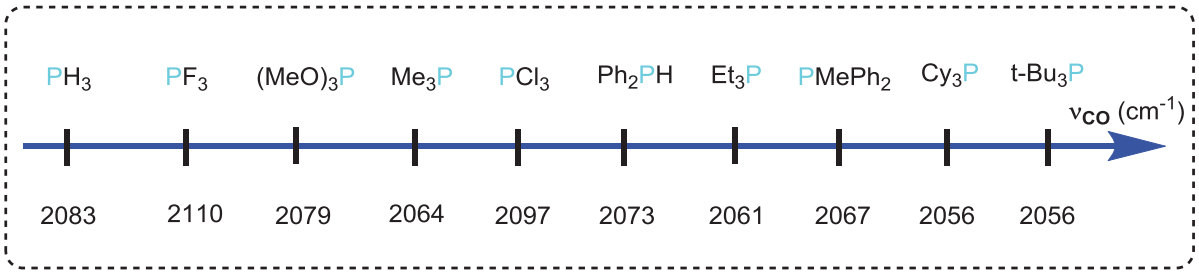


Figure 12 : Valeurs de fréquences IR ν_{CO} dans des complexes $Ni(CO)_3$ avec des ligands phosphines.

Andrieu *et coll.* ont préparé les complexes de nickel-carbonyle **C3a-c** de divers amidiniophosphines P-substitués **L48a-c** (**Schéma 185**). La fréquence caractéristique ν_{CO} de

C3a (avec R = Ph) à 2082 cm^{-1} permet de démontrer que l'amidiniophosphine **L48a** (R = Ph) est un ligand moins électro-donneur que la triphénylphosphine (ν_{CO} = 2069 cm^{-1}).[209]

Le remplacement des groupements phényles par des groupements alkyles présentant un fort effet inductif +I [*iso*-propyles (**cas b**) ou cyclohéxyles (**cas c**)] induit une diminution de la valeur de la fréquence (ν_{CO} = 2075 cm^{-1} et ν_{CO} = 2078 cm^{-1} pour **C3b** et **C3c**, respectivement).

Le caractère donneur des imidazoliophosphines **L48a-c** se situe dans la gamme de référence de phosphites [$P(OiPr)_3$: ν_{CO} = 2076 cm^{-1}; $P(OPh)_3$: ν_{CO} = 2085 cm^{-1}].[210] Elles pourraient donc constituer de réelles alternatives aux phosphites dans des procédés catalytiques nécessitant des ligands pauvres en électrons.

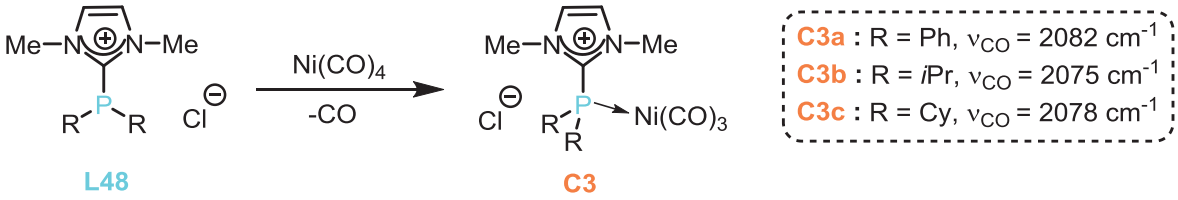


Schéma 185 : Synthèse de complexes de nickel-carbonyle **C3** à ligands imidazolio-phosphines.

La mesure de la fréquence d'élongation ν_{CO} en spectroscopie IR dans des complexes [LRhCl(CO)] est aussi couramment utilisée pour estimer le caractère donneur du ligand L.[201b]

Le complexe **C4** a été ainsi synthétisé dans l'équipe à partir du ligand bis-imidazolio-phosphine **L35** (**Schéma 186**).[199a] Une étude comparative des valeurs de fréquences d'élongation ν_{CO} des complexes **C4**, **C5** (à ligand imidazoliophosphines monodentes), **C6** (à ligand bis(diisopropylamino)cyclopropéniophosphine [203] et aussi des complexes de référence **C7** (à ligand phosphite) et **C8** (à ligand phosphine) a été effectuée (**Schéma 186** et **Figure 11**).

Les valeurs de fréquences d'élongation ν_{CO} mesurées à 2003 et 2007 cm^{-1} pour les complexes **C4** et **C5**, respectivement sont similaires à celles du complexe de rhodium à ligand phosphite **C7** (ν_{CO} = 2011 cm^{-1}).[211] Elles confirment que le pont *ortho* phénylène n'a que peu d'influence sur les propriétés électroniques du ligand.

[209] M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet et I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4877.
[210] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
[211] M. L. Wu, M. J. Desmond et R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 679.

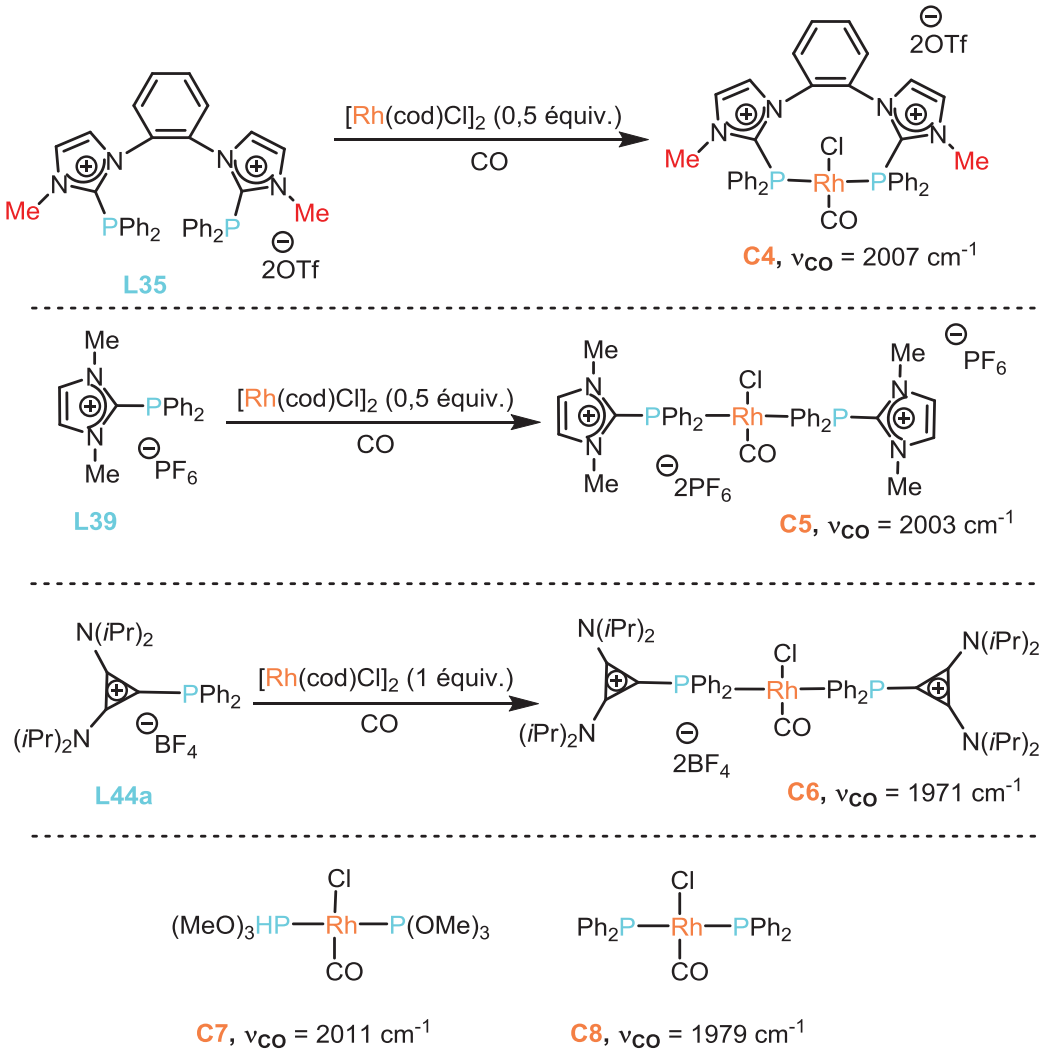


Schéma 186 : Synthèse des complexes de rhodium-carbonyle et valeurs des fréquences d'élongation ν_{CO} en IR.

Les valeurs des fréquences d'élongation ν_{CO} montre également que les cyclopropénio-phosphines sont plus donneuses que les phosphites et que les imidazoliophosphines et même légèrement plus donneuses que la triphénylphosphine (ν_{CO}(**PPh3**) = 1979 cm^{-1} > ν_{CO} (**L44a**) = 1971 cm^{-1}). Par ailleurs, les BACs ont été démontrés expérimentalement dans la bibliographie comme étant des carbènes plus σ-donneurs que les NHCs (ν_{CO}[RhCl(CO)$_2$(BAC)] = 2031cm^{-1} < ν_{CO}[RhCl(CO)$_2$(NHC)] = 2041 cm^{-1}).[212] Ceci est bien en accord avec le diagramme orbitalaire précédent (**Figure 11**)

[212] G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu et G. Bertrand, J. *Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 899.

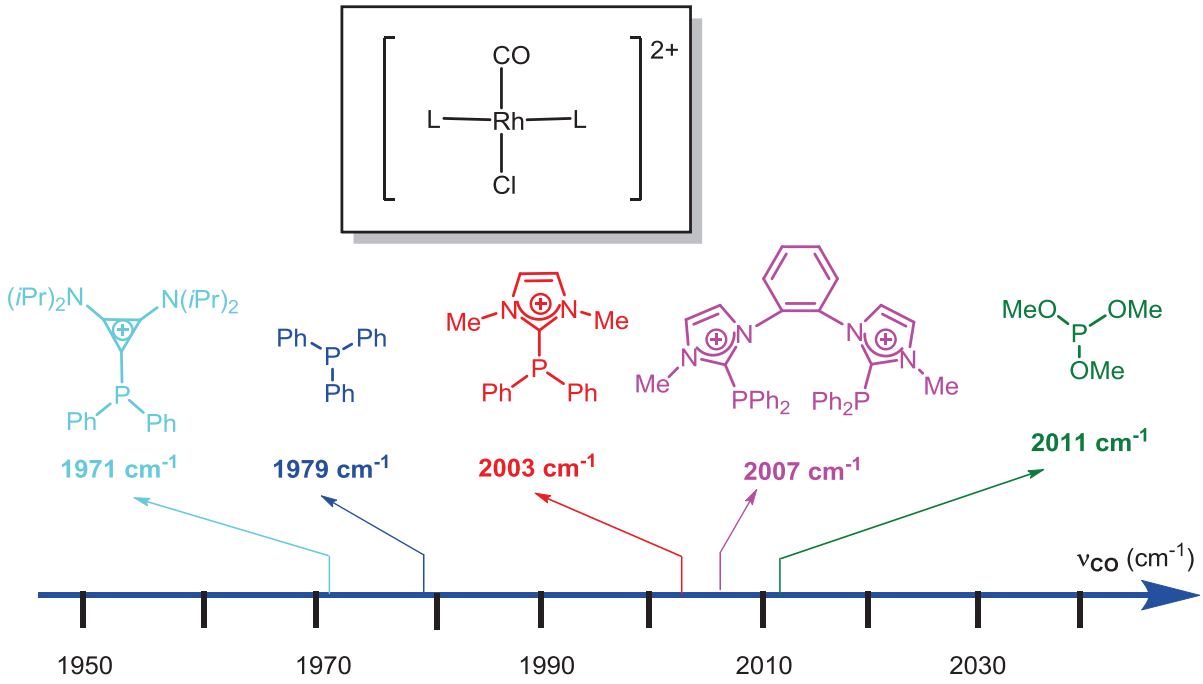


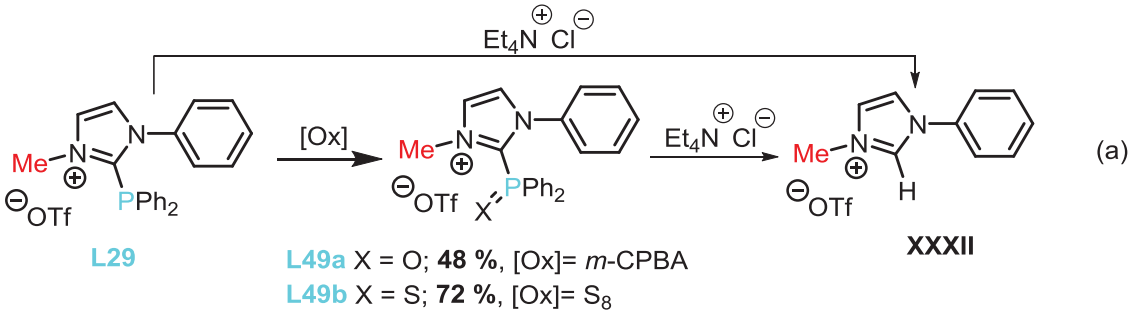
Figure 13 : Comparaison des fréquences d'élongation (ν_{CO}) dans les complexes [RhCl(CO)L_2].

2.4. Réactivité des carbéniophosphines

Dans cette partie, une sélection personnelle non exhaustive des réactions des carbéniophosphines a été réalisée.

2.4.1. Vis-à-vis d'un oxydant

Les carbéniophosphines ont été utilisées comme précurseurs de chalcogénophosphines cationiques. Le traitement des imidazoliophosphines **L29** et de la cyclopropéniophosphine **L44a** avec l'acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA) ou avec S_8 a permis d'obtenir les chalcogénophosphines cationiques **L49a-b** et **L50** correspondantes (**Schéma 187**).[213]



[213] C. Maaliki, C. Lepetit, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16153.

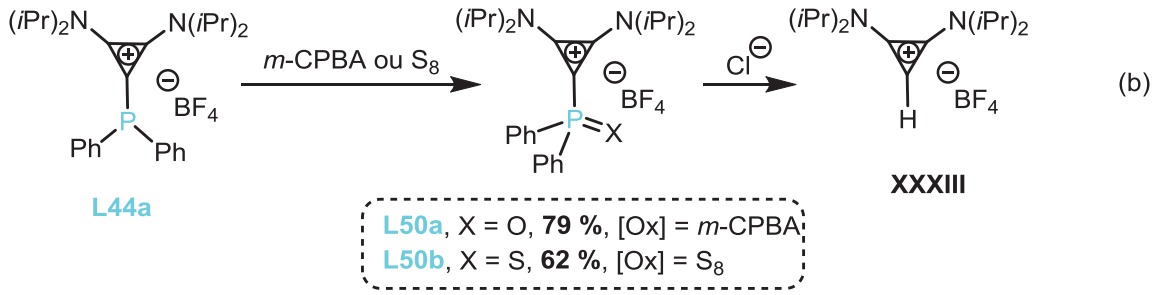


Schéma 187 : Synthèse des chalcogénoimidazoliophosphines **L49a-b** et chalcogénocyclopropéniophosphines **L50a-b** à partir des carbéniophosphines correspondantes.

2.4.2. Vis-à-vis d'un chlorure

La labilité de la liaison C-P des phosphines cationiques **L29**, **L49a-b** et **L44a** a été confirmée par l'addition d'un nucléophile faible (ion chlorure). En additionnant, le chlorure de tétra-éthylamonium [Et_4N,Cl] à température ambiante, la rupture de la liaison C-P est en effet observée conduisant aux cations imidazolium **XXXII** (**Schéma 187a**) et cyclopropénium **XXXIII** correspondants (**Schéma 187b**). Cette réactivité est en faveur d'une coupure hétérolytique de la liaison N_2C-P en accord avec le caractère datif de cette liaison.

Cette réactivité a été également observée avec le ligand **BIMIONAP L31** permettant d'obtenir le NHC libre qui est ensuite protoné par le solvant pour conduire au **H-MIOP L51**. Le NHC formé au cours de la réaction peut être également piégé par S_8 (**L52**) ou hydrolysé (**L53**) (**Schéma 188**).

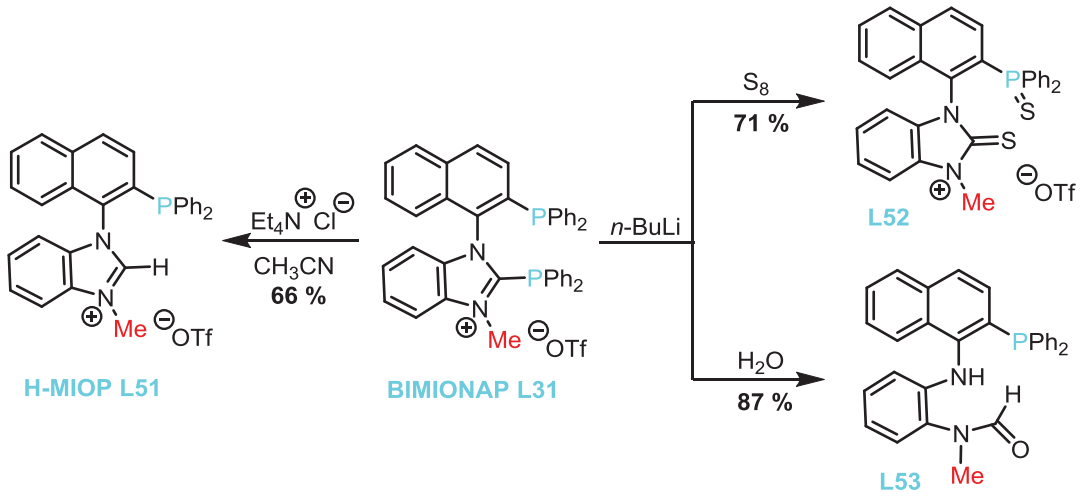


Schéma 188 : Coupure de la liaison N_2C-P de la **BIMIONAP** par un anion chlorure ou butyle, suivie d'un traitement par une source protique (CH_3CN, H_2O) ou par du soufre élémentaire.

Une réactivité similaire est observée dans les complexes de palladium à ligand **BIMIONAP**, **C9** et **C10**. Dans ce cas, la rupture de la liaison N_2C-P par l'anion Cl^- conduit

au NHC libre qui se coordine instantanément et sélectivement au centre métallique Pd pour former de nouveaux complexes de palladium (II) à ligand NHC-phosphine **C9** et **C10**, respectivement (**Schéma 189**).

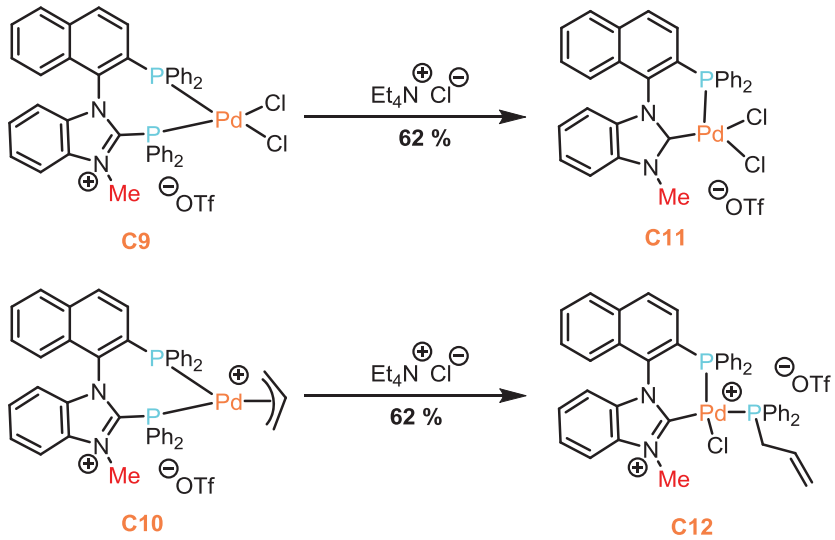


Schéma 189 : Rupture de la liaison N_2C-P du ligand **BIMIONAP** dans les complexes de palladium (II) **C9** et **C10** par l'anion chlorure et formation de nouveaux complexes de palladium à ligand NHC-phosphine **C11** et **C12**.

2.4.3. Vis-à-vis d'un centre métallique

En série cyclopropéniophosphine, les propriétés électroniques décrites précédemment ont conduit M. Alcarazo *et coll*. à étudier la coordination des ligands mono-, di- et tri-cyclopropéniophosphines par divers complexes de métaux de transition. Des complexes de Au(I), de Cu(I), de Pd(II) et de Rh (I) ont été ainsi préparés dans de bons rendements à partir de la diphénylcyclopropéniophosphine **L44a** (**Schéma 190**).

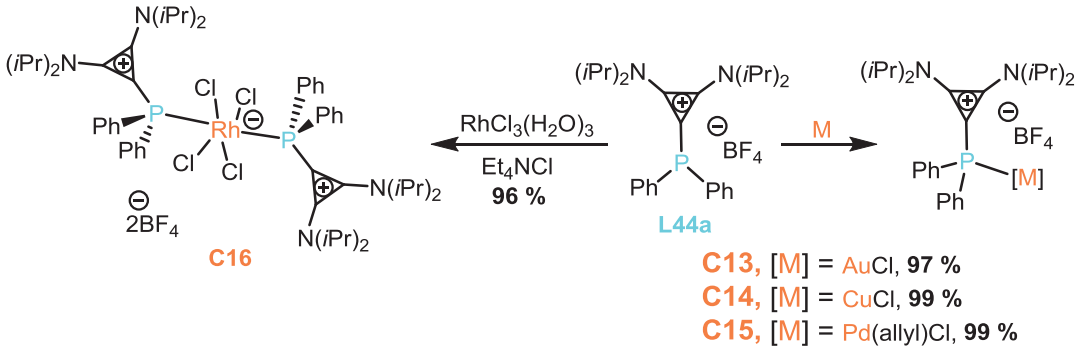


Schéma 190 : Complexes obtenus à partir de la cyclopropéniophosphine **L44a**.

De façon intéressante, malgré la présence de deux charges cationiques, les dicyclo-propéniophosphines conservent un caractère donneur vis-à-vis de centres métalliques. Des

complexes de Au(I), de Pd(II), de Pt(II) ont été préparés dans des bons rendements (**Schéma 191**).[206]

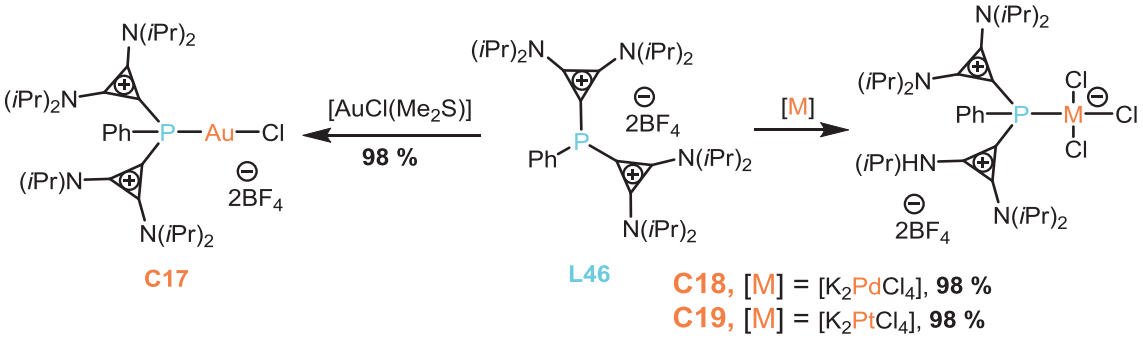


Schéma 191 : Synthèse des complexes de Au(I) **C17**, de palladium **C18** et de platine **C19** avec un ligand dicyclopropéniophosphine **L46**.

De façon différente, les tentatives de coordination de la tricyclopropéniophosphine **L47a** (R = *i*-Pr; X = BF_4) avec les complexes de palladium, platine et Au n'ont pas permis d'obtenir des complexes correspondants (**Schéma 192**). Cette absence de réactivité a été attribuée notamment à des facteurs stériques. Par contre, le ligand **L47c** (R = Me; X = ClO_4) réagit avec les complexes $AuCl(SMe_2)$, K_2PdCl_4, et K_2PtCl_4 pour conduire aux complexes métalliques correspondants **C20**, **C21** et **C22**[207] (**Schéma 192**). La force motrice est ici une relaxation de la contrainte électrostatique (du moins dans les complexes de Pd et Pt), puisque la présence d'une charge négative sur le métal vient compenser une des trois charges positives amenée par le ligand.

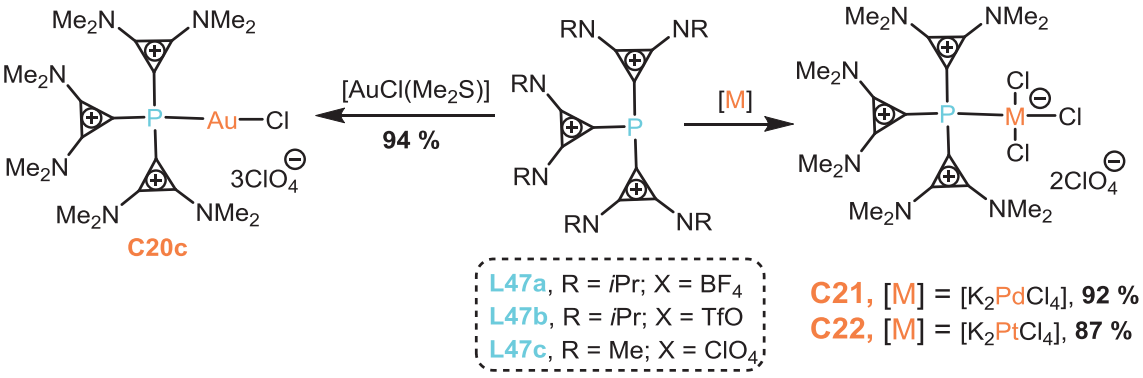


Schéma 192 : Synthèse des complexes de Au(I) **C17**, de palladium **C18** et de platine **C19** avec un ligand dicyclopropéniophosphine **L46**.

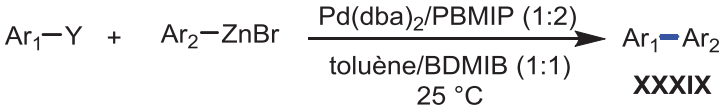
2.5. Applications en catalyse des carbéniophosphines

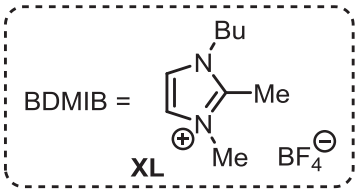
La charge positive conjuguée des carbéniophosphines leur confère un caractère donneur similaire à celui des phosphites ce qui devait permettre une utilisation de leurs complexes en

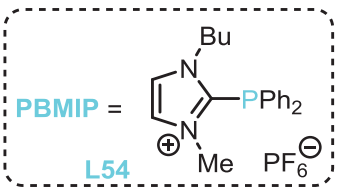
catalyse. Quelques exemples représentatifs d'utilisation des carbéniophosphines en catalyse sont ainsi décrits ci-après.

2.5.1. Catalyse en milieu liquide ionique

Jusqu'à tout récemment, les amidiniophosphines ont été utilisées principalement en catalyse homogène polyphasique impliquant une phase de type liquide ionique. La première description d'une réaction catalytique avec une amidiniophosphine a été reportée, par Knochel et *coll.* en 2000. Les auteurs ont ainsi décrit une réaction de couplage de type Negishi catalysée par un complexe de palladium [$(Pd(dba)_2$/PBMIP] entre des organo-zinciques et des iodures d'aryles dans un solvant bi-phasique (liquide ionique (BDMIP) /toluène) (**Schéma 193**).[214]







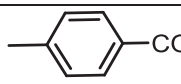
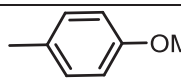
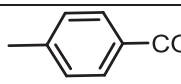
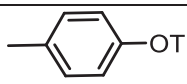
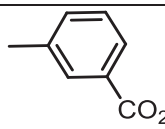
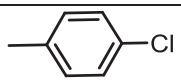
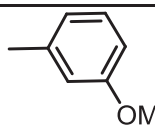
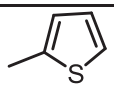
Ar_1-Ar_2	Ar_1	Ar_2	Y	Rdt (%)
a			-I	91
b			$-O-SO_2-(CF_2)_3-CF_3$	83
c			-I	71
d			-I	84

Schéma 193 : Réactions de couplage de type Negishi catalysée au palladium en phase liquide ionique.

Andrieu et *coll.* ont montré que la phosphine cationique **L55** où l'atome de phosphore est substitué par des groupements électro-attracteurs de type furyle était un ligand efficace pour l'arylation de substrats acétyléniques avec des bromures d'aryles électrophiles (**Schéma**

[214] J. Sirieix, M. Obberger, B. Betzemeier et P. Knochel, *Synlett*, **2000**, 1613.

194).[215] Cependant, du fait de la sensibilité du ligand amidiniophosphine **L55**, l'activité catalytique décroît au cours des cycles catalytiques. L'observation de bromure de pyrrolidinone comme produit secondaire peut expliquer la désactivation du système catalytique par le déplacement du NHC par un anion bromure, comme il l'a été récemment démontré dans l'équipe dans le cas de la **BIMIONAP** avec l'anion chlorure.

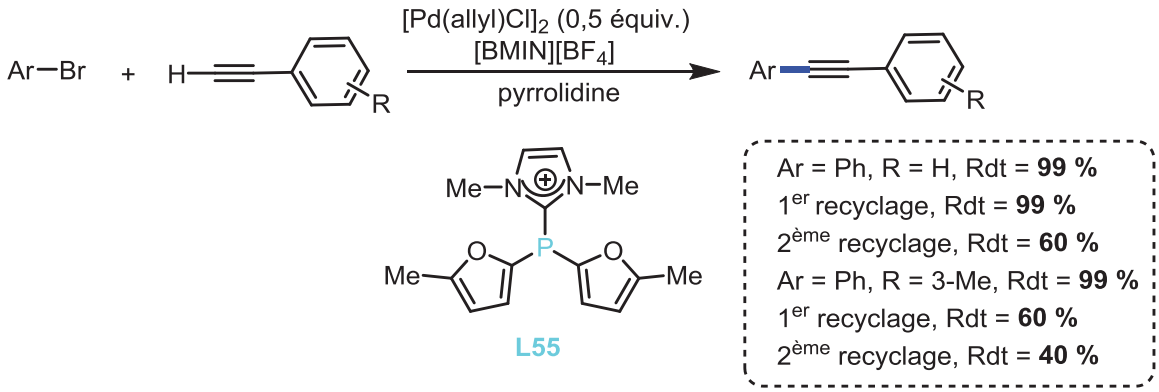


Schéma 194 : Réaction de catalyse au palladium entre des dérivés du phénylacétylène et des bromures d'aryles en présence d'un adduit NHC-phosphénium.

2.5.2. Catalyse en milieu non-ionique

L'équipe a décrit l'utilisation d'amidiniophosphines en phase non ionique pour une réaction de couplage de type Sonogashira. Il a ainsi été montré que le ligand mono-cationique **BIMIONAP L31** était plus efficace que le ligand neutre **BIMINAP L30** pour la réaction de couplage entre le chlorure de benzoyle et le phénylacétylène (**Schéma 195a**).[198]

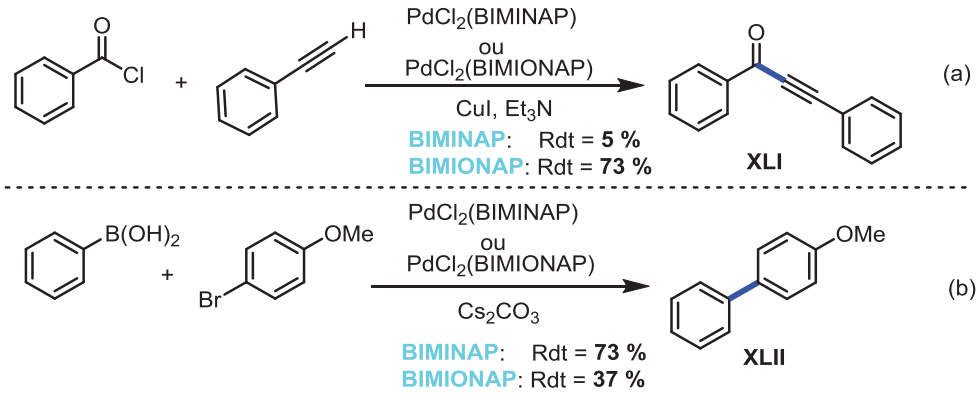


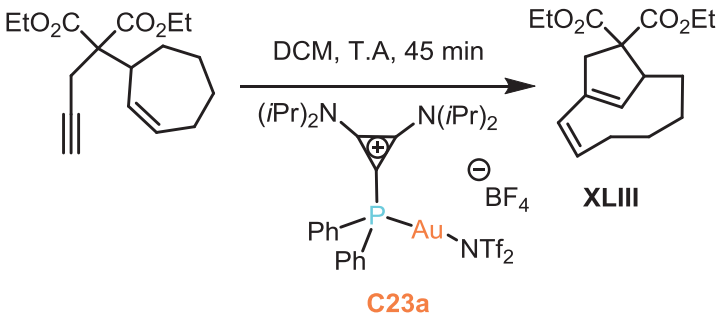
Schéma 195 : Couplage de type pseudo-Sonogashira (a) et de Suzuki-Miyaura (b) catalysé par les complexes de palladium à ligand **BIMINAP** et **BIMIONAP**.

Il a été proposé que le ligand **BIMIONAP** augmente l'électrophilie du complexe de palladium mis en jeu, accélérant ainsi la vitesse de l'attaque nucléophile supposée être l'étape

[215] S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. C. Hierso, J. Andrieu et M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1621.

limitante du cycle catalytique. Pour le couplage carbone-carbone de type Suzuki entre l'acide phénylboronique et le *para*-bromoanisole, il a été montré que le ligand mono-cationique **BIMIONAP L31** était moins efficace que le ligand neutre **BIMINAP L30** (**Schéma 195b**). Ceci est en accord avec le fait que le couplage de Suzuki est connu pour être favorisé par des ligands donneurs.

Récemment, le complexe d'or **C23a** à ligand cyclopropéniophosphine **L44a (Schéma 196)** a été préparé à partir du complexe [(Me_2S)AuCl]. Le pré-catalyseur correspondant a été testé en cyclo-isomérisation d'alcynes, conduisant à de bons rendements (76-98 %), et dans certains cas des rendements supérieurs à ceux obtenus avec des complexes analogues de triphénylphosphine. Prenant avantage de la nature cationique du ligand, les auteurs ont décrit la possibilité de recyclage du complexe **C23a** (**Schéma 196**).



Cycle catalytique	Rdt (%)
1	**98**
2	**98**
3	**98**
4	**95**
5	**76**

Schéma 196 : Catalyse de cycloisomérisation d'alcynes par un complexe d'or **C23a** à ligand cyclopropéniophosphine.

En résumé, bien que la stabilité des carbéniophosphines (rupture de la liaison C-P en conditions nucléophiles) constitue *a priori* une limite au développement de cette classe de ligands en catalyse, plusieurs modifications peuvent permettre de limiter ce problème (utilisation d'un carbène plus donneur NHC→BAC par exemple). De même, la modification des substituants de l'atome de phosphore (par des groupements amino ou oxy par exemple) devrait permettre de moduler la stabilité et modifier les propriétés électroniques de ces systèmes. La suite de ce chapitre sera consacrée à la considération de nouveaux défis dans la chimie des carbéniophosphines. Dans un premier temps, seront développées la synthèse de ligands imidazolo- et imidazoliophosphines et de leur chimie de coordination dans des complexes de Cu(I) (Partie B). Dans un deuxième temps, seront présentées des avancées dans la chimie des cyclopropéniophosphines (Partie C) concernant notamment les hydroxy carbéniophosphines, et les dicarbéniophosphines.

PARTIE B : IMIDAZOL*O*- ET IMIDAZOL*IO*PHOSPHINES : SYNTHESE ET CHIMIE DE COORDINATION AU CUIVRE(I)

1. Introduction

Le développement récent de la chimie de coordination du Cu(I) avec des ligands phosphine est motivé par trois perspectives principales : (i) la conception de complexes à haut rendement photo-électroluminescent,[216] (ii) les applications en catalyse (réactions de type Ulmann, [217] cyclo-addition alcyne-azoture [218]), et (iii) le développement de procédés catalytiques peu coûteux et respectueux de l'environnement.[219]

De façon générale, des approches appropriées doivent être envisagées pour atteindre un compromis entre la stabilité et les propriétés physico-chimiques spécifiques de complexes métalliques et dans ce but le développement de ligands peu donneurs tels que les carbéniophosphines constitue un outil intéressant. Il a été démontré que les imidazolio-phosphines conservaient un pouvoir coordinant suffisant vis-à-vis d'acides de Lewis, en dépit de leur charge positive en position α de l'atome de phosphore P(III). [220] Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique, les imidazoliophosphines ont été utilisés commes ligands de divers centres métalliques (Rh, Pd, Pt, Ni, Cu, Ag). Cependant, vis-à-vis du Cu(I), seul des ligands imidazoliophosphines monodentes ont été envisagés. Suite à ces résultats,[221] mais aussi au comportement de bis-imidazoliophosphines vis-à-vis de l'argent(I),[222] nous avons décidé d'étudier la chimie de coordination des imidazoliophosphines en série bidente vis-à-vis du Cu(I).

[216] a) O. Moudan, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Séguy, J. Navarro, P. Destruel, J.F. Nierengarten, Chem. Commun. **2007**, 3077; b) Y. Chen, J.S. Chen, X. Gan, W.F. Fu, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2492.
[217] a) I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev*. **2004**, *248*, 2337; b) Z. Yu, L.-S. Tan, E. Fossum, *ARKIVOC XIV*, **2009**, 255.
[218] a) Q. Naeemi, T. Robert, D.P. Kranz, J. Velder, H.G. Schmalz, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2011**, *22*, 887; b) L.S. Campbell-Verduyn, L. Mirfeizi, R.A. Dierckx, P.H. Elsinga, B.L. Feringa, *Chem. Commun*. **2009**, 2139.
[219] a) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 3096; b) B.C. Ranu, R. Dey, T. Chatterjee, S. Ahammed, *ChemSusChem,* **2012**, *5*, 22.
[220] a) Y. Canac, C. Maaliki, I. Abdellah, R. Chauvin, *New. J. Chem.* 2012, 36, 17; b) S. Gaillard, J.L. Renaud, Dalton Trans. **2013**, 42, 7255; c) M. Alcarazo, *Chem. Eur. J*. **2014**, *20*, 7868.
[221] E. Digard, J. Andrieu, H. Cattey, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *25*, 39.
[222] Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4054.

2. Résultats et discussion

2.1. Imidazolo- et imidazoliophosphines à squelette phényl-imidazole

Des ligands imidazolophosphines bidentes **BIPHIMIP 30** et tridente **TRIPHIMIP 31** ont été synthétisés à partir du précurseur phényl-imidazole **XXIII**.[223] Une double déprotonation du phényl-imidazole **XXIII** par deux équiv. de *n*-BuLi dans Et_2O à -78°C suivie de l'addition de deux équiv. de $ClPPh_2$ a permis d'obtenir la diphosphine **30** avec un rendement de 40 % et la triphosphine **31** avec un rendement de l'ordre de 10 %. La méthylation de l'atome d'azote sp^2 de la diphosphine **30** dans le DCM par addition d'un équivalent de MeOTf à -78°C permet d'accéder à la diphosphine cationique **BIPHIMIOP 32** avec un rendement de 96 % (**Schéma 197**).

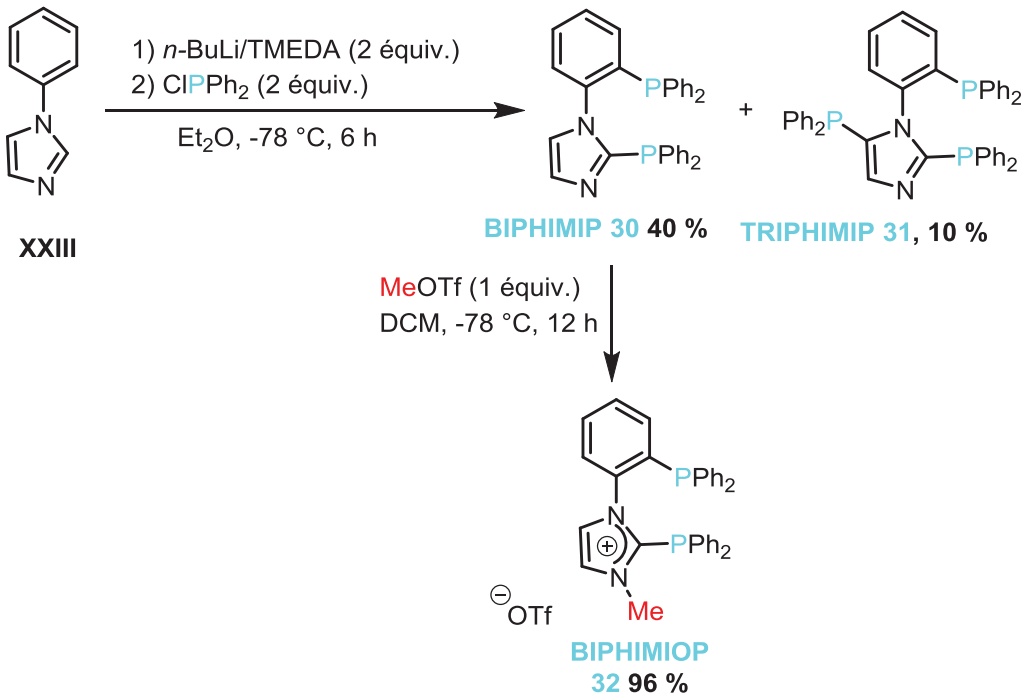


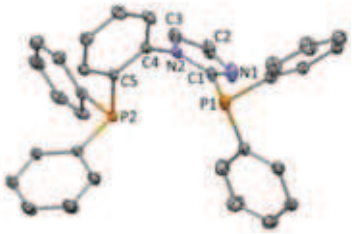
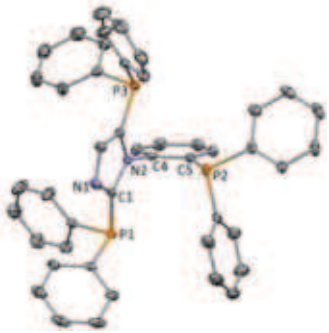
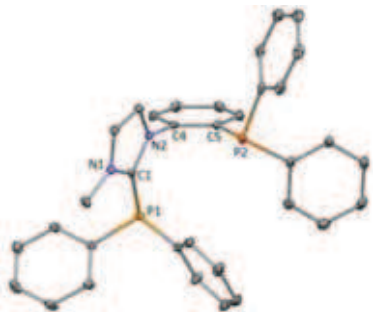
Schéma 197 : Synthèse des ligands neutres **BIPHIMIP 30**, **TRIPHIMIP 31** et de l'analogue cationique **BIPHIMIOP 32** à partir du précurseur **XXIII**.

Les phosphines **30-32** ont été entièrement caractérisées par des méthodes spectroscopiques classiques et par analyse de diffraction des rayons X. La RMN ^{31}P indique que les noyaux imidazolyle-^{31}P [δ_{P1}(**30**) = -30,3 ppm, δ_{P1}(**31**) = -35,2 ppm, δ_{P3}(**32**) = -28,1 ppm] sont significativement plus blindés par rapport aux noyaux phenylène-^{31}P [δ_{P2}(**30**) = -18,0 ppm,

[223] a) C. D. Mboyi, I. Abdellah, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin; *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 3014; b) N. V. Artemova, M. N. Chevykalova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 10365; b) I. Abdellah, Y. Canac, C. D. Mboyi, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem*. **2015**, 776, 149.

δ_{P2}(**31**) = -19,3 ppm]. L'effet de la N-quaternisation induit un groupement des deux resonances ^{31}P [δ_{P1}(**32**) = -22,6 ppm, δ_{P2}(**32**) = -19,6 ppm]. La structure ionique de **32** est également révélée en RMN ^{1}H par la présence d'un signal correspondant au groupe N-méthyle (δ_{CH3} (**32**) = +3,4 ppm), et par une très faible solubilité dans des solvants non polaires. Les phosphines **30** et **31** ont été cristallisées dans un mélange de solvant (DCM/Et_2O) et la phosphine **32** dans le mélange de solvant (MeCN/Et_2O) à -20 °C. Les structures cristallographiques obtenues par diffraction de rayons X de monocristaux, les valeurs des angles et des longueurs de liaison sont reportées ci-dessous (**Tableau 40**).

Tableau 40 : Structures à l'état solide des phosphines **30**, **31** et **32** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **30**	C1-P1 = 1,8170(10) C5-P2 = 1,8384(9) C1-N1 = 1,3251(13) C1-N2 = 1,3716(14) N1-C1-P1 = 127,84(9) N1-C1-N2 = 110,92(9) N2-C4-C5 = 119,26(8)	Formule : $C_{33}H_{26}N_2P_2$ *M* : 512,53 système : orthorhombique groupe d'espace *P* b c n
 **31**	C1-P1 = 1,8136(15) C2-P3 = 1,8188(16) C5-P2 = 1,8343(15) C1-N1 = 1,3521(15) C1-N2 = 1,3798(18) N1-C1-P1 = 132,13(11) N1-C1-N2 = 06,63(12) N2-C4-C5 = 118,63(13)	Formule : $C_{45}H_{35}N_2P_3$ *M* : 696,71 système : monoclinique groupe d'espace *P* 1 2_1/c1
 **32**	C1-P1 = 1,8393(10) C5-P2 = 1,8497(10) C1-N1 = 1,3443(13) C1-N2 = 1,3514(13) N1-C1-P1 = 132,78(8) N1-C1-N2 = 106,48(8) N2-C4-C5 = 119,91(9)	Formule : $C_{35}H_{29}F_3N_2O_3P_2S$ *M* : 676,63 système : monoclinique groupe d'espace *P* 1 2_1/c1

2.2. Synthèse des complexes de cuivre à ligand BIPHIMIP et BIPHIMIOP

Le traitement des diphosphines neutre **30** et cationique **32** par une quantité stoechiométrique de CuI dans le DCM permet d'obtenir les complexes de Cu(I) **33** et **34** avec des rendements de 80 et 69 %, respectivement (**Scheme 198**). Ces complexes ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles et par diffraction des rayons X. En solution dans CD_2Cl_2, les résonances ^{31}P des complexes **33** et **34** apparaissent respectivement à : δ_{P1}(**33**) = -27,7 (d, J_{PP} = 163,0 Hz), δ_{P2}(**33**) = -21,5 ppm (d, J_{PP} = 163,0 Hz), et δ_{P1}(**34**) = -31,4 ppm (singulet large), δ_{P2}(**34**) = -24.1 ppm (singulet large). Ces valeurs sont en accord avec la présence de ligands phosphines coordinés par du cuivre.[224] Dans les deux cas, la spectrométrie de masse montre la présence d'un complexe mononucléaire CuI-monocationique ou bien dinucléaire Cu_2I_2-dicationique (ESI$^+$: *m/z*(**33**$^{2+}$) = 702,0; *m/z*(dication **34**) = 717,0).

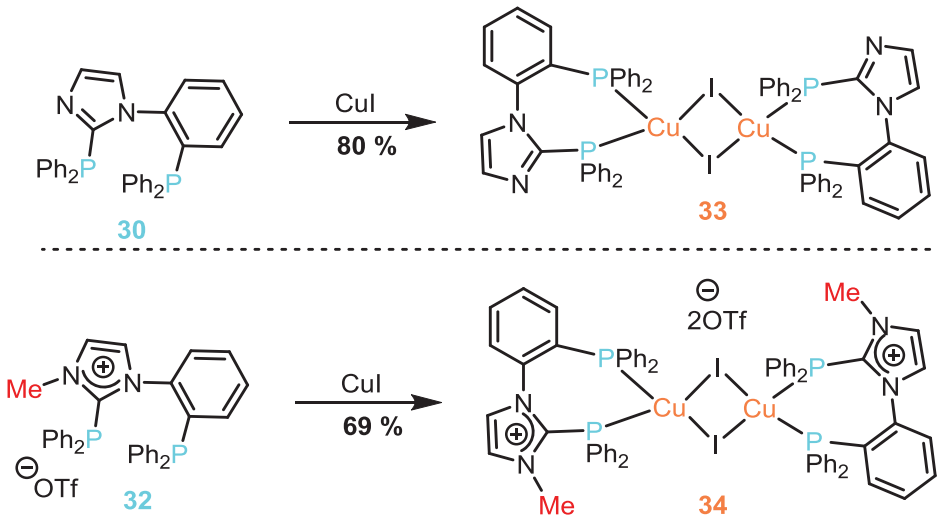


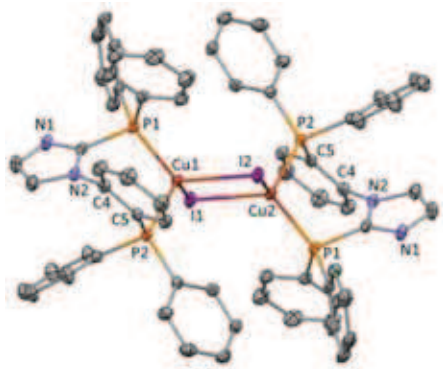
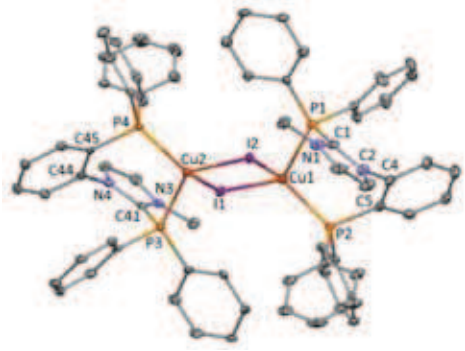
Schéma 198 : Préparation des complexes de Cu(I) à ligand **BIPHIMIP 33** et **BIPHIMIOP 34**.

Les deux complexes ont fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X, après obtention de monocristaux (**33** dans DCM/toluène et **34** dans DCM) (**Tableau 41**).

Les groupes d'espace de **33** et **34**, P-1 (triclinique) et $P2_1/c$ (monoclinique), respectivement, sont compatibles avec un arrangement centro-symétrique des ligands diphosphines avec un cœur de type $Cu_2(\mu\text{-}I)_2$.

[224] A. Kaeser, M. Mohankumar, J. Mohanraj, F. Monti, M. Holler, J. J. Cid, O. Moudan, I. Nierengarten, L. Karmazin-Brelot, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J. F. Nierengarten, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12140.

Tableau 41 : Structures à l'état solide des complexes de CuI neutre **33** et dicationique **34** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **33**	Cu1-P1 = 2,2804(4) Cu1-P2 = 2,2763(4) Cu1-I1 = 2,6552(2) Cu1-I'1 = 2,6703(2) Cu1-I2 = - C1-P1 = 1,8342(17) C5-P2 = 1,8280(16) C1-N1 = 1,316(2) C1-N2 = 1,368(2) P1-Cu1-P2 =101,382(16) I1-Cu1-I2 = - I1-Cu1-I'1 = 97,864(7) P1-Cu1-I1 = 119,838(13) P2-Cu1-I'1 =111,688(13) P2-Cu1-I2 = - N1-C1-N2 = 111,93(15)	Formule: $C_{66}H_{52}Cu_2I_2N_4P_4$ *M* : 1405,96 système : triclinique groupe d'espace *P*-1
 **34**	Cu1-P1 = 2,2695(13) Cu1-P2 = 2,2825(13) Cu1-I1 = 2,6630(7) Cu1-I'1 = - Cu1-I2 = 2,6465(7) C1-P1 = 1,830(5) C5-P2 = 1,849(5) C1-N1 = 1,351(6) C1-N2 = 1,350(6) P1-Cu1-P2 = 104,42(5) I1-Cu1-I2 = 102,46(2) I1-Cu1-I'1 = - P1-Cu1-I1 = 104,70(4) P2-Cu1-I'1 = - P2-Cu1-I2 = 122,18(4) N1-C1-N2 = 106,2(4)	$C_{72}H_{62}Cl_4Cu_2F_6I_2N_4O_6P_4S_2$ *M* : 1904,03 système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/c

Dans le cas du complexe neutre **33**, les atomes de cuivre sont dans un environnement tétraédrique déformé (P-Cu-P = 101,382(16)°, I-Cu-I = 97,864(7)°), avec des distances de

liaison P-Cu classiques (Cu-P: 2,2763(4), 2,2804(4); CuI: 2,6552(2), 2,6703(2) Å).[225] Le plan du coeur Cu_2I_2 est pratiquement perpendiculaire au plan moyen défini par les quatre atomes de phosphore (déviation d'environ 0,53 °), et la distance Cu…Cu (3,499 Å) est supérieure à la somme des rayons ioniques (≈1,92 Å) et covalents (≈2,76 Å) excluant toute interaction significative métal-métal.

La géométrie du complexe dicationique **34** est similaire à celle du complexe neutre **33** (**34**: P-Cu-P: 104,42(5); I-Cu-I: 102,46(2)°; Cu-P: 2,2695(13) et 2,2825(13); Cu-I: 2,6630(7) et 2,6465(7) Å). La déviation angulaire entre les plans moyens du fragment Cu_2I_2 et celui des quatres atomes de phosphore reste faible (environ 0,82 °), et la distance Cu...Cu (3,445 Å) indique à nouveau ici l'absence d'interaction cuivre-cuivre. A noter que le comportement P,P-chélatant des diphosphines **30** et **32** est en accord avec les résultats rapportés par Andrieu *et coll*. en version monodente. Ils ont montré en effet qu'un complexe de Cu(I) μ-bromo-ponté monodente accueille une molécule de solvant, à l'occurrence du DMF à la place du deuxième atome de phosphore. [226]

2.3. Mise en évidence du caractère datif de la liaison $[N_2C\text{-}P]^+$

Pour évaluer le caractère datif de la liaison $[N_2C\text{-}P]^+$ dans le complexe à ligand **BIPHIMIOP 34**, ce dernier a été traité avec $[Et_4N][Cl]$ dans l'acétonitrile à T.A. Malgré la faible nucléophilie de l'anion chlorure, une dégradation lente de **34** a été observée. Cette dégradation a été suivie en spectroscopie RMN ^{31}P par la disparition des signaux du complexe **34** (δ_P= -24,1 ; -31,4 ppm) et l'apparition de deux nouveaux signaux : un premier blindé à -14,6 ppm (s) qui est attribué au complexe CuI binucléaire **35** à ligand NHC-phosphine résultant de la déphosphinylation du ligand **BIPHIMIOP 32** et un deuxième à +21,5 ppm (d, J_{PH} = 482,5 Hz) caractéristique de $Ph_2P(O)H$. Ce dernier est issu de l'hydrolyse de l'équivalent Ph_2PCl libéré dans le milieu (**Schéma 199**).

Le complexe **35** stable à l'air est finalement isolé avec un rendement de 66 % après chromatographie sur gel de silice. L'analyse par spectrométrie de masse confirme l'expulsion de l'unité phosphénium $[PPh_2]^+$ (ESI$^+$: *m/z* (**35**$^{2+}$= 532,0). Malgré les tentatives de recristallisation, des monocristaux du complexe **35** n'ont pas été obtenus, néanmoins, une structure dinucléaire similaire à celles obtenues pour les complexes **33** et **34** peut être

[225] M. Trivedi, R. Nagarajan, A. Kumar, N.P. Rath, P. Valerga, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *376*, 549.
[226] E. Digard, J. Andrieu, H. Cattey, *Inorg. Chem. Commun*. **2012**, *25*, 39.

proposée à l'état solide. Il convient de noter que **35** correspond formellement au complexe Cu(I) du ligand phosphine-carbène résultant de la déprotonation d'un précurseur phosphine-imidazolium "H-PHIMIOP" [H-**PHIMIOP** = version H-mono-phosphine de la **BIPHIMIOP 32**].

Le déplacement du motif NHC observé en présence d'un nucléophile faible tel que l'anion chlorure met en évidence la nature dative de la liaison $[N_2C\text{-}P]^+$ dans la sphère de coordination du centre Cu(I), comme démontré précédemment en série Pd(II)[227] et Ni(II).[228]

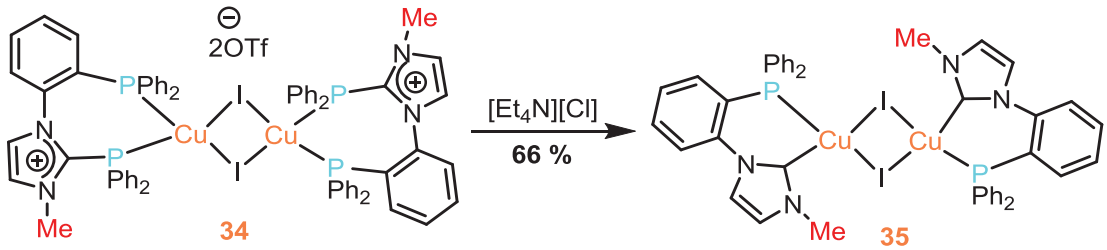


Schéma 199 : Déphosphinylation du complexe de Cu(I) à ligand **BIPHIMIOP 34** en présence d'anion Cl- pour donner le complexe **35** à ligand NHC-phosphine.

2.4. Mécanisme de formation du complexe de Cu(I) NHC-phosphine

La formation du complexe NHC-phosphine **35** à partir du complexe **34** résulte formellement de la rupture de la liaison N_2C-P. Trois mécanismes pour la rupture de cette liaison semblent *a priori* possibles : l'anion chlorure peut en effet attaquer soit l'atome de cuivre, soit l'atome de phosphore ou soit le centre carbénique. Cependant comme en série Pd(II), nous pouvons proposer raisonnablement l'attaque du centre carbénique (**Schéma 200**).

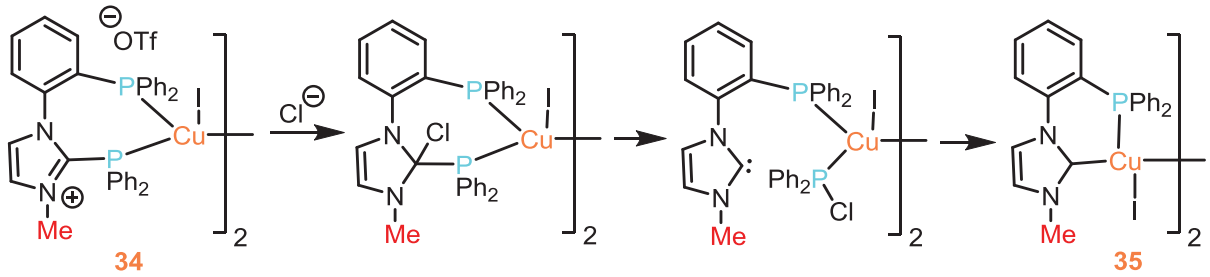


Schéma 200 : Attaque du centre carbénique par l'anion Cl^-.

[227] a) I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13095; b) I. Abdellah, M. Boggio-Pasqua, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5110.
[228] B. Vabre, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, D. Zargarian, *Chem. Commun*. **2012**, *48*, 10446.

Il est raisonnable de proposer que le nucléophile Cl^- peut réagir au niveau de l'atome de carbone de nature carbénique. En effet, l'attaque de cet atome de carbone électro-déficient permet de réduire instantanément la séparation de charge +/-. Ensuite, une réaction d'α-élimination suivie d'une réaction de substitution conduirait au complexe de Cu(I) carbénique final avec libération dans le milieu de chlorodiphénylphosphine (**Schéma 200**).

3. Conclusion

Dans cette partie, des ligands phosphines à squelette phényl-imidazole neutres **BIPHIMIP 30**, **TRIPHIMIP 31** et cationique **BIPHIMIOP 32** ont été synthétisés. Ces ligands ont été utilisés pour la préparation de complexes de cuivre neutre **33** et cationique **34**. Le caractère datif de la liaison $[N_2C\text{-}P]^+$ a été mis en évidence *via* l'élimination de l'unité phosphenium Ph_2P^+ du complexe **34** par l'action d'ions chlorure faiblement nucléophile. Ainsi, le complexe déphosphinylé **35** à ligand phosphine-NHC a été isolé. A l'état solide, les structures de **33** et **34** présentent un cœur binucléaire $Cu_2(\mu\text{-}I)_2$. Dans le cas du complexe à ligand **BIPHIMIOP 34**, cette disposition suggère la possibilité d'une généralisation formelle d'une séquence dative ternaire $Cu{:}\rightarrow P^+ {:}\rightarrow Cu$ à une séquence quaternaire $C{:}\rightarrow P^+ {:}\rightarrow CuI {:}\rightarrow Cu$. Au-delà des considérations fondamentales mentionnées en introduction, ces résultats ouvrent des perspectives en chimie de coordination du Cu(I) avec des phosphines α-cationiques, en particulier pour le développement de dispositifs photo-électrochimiques et de nouveaux catalyseurs.

PARTIE C : CYCLOPROPENIO-PHOSPHINES : VARIATIONS STRUCTURALES, SYNTHESE ET REACTIVITE

1. Les carbéniophosphines fonctionnelles : résultats préliminaires

1.1. Introduction

Par comparaison du caractère donneur des imidazoliophosphines (**Schéma 201**), il apparait que les imidazoliophosphonites **E** présentent un caractère plus pauvre en électrons que les imidazoliophosphines **C**. Par conséquent, le caractère donneur des imidazoliophophinites de type **D** devrait se situer entre celui des imidazoliophosphines **C** et des imidazoliophosphonites **E**.

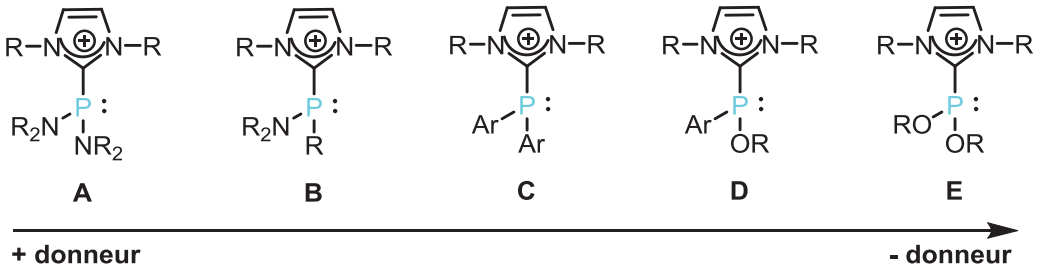


Schéma 201 : Comparaison du caractère donneur des imidazoliophosphines en fonction des substituants de l'atome de phosphore.

Les imidazoliophosphinites **D** sont des esters d'acides imidazoliophosphineux. Heaton *et coll*. ont rapporté que les acides phosphineux (ou hydroxyphosphines, HOP) sont en équilibre tautomère avec les oxydes de phosphines secondaires (OPS) de type **L56**, ces dernières étant généralement majoritaires (**Schéma 202**).[229] Les facteurs chimiques et physiques gouvernant cet équilibre, n'ont cependant pas été clairement mis en évidence.[230] Cependant, il a été montré que la présence d'un groupement électro-attracteur sur l'atome de phosphore pouvait déplacer l'équilibre vers la forme acide **L57**, suggérant alors que les HOP pourraient agir comme ligands de type L dans des complexes métalliques de type **C24** (**Schéma 202**).

[229] a) J. Chatt, B. Heaton, *J. Chem. Soc (A),* **1968**, 2745; T. Achard, L. Giordano, A. Tenaglia, Y. Gimbert, G. Buono, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3936.
[230] a) D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev*. **1978**, 26, 263; b) B. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 67; c) R. P. Sperline, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem*. **1977**, *16*, 2612; d) R. Ludwig, A. Borner et *coll.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2733.

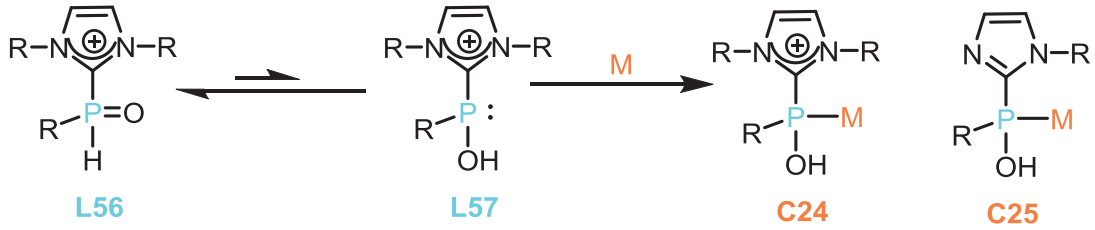


Schéma 202 : Equilibre entre la forme pentavalente **L56** et trivalente **L57** des HOP *vs* OPS avec un ligand de type imidazolium et formation du complexe métallique correspondant **C24**.

Ceci a récemment été confirmé par des calculs théoriques montrant qu'un groupement perfluoroaryle (fortement électro-attracteur) pouvait en effet stabiliser la forme acide.[231] Encore plus électronégative que l'atome de fluor, la charge cationique d'un substituant imidazolium devrait, également favoriser la forme trivalente. Compte tenu de cela, l'équipe s'est intéressée à la synthèse d'amidiniohydroxyphosphines.

D'un point de vue plus général, les oxydes de phosphines secondaires (OPS) sont utilisés comme ligands stables à l'air pour la catalyse homogène organométallique.[232] La forme oxyde de phosphine est généralement la forme la plus favorisée, mais l'équilibre peut être déplacé vers la forme trivalente lors de la coordination de l'atome de phosphore avec un métal (**Schéma 203**).

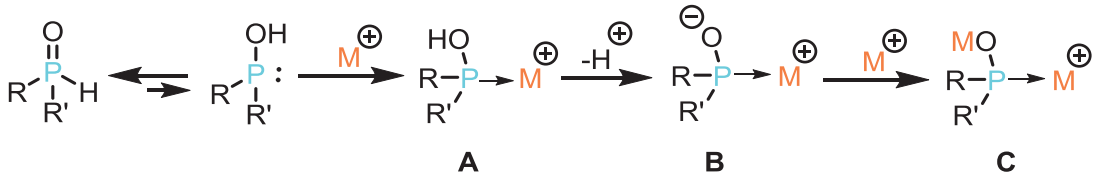


Schéma 203 : Equilibre tautomère acide phosphineux-oxyde de phosphine, et chimie de coordination associée.

La forme **A** est facilement déprotonée pour donner le composé zwitterionique de type **B** ou bien former l'espèce oxo-métalé **C**. La présence d'un substituant hydroxyle sur l'atome de phosphore peut jouer un rôle critique dans certains processus. Des exemples de synthèse, de coordination et d'utilisation en catalyse des OPS en série phényle ou alkyle sont largement décrits dans la bibliographie.[233]

[231] B. Kurscheid, W. Wiebe, B. Neumann, H. Stammler et B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5523.
[232] a) N. V. Dubrovina, A. Borner, *Angew. Chem.,* **2004**, *116*, 6007; *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, *43*, 5883; b) L. Ackermann, *Synthesis*, **2006**, 1557.
[233] a) A. Leyris, J. Bigeault, D. Nuel, L. Giordano et G. Buono, *Tetrahedron Letters,* **2007**, *48,* 5247; b) D. Gatineau, *et al. Tetrahedron-Asymmetry,* **2009**, *20*, 1912; c) A. J. Bloomfield, J. M. Qian et S. B. Herzon, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4193; d) H. Landert, F. Spindler, A. Wyss, H. Blaser, Y. Ribouruoille, B. Gshwend, B. Ramalingam, B. Pugin, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6873.

1.2. Exemple de synthèse et d'utilisation d'oxydes de phosphines secondaires

Une synthèse d'oxydes de phosphines secondaires **L58** et **L59** a été décrite par Hong *et coll*. en 2011 à partir de précurseurs contenant un squelette phényl-imidazole **XXIII et XLIV** (**Schéma 204**).[234] Au cours de cette synthèse, un intermédiaire de type chlorophosphine ou aminophosphine est formé puis hydrolysé par addition de NH_4Cl. La formation du produit secondaire **L60** s'expliquerait par une déprotonation du noyau phényle, dû à un excès de *n*-BuLi, suivie d'une cyclisation et oxydation.

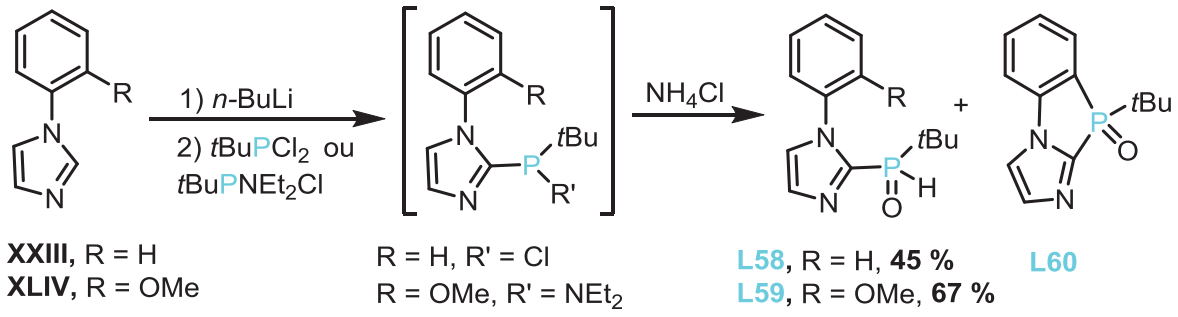


Schéma 204 : Synthèse des ligands hydroxyphosphines **L58** et **L59** à partir des précurseurs **XXIII** et **XLIV** à squelette phényl-imidazole.

Les propriétés de coordination des hydroxyphosphines **L58** et **L59** vis-à-vis de complexes de [Pd^{II}] ont ensuite été étudiées. L'addition de deux équiv. des OPS sur les complexes $Pd(cod)Cl_2$ ou $PdBr_2$ permet d'obtenir un mélange de complexes mono-nucléaires, et di-nucléaires. Deux modes de coordination sont observés, une coordination de l'atome de phosphore avec le centre métallique dans le cas des complexes mono-nucléaires **C26**, ou bien une double coordination du centre métallique par les atomes d'azote et de phosphore dans le cas des complexes di-nucléaires **C27** (**Schéma 205**).

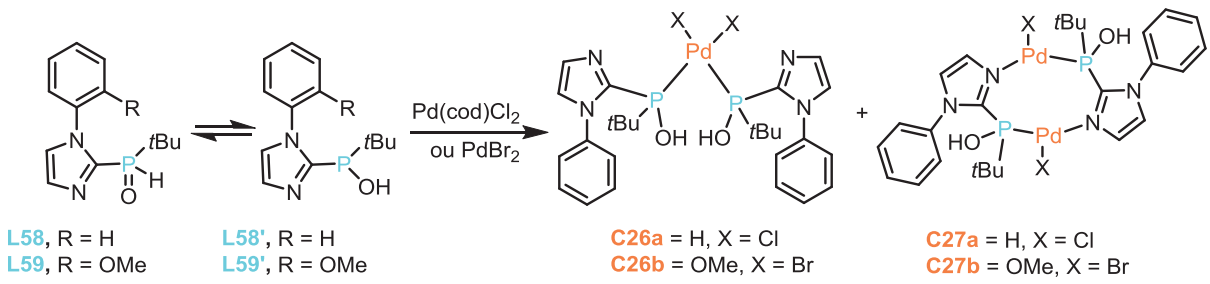


Schéma 205 : Coordination des ligands OPS **L58** et **L59** avec un centre métallique Pd(II).

[234] D. Hu, C. Weng, et F. Hong, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1139.

L'hydroxyphosphine **L58** a été testée en catalyse dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura entre des bromures d'aryle et l'acide phénylboronique, conduisant à des résultats satisfaisants (rendements compris entre 67 et 98 %) (**Schéma 206**).

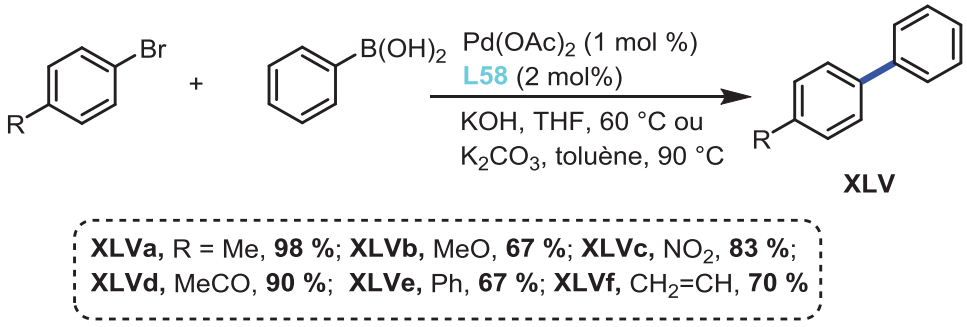


Schéma 206 : Réaction de couplage de type Suzuki-Miyaura entre des bromures d'aryles et l'acide phénylboronique en utilisant les ligands hydroxyphosphines.

1.3. Résultats préliminaires dans l'équipe

Dans l'équipe, plusieurs approches complémentaires ont été envisagées pour accéder aux ligands hydroxyphosphines cationiques (Travaux de Carine Maaliki).

A partir du carbène IMes obtenu par déprotonation du sel correspondant (IMes, HCl), l'addition d'un équiv. de dichlorophénylphosphine ou de dichloroéthoxyphosphine dans Et_2O à basse température a permis d'obtenir les intermédiaires **36a-b**. Par contre, dans un deuxième temps, l'hydrolyse de la liaison P-Cl n'a pas été possible quelque soit les conditions utilisées (milieu neutre, acide ou basique) (**Schéma 207**).

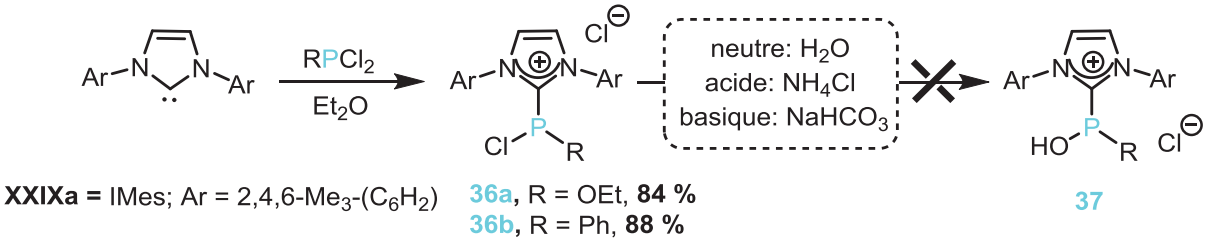


Schéma 207 : Tentatives d'accès aux imidazolio-hydroxyphosphines **37** par hydrolyse de la liaison P-Cl des intermédiaires **36a-b**.

En série 1-(1-phényl)-1*H*-imidazole, le ligand imidazolio-hydroxyphosphine **38** a été obtenu à partir de l'imidazolo-hydroxyphosphine **L58** décrite par Hong *et coll.*[234] Ce ligand a été obtenu par méthylation de l'atome d'azote sp^2 du noyau imidazole après addition d'un équiv. de MeOTf avec un rendement de 98 % (**Schéma 208**).

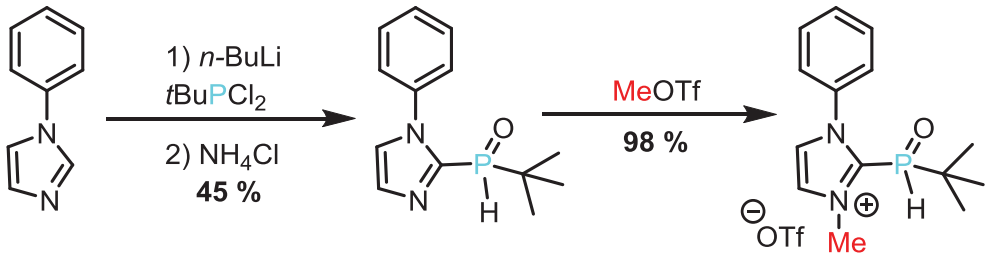


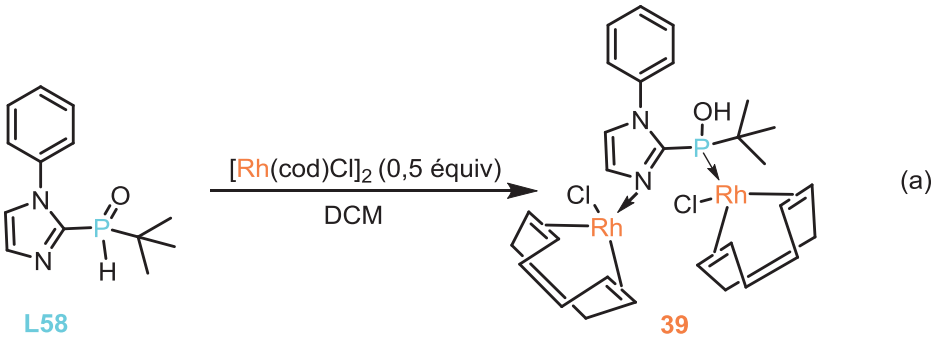
Schéma 208 : Synthèse de l'imidazolio-hydroxyphosphine **38** à partir du 1-(1-phényl)-1H-imidazole.

Ce composé qui constitue à notre connaissance le premier exemple d'hydroxyphosphine cationique a été entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse. En RMN ^{31}P, **38** résonne sous forme d'un singulet à δ_P = +25,9 ppm. La présence de la liaison P-H est confirmée en RMN ^{31}P par l'existence d'une constante de couplage $^1J_{PH}$ = 482 Hz. La présence du groupement méthyle est caractérisée par un singulet à +4,3 ppm en RMN ^{1}H. En RMN ^{13}C, la liaison C-P est mise en évidence par la présence d'un doublet à +136,6 ppm avec une constante de couplage J_{CP} = 70,5 Hz pour l'atome de carbone quaternaire du cycle imidazolium.

1.4. Propriétés de coordination

Les propriétés de coordination des ligands **L58** et **38** ont été étudiées vis-à-vis d'un complexe métallique de rhodium(I) tel que le dimère [Rh(cod)Cl]$_2$. L'addition de ce complexe sur le ligand neutre **L58** dans le DCM, conduit au complexe dinucléaire **39** (**Schéma 209a**).

Dans les mêmes conditions, l'imidazolio-hydroxyphosphine **38** en présence du complexe de rhodium [Rh(cod)Cl]$_2$ (**Schéma 209b**) conduisant au complexe de rhodium **40**. L'atome d'azote étant "protégé" par un groupement méthyle, seul l'atome de phosphore est ici coordiné au centre métallique.



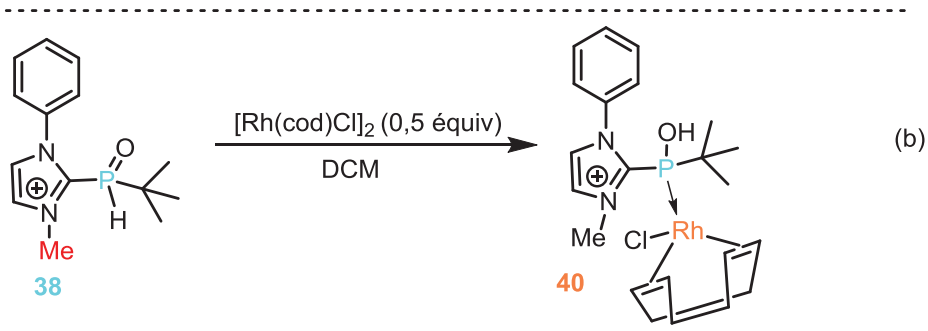


Schéma 209 : Synthèse des complexes métalliques d'imidazolo-hydroxyphosphine **39** et d'imidazolio-hydroxyphosphine **40** en série Rh(I).

En RMN ^{31}P, la formation du complexe **39** est indiquée par la présence d'un doublet de doublet à +120,0 ppm avec deux constantes de couplage ($^{1}J_{PRh}$ = 173,1 Hz, $^{3}J_{PRh}$ = 5,0 Hz) mettant en évidence la présence de deux atomes de rhodium. En RMN ^{103}Rh, deux signaux sont aussi observés (δ_{Rh} = -7340 et δ_{Rh} = -7776 ppm), en accord avec un complexe di-nucléaire. La coordination de l'atome d'azote du noyau imidazole au rhodium a été également mise en évidence en RMN par une expérience 2D de type HMBC ^{1}H-^{15}N; l'atome d'azote résonne sous forme d'un doublet avec une constante de couplage J_{NRh} = 24,1 Hz. La spectrométrie de masse confirme également la formation de ce complexe di-nucléaire (ESI^{+}: *m/z*: 669,0).

La formation du complexe **40** est caractérisé en RMN ^{31}P par la présence d'un doublet à +122,9 ppm avec une constante de couplage $^{1}J_{PRh}$ = 168,1 Hz. Malgré des essais de recristallisation, les structures cristallographiques des complexes **39** et **40** n'ont pas été déterminées. En solution, la rupture de la liaison C-P de l'hydroxyphosphine cationique **38** et de son complexe **40** est observée avec le temps (hydrolyse lente : $t_{1/2}$ = 10 h), conduisant au sel d'imidazolium correspondant.

Du fait de leur "faible" stabilité, la synthèse d'hydroxyphosphines cationiques a été ensuite envisagée en utilisant un carbène plus donneur de type bis(diisopropylamino)-cyclopro-pénylidène (BAC). Ces résultats préliminaires démontrent cependant la faisabilité de ce projet, à savoir préparer des hydroxyphosphines cationiques et les utiliser comme ligands des métaux de transition.

2. Hydroxy-cyclopropéniophosphines : synthèse et réactivité

2.1. Synthèse d'hydroxycarbéniophosphines à partir de cyclopropéniophosphines secondaires

L'accès aux hydroxyphosphines cationiques en série bis(diisopropylamino)cyclopropénio a été envisagé dans un premier temps à partir de cyclopropéniophosphines secondaires. La bis(diisopropylamino)cyclopropénio-P-phénylphosphine secondaire **41** préparée par addition de la phosphine correspondante ($PhPH_2$) sur le sel de bis(diisopropylamino)chlorocyclo-propénium **XXXI** constitue le précurseur pour tester l'accès aux OPS cationiques (**Schéma 210**).[206] Elle a été obtenue avec un rendement de 77 %, et est caractérisée en RMN ^{31}P par la présence d'un signal à -70,7 ppm et en RMN ^{1}H d'un doublet à +5,6 ppm avec une constante $^{1}J_{PH}$ = 233,4 Hz. Le traitement de **41** avec un équiv. d'oxydant [eau oxygénée (H_2O_2) ou *m*-CPBA] dans le DCM à T.A n'a pas permis d'obtenir l'hydroxyphosphine secondaire désirée **42**. Par contre, il a été observé un signal en RMN ^{31}P vers -0,5 ppm attribué à la formation de l'acide phosphinique **43** avec un rendement de 91 %. Ce résultat confirme que l'oxyde de phosphine secondaire **42** est *a priori* un intermédiaire entre la phosphine secondaire **41** et l'acide phosphinique **43** (**Schéma 210**), et reste difficilement isolable dans ces conditions.

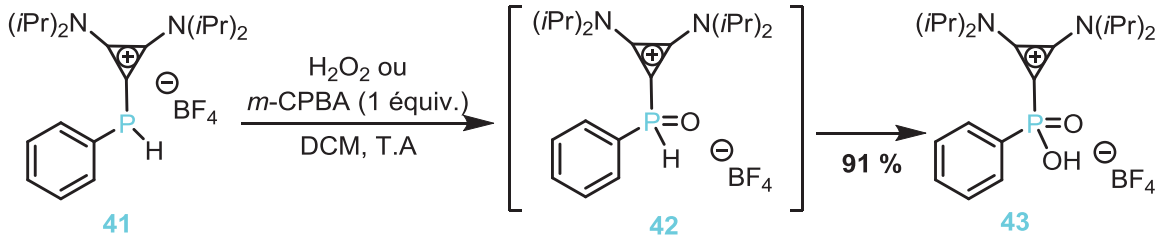


Schéma 210 : Tentatives de synthèse de l'oxyde de phosphine secondaire **42** par oxydation de la phosphine cationique **41** en présence de H_2O_2 ou de *m*-CPBA.

2.2. A partir d'amino- et d'oxycyclopropéniophosphines

Cette approche a été envisagée à partir du sel de bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF_4] **XXXIII**. La déprotonation de ce dernier par addition d'un équiv. de potassium héxaméthyldisilazane (KHMDS) suivie de l'ajout d'un équiv. de chloro(diéthylamino)-phénylphosphine (à T.A ou à 60 °C) dans le THF et de l'hydrolyse ($NaBF_4$ ou NH_4Cl (aq.)) n'a pas conduit à l'OPS cationique **42** espéré. L'analyse RMN^{31}P du brut réactionnel avant

l'étape d'hydrolyse montre un signal (δ_P = +19,0 ppm) qui correspondrait pourtant à l'intermédiaire **45** (**Schéma 211**). La même procédure effectuée en présence de la chloro(isopropyloxy)phénylphosphine dans l'éther n'a pas conduit non plus à la phosphine cationique **42**. Dans les deux cas, un mélange complexe de produits non identifiés a été observé (**Schéma 211**).

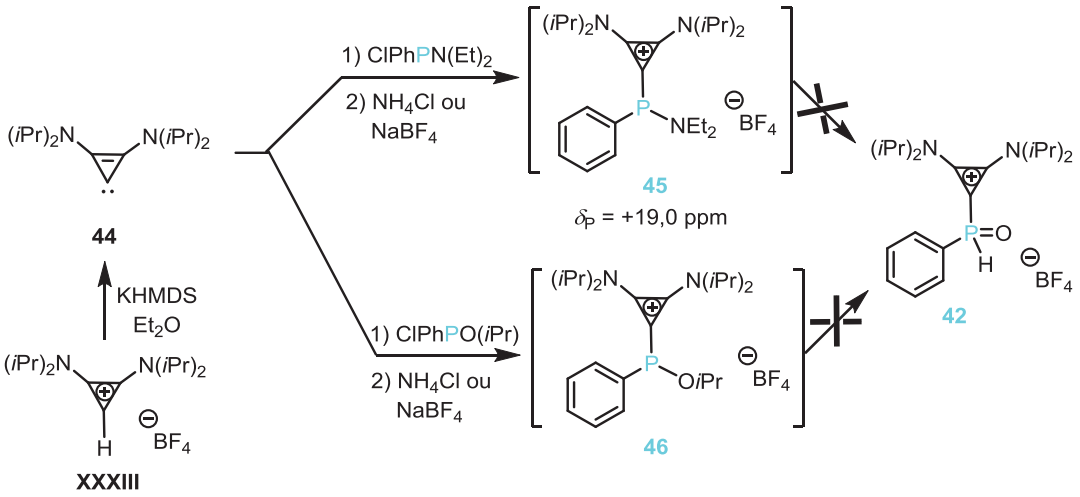


Schéma 211 : Tentatives d'accès à l'oxyde de phosphine secondaire cationique **42** par hydrolyse de liaisons P-N et P-O.

2.3. A partir de chlorocyclopropéniophosphines

Suite à ces échecs, une troisième approche a été envisagée. La déprotonation du sel de bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF4] **XXXIII** par le potassium hexaméthyldisilazane (KHMDS) à -78 °C dans l'éther permet d'isoler le carbène **44**. L'ajout d'un équiv. de dichlorophénylphosphine dans le THF à -78 °C sur ce carbène conduit à un mélange de deux espèces intermédiaires **47** (δ_P = +97,9 ppm) et **L46** (δ_P = -48,0 ppm). Ces deux déplacements chimiques ont été attribués respectivement à la phényl-P-chlorocyclopropéniophosphine **47** et à la P-phényl-dicyclopropéniophosphine **L46**. Ensuite, le traitement du mélange avec une solution de $NaBF_4$ (aq.) conduit non seulement à l'échange d'anion ($Cl^- \rightarrow BF_4^-$), mais aussi à l'hydrolyse de la liaison P-Cl. Les composés **42** et **43** sont ainsi isolés avec un rendement global de 66 % (avec **42** très majoritaire) (**Schéma 212**). Ce mélange est accompagné du dérivé dicationique **L46** isolé avec un rendement de 11 %.

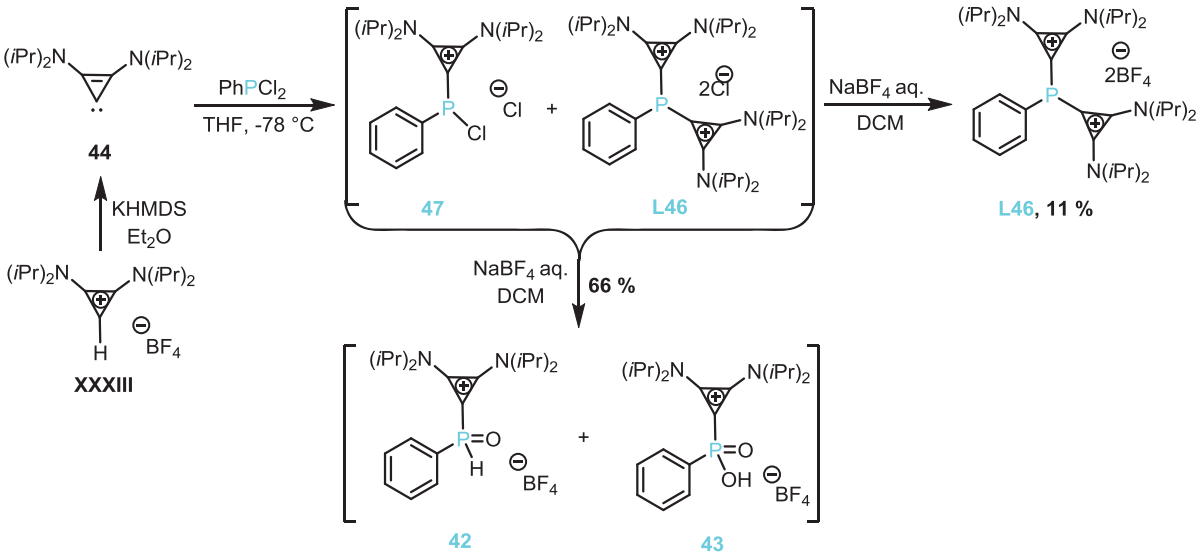


Schéma 212 : Synthèse de "l'hydroxyphosphine" secondaire cationique **42** par hydrolyse de la liaison P-Cl.

En RMN ^{31}P, le déplacement chimique de **L46** à δ_P = -48,0 ppm correspond à la dicyclopropéniophosphine P-phénylée déjà synthétisée par M. Alcarazo *et coll*. par une autre méthode.[205]

La structure de **42** attribuée *a priori* à l'hydroxyphosphine cationique désirée est quant à elle caractérisée en RMN ^{31}P par un signal à +24,0 ppm avec une constante de couplage J_{PH} = 560,4 Hz. En RMN ^{13}C, l'atome de carbone quaternaire résonne à +99,1 ppm. Cependant, de façon surprenante, la constante $^{1}J_{CP}$ est nulle mettant donc en doute l'attribution du dérivé **42**. La spectrométrie de masse est en accord également avec la structure proposée par les espèces **42** et **43** de (ESI$^+$: *m/z* = 361,2 et ESI$^+$: *m/z* = 377,2), respectivement. Malgré de nombreuses tentatives de cristallisation, ces composés n'ont pas pu être analysés par diffraction de rayons X et leur structure déterminée avec certitude. L'incertitude quant à la structure exacte de **42** (dû à l'absence de constante $^{1}J_{CP}$) nous a conduit à effectuer cette même réaction en présence de dichloro-*tert*-butylphosphine. Ainsi, l'ajout de 1 équiv. de dichloro-*tert*-butylphosphine sur le carbène **44** à -78 °C et à T.A a permis d'observer la formation des intermédiaires **48** (δ_P = +84,8 ppm) et **49** (δ_P = -16,5 ppm). Ensuite, le traitement du mélange avec une solution aqueuse de $NaBF_4$ a permis l'échange d'anion ($Cl^- \rightarrow BF_4^-$) et l'hydrolyse de la liaison P-Cl de l'intermédiaire **48**. Les composés **50** et **51** ont ainsi été isolés avec des rendements de 52 et 23 %, respectivement (**Schéma 213**).

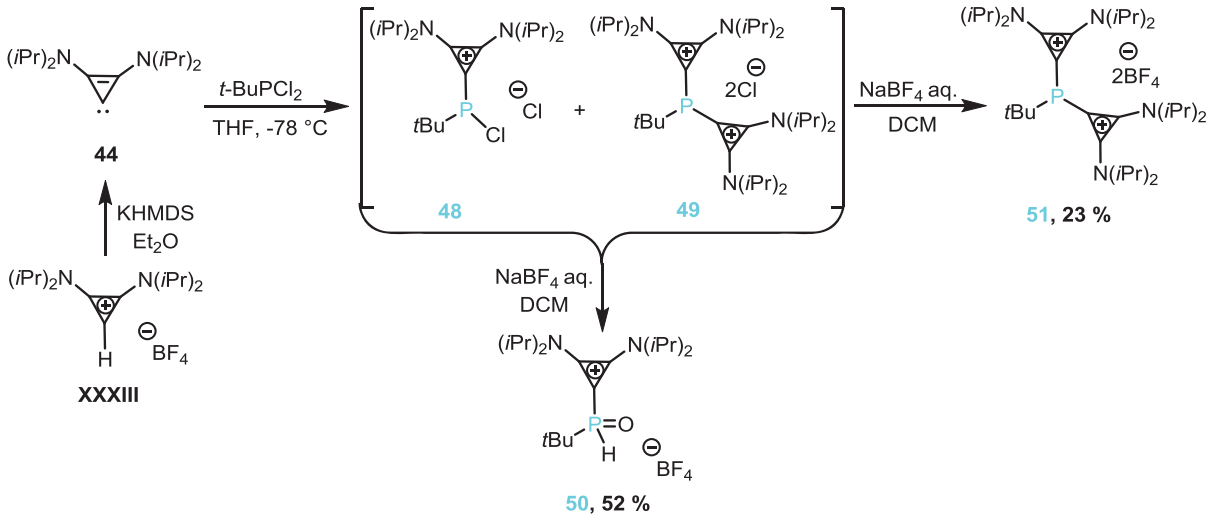


Schéma 213 : Synthèse de l'hydroxyphosphine cationique **50** par hydrolyse de la liaison P-Cl de l'intermédiaire **48**.

Le composé **50** a été caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse. En RMN ^{31}P, il résonne sous forme d'un singulet à +23,9 ppm. La présence de la liaison P-H est confirmée en RMN ^{31}P par l'existence d'une constante de couplage $^{1}J_{PH}$ = 500,3 Hz. La présence de la liaison PH également est confirmée en RMN ^{1}H (doublet à δ_H = +7,4 ppm). En RMN ^{13}C, la liaison C-P est mise en évidence par un doublet à +96,5 ppm avec une constante de couplage $^{1}J_{CP}$ = 72,0 Hz pour l'atome quaternaire du cyclopropénium. La spectrométrie de masse est en accord avec la formation de **50** (ESI$^+$: *m/z* = 341,2). Malgré des tentatives de recristallisation, **50** n'a pu être analysé par diffraction des rayons X. Cependant ici, l'ensemble des données spectroscopiques est bien en accord avec la formation de l'hydroxycyclopropéniophosphine **50**. La dicyclopropéniophosphine en version P-*tert*butyle **51** a également été entièrement caractérisé par des méthodes spectroscopiques classiques, y compris par diffraction des rayons X. Les caractéristiques spectroscopiques seront détaillées par la suite.

Après la version P-*tert*butyle, nous avons envisagé une version P-amino. L'accès à l'hydroxyphosphine **53** a été entrepris suivant la même stratégie par ajout d'un équiv. de dichloro(diisopropylamino)-phosphine sur le carbène **44** à -78 °C et à T.A suivie du traitement avec une solution aqueuse de $NaBF_4$ (**Schéma 214**). Dans ce cas, un signal observé en RMN ^{31}P à +7,1 ppm ($^{1}J_{PH}$ = 669,6 Hz) a été attribué à l'hydroxyphosphine **53**. Ces caractérisques semblent donc confirmer la structure de **53**. De plus, la spectrométrie de masse est en accord avec la formation de **53** (ESI$^+$: *m/z* = 384,3). Il est à noter que, lors de cette

réaction, la di-cyclopropénio(diisopropyl-amino)phosphine **54** n'a pas été observée (**Schéma 214**). Cependant, à cause du faible rendement de cette réaction, l'hydroxyphoqphine **53** n'a pas pu être caractérisée par RMN ^{13}C, caractérisation nécessaire pour confirmer la présence du lien C-P.

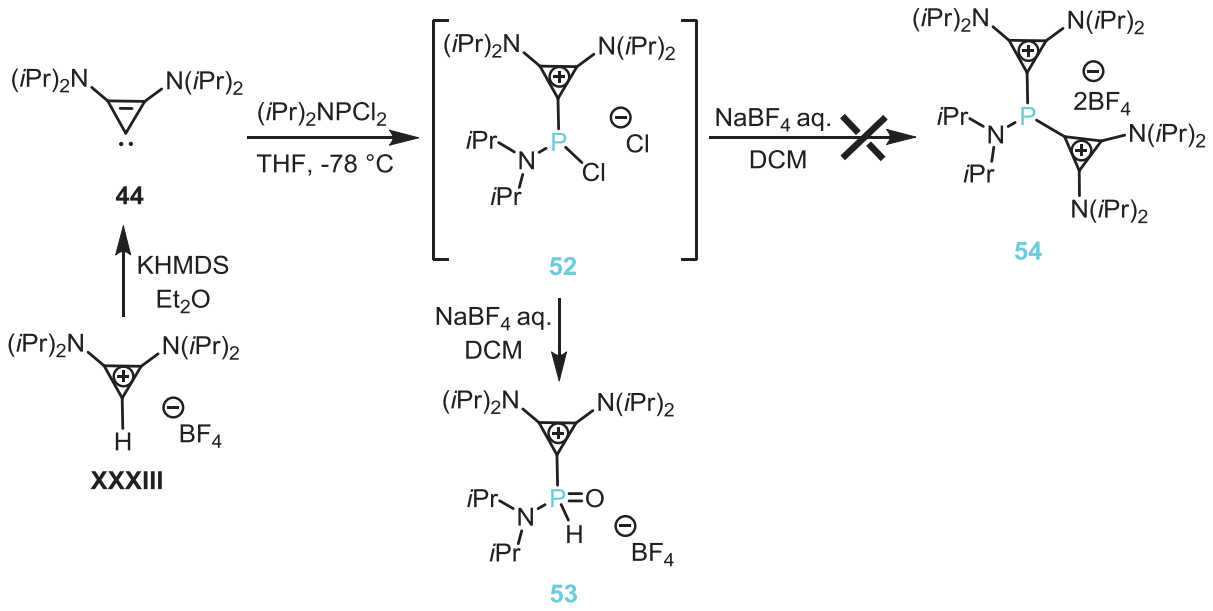


Schéma 214 : Synthèse de l'hydroxyphosphine cationique **53** par hydrolyse de la liaison P-Cl de l'intermédiaire **52**.

Encouragé par ces résultats une tentative d'accès à une hydroxyphosphine dicationique (avec deux substituants cyclopropéniums) a été entreprise. Par addition de 0,5 équiv. de PCl_3 sur le carbène **44** dans le THF à -78 °C, un mélange de trois composés phosphorés intermédiaires a été observé en RMN ^{31}P : le premier signal à +212,0 ppm a été attribué à la phosphine mono-cationique (BAC^+PCl_2) **55**, celui à +18,8 ppm à la phosphine di-cationique (BAC_2^+PCl) **56** et enfin le troisième à -93,7 à la phosphine tri-cationique (BAC_3^+P) **57** (**Schéma 215**). Ce mélange complexe a été traité ensuite par une solution aqueuse de $NaBF_4$, conduisant à la tricyclopropéniophosphine **57** avec un mélange complexe de produits non identifiés. Notons que la tricyclopropéniophosphine **57** a été décrite par M. Alcarazo *et coll.* en utilisant une autre voie de synthèse.[207]

Malgré cet échec, l'hydrolyse de la liaison P-Cl de l'intermédiaire **56** merite d'être étudiée de façon plus approfondie.

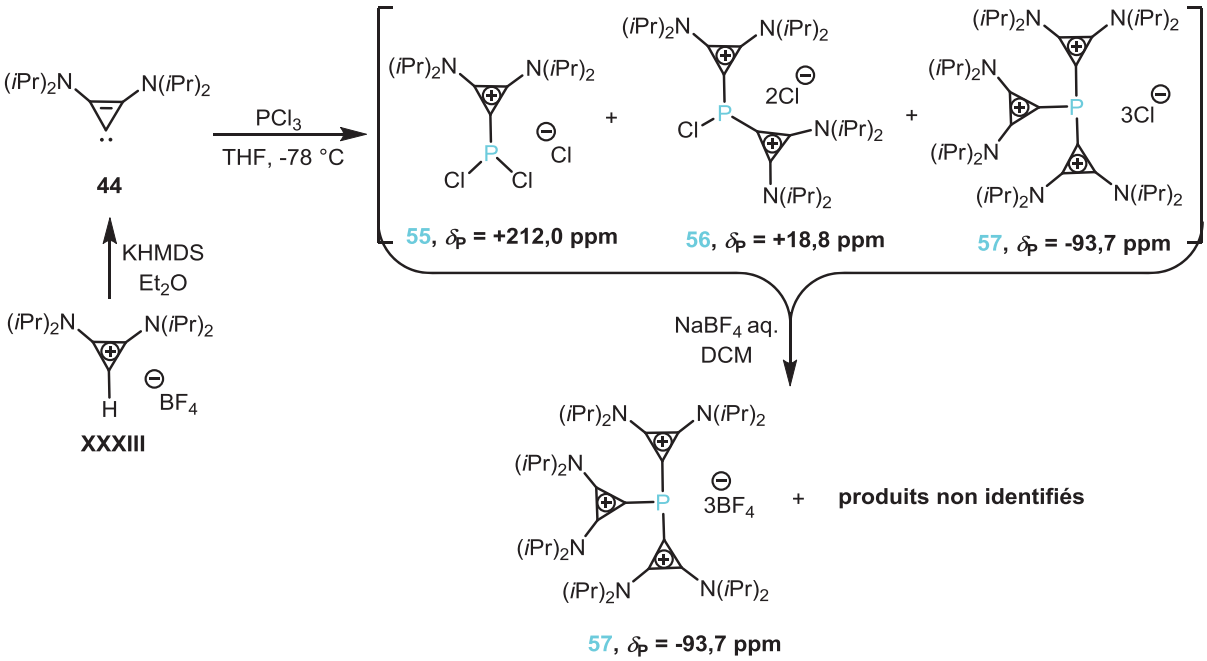


Schéma 215 : Tentative d'accès en série dicyclopropéniophosphine à une hydroxyphosphine dicationique.

Lorsque la préparation des hydroxyphosphines cationiques **42** et **50** a été réalisée par génération du carbène **44** *in-situ* dans les même conditions mais en utilisant le *tert*-butylate de potassium (*t*BuOK) comme base (et non pas KHMDS), une réactivité différente a été obtenue (**Schéma 216**). En effet, nous avons observé la formation des adduits **59** et **60** et non pas des phosphines **42** et **50** comme précédemment.

En RMN ^{31}P, le déplacement chimique de **59** résonne à +14,7 ppm avec une constante de couplage J_{PH} = 560,4 Hz. En RMN ^{13}C, l'atome de carbone de la liaison C-P résonne à +131,5 ppm sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage $^{1}J_{CP}$ = 138,8 Hz. La structure de **59** résolue par RMN COSY ^{1}H-^{1}H montre une corrélation entre le groupement *tert*-butyloxy et les groupements isopropyles du fragment cyclopropénium. La formation du dérivé cationique **59** proposée correspond formellement à l'addition de l'anion tert-butylate sur l'hydroxy-phosphine cationique **42**.

La structure de **60** a été attribuée par RMN multi-noyaux, la liaison C-P normalement attendue n'est pas observée. En RMN ^{13}C en effet, aucun doublet significatif typique d'une constante de couplage C-P n'est observé. En RMN ^{31}P, **60** se caractérise par un singulet à +49,7 ppm avec une constante de couplage J_{PH} = 532,7 Hz. La spectrométrie de masse indique la présence supplémentaire d'un atome d'oxygène (ESI^{+}: *m/z* = 357,3).

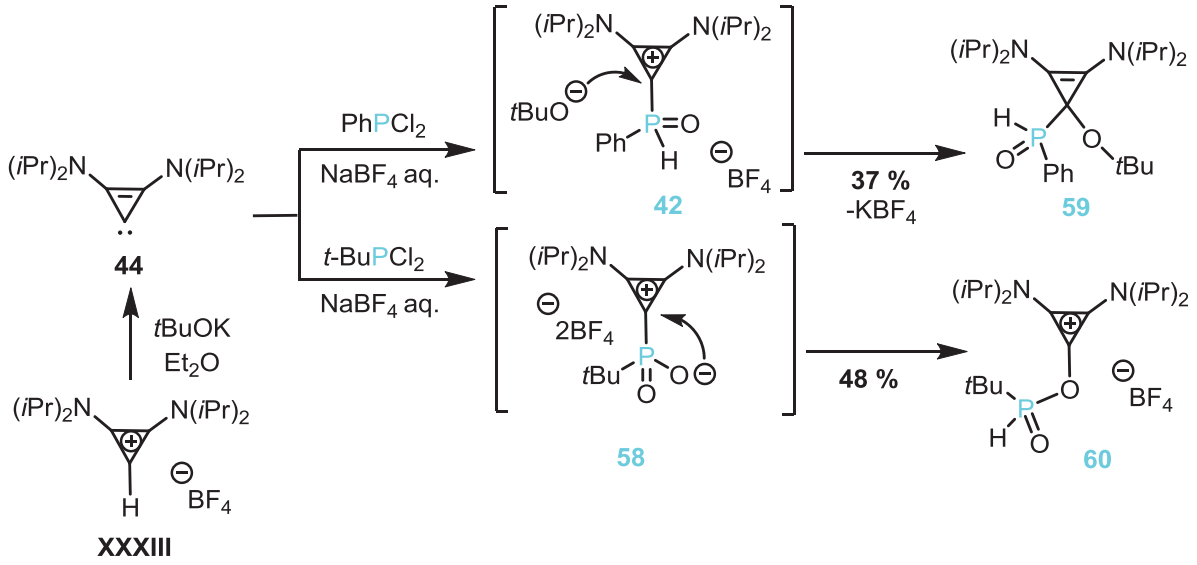


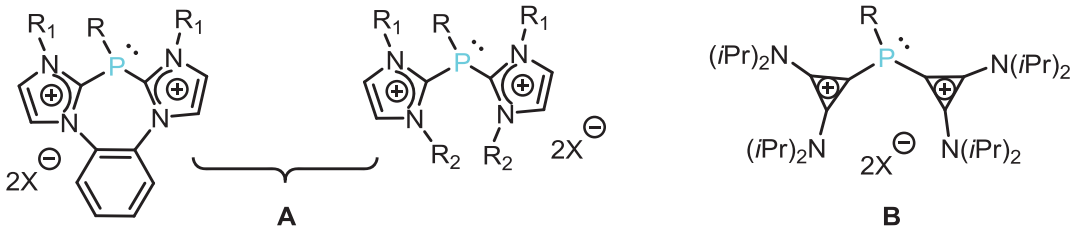
Schéma 216 : Réactivité de la liaison C-P des intermédiaires cationiques **42** et **58** et accès aux adduits **59** et **60** à partir du [BAC][HBF_4].

Au niveau mécanistique, la formation de **60** proviendrait de l'insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison P-C probablement, au niveau de l'intermédiaire **58**. Si la formation de **59** en présence de *tert*-butyle peut être rationalisée, l'obtention de **60** reste plus mysterieuse.

Par hydrolyse de liaisons P-Cl, nous avons pu accéder aux premiers exemples d'hydroxycyclopropéniophosphines. La prochaine étape concerne l'étude de leurs propriétés coordinantes et catalytiques.

3. Di-cyclopropéniophosphines : synthèse et chimie de coordination en séries P-*tert*butyle *vs* P-phényle

Comme mentionné dans la partie bibliographique, diverses méthodes permettent d'accéder à des diimidazoliophosphines de type **A** et des dicyclopropéniophosphines de type **B** (**Schéma 217**). Ces systèmes comportent deux substituants cationiques et un substituant neutre. Dans ces systèmes dicationiques pauvres en électrons, nous-nous sommes intéressé à étudier l'influence du substituant neutre sur les propriétés de coordination.



R = Ph, Cl
R_1 = Me, *i*Pr, $C_{12}H_{25}$
R_2 = Me
X = Cl, OTf, PF_6

R = Ph, *t*Bu, OEt_2, N*i*Pr, NMe_2
R_1 = Me,
X = OTf

R = Ph
X = BF_4

Schéma 217 : Représentation des di-imidazoliophosphines **A** et di-cyclopropéniophosphines **B** P-substituées.

3.1. Dicyclopropéniophosphines P-substituées

Alors que différentes di-imidazoliophosphines acycliques[235] et cycliques[236] de type **A** ont été décrites, un seul représentant de dicyclopropéniophosphines[237] de type **B**, à savoir la bis(diisopropylamino)dicyclopropénio(phényl)phosphine a été décrite (**Schéma 217**). Considérant le rôle crucial des substituants de l'atome de phosphore sur les propriétés de coordination, la préparation de l'analogue P-*tert*-butyle a été envisagée. L'introduction d'un substituant *tert*-butyle plus σ-donneur devrait *a priori* accroitre le caractère donneur de la phosphine correspondante.

3.1.1. Synthèse de la dicyclopropénio-P-(*tert*butyl)phosphine

Les bis(diisopropylamino)dicyclopropénio(phényl)phosphine **L46** et bis(diisopropylamino)-dicyclopropénio(*tert*butyl)phosphine **51** ont été obtenues comme produits secondaires lors de la synthèse des hydroxyphosphines cationiques **42** et **50**, respectivement (**Schéma 212** et **213**). Dans cette partie, nous avons décidé d'améliorer ces synthèses en vue de favoriser la formation des phosphines dicationiques **L46** et **51**.

[235] a) K. O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 6566; b) J. J.Weigand, K. O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16321; c) M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg. Chem*. **2009**, *48*, 1236.

[236] a) **A.** Mankou Makaya, Y. Canac; C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **2015**, ASAP; b) C. Maaliki; Y. Canac, C. Lepetit; C. Duhayon, R. Chauvin, *RSC Adv.,* **2013**, *3*, 20391; c) C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7705.

[237] a) H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2014**, *53*, 8732; b) J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuskova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815.

Comme déjà mentionné, la stratégie choisie consite à générer tout d'abord le carbène BAC **44** à partir du sel bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF4] **XXXIII** par addition de potassium hexaméthyldisilazane (KHMDS). Après addition de 0,5 équiv. de dichloro-*tert*butylphosphine puis échange d'anion, la bis(diisopropylamino)dicyclopropénio-P-*tert*butylphosphine **51** a été isolée avec un rendement de 54% (elle avait été obtenue précédemment avec un rendement de 23 %). Les mêmes conditions ont permis également d'obtenir l'analogue P-phénylé **L46** avec un rendement de 55% **(**précédemment un rendement de 11 %, **Schéma 218**), La différence avec les synthèses précédentes est l'utilisation de 0,5 équiv. de chlorophosphine, alors que précédemment un équivalent de chlorophosphine avait été engagé

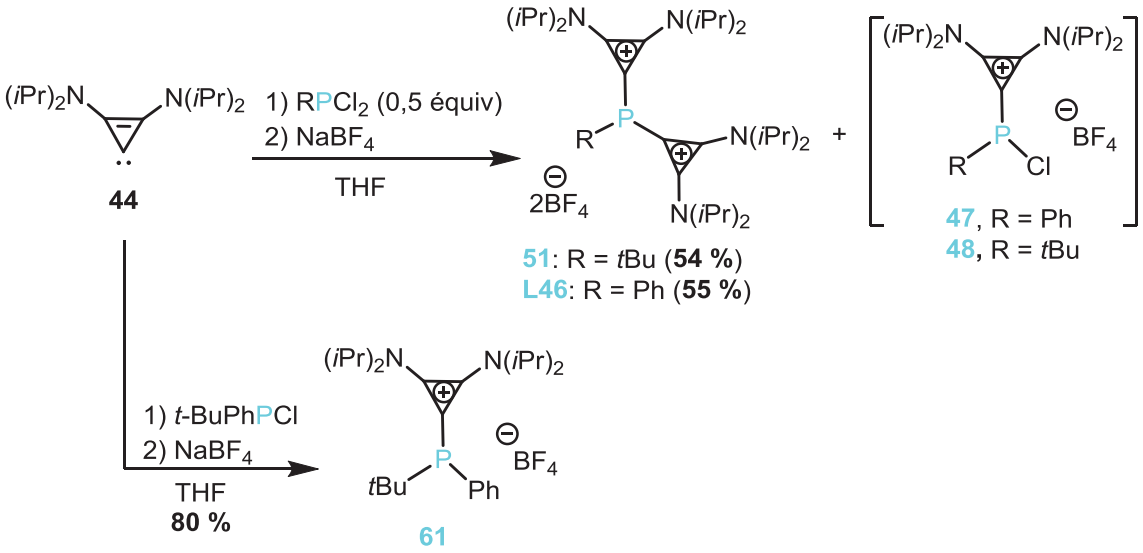


Schéma 218 : Préparation des dicyclopropéniophosphines **L46**, et **51** à partir du carbène BAC **44**.

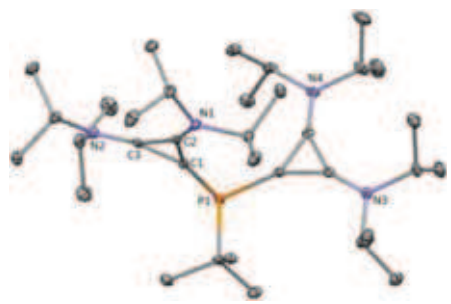
Les phosphines dicationiques **L46** et **51** ont été cependant obtenues avec la formation concomittente des phosphines mono-P-substituées, à savoir les chloro(cyclopropénio)-phosphines **47** et **48**. Ces dernieres n'ont pas été isolées, mais ont été mises en évidence en RMN ^{31}P par la présence de signaux qui résonnent sous forme de singulet à champ faible (**47**: δ_P = +97,9 ppm, **48**: δ_P = +84,1 ppm). Les phosphines **L46** et **51** sont caractérisées en RMN ^{31}P comme nous l'avons indiqués par l'existence de signaux à champ fort (**51**: δ_P = -16,5 ppm; **L46**: δ_P = -48,6 ppm). En RMN ^{13}C, les atomes de carbone IV du fragment cyclopropénium résonnent sous forme de doublet à (**51**: δ_{CP} = 98,0 ppm, **L46**: δ_{CP} = +98,4 ppm) avec des constantes de couplage (**51**: $^1J_{CP}$ = 72,9 Hz ; **L46**: $^1J_{CP}$ = 59,4 Hz, en accord avec la présence d'un lien direct C-P.

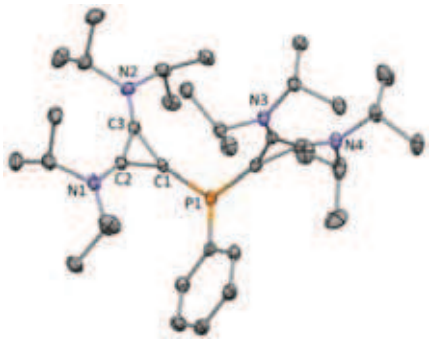
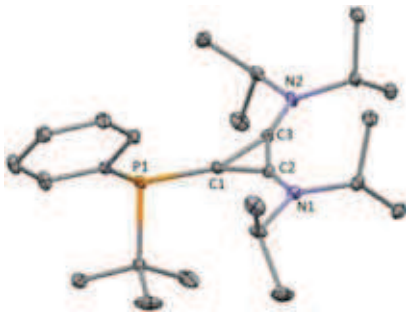
Cette stratégie peut également être appliquée pour la préparation d'une cyclopropéniophosphine où l'atome de phosphore comporte deux substituants différents; la *tert*butyl(phényl)cyclopropéniophosphine **61** a ainsi été isolée avec un rendement de 80 % après addition d'un équivalent de la chlorophosphine correspondante sur le carbène BAC **44** (**Schéma 218**). Le spectre RMN ^{31}P de **61** montre la présence d'un singulet à δ_P = -4,4 ppm, deplacement en accord avec les cyclopropéniophosphines précédemment rapportées.[205] En RMN ^{13}C, la liaison C-P est mise en évidence par la présence d'un doublet à δ_{CP} = +105,5 ppm avec une constante de couplage $^1J_{CP}$ = 78,9 Hz.

Les structures cristallographiques des phosphines cationiques **51**, **L46** et **61** ont été confirmées par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par cristallisation dans un mélange de solvants (DCM/Et_2O) à -20 °C (**Tableau 42**). Dans tous les cas, la pyramidalisation de l'atome de phosphore (**51**: 307,2 °; **L46**: 301,8 °; **61**: 310,7 °) reflète la présence de la paire libre de l'hétéroatome qui reste donc disponible pour une coordination.

Avec les diimidazoliophosphines cycliques de type **A**, il a été récemment démontré que le substituant de l'atome de phosphore avait une influence critique sur la capacité de coordination, et en particulier sur le potentiel d'oxydation : en effet, alors qu'aucune oxydation n'a été observée avec R = Ph, il a été démontré que la P-oxydation se produisait facilement avec des substituants plus donneurs (R = *t*Bu et NR_2).[236] Compte tenu de ces résultats, le comportement des cyclopropéniophosphines préparées **51**, **L46** et **61** vis-à-vis d'acides de Lewis non métallique (oxygène) et métallique [Au(I), Pd(II), Pt(II)] a été considéré.

Tableau 42 : Structures à l'état solide des phosphines di-cationiques **51**, **L46** et mono-cationique **61** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

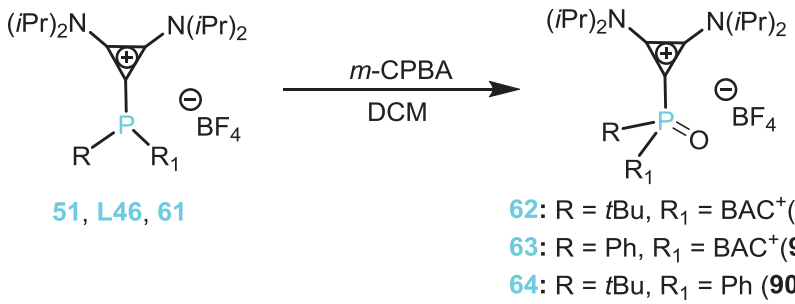
Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **51**	C1- P1 = 1,8099(19) C16- P1 = 1,8152(19) C31- P1 = 1,8765(18) C1- P1-C31 = 100,75(8) C1- P1-C16 = 99,37(8) C16- P1-C31 = 107,07(8)	Formule: $C_{34}H_{65}B_2F_8N_4P$ M : 735,48 système : monoclinique groupe d'espace $P\ 2_1/n$

 **L46**	C1- P1 = 1,808(3) C16- P1 = 1,804(3) C31- P1 = 1,819(3) C1- P1-C31 = 102,14(13) C1- P1-C16 = 98,46(13) C16- P1-C31 =101,20(14)	Formule: $C_{36}H_{61}B_2F_8N_4P$ *M* : 754,49 système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c
 **61**	C1- P1 = 1,8159(9) C16- P1 = 1,8891(9) C20- P1 = 1,8318(9) C1- P1-C20 = 100,19(4) C1- P1-C16 = 103,04(4) C16- P1-C20 = 107,51(4)	Formule: $C_{25}H_{42}B_1F_4N_2P$ *M* : 488,40 système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n

3.1.2. Propriétés de coordination des cyclopropénio-P-*tert*butyl-phosphines

3.1.2.1. Vis-à-vis d'acides de Lewis non métalliques (oxygène)

L'oxydation des phosphines dicationiques **51**, **L46** avec le *m*-CPBA dans le DCM a conduit aux oxydes de phosphine correspondants **62**, **63** avec des rendements de 92 % (**Schéma 219**). Les déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P (**62**: δ_P = +20,7 ppm; **63**: δ_P = -3,6 ppm) sont en accord avec une valence λ^5-P, et se situent à champ plus faible que ceux de leurs précurseurs λ^3-P (**51**: δ_P = -16,5 ppm et **L46**: δ_P = -48,6 ppm). En utilisant les mêmes conditions d'oxydation, l'oxyde de la cyclopropéniophosphine **64** a été également isolé avec un rendement de 90 % (**Schéma 219**).



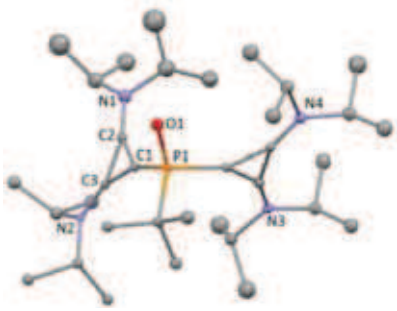
51, L46, 61

62: R = *t*Bu, R_1 = BAC^+ (**92 %**)
63: R = Ph, R_1 = BAC^+ (**92 %**)
64: R = *t*Bu, R_1 = Ph (**90 %**)

Schéma 219 : Préparation d'oxydes de phosphine dicationiques **62**, **63** et monocationique **64**.

Comme observé en série di-cationique, l'oxydation induit un fort décalage vers les champs faibles (environ 40 ppm) en RMN ^{31}P (**64**: δ_P = +33,5 ppm; **61**: δ_P = -4,4 ppm). La structure de l'oxyde dicationique **62** a été confirmée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux blancs obtenus par recristallisation dans un mélange de solvant (DCM/Et_2O) (**Tableau 43**). Quelle que soit la nature des substituants cationiques (cyclopropénium vs imidazolium) sur l'atome de phosphore, les distances des liaisons P-O sont comparables: 1,478 (6) Å dans **62** contre 1,4768 (15) Å dans l'analogue en série diimidazolio.[236b]

Tableau 43 : Structure à l'état solide de l'oxyde de phosphine di-cationique **62** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

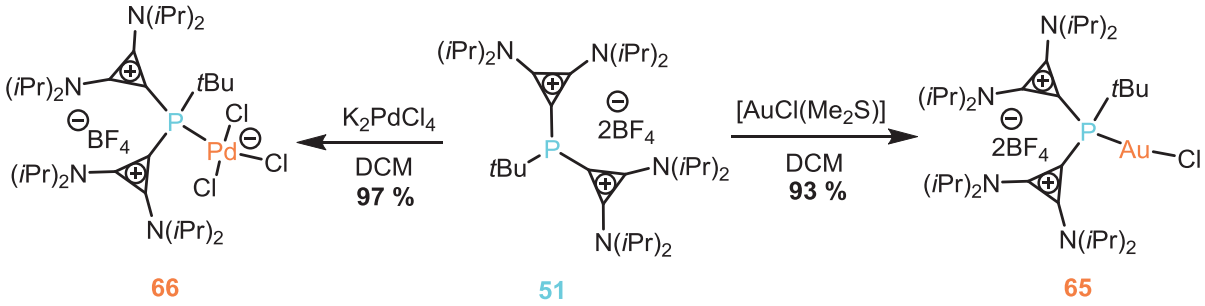
Structure **62**	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1- P1 = 1,827(7) C16- P1 = 1,823(8) C20- P1 = 1,800(7) P1-O1 = 1,478(6) C1- P1-C20 = 100,2(3) C1- P1-C16 = 111,1(3) C16- P1-C20 = 108,1(3)	Formule: $C_{30}H_{30}N_4O_4S_2$ *M* : 574,72 système : triclinique groupe d'espace *P* -1

Notons qu'il a été demontré en série diimidazolio que ces phosphines dicationiques oxydées correspondent à des "vrais oxydes de phosphine dicationiques" et non pas à des systèmes donneurs-accepteurs de type NHC-chalcogénophosphénium.[213] De plus, contrairement à la série diimidazolio où l'oxydation du substrat P-phénylé n'a pas été observée, la formation de l'oxyde de la dicyclopropénio(phényl)-phosphine **63** reflète le caractère plus σ-donneur du carbène BAC que celui du carbène NHC.

3.1.2.2. Vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques : complexes [$(Me_2S)AuCl$] et [K_2PdCl_4]

La dicyclopropéniophosphine **51** a été mise en réaction avec différents complexes de métaux de transition. Il faut noter que les propriétés de coordination de l'analogue P-phénylé **L46** ont été étudiées vis-à-vis des complexes [$(Me_2S)AuCl$], [K_2PtCl_4] et [K_2PdCl_4].[206] De manière semblable, le traitement de **51** avec une quantité stoechiométrique de [$(Me_2S)AuCl$]

et [K_2PdCl_4] dans le DCM a permis la formation des complexes correspondants d'Au(I) **65** et de Pd(II) anionique **66** avec des rendements de 93 et 97 %, respectivement (**Schéma 220**).



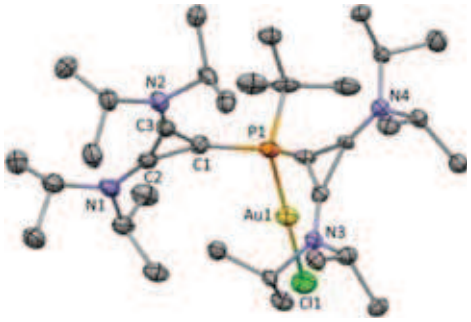
66 51 65

Schéma 220 : Synthèse des complexes Au(I) **65** et Pd(II) **66** à partir du ligand di-cyclopropéniophosphine **51**.

En RMN ^{31}P, les complexes **65** et **66** résonnent à champ plus faible par comparaison au ligand **51** [**65**: δ_P = +17,0 ppm; **66**: δ_P = +21,5 ppm; **51**: δ_P = -16,5 ppm], en accord avec la formation de complexes de phosphine. La présence de la liaison C-P est confirmée en RMN ^{13}C par l'existence des signaux correspondants aux atomes de carbone quaternaires du cyclopropénium qui résonnent sous forme de doublets [**65**: δ_C = +89,7ppm; **66**: δ_C = +95,0 ppm] avec des constantes de couplage J_{CP} respectives de [**65**: $^1J_{CP}$ = 37,2 Hz; **66**: $^1J_{CP}$ = 16,5 Hz). Dans le cas de **65**, la structure exacte déterminée par analyse de diffraction des rayons confirme la coordination quasi-linéaire classique du fragment phosphore-chlorure-or [P1-Au1-Cl1 176,69 (7) °] (**Tableau 44**).

Comme observé pour le complexe de Pt(II) à ligand **L46** P-phénylé, et selon l'analyse par spectroscopie de masse (ESI$^+$: *m/z* = 769,3), le complexe de palladium **66** adopte une structure de type palladate. La présence de la charge négative sur le centre métallique compense l'une des deux charges positives proximales introduites par les substituants cyclopropénium, diminuant ainsi la contrainte électrostatique globale présente dans le complexe **66**.

Tableau 44 : Structure à l'état solide du complexe **65** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.

Structure **65**	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
	C1-P1 = 1,814(7) C16-P1 = 1,786(9) C31-P1 = 1,840(9) P1-Au1 = 2,208(3) Au1-Cl1 = 2,261(3) C1- P1-C31 = 107,5(4) C1- P1-C16 = 99,9(4) C16-P1-C31 = 112,3(4) P1- Au1- Cl1 = 176,69(7)	Formule: $C_{34}H_{65}AuCl_9N_4P$ M : 1470,8 système : monoclinique groupe d'espace *P* 1 2_1/n 1

3.1.2.3. Vis-à-vis du complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$

Après coordination avec un complexe de Pd(II) anionique, **51** a été mis en présence du complexe neutre $[PdCl_2(MeCN)_2]$. L'addition d'une quantité stoechiométrique de ce complexe dans du DCM conduit à un nouveau produit **67** qui résonne en RMN ^{31}P sous forme d'un singulet à δ_P = +22,6 ppm. Notons que dans ces conditions, il reste du ligand **51** (δ_P = -16,5 ppm) qui n'a pas réagit (**Schéma 221**). Pour obtenir la disparition complète du précurseur **51**, l'utilisation de 1,5 équiv. de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ est nécessaire.

Le complexe **67** a également été caractérisé par RMN ^{13}C où la liaison C-P est mise en évidence par la présence d'un doublet qui résonne vers +91,8 ppm avec une constante de couplage $^1J_{CP}$ = 69,6 Hz. L'analyse par spectroscopie de masse (ESI^+: *m/z* = 823,3) indique la présence d'un complexe $PdCl_2$-dicationique ou d'un complexe Pd_2Cl_4-tétracationique. Par rapport aux données spectroscopiques, la structure **67** comportant un cœur $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2$ a provisoirement été proposée. Ce dernier a été isolé avec un rendement de 85 % (**Schéma 221**).

En présence d'un excès de $[PdCl_2(MeCN)_2]$, **67** a été converti dans le DCM à température ambiante en un nouveau complexe **68**. En RMN ^{31}P, **68** est caractérisé par l'apparition d'un signal qui résonne sous forme d'un singulet à champ plus fort (δ_P = -62,3 ppm).

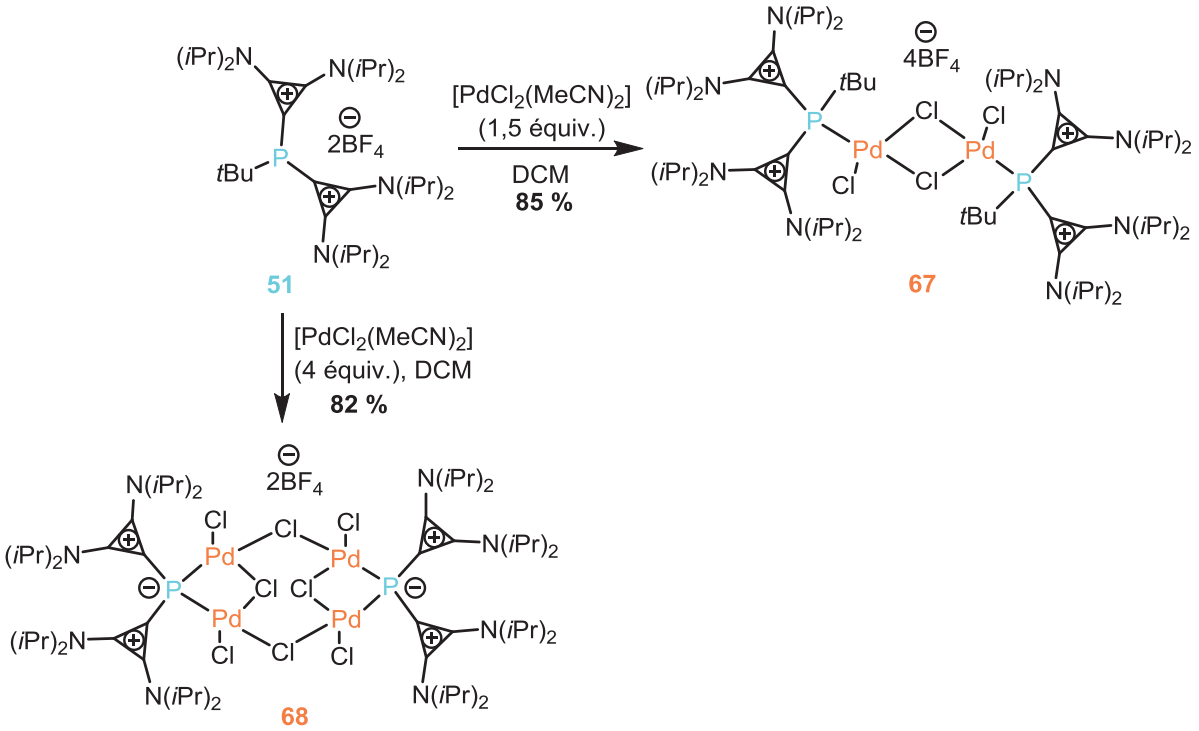


Schéma 221 : Réaction de la dicyclopropéniophosphine **51** avec le complexe neutre $[PdCl_2(MeCN)_2]$.

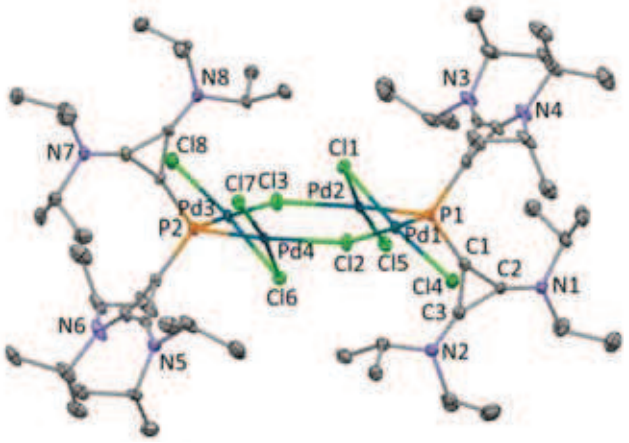
La structure exacte de **68**, isolée avec un rendement de 82 % a été finalement attribuée par une analyse de diffraction des rayons X de mono-cristaux oranges obtenus par recristallisation dans le chloroforme à T.A (**Tableau 45**). De manière inattendue, la structure de **68** indique la présence d'un complexe de Pd(II) tétra-nucléaire formé par deux unités bi-métalliques [{ClPd(μ-P(BAC)$_2$) (μ-Cl)PdCl)}$_2$] reliées entre elles par deux ligands Cl^- pontants. Il est à remarquer que les deux substituants P-*tert*butyle ont été éliminés lors du passage de **67** à **68**. Alors que les deux atomes de phosphore présentent une géométrie tétraédrique déformée, les quatre atomes de palladium résident dans un environnement quasi-plan carré (Σ° = 360,21 à 360,45), chaque centre métallique étant coordiné formellement par un phosphure R_2P^- et trois ligands Cl^- (deux pontants et un terminal). Les quatre atomes de palladium et les atomes P1, P2, Cl2 et Cl3 forment un palladacycle à huit chaînons quasi-plan. Il convient de noter la distance Pd-Pd (Pd...Pd = 3,133 Å), qui exclut toute interaction significative métal-métal. L'analyse à l'état solide indique également la présence de deux anions BF_4^- non coordinant (en plus de deux centres R_2P^-), nécessaires pour neutraliser les quatre charges positives apportées par les groupements cyclopropénium.

La formation du complexe **68** peut être attribuée à la relaxation de contraintes électrostatiques et stériques se produisant dans le complexe de palladium intermédiaire **67**; en effet dans **68**,[238] l'élimination du substituant encombrant *tert*butyle permet l'apparition d'une charge négative formelle sur l'atome de phosphore qui vient compenser l'une des deux charges positives apportées par les substituants cyclopropénium. La relaxation proposée pourrait être occasionnée par un anion chlorure dissocié ou lié qui agirait comme une base interne et induirait une élimination de 2-méthyl- propène.

Pour tenter de rationaliser le rôle du substituant P-*tert*butyle dans la formation du complexe **68**, la dicyclopropéniophosphine P-phénylée **L46** a été mise en réaction avec le précurseur neutre [$PdCl_2(MeCN)_2$]. Le traitement de **L46** avec 1,5 équiv. de [$PdCl_2(MeCN)_2$] dans le DCM à température ambiante conduit au complexe **69** avec un rendement de 91% (**Schéma 222**). Ce dernier résonne sous forme d'un singulet à -3,4 ppm en RMN ^{31}P, en accord avec la coordination de **L46** par le palladium. Comme en série P-*tert*buyle, l'utilisation d'une quantité stoechiométrique de [$PdCl_2(MeCN)_2$] ne permet qu'une conversion partielle du précurseur **L46**. Là encore, l'analyse par spectroscopie de masse montre la présence d'un complexe $PdCl_2$-dicationique ou Pd_2Cl_4-tétracationique (ESI^+: *m/z* = 840,3).

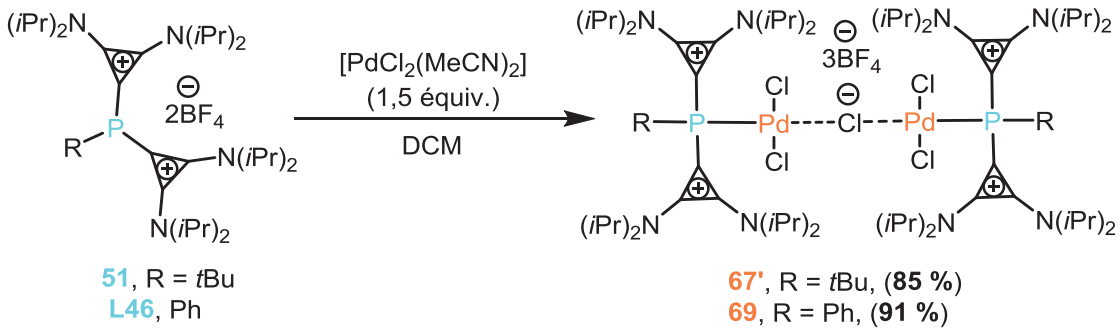
[238] Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4054.

Tableau 45 : Structure à l'état solide du complexe **68** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **68**	Paramètres
	Formule: $C_{60}H_{112}B_2Cl_8F_8N_8P_2Pd_4$ *M* : 1890.38 système : orthorhombique groupe d'espace *P* c a 2_1

Liaisons (Å)	Angles (°)
C1-P1 = 1,766(5)	C1- P1-C16 = 107,1(2)
C16-P1 = 1,806(5)	C1- P1- Pd1= 115,81(17)
P1-Pd1 = 2,1955(12)	C1- P1- Pd2 = 114,21(16)
P1-Pd2 = 2,2026(11)	C16- P1- Pd2 = 112,69(16)
Pd1- Cl1 = 2,3714(12)	Pd1- P1- Pd2 = 90,87(4)
Pd1- Cl2 = 2,4147(11)	Cl1- Pd1-Cl4 = 172,18(4)
Pd1- Cl4 = 2,2708(13)	P1- Pd1-Cl2 = 171,59(4)
Pd2- Cl1 = 2,3671(11)	Pd1-Cl1- Pd2 = 82,80(4)
Pd2- Cl3 = 2,4046(11)	
Pd2- Cl5 = 2,2841(12)	

A partir de ces observations, une structure similaire à celle proposée pour le complexe di-nucléaire Pd_2Cl_4 **67** peut raisonnablement être supposée. La structure exacte de **69** a finalement été déterminée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux obtenus par recristallisation à -20°C dans un mélange de solvant (DCM/Et_2O) (**Tableau 46**).



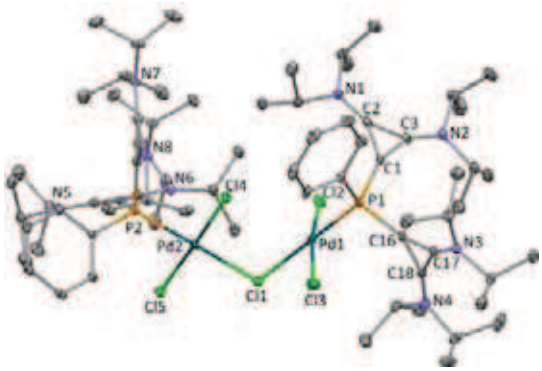
51, R = *t*Bu
L46, Ph

67', R = *t*Bu, (**85 %**)
69, R = Ph, (**91 %**)

Schéma 222 : Réaction des ligands dicyclopropéniophosphines **51** et **L46** avec le complexe neutre $[PdCl_2(MeCN)_2]$.

L'analyse à l'état solide indique la présence d'un complexe $PdCl_2$ dinucléaire. Cependant, la structure de **69** montre qu'un ligand chlorure est interposé entre deux unités de type $[Cl_2PdP(BAC)_2Ph]$. Les deux plans de coordination des atomes de palladium qui résident dans un environnement plan carré (Σ = 360,14 - 360,28 °) sont quasi orthogonaux (déviation d'environ 17,29°). Chaque centre métallique est coordiné par la phosphine dicationique **L46**, deux ligands chlorure terminaux et un ligand chlorure pontant. Comme dans le cas du complexe de palladium **68** (**Tableau 45**), une différence significative est observée au niveau des valeurs des liaisons Pd-Cl, selon si l'anion Cl^- agit en tant que ligand terminal (Pd-Cl ≈ 2,29 Å) ou pontant (Pd-Cl ≈ 2,39 Å). La présence du motif pontant $Pd_2(\mu\text{-}Cl)$, et non pas du coeur $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2$ comme attendu peut être rationalisée par des considérations électrostatiques. En effet, le ligand chlorure interposé entre les deux centres palladium réduit la contrainte électrostatique à l'intérieur du complexe **69** comme observé pour les complexes **66** et **68** : les deux phosphines dicationiques sont écrantées par la présence de la charge négative du ligand chlorure. Il convient de noter, qu'en présence d'un excès de $[PdCl_2(MeCN)_2]$, le complexe **69** est stable, à la fois en solution et à l'état solide.

Tableau 46 : Structure à l'état solide du complexe **69** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.

Structure **69**	Paramètres
	Formule: $C_{72}H_{122}B_3C_{l5}F_{12}N_8\ P_2\ Pd_2$ M : 1812,23 système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n
Liaisons (Å)	Angles (°)
C1-P1 = 1,794(3) C16-P1 = 1,807(3) P1-Pd1 = 2,2053(7) Cl1- Pd1 = 2,4126(6) Cl2- Pd1 = 2,2980(7) Cl3- Pd1 = 2,3097(7)	C1- P1-C16 = 106,61(12) C1- P1- Pd1= 115,15(8) P1- Pd1- Cl1 = 176,49(3) Cl2- Pd1- Cl3 = 170,94(3) Pd1-Cl1-Pd2 = 107,27(2)

Ces résultats démontrent que la nature des substituants de l'atome de phosphore dans les dicyclopropéniophosphines joue un rôle essentiel dans la stabilité des complexes de Pd associés. De toute évidence, le réarrangement observé en série P-*tert*-butyle (**67→68**) ne se produit pas en série P-phénylée. Les complexes **67** et **69** étant soumis *a priori* aux mêmes contraintes électrostatiques, l'encombrement stérique du substituant P-(phényle) *vs* P-(*tert*butyle) doit être considéré pour rationaliser la réactivité observée.

Il faut noter que la nature du groupement partant, *a priori* le "2-méthyl-propène" dans le cas de **67**, et le "benzyne" dans le cas de **69** peut également intervenir. Cette analyse s'applique à condition qu'une structure similaire à **69** puisse être proposée pour le complexe de palladium **67**, à savoir la structure exacte **67'** (**Schéma 222**). Dans ce cas, le complexe **67'** peut-être considéré comme un intermédiaire vers le complexe tétra-nucléaire **68** isolé à ligand phosphure.

3.1.3. Propriétés de coordination de la cyclopropénio(*tert*butyl)-(phényl)-phosphine avec le complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$

Pour mieux comprendre le rôle des substituants de l'atome de phosphore, la cyclopropéniophosphine **61** comportant deux substituants différents (Ph, *t*Bu) a été traitée avec le complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$ dans du DCM à température ambiante. Dans ces conditions, l'analyse RMN ^{31}P indique l'apparition d'un signal à champ faible (δ_P = +45,0 ppm) en accord avec la formation du complexe de palladium attendu. Dans ce cas, la conversion totale du précurseur **61** (δ_P = -4,4 ppm) est obtenue en utilisant une quantité stoechiométrique de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (**Schéma 223**). Ce résultat suggère que le complexe **70**, isolé avec un rendement de 87 % présente une structure différente de celles des complexes précédents **67'** et **69**. L'analyse par spectroscopie de masse (ESI^+: *m/z* = 577,1) est en faveur de la formation d'un complexe $PdCl_2$-dicationique ou Pd_2Cl_4-tétracationique. A partir de ces observations, la structure de **70** possédant une unité $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2$ classique a finalement été attribuée à ce complexe de palladium (**Schéma 223**). L'analyse par diffraction des rayons X de monocristaux jaunes, déposés dans un mélange de solvant DCM/Et_2O a permis de confirmer la structure du complexe **70** comportant deux ligands cyclopropenio-phosphine **61** interposé par un cœur central $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2$ (**Schéma 223**, **Tableau 47**). Les deux atomes de Pd présentent un environnement de coordination plan carré déformée formée par la phosphine cationique [Pd-P : 2,333(2) Å], un chlorure terminal [Pd-Cl : 2,269(3) Å] et deux ligands chlorure pontant [Pd-Cl : 2,319(2), et 2,410(2) Å]. La liaison Pd-μ–Cl en position *trans* du

ligand phosphine [2,3097(7)] est plus longue que la liaison Pd-μ–Cl en position *trans* du ligand chlorure terminal [2,319 (2) Å], due certainement à la plus grande influence du ligand phosphine en position *trans*. De façon inattendue, le coeur central Pd_2Cl_2 ne présente pas une géométrie plane, mais un arrangement de type papillon. L'angle dièdre entre les deux plans de coordination Pd est de 32,99 °, ce qui est plutôt peu commun pour ce type de complexes dimère $Pd_2(\mu\text{-}Cl)_2$. La flexion du cycle central a pour effet le raccourcissement de la longueur de liaison Pd-Pd, cela pourrait contribuer à la stabilisation du système global. La distance de liaison métal-métal dans **70** [Pd --- Pd = 3,380 Å] est en effet plus courte que dans le complexe de référence *trans*-$[PdCl_2(PPh_3)]_2$ [Pd --- Pd = 3.492 Å], où le cycle central Pd_2Cl_2 adopte une géométrie parfaitement plane.[239] Il convient de noter que les deux ligands phosphine cationique, en *trans* par rapport au cœur central Pd_2Cl_2 présentent un arrangement type tête bêche, une fois de plus pour repousser les fragments cyclopropenium et pour minimiser la contrainte électrostatique globale. Contrairement aux complexes Pd **67'** et **69** impliquant des ligands dicationiques **51** et **L46**, la présence de deux phosphines monocationiques dans le complexe **70** induirait une plus faible contrainte électrostatique, et l'introduction d'une charge négative (*via* un ligand Cl^-) comme dans les cas précédents ne serait pas nécessaire.

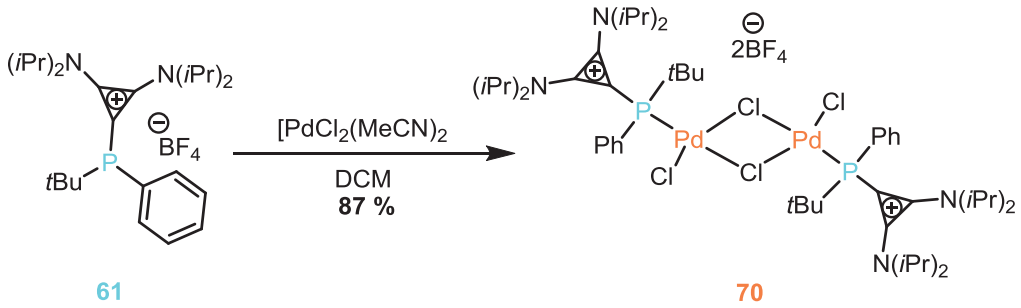


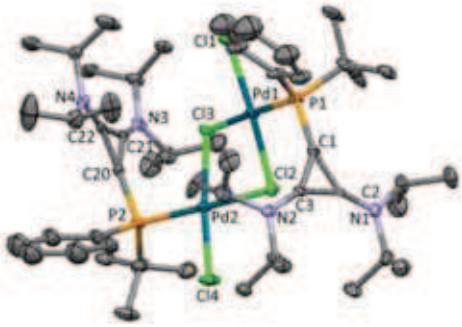
Schéma 223 : Préparation du complexe **70** par addition du complexe $[PdCl_2(MeCN)_2]$ sur la cyclopropénio(tert-butyl)(phényl)phosphine **61**.

La stabilité du complexe **70** observée en présence d'un excès de $[PdCl_2(MeCN)_2]$ est en accord avec la structure proposée. La présence du substituant P-*tert*butyle n'est donc pas suffisante pour expliquer la transformation (**67'→68**), elle doit être associée à la présence de deux charges positives. Et, c'est seulement dans ce cas précis (un substituant *tert*butyle et deux charges positives), que la contrainte électrostatique trop forte induit le réarrangement observé (**67'→68**). L'élimination du substituant tert-butyle du ligand dicyclopropeniophosphine **51** est donc attribué à l'allègement de contrainte électrostatique se

[239] C. Sui-Seng, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Acta Cryst*. **2003**, E59, m618-m619.

produisant dans le complexe de Pd tricationique **67'**. Il est évident que, dans de telles complexes Pd(II) poly-cationique, le centre de P^- ne peut accomoder la présence simultanée de deux charges positives proximale et d'un substituant tert-butyle encombrant.

Tableau 47 : Structure à l'état solide du complexe **70** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **70**	Paramètres
	Formule: $C_{50}H_{84}B_{1.5}Cl_{4.5}F_6N_4P_2Pd_2$ *M* : 1305.74 système : triclinique groupe d'espace *P* -1

Liaisons (Å)	Angles (°)
C1-P1 = 1,783(9)	C1- P1-C16 = 110,3(5)
C20-P2 = 1,840(11)	C1- P1-C39 = 103,1(9)
C16-P1 = 1,840(11)	C1- P1- Pd1= 106,3(3)
C39-P1 = 1,82(2)	P1- Pd1-Cl1 = 91,39(10)
P1-Pd1 = 2,233(2)	P1- Pd1-Cl3 = 177,76(10)
Pd1- Cl1 = 2,269(3)	Cl2- Pd1-Cl3 = 83,07(8)
Pd1- Cl2 = 2,319(2)	Pd1- Cl2- Pd2 = 91,61(8)
Pd1- Cl3 = 2,410(2)	

La coordination du ligand **61** a également été effectuée avec différents centres métalliques [$(Me_2S)AuCl$], [$Rh(cod)Cl]_2$, [$Pd(allyl)Cl]_2$, [K_2PdCl_4] et [K_2PdCl_4]. Les complexes **71**, **72**, **73**, **74** et **75** correspondants ont été obtenus avec de bons rendements (96-99 %) (**Schéma 125**).

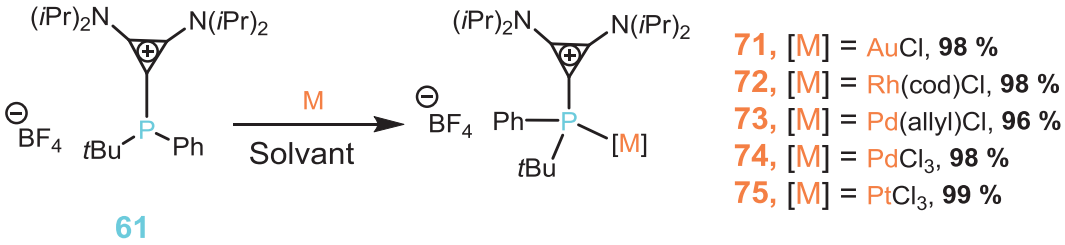


Schéma 224 : Préparation de divers complexes métalliques **71-75** à partir de la cyclopropéniophosphine **61**.

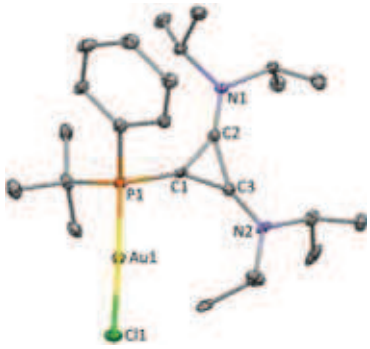
Ces complexes ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques (RMN ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, MS) et quelques valeurs caractéristiques sont données dans le **Tableau 48**. Ces déplacements chimiques se situent dans la gamme classique de complexes à ligand phosphine-α-cationique. Notons que de façon générale en RMN ^{31}P, les complexes de cyclopropéniophosphine apparaissent à champ plus faible que les complexes de dicyclopropéniophosphine. Par exemple, pour les complexes d'Au(I) et de Pd(II), la différence des déplacements chimiques est d'environ 26 ppm (**71**: δ_P = +45,0 ppm ; **74**: δ_P = +44,5 ppm pour **65** : δ_P = +17,0 ppm ; **66** : δ_P = +21,5 ppm).

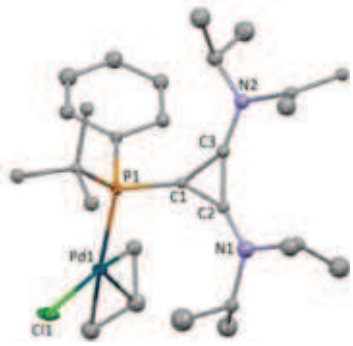
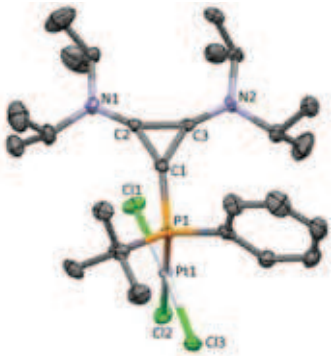
Tableau 48 : Déplacements chimiques en RMN ^{31}P, ^{13}C, constantes de couplage $^{1}J_{CP}$ et données de masse des complexes **71-75**. (δ et J exprimés, respectivement en ppm et Hz).

Complexe	δ_P (ppm)	δ_C (ppm)	$^{1}J_{CP}$ (Hz)	ESI$^+$ *m/z*
71	+45,0	95,2	30,4	633,2
72	40,8	103,8	7,0	-
73	56,0	81,2	56,9	585,2
74	+44,5	103,4	18,4	577,1
75	+23.79	102.2	29.3	-

Les complexes d'Au(I) **71**, de Pd(II) **73** et de Pt(II) **75** ont été également caractérisés par diffraction des rayons X. L'analyse des monocristaux obtenus dans un mélange de solvant (DCM/Et_2O) à -20 °C a permis de confirmer leur structure (**Tableau 49**).

Tableau 49 : Structures à l'état solide des complexes **71** et **73** obtenus par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Liaisons (Å) et angles (°)	Paramètres
 **71**	C1-P1 = 1,789(8) C16-P1 = 1,847(8) C20-P1 = 1,823(8) P1-Au1 = 2,2316(18) Au1-Cl1 = 2,2860(18) C1- P1-C20 = 100,8(3) C1- P1-C16 = 106,4(3) C16-P1-C20 = 112,9(4) P1- Au1- Cl1 = 177,51(7)	Formule: $C_{25}H_{44}AuBCl_2F_4N_2OP$ *M* : 776,80 système : orthorhombique groupe d'espace *F* d d 2
	C1-P1 = 1,805(8) C16-P1 = 1,901(8)	Formule: $C_{28}H_{47}B_1Cl F_4N_2PPd$

 **73**	C20-P1 = 1,761(18) P1-Pd1 = 2,3096(18) Pd1-Cl1 = 2,361(4) P1-C26= 2,157(9) C1- P1-C20 = 101,4(5) C1- P1-C16 = 99,6(4) C16-P1-C20 = 110,8(6) P1- Pd1- Cl1 = 104,27(9)	*M* : 671,32 système : monoclinique groupe d'espace *P* 2_1/n
 **75**	C1-P1 = 1,816(7) C16-P1 = 1,883(8) C20-P1 = 1,827(8) P1-Pt1 = 2,2286(18) Pt1-Cl1 = 2,292(2) C1- P1-C20 = 99.1(3) C1- P1-C16 = 108.2(4) C16-P1-C20 = 106.5(4) P1- Pt1- Cl1 = 92.63(7)	Formule: $C_{25}H_{41}Cl_3N_2P_1Pt_1$ *M* : 671,32 système : orthorhombique groupe d'espace *P* 2_1 2_1 2_1

De façon classique, l'environnement des centres métalliques Au(I) dans **71** est respectivement quasi-linéaire [P1-Au1-Cl1 ≈ 177,51°], alors que celui des centres métalliques Pd(II) dans **73** et Pt(II) dans **75** est quasi-plan carré [∑ Pd ≈ 359,4 °] pour **73** et [∑ Pt ≈ 359,9 °] pour **75**.

3.1.4. Réactivité du complexe tétranucléaire de Pd(II)

Alors que la chimie de coordination des phosphures est bien connue, celle de représentants cationiques reste quasi inexplorée. Un seul exemple a été reporté récemment par J. Weigand *et coll.*[240] Ils ont décrit la synthèse des phosphures substitués par deux groupements imidazolium ainsi que celle de leurs complexes mono-métalliques en série Cu(I), Ag(I) et Au(I) et bi-métallique en série Au(I) (**Schéma 225**).

[240] a) K. Schwedtmann, M. H. Holthausen, K. O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14204; b) B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965.

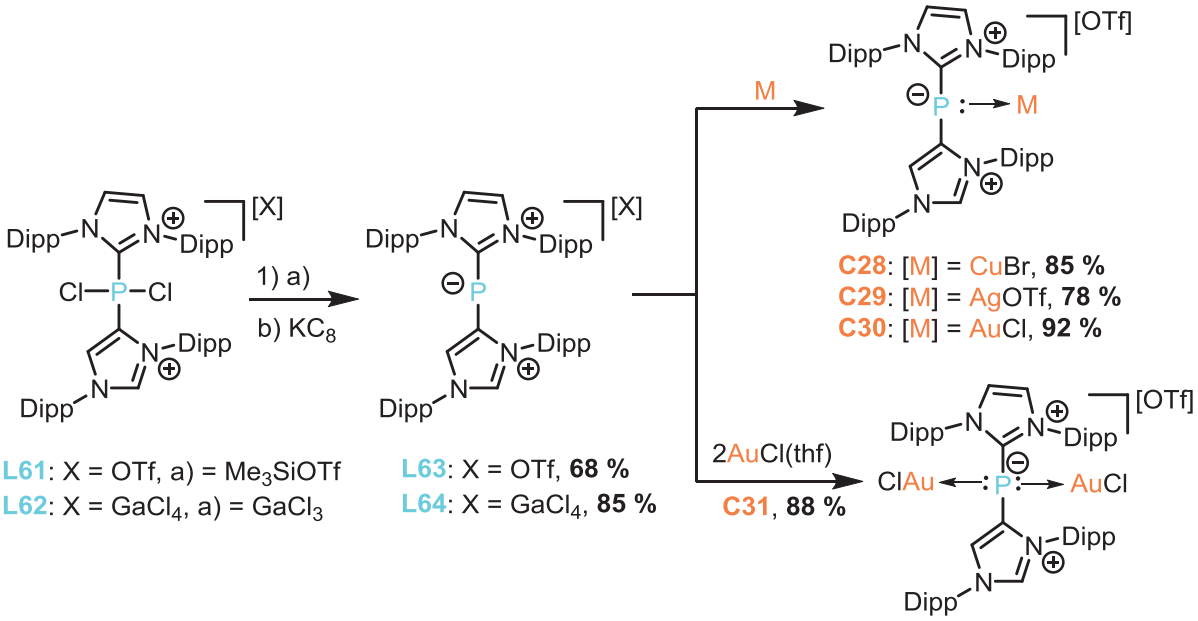


Schéma 225 : Synthèse des complexes mononucléaires **C28-C30** et dinucléaire **C31** à partir du ligand phosphure **L63**.

Dans le complexe de palladium **68** comme nous l'avons vu, les deux atomes de phosphore présentent un caractère phosphure (avec la présence formelle d'une charge négative). Tenant compte de cela, ce dernier a été mis en présence d'un acide fort (HCl) (**Schéma 226**).

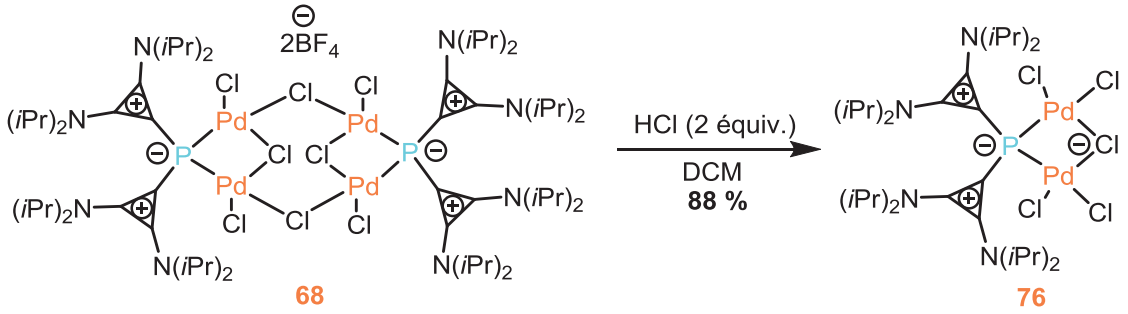
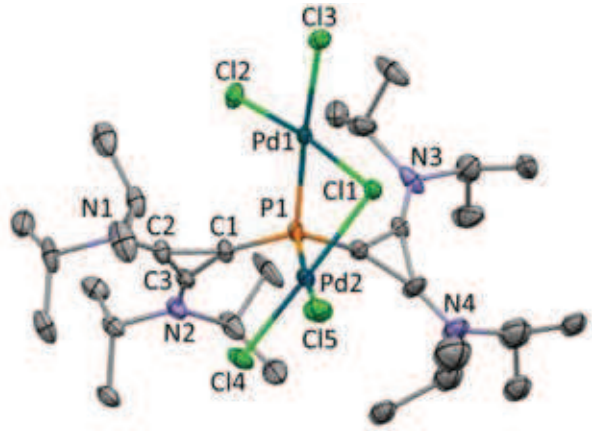


Schéma 226 : Accès au complexe dinucléaire Pd(II) **76** par traitement acide du complexe tétranucléaire **68**.

L'ajout d'HCl (2 équiv.) sur **68** conduit à la formation d'un nouveau complexe **76** qui en RMN ^{31}P résonne à champ fort (δ_P = -75,6 ppm). La valeur du déplacement chimique en RMN ^{31}P similaire à celle de **68** (**68**: δ_P = -62,3 ppm; **76**: δ_P = -75,6 ppm) suggère la présence d'un environnement semblable pour les atomes de phosphore. La structure exacte de **76** a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux oranges obtenus dans un mélange de solvants (DCM/Et_2O) (**Tableau 50**).

Tableau 50 : Structure à l'état solide du complexe **76** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

<table>
<tr><td colspan="2">Structure 76</td><td>Paramètres</td></tr>
<tr><td colspan="2"> 
</td><td>Formule: $C_{30}H_{56}C_{l5}N_4P_1Pd_2$
M : 893,84
système : triclinique
groupe d'espace P 1</td></tr>
<tr><td>Liaisons (Å)</td><td colspan="2">Angles (°)</td></tr>
<tr><td>C1-P1 = 1,779(3)
C16-P1 = 1,780(3)
P1-Pd1 = 2,2133(8)
P1-Pd2 = 2,2106(8)
Cl1-Pd1 = 2,3631(7)
Cl2-Pd1 = 2,2808(7)
Cl3-Pd1 = 2,3586(9)</td><td colspan="2">C1- P1-C16 = 106,15(14)
C1- P1- Pd1= 116,75(11)
P1- Pd1- Cl1 = 79,81(3)
Cl1- Pd1- Cl2 = 172,48(3)
Pd1- Cl1- Pd2 = 86,30(2)</td></tr>
</table>

La structure de **76** indique la présence d'un complexe dinucléaire Pd(II) de type [$Cl_2Pd(\mu$-$P(BAC)_2)(\mu$-$Cl)PdCl_2$)], où les deux centres métalliques sont situés au cœur d'un environnement quasi-plan carré (Σ Pd = 359,94-360,10°). L'atome de phosphore est au centre d'un tétraèdre presque parfait dont les sommets sont occupés par les deux substituants cyclopropénium et les deux atomes de palladium. Il convient de noter que cinq ligands chlorure sont présents pour compléter la sphère de coordination des deux atomes de palladium, avec quatre d'entre eux agissant comme ligands terminaux et un en tant que ligand pontant. Comme dans le cas du complexe tétranucléaire **68**, la distance Pd...Pd (3,232 Å) indique l'absence d'interaction palladium-palladium. Le complexe **76** présente une structure zwitterionique, où les deux charges positives des substituants cyclopropénium sont compensées par la présence de deux charges négatives (centres phosphure et palladate). Le caractère zwitterionique de **76** peut être considéré comme un moyen de diminuer la contrainte électrostatique globale du complexe : les deux charges négatives sont en effet plus proches des deux charges positives que dans le précurseur **68** où les deux charges négatives étaient amenées par les deux anions tétrafluoroborates.

Cette dernière réactivité demontre une fois de plus l'influence que peut avoir l'introduction de charges positives dans la sphère de coordination d'un centre métallique.

3.1.5. Perspectives

La cyclopropéniophosphine **61** présentant un atome de phosphore stéréogène, le dédoublement de cette dernière est envisagé. Une possibilité consiste à faire réagir le ligand **61** avec un complexe de Pd(II) énantiopur (présentant une amine chirale en tant que co-ligand).[241] Les essais préliminaires de complexation de **61** avec les précurseurs palladium(II) chloro-*N,N*-diméthyl(1-naphthyl)amine **77a** et palladium(II) chloro-*N,N*-diméthyl(1-naphthyl)amine **77b** (synthétisé selon une méthode décrite dans la bibliographie) ont été effectués.[242] L'addition de 0,5 équiv. de **(*R*)-77a** ou **(*R*)-77b** à une solution de **61** dans le DCM conduit au mélange de deux diastéréoisomères **78a** (**RR** et **RS**) ou **78b** (**RR** et **RS**) avec un rendement global de **98 %** (**Schéma 227**). L'analyse par spectroscopie RMN ^{31}P des mélanges confirme la formation de deux diastéréoisomères par la présence de deux singulets à +50,14 et +52,04 ppm (pour **78a**) et 52.24 et 52.66 ppm (pour **78b**) dans un rapport de 1/1. Ces déplacements chimiques se situent dans la gamme classique des complexes de palladium à ligand phosphine cationique (**Figure 14**). Le mélange des complexes **78b** (**RR** et **RS**) a été cristallisé et analysé par diffraxion des rayons X (**Figure 15**)

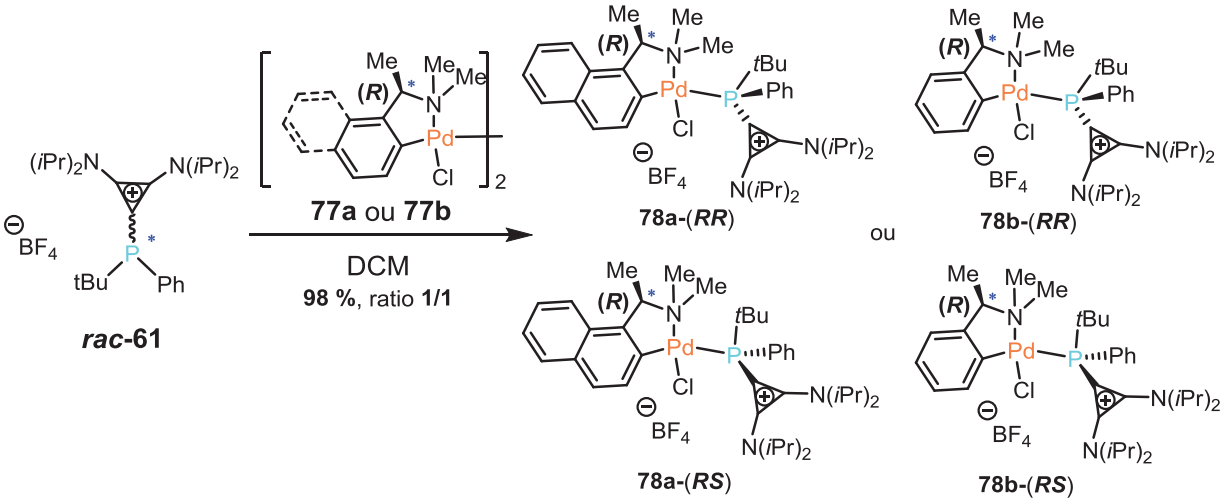


Schéma 227 : Accès aux complexes de palladium diastéréoisomères **78a-(RR** et **RS)** et **78b-(RR** et **RS)** à partir de la phosphine racémique **61** et des agent de dédoublement **77a** et **77b**.

[241] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed*. **1989**, *5*, 621

[242] D. J. Connolly, P. M. Lacey, M. McCarthy, C. P. Saunders, A. M. Carroll, R. Goddard, P. J. Guiry, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6572.

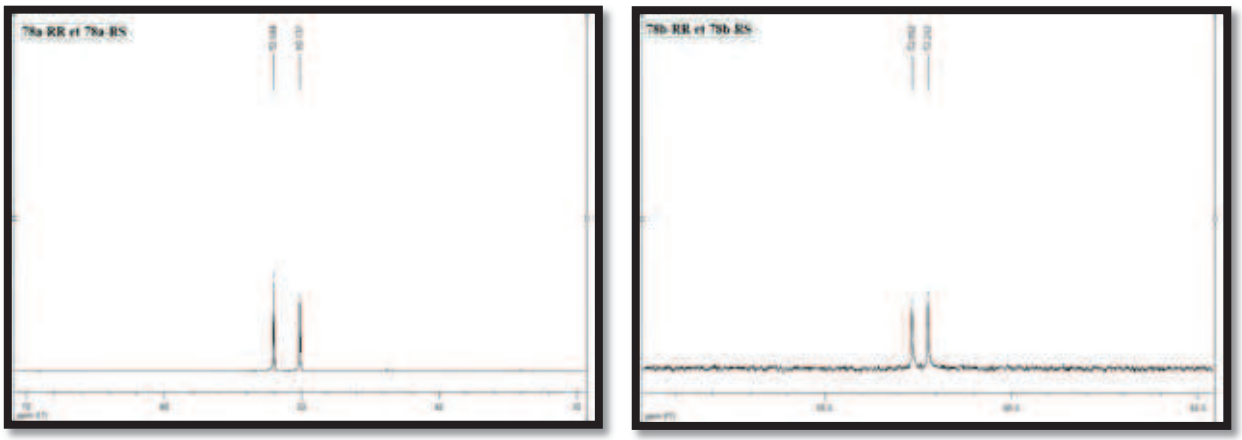


Figure 14 : Spectre RMN ^{31}P du mélange des diastéréoisomères **78a** à gauche et **78b** à droite.

L'étape suivante consiste maintenant à séparer ces diastéréoisomères (cristallisation, ou chromatographie sur gel de silice) et ensuite d'enlever la copule chirale généralement par addition de dppe. L'utilisation de cette phosphine cationique chirale sera ensuite envisagée en catalyse asymétrique, notamment dans des processus qui nécessitent des ligands faiblement donneurs.[190]

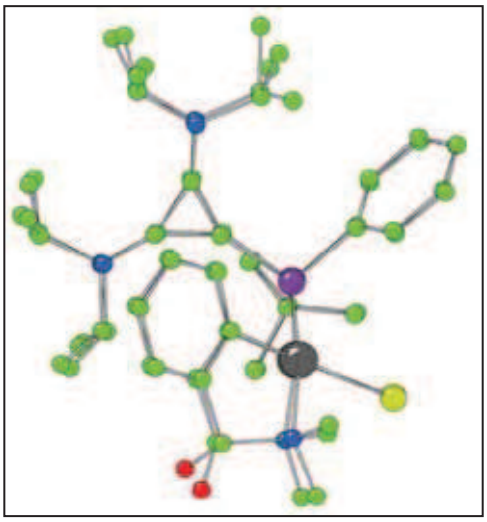


Figure 15 : Superposition des structures **78b** (**RR** et **RS**).

4. Amino-cyclopropéniophosphines : réarrangement en phosphoniums d'ylures semi-stabilisés

Les résultats présentés ci-après constituent une retombée des efforts de synthèse d'hydroxy carbéniophopshines. Il était en effet naturel d'envisager une stratégie évitant la génération d'un carbène nucléophile libre en inversant la polarité de la réaction selon : $BACH^+ + RP(NR_2)_2 \rightarrow BACH\text{-}P^+R(NR_2)_2 \xrightarrow{-[\Delta]} HNR_2 + BAC^+\text{-}PR(NR_2) \xrightarrow{-[H_2O]} BAC^+\text{-}PR(OH)$. L'élimination de HNR_2 attendue n'ayant pas été observée, l'atome de phosphore

restant au même degré d'oxydation V (phosphonium R_4P^+ au lieu de phosphénium R_2P^+), une chimie d'ylures a donc été envisagée.

4.1. Introduction

A. W. Johnson a défini un ylure d'onium comme étant : "un carbanion lié directement à un hétéroatome (P, S, N…) portant une charge formelle positive, cette charge résultant du nombre de liaisons σ entre l'hétéroatome et ces substituants".[243] Les ylures de phosphonium sont décrits par deux formes de résonance, la première formellement apolaire avec une double liaison C=P (forme "ylène") et la seconde formellement zwitterionique avec une charge négative sur l'atome de carbone et une charge positive sur l'atome de phosphore (forme "ylure") (**Schéma 228**).[244]

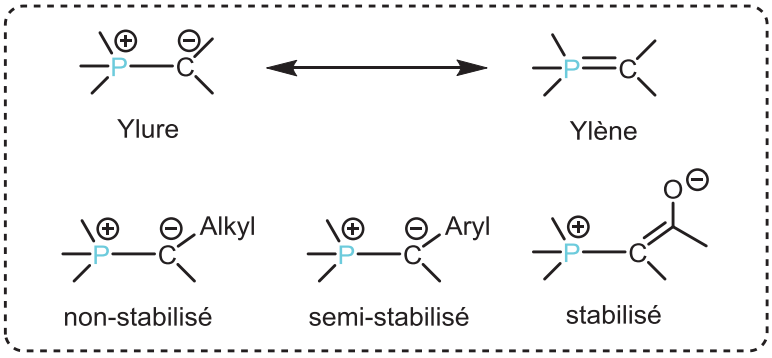


Schéma 228 : Description mésomère des ylures de phosphonium : formes "ylure" et "ylène" et classification des ylures de phosphonium.

Les ylures de phosphonium sont classés en trois catégories (non-stabilisé, semi-stabilisé et stabilisé) en fonction de la nature des substituants de l'atome de carbone, substituants qui permettront ou non la délocalisation de la charge négative. La stabilité des ylures de phosphoniums peut-être attribuée à la résonance qui existe entre les deux formes "ylures↔ylène". Cependant, les études spectroscopiques RMN (^1H, ^{13}C et ^{31}P) ainsi que les calculs théoriques sont plus en accord avec la structure dipolaire de l'ylure et ne suggèrent qu'une contribution mineure de la forme ylène.[245] En résumé, la liaison P---C des ylures de phosphonium est une "liaison double fortement polarisée". Les ylures de phosphonium

[243] A. W. Johnson, *Ylide and imines of phosphorus*. **1993**, Wiley, New York, USA.
[244] a) D. G. Gilheany, *Chem. Rev*. **1994**, *94*, 1339; b) A. M. Lozana-Villa, S. Mosaert, A. Bajek, F. Verpoort, *Chem. Rev*. **2010**, *110*, 4865.
[245] a) H.Schmidbaur, et coll., *Chem. Ber*. **1989,** *106*, 1251; b) A. Streitwieser et coll., *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, *109*, 4184.

présentent de nombreuses applications en chimie organique, en particulier pour l'élaboration stéréosélective de doubles liaisons C=C (réaction d'oléfination de Wittig) rencontrées dans de nombreux produits naturels. Ces applications ont donc suscité beaucoup d'études concernant la synthèse, la structure et les propriétés des ylures de phosphonium.[246]

Il existe plusieurs voies d'accès aux ylures de phosphonium. La plus courament utilisée consiste à déprotoner la position α de l'atome de phosphore du précurseur phosphonium.[247] Ayant accès à des précurseurs de type cyclopropénium, nous avons envisagé d'accéder à une nouvelle famille d'ylures de phosphonium dans lesquels le carbanion serait inclus dans la structure cyclique à trois chaînons. Dû au caractère *a priori* anti-aromatique de ce dernier, la forme ylène devrait ici être favorisée, « par contraste des ylures » de phosphonium classiques où la forme ylure prédomine. La stratégie imaginée est décrite sur le **Schéma 228** : addition d'une phosphine (suffisament nucléophile) sur le cyclopropénium, suivie de la déprotonation du phosphonium obtenu par l'intermédiaire d'une base.

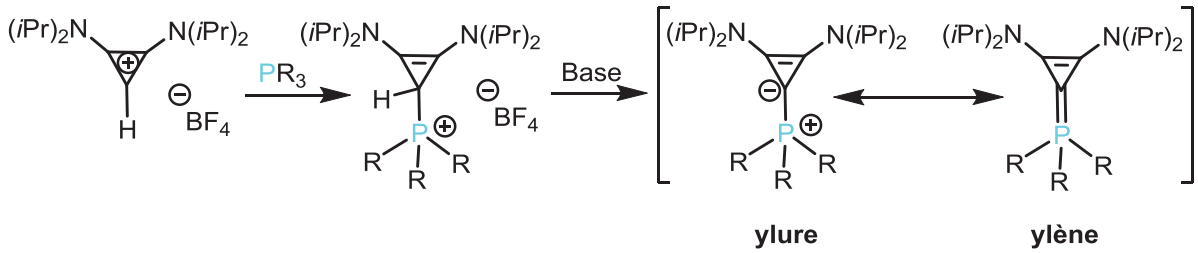


Schéma 229 : Voie d'accès à des ylures de phosphonium en série bis(diisopropylamino)-cyclopropényle.

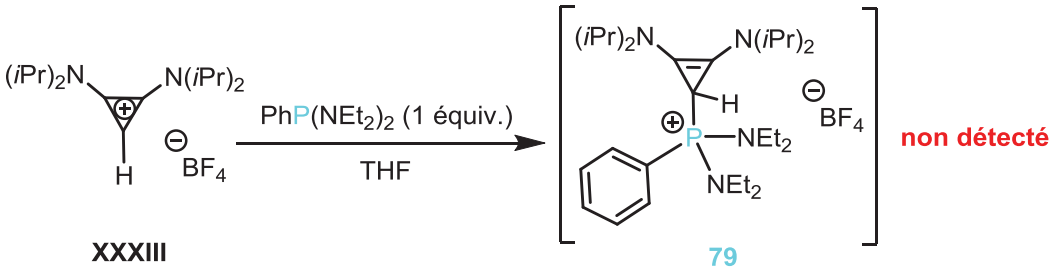
4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Synthèse des précurseurs phosphoniums

Le bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF_4] **XXXIII** a été sélectionné comme précurseur pour cette étude. Il a tout d'abord été mis en réaction avec 1 équivalent de bis(diéthylamino)phénylphosphine $PPh(NEt_2)_2$ dans le THF à 60 °C. Au bout de 24 heures de réaction, l'analyse RMN ^{31}P a permis d'observer la disparition de la phosphine de départ (δ_P = +97,1 ppm) et l'apparition d'un nouveau signal à (δ_P = +48,2 ppm) (**Schéma 230**). Ce signal qui apparait dans la gamme des phosphoniums ainsi que l'analyse par spectrométrie de masse (ESI^+: *m/z* = 489.4) sont *a priori* en accord avec la formation du phosphonium **79** attendu. Cependant, les analyses RMN ^1H et ^{13}C sont en désaccord avec cette structure. Par exemple, en RMN ^1H, deux signaux résonnent sous forme de singulet à +3,6 et +3,8 ppm intégrant

[246] a) E.P. Urriolabeitia, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *30*, 15.
[247] R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48 (5), 2147.

chacun pour 1H. En RMN ^{13}C, un signal est observé à +77,0 ppm, correspondant à un atome de carbone quaternaire. Par ailleurs, une étude 2D HMBC montre que cet atome de carbone quaternaire corrèle avec deux groupements méthyles. Ces différentes observations ont confirmé que le produit isolé ne correspondait pas au phosphonium attendu (**Schéma 230**).

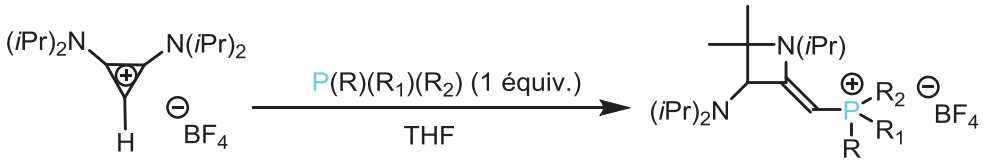


XXXIII **79**

Schéma 230 : Tentative d'accès au phosphonium **79** à partir du sel [BAC][HBF_4] **XXXIII**.

Malgré de multiples tentatives de recristallisation, la structure exacte de **79** n'a pu être précisée par diffraction des rayons X. Face à cette incertitude, deux phosphines nucléophiles différentes $P(NMe_2)_3$ et $PPh(Pip)_2$ ont été mises en présence du sel de cyclopropénium de départ **XXXIII**. Deux nouveaux dérivés **80** (δ_P = +49,9 ppm) et **81** (δ_P = +45,1 ppm) ont été ainsi isolés avec des rendements de 57 et 85 %, respectivement. La RMN ^{31}P confirme que les trois adduits **79**, **80** et **81** présentent une structure semblable. En solution, dans un mélange de solvant (DCM/Et_2O) à -20 °C, des monocristaux de **81** ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X. La structure exacte de **81** a ainsi été établie (**Schéma 231** et **Tableau 51**). Elle correspond à un vinyl-phosphonium présentant une structure cyclique à quatre chaînons de type azétidine. Une structure similaire est également proposée pour les adduits **80** et **81**.

La structure à l'état solide de **81** confirme la présence d'une double liaison C=C (C1-C2 = 1,359(8) Å et de la structure cyclique à quatre chaînons tendue incorporant un atome d'azote de nature sp^3 (**Tableau 51**). Le centre phosphonium présente une géométrie tétraédrique et la charge positive de ce dernier est compensée par la présence d'un anion BF_4^- non coordinant.

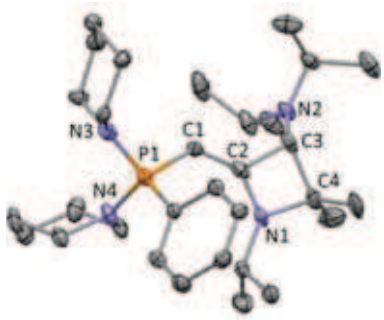


XXXIII

79, R = Ph, R_1, R_2 = NEt_2 (**62 %**)
80, R, R_1, R_2 = NMe_2 (**57 %**)
81, R = Ph, R_1, R_2 = Pipéridine (**85 %**)

Schéma 231 : Synthèse des vinyl-phosphoniums **79-81** à partir du sel [BAC][HBF_4] **XXXIII**.

Tableau 51 : Structure à l'état solide du phosphonium **81** obtenue par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure **81**	Paramètres
	Formule: $C_{31}H_{54}BF_4N_4P$ *M* : 600,5 système : monoclinique groupe d'espace *C* 2/c

Liaisons (Å)	Angles (°)
C1-C2 = 1,359(8) C1-P1 = 1,741(5) C16-P1 = 1,804(5) P1-N3 = 1,624(5) P1-N4 = 1,629(4)	C1- P1-C2 = 130,4(4) C1- P1-C16 = 108,7(2) C1- P1- N3 = 110,9(3) C1- P1- N4 = 109,6(2)

Une proposition de mécanisme pour la formation de ces vinyl-phosphoniums est décrite dans le **Schéma 232**. La première étape correspondrait comme attendu à l'addition de la phosphine sur le cyclopropénium, ensuite un réarrangement se produirait *via* successivement des intermédiaires réactionnels de type bis(diisopropylamino) iminium **B**, ylure d'azométhine **C**, iminium cyclique à quatre chaînons substitué par un ylure de phosphonium **D** pour conduire finalement à la forme **E** de type vinyl-phosphonium C-substitué par l'hétérocycle azétidine. La force motrice de ce rearrangement serait la formation successive d'espèces réactives pour mener à un phosphonium moins contraint stériquement.

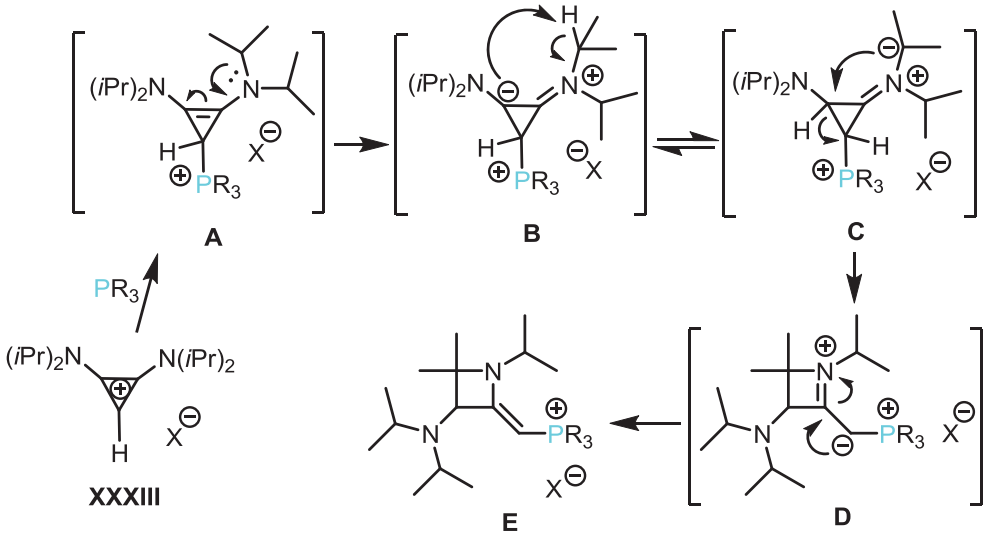


Schéma 232 : Mécanisme proposé pour l'accès aux vinyl-phosphoniums **79-81** à partir du [BAC][HBF_4] **XXXIII**.

4.2.2. Réactivité des vinyl-phosphoniums

Nous avons envisagé de faire réagir les vinyl-phosphoniums obtenus selon les conditions de la réaction de Wittig. Ainsi, l'addition d'un équivalent de BuLi sur le phosphonium **81** suivie de l'addition d'un équivalent de benzaldéhyde conduit à la disparition du signal RMN ^{31}P de **80** et à l'apparition d'un nouveau signal (δ_P = +25,3 ppm), attribué à l'oxyde de phosphine **84**. Notons qu'en RMN ^{31}P, un signal à δ_P = +14,0 ppm observé au cours de la réaction pourrait correspondre à l'ylure de phosphonium intermédiaire **82**. Cette étude est toujours en cours au laboratoire.

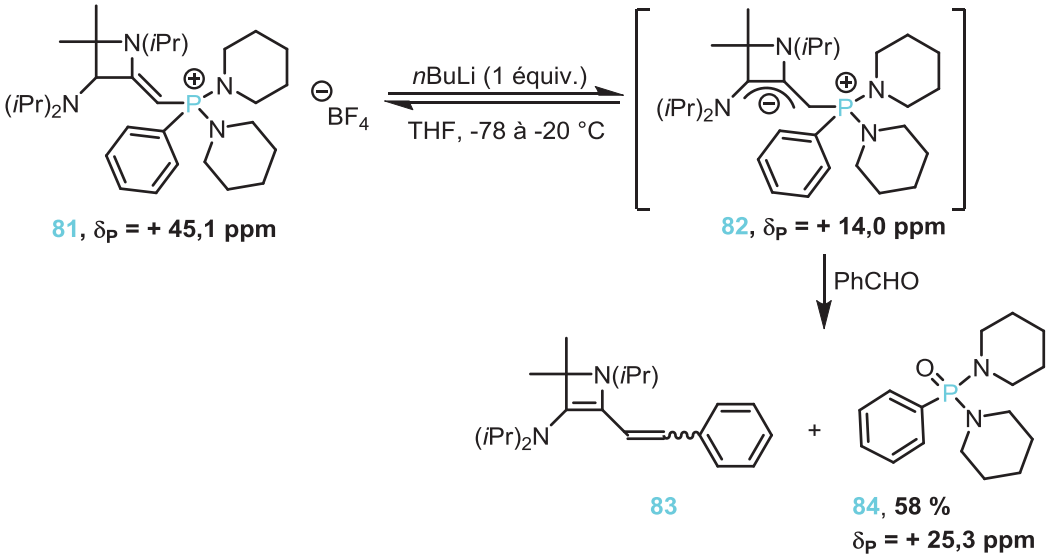


Schéma 233 : Réaction du vinyl-phosphonium **81** en présence du benzaldéhyde.

5. Conclusion

Des hydroxyphosphines ou leurs tautomères oxydes de phosphine secondaires α-cationiques à substituants imidazolio et cyclopropénio ont été visées dans le but d'étudier l'effet spécifique de leur acidité de Brönsted en chimie de coordination et catalyse. Ces phosphines α-cationiques ont été obtenues par hydrolyse de leurs précurseurs P-chlorés. Des mono- et dicyclopropéniophosphines particulièrement stables ont été spécifiquement étudiées. La réaction de la dicyclopropénio-P-tertbutyle phosphine avec des acides de Lewis métalliques ou non a ainsi permis d'obtenir des oxydes de phosphine dicationiques et des complexes d'Au(I) et de Pd(II) de structures inédites.

Un complexe de palladium (II) tétranucléaire à ligand phosphure a été isolé : sa formation issue du départ du substituant tertbutyle de l'atome de phosphore a été attribuée à la relaxation de contraintes électrostatiques et stériques. Ce complexe de palladium comporte formellement

deux ligands de type “phosphures cationiques” (la charge négative formelle de l’atome de phosphore se situant en position α de deux substituants cyclopropénium).

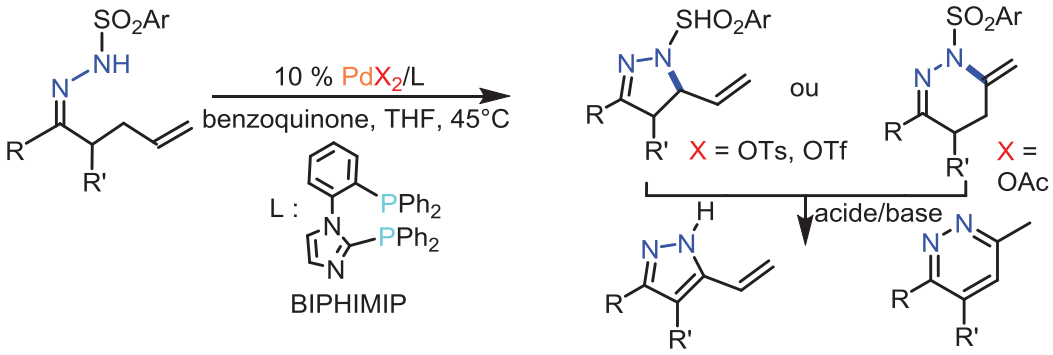
En version monocationique, une cyclopropéniophosphine “hautement” P-stéréogénique à substituants phényle et tertbutyle a été préparée. Le dédoublement, la chimie de coordination vis-à-vis des métaux de transition et l’utilisation en catalyse asymétrique sont envisagés.

Enfin lors de l’accès à des amino-cyclopropéniophosphines, de nouveaux vinyl-phosphoniums comportant un cycle à quatre chaînons de type azétidine ont été isolés. Ces derniers seront engagés dans la réaction de Wittig afin d’accéder à de nouvelles structures diéniques.

CONCLUSION GENERALE

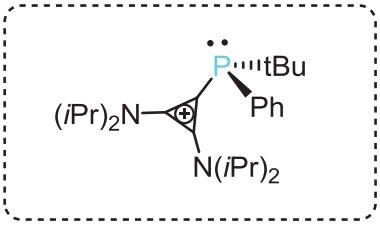
Le travail entrepris était l'approfondissement et la généralisation de l'étude des ligands phosphines faiblement donneurs, à savoir des imidazolophosphines et des carbéniophosphines de type cyclopropéniophosphines. Ces derniers peuvent être considérés comme des systèmes donneurs-accepteurs de type carbène-phosphénium avec une liaison dative C→P.

La valorisation des ligands phosphines faiblement donneurs a été réalisée dans le cadre de la catalyse de vinylation ou allylation intramoléculaire CH-oxydante pour la synthèse d'hétérocycles azotés à 5 ou 6 chaînons. Un contrôle fin de l'orientation des règles de Baldwin vers les 5-vinylpyrazolines et les 6-méthylidènetétrahydropyridazines a été mis en évidence par ajout d'acide (APTS).



La méthode a été généralisée à des substrats multivalents conduisant à des oligo-pyridazylbenzènes dont les propriétés spectroscopiques d'absorption et d'émission ont été systématiquement étudiées.

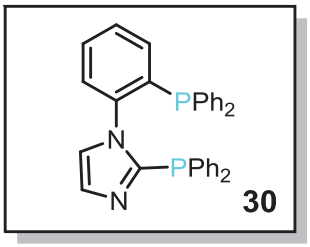
Dans la famille des ligands faiblement donneurs dicationiques, alors que les diimidazoliophosphines se situent en dessous de la limite de coordination vis-à-vis de centres métalliques (Rh^{I}, Pd^{II}, Au^{I}), les dicyclopropéniophosphines ont été démontrées pour conserver un pouvoir complexant vis-à-vis de ces centres métalliques. Cette specificité s'explique notamment par le caractère donneur du BAC, qui est supérieur à celui du NHC. En série monocationique, la préparation d'une cyclopropéniophosphine P-stéréogène à chiralité électrostatique a été réalisée en version racémique, ouvrant des perspectives en catalyse asymétrique. Ces phosphines α-cationiques peuvent constituer des alternatives aux ligands phosphorés faiblement donneurs que sont les phosphites.



PARTIE EXPERIMENTALE II

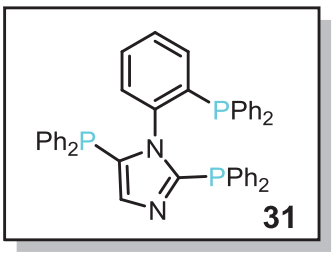
General procedure for the preparation of **BIPHIMIP 30** and **TRIPHIMIP 31**

To a solution of 1-phenylimidazole **XXIII** (1.0 g, 6.9 mmol) in Et_2O (110 mL) cooled to –78°C was added *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 5.8 mL, 14.6 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 4 h. After addition of $ClPPh_2$ (2.7 mL, 14.6 mmol) at –78°C, the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 h. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (3 x 20 mL), combined with an additionnal Et_2O extraction layer (60 mL), dried over $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate 8/2) gave **30** (yield: 1.50 g, 40 %) and **31** (yield: 0.135 g, 10 %), as white solids. Recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O at -20°C afforded white crystals of **30** and **31**.



30. 40 %. White solid. M.p. = 172-174 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 6.91-6.93 (m, 1H, CH_{ar}), 7.12-7.15 (m, 1H, CH_{ar}), 7.23-7.44 (m, 20H, CH_{ar}), 7.52-7.60 (m, 4H, CH_{ar}) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 124.9 (CH_{ar}), 128.2 (d, J_{CP} = 6.4 Hz, CH_{ar}), 128.5-128.8 (m, CH_{ar}), 129.0, 129.2, 129.5, 129.6, 131.0 (CH_{ar}), 133.5 (d, J_{CP} = 18.9, CH_{ar}), 133.6 (d, J_{CP} = 20.1 Hz, CH_{ar}), 134.2 (d, J_{CP} = 20.1 Hz, CH_{ar}), 134.3 (d, J_{CP} = 20.1 Hz, CH_{ar}), 134.8 (CH_{ar}), 136.1-136.4 (m, C_{ar}), 137.2 (d, J_{CP} = 17.2 Hz, C_{ar}), 142.1 (d, J_{CP} = 24.8 Hz, C_{ar}), 147.5 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, C_{ar}). ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = -18.0 (d, J_{PP} = 24.3 Hz), -30.3 (d, J_{PP} = 24.3 Hz) ppm. MS (ES^+): *m/z*: 513 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{33}H_{27}N_2P_2$, 513.1650; found, 513.1666. Elemental analysis for $C_{33}H_{26}N_2P_2$, 0.4 H_2O (519.72): calcd, C 76.19, H 5.15, N, 5.38; found, C 76.23, H 5.13, N 5.37.



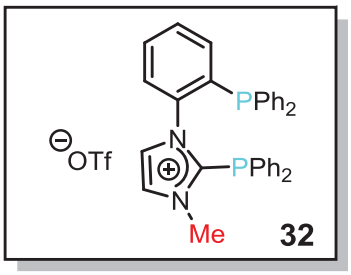
31. 10%, White solid. M.p. = 216-218 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 6.48 (dd, J = 4.3 and 7.4 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.00-7.03 (m, 2H, CH_{ar}), 7.07 (s, 1H, CH_{ar}), 7.08-7.11 (m, 1H, CH_{ar}), 7.19-7.29 (m, 9H, CH_{ar}), 7.30-7.32 (m, 2H, CH_{ar}), 7.34-7.41 (m, 19H, CH_{ar}) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 298K): δ = 128.0 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH_{ar}), 128.1 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, CHar), 128.4-128.5 (m, CH_{ar}), 128.7 , 128.8, 129.0 (CH_{ar}), 129.3 (m, CH_{ar}), 129.4, 129.6 (CH_{ar}), 132.8 (d, J_{CP} = 18.4 Hz, CH_{ar}), 133.3 (dd, J_{CP} = 1.0 and 19.2 Hz, CH_{ar}), 133.6 (d, J_{CP} = 6.3 Hz, C_{ar}), 133.7 (CH_{ar}), 134.1-133.8 (m, CH_{ar}), 135.3 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, C_{ar}), 135.8-136.0 (m, C_{ar}, CH_{ar}), 136.3 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, C_{ar}), 137.3 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, C_{ar}), 141.6 (d, J_{CP} = 25.9 Hz, C_{ar}), 151.7 (dd, J_{CP} = 2.4 and

6.4 Hz, C) ppm. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = -35.2 (dd, J_{PP} = 10.8 and 25.9 Hz), -28.1 (dd, J_{PP} = 10.8 and 30.9 Hz), -19.3 (dd, J_{PP} = 25.9 and 30.9 Hz) ppm. MS (ES^+): *m/z*: 697 [MH^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{45}H_{36}N_2P_3$, 697.2091; found, 697.2160.

Procedure for the preparation of **BIPHIMIOP 32**

To a solution of diphosphine **30** (1.0 g, 1.9 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) cooled to -78°C, was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.213 mL, 1.9 mmol). The solution was then warmed to room temperature and stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (40 mL) affording **32** as a white solid (yield: 0.59 g, 96 %). Recrystallization from MeCN/Et_2O at -20°C gave white crystals of **32**.

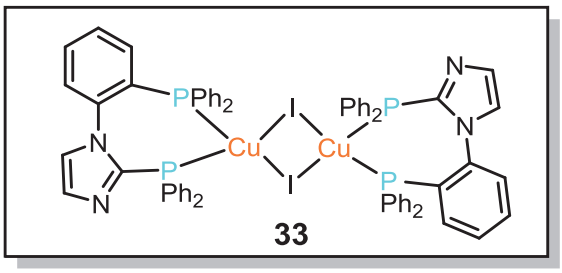


32. 96 %, White solid. M.p. = 194-196 °C

^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 3.40 (s, 3H, CH_3), 7.17-7.19 (m, 3H, CH_{ar}), 7.28-7.33 (m, 4H, CH_{ar}), 7.38-7.41 (m, 7H, CH_{ar}), 7.43-7.48 (m, 5H, CH_{ar}), 7.50-7.59 (m, 7H, CH_{ar}) ppm. ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 37.9 (CH_3), 121.2 (q, J_{CF} = 322.5 Hz, $CF_3SO_3^-$), 127.2 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, CH_{ar}), 127.4 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, CH_{ar}), 127.8 (dd, J_{CP} = 1.8 and 9.7 Hz, C), 128.3 (d, J_{CP} = 8.1 Hz, C_{ar}), 128.7 (t, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{ar}), 128.9 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, CH_{ar}), 129.1 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, CH_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 129.7 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, CH_{ar}), 130.7, 129.9, 130.8, 131.8, 131.0 (CH_{ar}), 132.6 (dd, J_{CP} = 19.3 and 23.1 Hz, CH_{ar}), 133.4 (d, J_{CP} = 18.9 Hz, CH_{ar}), 133.6 (d, J_{CP} = 19.9 Hz, CH_{ar}), 133.9 (d, J_{CP} = 21.2 Hz, CH_{ar}), 134.0 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, C_{ar}), 134.4 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, C_{ar}), 135.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH_{ar}), 135.9 (dd, J_{CP} = 1.3 and 18.6 Hz, C_{ar}), 139.3 (dd, J_{CP} = 2.4 and 27.0 Hz, C_{ar}), 145.4 (d, J_{CP} = 53.7 Hz, C_{ar}). ^{31}P NMR (CD_3CN, 25°C): δ = -22.6 (d, J_{PP} = 27.9 Hz), -19.6 (d, J_{PP} = 27.9 Hz). MS (ES^+): *m/z*: 527 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{29}N_2P_2$, 527.1806; found, 527.1802. Elemental analysis for $C_{35}H_{29}N_2F_3O_3P_2S$, (676.62): calcd, C 62.13, H 4.32, N, 4.14; found, C 61.69, H 4.26, N 4.12.

Procedure for the preparation of the **BIPHIMIP**-CuI complex **33**

A mixture of CuI (0.076 g, 0.4 mmol) and diphosphine **30** (0.2 g, 0.4 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) at -20°C and stirred for 3 hours. After concentration under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (10 mL) affording **33** as a white solid (yield: 0.22 g, 78 %). Recrystallization from dichoroethane/toluene at room temperature gave white crystals of **33**.

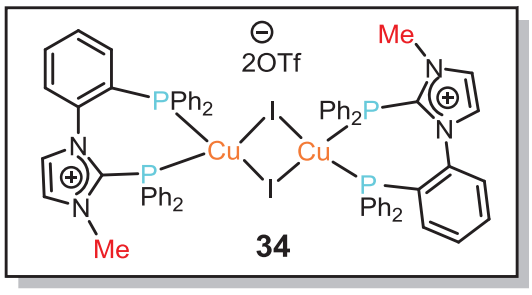


33

33. 78 %, White solid. M.p. = 288-290 °C. ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 6.49 (s, 1H, CH_{ar}), 6.57-6.59 (m, 2H, CH_{ar}), 6.88-7.02 (m, 1H, CH_{ar}), 7.13-7.18 (m, 6H, CH_{ar}), 7.25-7.34 (m, 8H, CH_{ar}), 7.46-7.49 (m, 2H, CH_{ar}), 7.76-7.79 (m, 2H, CH_{ar}), 7.84-7.87 (m, 2H, CH_{ar}), 8.15-8.19 (m, 2H, CH_{ar}) ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 125.6 (CH_{ar}), 127.9-131.8 (m, C_{ar}, CH_{ar}), 132.7 (CH_{ar}), 133.3 (d, J_{CP} = 21.4 Hz, C_{ar}), 134.1 (d, J_{CP} = 16.3 Hz, CH_{ar}), 134.6 (brs, CH_{ar}), 135.1 (d, J_{CP} = 15.1 Hz, CH_{ar}), 135.7 (d, J_{CP} = 16.3 Hz, CH_{ar}), 138.9 (brs, C_{ar}), 143.5 (d, J_{CP} = 45.3 C_{ar}) ppm. ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = -27.7 (d, J_{PP} = 163.0 Hz), -21.5 (d, J_{PP} = 163.0 Hz). MS (ES^+): *m/z*: 702 $[M/2]^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{33}H_{26}N_2P_2CuI$, 701.9912; found, 701.9915.

Procedure for the preparation of the **BIPHIMIOP**-CuI complex **34**

A mixture of CuI (0.13 g, 0.7 mmol) and diphosphine **32** (0.45 g, 0.7 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) at 0°C. The suspension was then warmed to room temperature and stirred for 3 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (20 mL) affording **34** as a white solid (yield: 0.40 g, 70%). Recrystallization from CH_2Cl_2 at -20°C gave colorless crystals of **34** (m.p.).



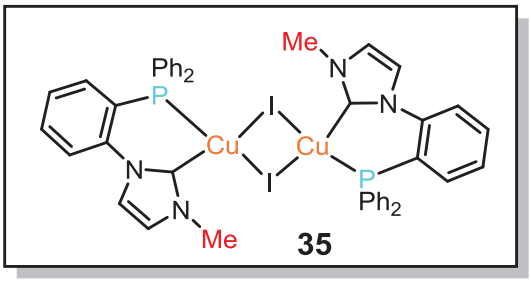
34

34. 70 %, White solid. M.p. 260- 263 °C ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 3.57 (brs, 3H, CH_3), 6.60-7.60 (m, 18H, CH_{ar}), 7.79 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.99 (brs, 4H, CH_{ar}), 8.50 (brs, 2H, CH_{ar}), ppm. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 40.7 (CH_3), 126.2 (brs, CH_{ar}), 128.4 (brs, CH_{ar}), 129.0 (brs, CH_{ar}), 129.5 (brs, CH_{ar}), 130.7 (brs, CH_{ar}), 131.0 (brs, CH_{ar}), 131.6 (brs, CH_{ar}), 132.5 (brs, CH_{ar}), 132.6-134.7 (m, C_{ar}, CH_{ar}), 135.4 (brs, CH_{ar}), 135.8 (brs, CH_{ar}), 135.8 (brs, CH_{ar}), 143.6 (brs, C_{ar}), 137.2 (brs, C_{ar}) ppm. ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = -31.4 (brs), -24.1 (brs), ppm. MS (ES^+): *m/z*: 717 $[M^+]$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{29}N_2P_2CuI$, 717.0147; found, 717.0142.

Procedure for the preparation of the NHC-phosphine-CuI complex **35**

A mixture of tetraethylammonium chloride (0.061 g, 0.36 mmol) and copper complex **34** (0.32 g, 0.18 mmol) was dissolved in CH_3CN (15 mL) and stirred at room temperature for 12 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL),

and the organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (3 x 20 mL). After drying over $MgSO_4$, the organic layer was concentrated under vacuum. Purification by flash chromatography on silica gel (CH_2Cl_2/ethyl acetate) afforded **35** as a solid residue (yield: 0.13 g, 65 %).



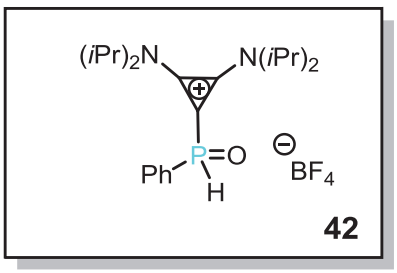
35

35. 65 %, White solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 3.99 (s, 3H, CH_3), 6.72 (s, 1H, CH_{ar}), 7.10 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.16 (s, 1H, CH_{ar}), 7.29-7.32 (m, 4H, CH_{ar}), 7.38-7.41 (m, 2H, CH_{ar}), 7.45-7.49 (m, 2H, CH_{ar}), 7.52-7.55 (m, 5H, CH_{ar}), ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 37.5 (CH_3), 123.5 (CH_{ar}), 123.6 (CH_{ar}), 128.6 (d, J = 2.5 Hz, CH_{ar}), 129.0 (d, J = 8.8 Hz, CH_{ar}), 130.6 (CH_{ar}), 130.8 (d, J = 21.3 Hz, CH_{ar}), 131.0 (d, J = 3.8 Hz, C), 131.05 (CH_{ar}), 133.6 (d, J = 12.6 Hz, C_{ar}), 134.2 (CH_{ar}), 134.6 (d, J = 16.3 Hz, CH_{ar}), 134.6 (d, J = 16.3 Hz, CH_{ar}), 137.8 (C_{ar}), 134.6 (d, J = 16.3 Hz, CH_{ar}), ppm. ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = -14.6 ppm. MS (DCI-CH_4): m/z: 532 [M^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{22}H_{19}N_2PCuI$, 531.9627; found, 531.9625.

Procedure for the preparation of the cationic phosphine oxide **42**

To a solution of the BAC carbene **44** (160 mg, 0.68 mmol) in THF (5 mL) cooled to -78 °C, was added dichlorophenylphosphine (92 µL, 0.68 mmol). The solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 4 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (10 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of CH_2Cl_2 (10 mL), the organic phase was extracted, and dried over Na_2SO_4. After evaporation of solvent under vacuum, the solid was washed with Et_2O (3 x 10 mL). Recrystallization at -20 °C from CH_2Cl_2/Et_2O gave **42** as an orange solid (200 mg, 66 %). Colorless crystals of **L46** (50 mg, 11 %) were also obtained.



42

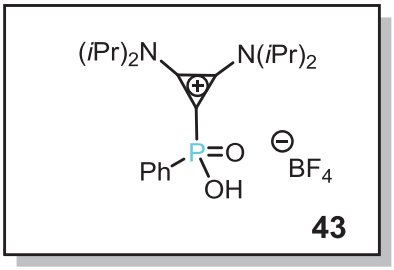
42. 66 %, Orange solid.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 1.40 (pseudo-t, J = 6.6 Hz, 24H, CH_3), 4.10-4.18 (m, 4H, CH), 7.58 (d, J = 560.6 Hz, 1H, PH), 7.49-7.58 (m, 2H, H_{ar}), 7.62-7.66 (m, 1H, H_{ar}), 7.76-7.82 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 20.49 (CH_3), 20.53 (CH_3), 49.12 (CH), 57.26 (CH), 99.08 (C), 128.74 (d, J_{CP} = 13.6 Hz, CH_{ar}), 130.45 (d, J_{CP} = 131.2 Hz, C_{ar}), 130.75 (d, J_{CP} = 11.7 Hz,

CH_{ar}), 132.99 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 133.83 (C). Surprisingly, the quaternary carbon atom of the cyclopropenium moiety is not coupled to the phosphorus atom. ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +24.02 ppm. MS (ES^+): *m/z*: 361.2 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{21}H_{34}N_2OP$ 361.2409; found, 361.2402.

Procedure for the preparation of the cationic phosphinic acid **43**

To a solution of **41** (100 mg, 0.23 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at RT, was added *m*-CPBA (40 mg, 0.23 mmol). The solution was then stirred for 2 hours at RT. After evaporation of the solvent under vacuum, **43** obtained as a mixture with *m*-CPBA was only characterized by ^{31}P NMR and mass spectroscopy.



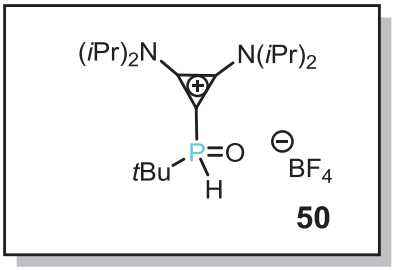
43

43. White solid.

^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = -0.5 ppm. MS (ES^+): *m/z*: 377.2 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{21}H_{34}N_2O_2P$ 377.2358; found, 377.2353.

Procedure for the preparation of the cationic phosphine oxide **50**

To a solution of the BAC carbene **44** (812 mg, 2.51 mmol) in THF (20 mL) cooled to -78 °C, was added dichloro-tert-butylphosphine (398 mg, 2.51 mmol). The solution was slowly warmed to RT and stirred for 4 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) and an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (3 x 20 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of CH_2Cl_2 (20 mL), the organic phase was extracted, and dried over Na_2SO_4. After evaporation of solvent under vacuum, the solid was washed with Et_2O (3 x 10 mL). Recrystallization at -20 °C from CH_2Cl_2/Et_2O gave **50** as an orange solid (760 mg, 52 %). Colorless crystals of **51** (500 mg, 23 %) were also obtained.

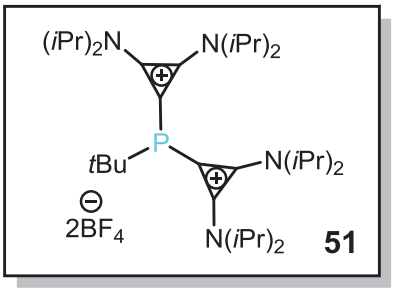


50

^1H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 1.28 (d, *J* = 18.8 Hz, 9H, CH_3), 1.38-1.44 (m, 24H, CH_3), 4.08 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 4.21 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH), 7.38 (d, *J* = 500.4 Hz, 1H, PH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 19.69 (CH_3), 19.78 (CH_3), 20.50 (CH_3), 22.65 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_3), 34.62 (d, J_{CP} = 74.6 Hz, C), 48.09 (CH), 53.59 (CH), 96.46 (d, J_{CP} = 72.0 Hz, C), 138.57 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, C). ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = +23.9 ppm. MS (ES^+): *m/z*: 341.3 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{19}H_{38}N_2OP$ 341.2722; found, 341.2715.

Procedure for the preparation of dicyclopropenio(*tert*-butyl)phosphine **51**

To a solution of the BAC carbene **44** (80 mg, 0.34 mmol) in THF (10 mL) cooled to −78°C, was added *tert*-butyldichlorophosphine (27 mg, 0.17 mmol). The solution was slowly warmed to R.T and stirred for 4 hours. After evaporation of the the solvent under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL), and an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (10 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of CH_2Cl_2 (10 mL), the organic phase was extracted, and dried over Na_2SO_4. After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (3 x 10 mL). Recrystallization at −20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave **51** as yellow crystals (133 mg, 54 %).



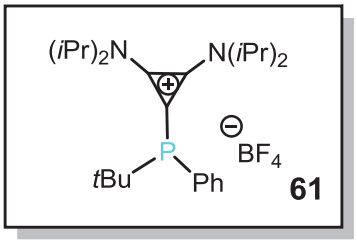
51. 54 %. Yellow crystals. M.p. 234-236 °C.
^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.30 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.36 (d, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.43 (t, J = 6.0 Hz, 24H, CH_3), 1.49 (d, J = 16.4 Hz, 9H, CH_3), 4.14 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH), 4.27 (m, 4H, CH). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 21.04 (CH_3), 21.32 (CH_3), 21.34 (CH_3), 21.51 (CH_3), 28.82 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, CH_3), 35.10 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, C), 53.80 (CH), 98.60 (d, J_{CP} = 72.5 Hz, C), 139.98 (C). ^{31}P NMR (CD_3CN, 25°C): δ = −16.5 ppm. IR (ATR): 576, 645, 684, 732, 1029, 1046, 1152, 1360, 1374, 1457, 1546, 1847, 2978 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 647.5 [M – BF_4]$^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{65}N_4BF_4P$ 646.5012; found, 646.5018.

Procedure for the preparation of the dicyclopropenio(phenyl)phosphine **L46**

To a solution of the BAC carbene **44** (185 mg, 0.78 mmol) in THF (10 mL) was cooled to −78°C was added dichlorophenylphosphine (30 µL, 0.39 mmol). The solution was slowly warmed to RT and stirred for 4 hours. After evaporation of the the solvent under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL), and an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (10 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of CH_2Cl_2 (10 mL), the organic phase was extracted, and dried over Na_2SO_4. After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (3 x 10 mL). Recrystallization at -20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave **L46** as colorless crystals (315 mg, 55 %). Noteworthy, 2b was reported by Alcarazo et al. following a different procedure, and fully characterized.[206]

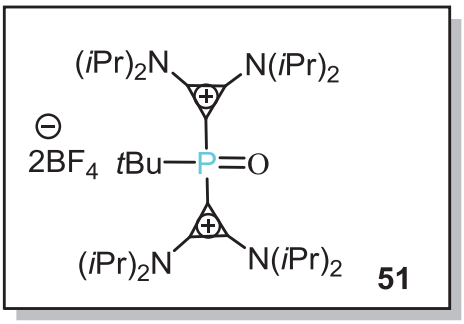
Procedure for the preparation of the dicyclopropenio(*tert*-butyl)(phenyl)-phosphine **61**

To a solution of the BAC carbene **44** (728 mg, 3.08 mmol) in THF (15 mL) cooled to −78°C, was added *tert*-butylchlorophenylphosphine (0.58 mL, 3.08 mmol). The solution was slowly warmed to RT and stirred for 4 hours. After evaporation of the the solvent under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL), and an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (10 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of CH_2Cl_2 (10 mL), the organic phase was extracted, and dried over Na_2SO_4. After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (3 x 10 mL), affording **61** as an orange solid (1.20 g, 80 %). Recrystallization at -20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave orange crystals.



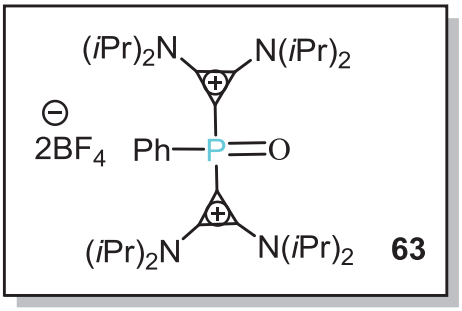
61. 80 %. Orange crystals. M.p. 146-149 °C.
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 1.16-1.47 (m, 33H, CH_3), 4.01 (m, 2H, CH), 4.18 (m, 2H, CH), 7.43-7.49 (m, 5H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 20.54 (CH_3), 21.22 (CH_3), 28.87 (d, J_{CP} = 14.5 Hz, CH_3), 33.40 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, C), 52.50 (CH), 105.45 (d, J_{CP} = 78.9 Hz, C), 129.33 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, CH_{ar}), 129.73 (CH_{ar}), 132.28 (d, J_{CP} = 17.5 Hz, CH_{ar}), 133.83 (d, J_{CP} = 65.4 Hz, C_{ar}), 140.58 (C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = −4.4 ppm. IR (ATR) : 508, 590, 681, 1031, 1049, 1149, 1362, 1458, 1549, 1859, 2969 cm^{-1}. MS (DCI-CH_4): *m*/*z*: 401.3 [M^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{25}H_{42}N_2P$ 401.3086; found, 401.3076.

Procedure for the preparation of the cationic phosphine oxides.



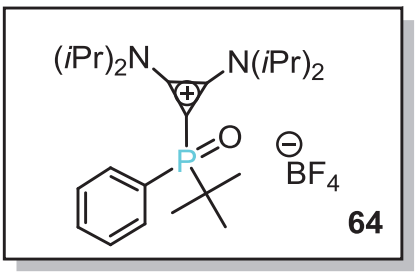
To a solution of **51** (100 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at RT, was added *m*-CPBA (24 mg, 0.14 mmol). The solution was then stirred for 2 hours. Evaporation of the solvent under vacuum afforded **62** as a white solid (94 mg, 92 %). Recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O gave white crystals. M.p. 195-198°C.
^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.37 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.40 (d, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.44 (d, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.47 (d, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.48 (d, J = 20.0 Hz, 9H, CH_3), 4.18 (sept, J = 6.8 Hz, 4H, CH), 4.30 (m, 4H, CH). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 19.72 (CH_3), 20.28 (CH_3), 20.57 (CH_3), 20.81 (CH_3), 23.26 (CH_3), 36.77 (d, J_{CP} = 81.2 Hz, C), 54.50 (brs, CH), 94.32 (d, J_{CP} = 89.2 Hz, C), 137.89 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, C). ^{31}P NMR

(CD_3CN, 25°C): δ = +20.7 ppm. IR (ATR): 596, 686, 806, 894, 1048, 1150, 1358, 1464, 1564, 1846, 2980 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 663.5 $[M - BF_4]^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{65}N_4BF_4PO$ 662.4961; found, 662.4967.



To a solution of **L46** (43 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at RT, was added *m*-CPBA (9 mg, 0.06 mmol). The solution was then stirred for 2 hours. Evaporation of the solvent under vacuum, and recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O afforded **63** as an orange solid (42 mg, 92 %). M.p. 95-98°C.

^1H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.35 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.46 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.47 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 3.78 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH), 4.26 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH), 7.80-7.84 (m, 3H, H_{ar}), 8.08-8.14 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 20.18 (CH_3), 20.37 (CH_3), 20.90 (CH_3), 21.05 (CH_3), 54.31 (CH), 55.38 (CH), 95.42 (d, J_{CP} = 117.3 Hz, C), 127.61 (d, J_{CP} = 129.4 Hz, C_{ar}), 130.60 (d, J_{CP} = 15.3 Hz, CH_{ar}), 131.50 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, CH_{ar}), 135.70 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 137.25 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = −3.6 ppm. IR (ATR): 597, 696, 725, 892, 1054, 1351, 1458, 1567, 1706, 1867, 2259, 2978, 3124 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 683.5 $[M - BF_4]^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{36}H_{61}N_4BF_4PO$ 682.4648; found, 682.4650.

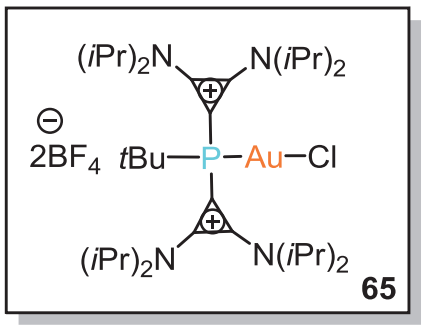


To a solution of **61** (100 mg, 0.21 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at RT, was added *m*-CPBA (35 mg, 0.21 mmol). The solution was then stirred for 2 hours. Evaporation of the solvent under vacuum, and recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O afforded **64** as a white solid (95 mg, 90 %). M.p. 113-116°C.

^1H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.37 (t, *J* = 7.8 Hz, 24H, CH_3), 1.45 (d, *J* = 22.8 Hz, 9H, CH_3), 3.92 (sept, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH), 4.14 (m, 2H, CH), 7.61-7.74 (m, 3H, CH_{ar}), 7.89-7.97 (m, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 18.19 (CH_3), 19.23 (CH_3), 19.28 (CH_3), 20.61 (CH_3), 24.53 (CH_3), 35.92 (d, J_{CP} = 74.2 Hz, C), 48.29 (CH), 54.41 (CH), 99.13 (d, J_{CP} = 58.3 Hz, C), 129.43 (d, J_{CP} = 11.7 Hz, CH_{ar}), 130.55 (d, J_{CP} = 90.8 Hz, C), 131.53 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, CHar), 133.16 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH_{ar}), 139.07 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_3CN, 25°C): δ = +33.6 ppm. IR (ATR): 525, 628, 732, 894, 1050, 1271, 1377, 1462, 1559, 1865, 2979 cm^-

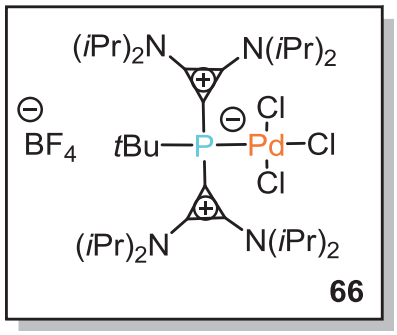
[1]. MS (DCI-CH_4): *m/z*: 417.3 [M^+]. HRMS (DCI-CH_4): calcd for $C_{25}H_{42}N_2PO$ 417.3035; found, 417.3037.

Procedure for the preparation of the complexes of the mono- and di-cyclopropeniophosphines.



[$AuCl(SMe_2)$] (32 mg, 0.11 mmol) was added to a solution of **51** (80 mg, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at −20°C. The solution was slowly warmed to RT and stirred for 2 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, **65** was isolated as a yellow solid (89 mg, 93%). Recrystallization at −20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave yellow crystals. M.p. 185-188°C.

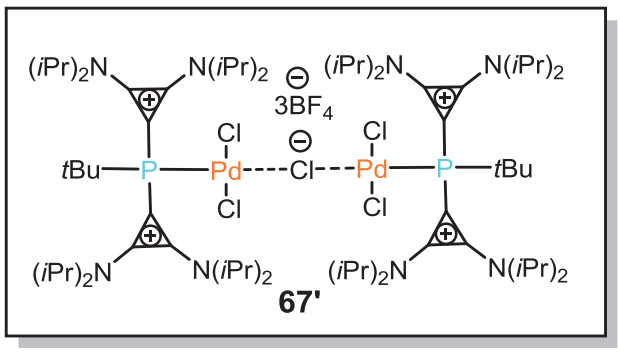
^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.43 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.46 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.47 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.55 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.63 (d, J = 22.2 Hz, 9H, CH_3), 4.20 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH), 4.35 (m, 4H, CH). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 21.02 (CH_3), 21.19 (CH_3), 21.56 (CH_3), 27.37 (d, J_{CP} = 7.8 Hz, CH_3), 39.42 (d, J_{CP} = 29.9 Hz, C), 53.95 (CH), 56.37 (CH), 89.67 (d, J_{CP} = 37.2 Hz, C), 139.85 (d, J_{CP} = 7.1 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_3CN, 25°C): δ = +17.0 ppm. IR (ATR): 578, 651, 682, 892, 1032, 1050, 1149, 1376, 1454, 1555, 1845, 2939, 2978 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 879.4 [M – BF_4]$^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{65}AuClBF_4N_4P$ 879.4336; found, 879.4356.



[K_2PdCl_4] (32 mg, 0.098 mmol) was added to a solution of **51** (72 mg, 0.098 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) at −20°C. The solution was slowly warmed to RT and stirred for 12 hours. After filtration and evaporation of the solvent under vacuum, **66** was isolated as an orange solid (90 mg, 97 %). M.p. 117-119°C.

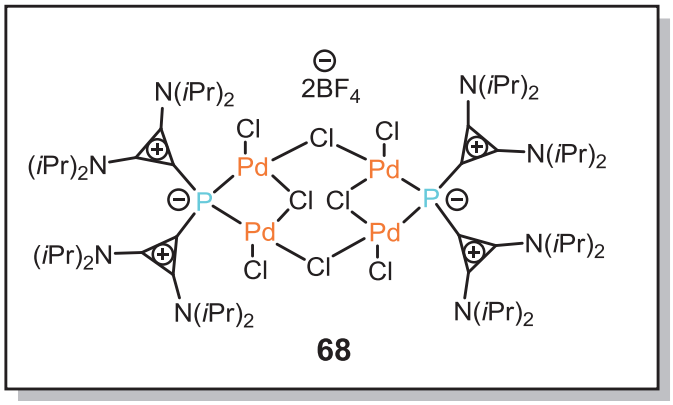
^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.52 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.53 (d, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3), 1.57 (d, J = 6.9 Hz, 24H, CH_3), 1.74 (d, J = 19.8 Hz, 9H, CH_3), 4.35 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH), 4.94 (sept, J = 6.9 Hz, 4H, CH). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.98 (CH_3), 22.31 (CH_3), 22.39 (CH_3), 22.49 (CH_3), 30.79 (d, J_{CP} = 4.75 Hz, CH_3), 40.16 (d, J_{CP} = 20.99 Hz, C), 54.21 (CH), 58.29 (CH), 95.02 (d, J_{CP} = 16.5 Hz, C), 139.85 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +21.5 ppm. IR (ATR): 582, 678,

729, 886, 1034, 1111, 1266, 1374, 1452, 1541, 1840, 2925. MS (ES^+): *m/z*: 771.3 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{65}Cl_3N_4PPd$ 769.3053; found 769.3046.



$[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ (43 mg, 0.16 mmol) was added to a solution of **51** (82 mg, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at −20°C. The solution was then stirred at −20°C for 2 hours. After filtration and evaporation of the solvent under vacuum, **67** was isolated as an orange solid (165 mg, 85 %). Recrystallization at −20°C from CH_2Cl_2/Et_2O afforded orange crystals. M.p. 116-118°C.

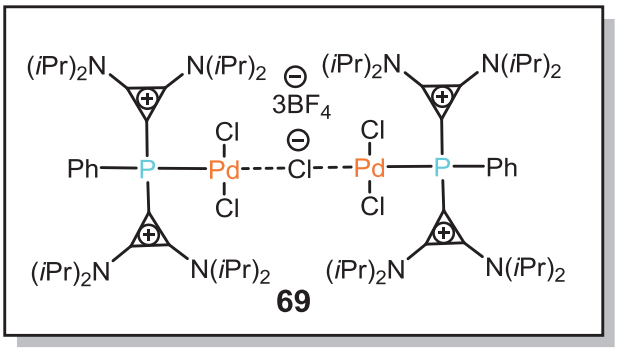
^1H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.52-1.59 (m, 96H, CH_3), 1.75 (d, J = 15.9 Hz, 18H, CH_3), 4.38 (m, 8H, CH), 4.78 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.88 (CH_3), 22.14 (CH_3), 22.21 (CH_3), 30.61 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, CH_3), 41.90 (d, J_{CP} = 32.19 Hz, C), 54.85 (CH), 58.54 (CH), 91.85 (d, J_{CP} = 69.6 Hz, C), 139.75 (d, J_{CP} = 17.8 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +22.6 ppm. IR (ATR): 582, 679, 732, 893, 1051, 1148, 1269, 1376, 1454, 1546, 1843, 2980 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 823.3 [M – BF_4]$^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{34}H_{65}Cl_2BF_4N_4PPd$ 823.3400; found, 823.3405.



$[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ (113 mg, 0.44 mmol) was added to a solution of **51** (80 mg, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at −20°C. The solution was slowly warmed to RT and stirred for 12 hours. After filtration, and evaporation of the solvent under vacuum, **68** was isolated as an orange solid (680 mg, 82 %). Recrystallization at RT from $CHCl_3$ gave orange crystals. M.p. 207-209°C.

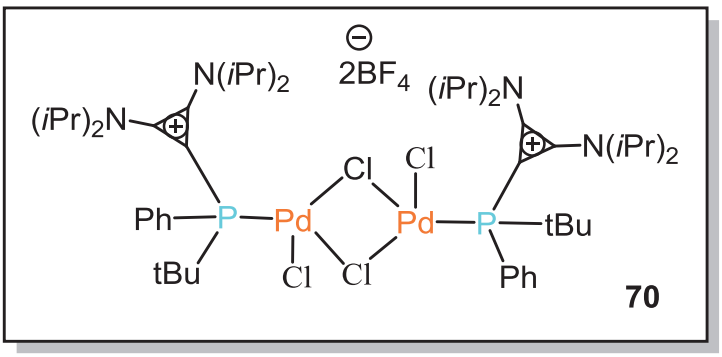
^1H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.42 (d, J = 7.2 Hz, 48H, CH_3), 1.60 (d, J = 6.8 Hz, 48H, CH_3), 4.26-4.31 (m, 8H, CH), 5.09 (m, 8H, CH). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 21.04 (brs, CH_3), 53.32 (brs, CH), 56.02 (brs, CH), 137.38 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, C), the quaternary C-atom in □-position of the P-center is not observed. ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = −62.3 ppm. IR (ATR): 578, 680, 733, 802, 893, 1027, 1146, 1262, 1342, 1454, 1510, 1560, 1850, 2329,

2974, 3002 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 855.1 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{30}H_{56}Cl_4N_4PPd_2$ 855.1071; found, 855.1090.



[$Pd(MeCN)_2Cl_2$] (43 mg, 0.16 mmol) was added to a solution of **L46** (80 mg, 0.11 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at −20°C. The solution was slowly warmed to RT and stirred for 2 hours. After filtration, and evaporation of the solvent under vacuum, **69** was isolated as an orange solid (181 mg, 91 %). M.p. 85-88°C.

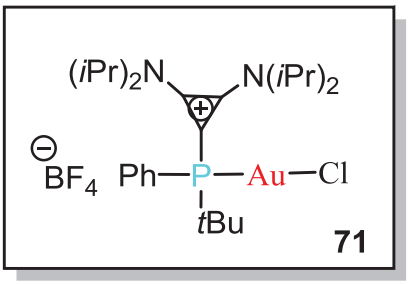
^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.15 (d, J = 6.4 Hz, 24H, CH_3), 1.26 (d, J = 6.4 Hz, 24H, CH_3), 1.41 (d, J = 6.8 Hz, 48H, CH_3), 4.31 (m, 16H, CH), 7.77-7.86 (m, 6H, H_{ar}), 8.37-8.43 (m, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 20.35 (CH_3), 20.87 (CH_3), 21.01 (CH_3), 54.00 (CH), 56.66 (CH), 130.37 (d, J_{CP} = 13.0 Hz, CH_{ar}), 135.71 (brs, CH_{ar}), 137.23 (d, J_{CP} = 13.5 Hz, CH_{ar}), 137.59 (brs, C), the quaternary C-atom in □-position of the P-center is not observed. ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = −3.4 ppm. IR (ATR): 576, 694, 732, 893, 1034, 1147, 1268, 1376, 1454, 1559, 1851, 2930 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 843.3 [$M - BF_4$]$^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{36}H_{61}Cl_2BF_4N_4PPd$ 840.3117; found, 840.3109.



[$Pd(MeCN)_2Cl_2$] (62 mg, 0.24 mmol) was added to a solution **61** (80 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) at −20°C. The solution was slowly warmed to RT and was stirred for 2 hours. After filtration, and evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (5 mL) affording **70** as an solid (178 mg, 87 %). M.p. 132-135°C.

^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.24-1.39 (m, 48H, CH_3), 1.60 (d, J = 18.4 Hz, 18H, CH_3), 3.95 (m, 4H, CH), 4.22 (m, 4H, CH), 7.66-7.75 (m, 6H, H_{ar}), 8.35-8.39 (m, 4H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 20.65 (CH_3), 20.84 (CH_3), 21.61 (CH_3), 29.11 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH_3), 38.00 (d, J_{CP} = 25.0 Hz, C), 52.50 (CH), 57.66 (CH), 99.30 (d, J_{CP} = 33.3 Hz, C), 125.39 (d, J_{CP} = 52.7 Hz, CH_{ar}), 129.35 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, CH_{ar}), 133.55 (CH_{ar}), 135.65 (d, J_{CP} = 10.6 Hz,

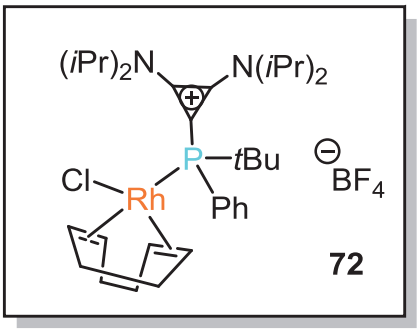
CH_{ar}), 139.75 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_3CN, 25°C): δ = +45.0 ppm. IR (ATR): 592, 696, 753, 803, 1050, 1375, 1455, 1546, 1858, 2925 cm^{-1}. MS (ES$^+$): *m/z*: 577.1 [M$^+$]. HRMS (ES$^+$): calcd for $C_{25}H_{42}Cl_2N_2PPd$ 577.1501; found, 577.1507.



A mixture of [ClAu(SMe_2)] (48 mg, 164 mmol), and **61** (80 mg, 164 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) was stirred at -20°C for 1 hour. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (10 mL) and dried, affording **71** as an orange solid (116 mg, 98 %). Recrystallization at -20 °C from CH_2Cl_2/Et_2O gave orange crystals.

71, 98 %, Orange crystals, Mp: 113-116 °C.

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.40 (d, *J* = 6.0 Hz 12H, CH_3), 1.47 (d, *J* = 6.8 Hz 12H, CH_3), 1.60 (d, *J* = 19.2 Hz, 9H, CH_3), 4.04 (sept, *J* = 6.4 Hz, 2H, CH), 4.22 (brs, 2H, CH), 7.66 (s, 3H, H_{ar}), 7.85-7.89 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.05 (CH_3), 21.44 (CH_3), 21.69 (CH_3), 21.73 (CH_3), 28.21 (d, J_{CP} = 6.7 Hz, CH_3), 37.26 (d, J_{CP} = 32.3 Hz, C-*t*Bu), 48.15 (CH), 56.65 (CH), 95.29 (d, J_{CP} = 30.4 Hz, C), 125.43 (d, J_{CP} = 55.2 Hz, C_{ar}), 130.29 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, CH_{ar}), 133.06 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 133.64 (d, J_{CP} = 12.7 Hz, CH_{ar}), 139.54 (d, J_{CP} = 7.1 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = + 35.00 ppm. IR (ATR): 580, 684, 804, 894, 1049, 1260, 1376, 1455, 1562, 1861, 2970 cm^{-1}. MS (ES$^+$): *m/z*: 633.2 [M$^+$]. HRMS (ES$^+$): calcd for $C_{25}H_{42}AuClN_2P^+$ 633.2440; found, 633.2446.

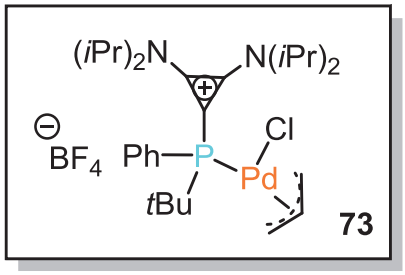


A mixture of [Rh(cod)Cl]$_2$ (40 mg, 0.082 mmol), and **61** (80 mg, 0.164 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) was stirred at RT for 1 hour. After concentration under vacuum, the residue was washed with pentane and dried, affording **72** as an orange solid (118 mg, 98 %).

72, 98 %, Orange solid, Mp: 176-180 °C.

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.30-1.45 (m, 24H, CH_3), 1.49 (d, *J* = 15.6 Hz, 9H, CH_3), 1.97-2.45 (m, 8H, $CH_{2(cod)}$), 3.90 (brs, 2H, CH), 4.03 (brs, 2H, CH), 5.43 (brs, 2H, $CH_{(cod)}$), 5.62 (brs, 2H, $CH_{(cod)}$), 7.60 (s, 3H, H_{ar}), 7.83 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 22.20 (brs, CH_3), 27.37 (CH_2), 29.32 (d, J_{CP} = 5.2 Hz, CH_3), 29.79 (CH_2), 32.06 (CH_2), 34.18 (CH_2), 36.43 (d, J_{CP} = 17.7 Hz, C-*t*Bu), 48.31 (CH), 57.60 (CH), 68.98 (d, *J* = 13.3 Hz, $CH_{(cod)}$), 72.72 (d, *J* = 13.2 Hz, $CH_{(cod)}$), 103.87 (d, J_{CP} = 5.2 Hz, C), 105.33 (dd, *J* = 6.2 and 12.2 Hz, $CH_{(cod)}$), 106.38 (dd, *J* = 7.0 and 14.6 Hz, $CH_{(cod)}$), 127.75 (d, J_{CP} = 33.3 Hz, C_{ar}), 129.39 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, CH_{ar}), 131.82 (CH_{ar}), 133.91 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, CH_{ar}), 139.85 (d, J_{CP}

= 7.5 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +40.88 (d, J_{PRh} = 147.5 Hz) ppm. IR (ATR): 574, 698, 752, 800, 1048, 1260, 1375, 1455, 1531, 1858, 2875, 2925 cm^{-1}.

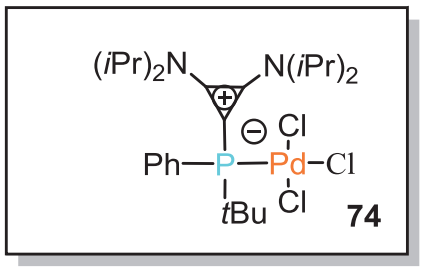


73

To a cooled (-20 °C) solid mixture of [Pd(allyl)Cl]$_2$ (30 mg, 0.082 mmol), and **61** (80 mg, 0.164 mmol), THF (6 mL) was added and the solution was stirred for 1 hour. After removing solvent under vacuum, **73** was obtained as an orange solid (106 mg, 96 %). Recrystallization at -20 °C from CH_2Cl_2/Et_2O gave orange crystals.

73, 96 %, Orange crystals, Mp: 130-135°C.

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.16-1.46 (m, 33H, CH_3), 2.91 (d, J = 12.0 Hz, 1H, CH_2), 3.11 (d, J = 12.0 Hz, 1H, CH_2), 3.96-4.17 (m, 4H, CH), 4.40 (m, 1H, CH), 4.90 (m, 1H, CH), 5.66 (m, 1H, CH), 7.64 (s, 3H, H_{ar}), 7.74-7.85 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.37-22.17 (brs, CH_3), 28.32 (d, J_{CP} = 7.5 Hz, CH_3), 34.30 (d, J_{CP} = 17.7 Hz, C-*t*Bu), 48.38 (CH), 57.00 (CH), 57.62 (brs, CH_2), 81.32 (brs, CH_2), 102.08 (brs, C), 117.50 (brs, CH), 127.49 (d, J_{CP} = 38.2 Hz, C_{ar}), 129.75 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH_{ar}), 132.53 (CH_{ar}), 134.80 (d, J_{CP} = 13.5 Hz, CH_{ar}), 139.87 (brs, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +56.00 ppm. IR (ATR): 597, 698, 807, 1048, 1376, 1464, 1544, 1612, 1862, 2976 cm^{-1}. MS (ES$^+$): *m/z*: 585.2 [M$^+$]. HRMS (ES$^+$): calcd for $C_{28}H_{47}ClN_2PPd^+$ 585.2200; found, 585.2204.

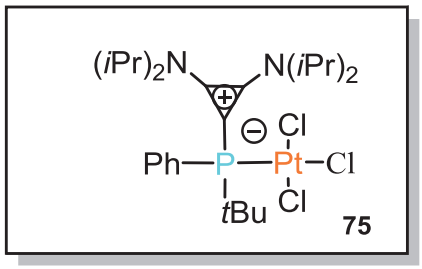


74

A mixture of K_2PdCl_4 (54 mg, 0.164 mmol), and **61** (80 mg, 0.164 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) was stirred at RT for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (5 mL) and dried, affording **74** as an orange solid (113 mg, 98 %).

74, 98 %, Orange solid, Mp: 119-121°C.

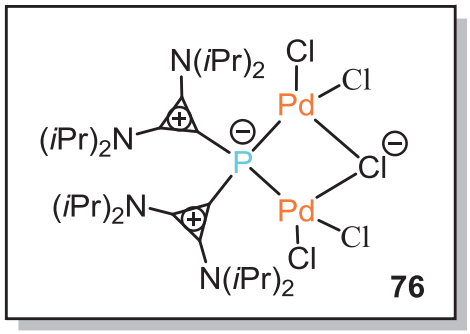
^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.25-1.49 (m, 24H, CH_3), 1.61 (d, J = 17.2 Hz, 9H, CH_3), 3.93-4.14 (m, 4H, CH), 7.58-7.65 (m, 3H, H_{ar}), 8.39-8.44 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.84-22.45 (brs, CH_3), 30.03 (d, J_{CP} = 4.02 Hz, CH_3), 36.91 (d, J_{CP} = 23.3 Hz, C-*t*Bu), 47.45 (CH), 57.62 (CH), 103.40 (d, J_{CP} = 18.4 Hz, C), 127.30 (d, J_{CP} = 46.8 Hz, C_{ar}), 129.06 (d, J_{CP} = 10.8 Hz, CH_{ar}), 132.64 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{ar}), 136.01 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH_{ar}), 139.87 (d, J_{CP} = 8.7 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +44.54 ppm. IR (ATR): 534, 697, 804, 1032, 1112, 1263, 1373, 1452, 1538, 1860, 2877, 2975 cm^{-1}. MS (ES): *m/z*: 577.1 [M - Cl]$^+$. HRMS (ES): calcd for $C_{25}H_{42}Cl_2N_2PPd^+$ 577.1501; found, 577.1512.



A mixture of K_2PtCl_4 (59 mg, 0.143 mmol), and **61** (70 mg, 0.143 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) was stirred at RT for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (10 mL) and dried, affording **75** as an orange solid (100 mg, 99 %).

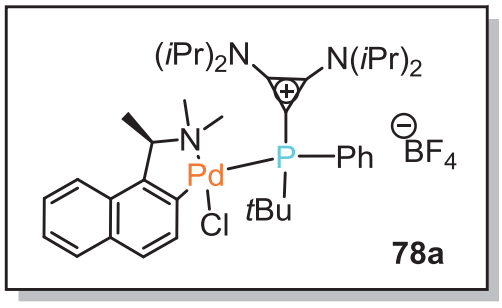
75, 99 %, Orange solid, Mp: 281-283 °C.

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 1.16-1.43 (m, 24H, CH_3), 1.56 (d, J = 17.2 Hz, 9H, CH_3), 4.08 (m, 4H, 4CH), 7.55-7.62 (m, 3H, CH_{ar}), 8.35-8.39 (m, 2H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = 21.52-22.36 (brs, CH_3), 29.69 (d, J_{CP} = 4.02 Hz, CH_3), 35.13 (d, J_{CP} = 32.9 Hz, C-*t*Bu), 47.56 (CH), 57.58 (CH), 102.22 (d, J_{CP} = 29.3 Hz, C), 127.27 (d, J_{CP} = 56.3 Hz, C_{ar}), 128.87 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_{ar}), 132.26 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{ar}), 135.67 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{ar}), 140.02 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = + 23.79 ppm (J_{PPt} = 3911.5 Hz).



HCl (8.4 µL, 0.280 mmol) was added to **68** (264 mg, 0.140 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL), and the solution was stirred at RT for 12 hours. After filtration and evaporation of the solvent under vacuum, **76** was obtained as an orange solid (110 mg, 88 %). Recrystallization at −20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave orange crystals. M.p. 172-175°C.

^{1}H NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 1.41 (d, J = 7.2 Hz, 24H, CH_3), 1.60 (d, J = 6.8 Hz, 24H, CH_3), 4.27 (m, 4H, CH), 5.17 (m, 4H, CH). ^{13}C NMR (CD_3CN, 25°C): δ = 20.97 (CH_3), 21.08 (CH_3), 52.98 (CH), 55.82 (CH), 95.52 (brs, C), 137.53 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, C). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = −75.6 ppm. IR (ATR): 570, 679, 731, 798, 893, 1031, 1109, 1145, 1260, 1375, 1452, 1549, 1850, 2931, 2970 cm^{-1}. MS (ES^+): *m/z*: 785.2 $[M - Cl_2 - Cl]^+$. HRMS (ES^+): calcd for $C_{30}H_{56}Cl_2N_4PPd_2^{2+}$; 785.1699, found; 785.1746.



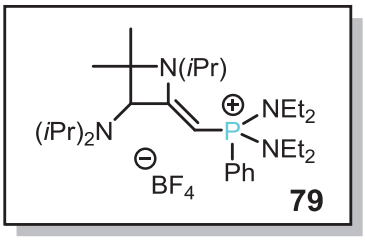
A mixture of palladium (II) chloro-*N,N*-dimethyl(1-naphthyl)amine (60 mg, 0.088 mmol), and **61** (86 mg, 0.176 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) was stirred at RT for 2 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (10 mL) and dried, affording **78a** as an orange solid (72 mg, 98%), and as a mixture of two diastereoisomers in a 50/50 ratio.

78a, 98 %, Orange solid, Mp: 123-125 °C.

^{31}P NMR (CD_2Cl_2, 25°C): δ = +50.13; +52.02 ppm. IR (ATR): 588, 699, 812, 937, 1049, 1184, 1375, 1457, 1534, 1724, 1858, 2974 cm^{-1}. MS (ES$^+$): *m/z*: 740.3 [M]$^+$. HRMS (ES$^+$): calcd for $C_{39}H_{58}ClN_3PPd^+$ 740.3103; found, 740.3104.

Procedure for the preparation of the vinyl phosphonium **79**

$PhP(NEt_2)_2$ (78 mg, 0.308 mmol) was added to the bis(diisopropylamino)cyclopropenium salt **XXXIII** (100 mg, 0.308 mmol) in THF (5 mL). The resulting mixture was heated at 60°C for 24 hours. After cooling down to RT, the solvent was evaporated under vacuum, and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (3 x 20 mL). After drying over Na_2SO_4, the organic phase was concentrated and the crude residue was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate), affording **79** as an oily solid (110 mg, 62 %).



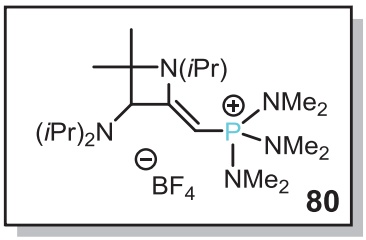
79

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 0.77 (d, *J* = 7.0. Hz, 3H, CH_3), 1.00 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH_3), 1.07 (brs, 6H, CH_3), 1.15 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H, CH_3), 1.19 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, CH_3), 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.37 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 3.13-3.23 (m, 10H, CH and CH_2), 3.37 (sept, *J* = 7.0 Hz, 1H, CH), 3.62 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, CH), 3.82 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H, CH), 7.68-7.70 (m, 3H, H_{ar}), 7.73-7.77 (m, 2H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 13.46 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_3), 13.66 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_3), 22.02 (CH_3), 22.48 (CH_3), 23.47 (CH_3), 24.44 (CH_3), 27.65 (CH_3), 39.87 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, CH_2), 40.15 (d, J_{CP} = 4.1 Hz, CH_2), 50.49 (CH), 54.85 (d, J_{CP} = 148.9 Hz, CH), 66.77 (d, J_{CP} = 14.6 Hz, CH), 77.01 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, C), 126.85 (d, J_{CP} = 130.5 Hz, C_{ar}), 129.99 (d, J_{CP} = 13.4 Hz, CH_{ar}), 132.29 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, CH_{ar}), 133.87 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 170.35 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, CN), ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = +48.20 ppm. MS (ES$^+$): *m/z*: 489.4 [M$^+$]. HRMS (ES$^+$): calcd for $C_{29}H_{54}N_4P$ 489.4086; found 489.4083. IR (ATR): 547, 698, 952, 1020, 1158, 1350, 1509, 1569, 1604, 2978 cm^{-1}.

Procedure for the preparation of the vinyl phosphonium **80**

$P(NMe_2)_3$ (112 µL, 0.617 mmol) was added to the bis(diisopropylamino)cyclopropenium salt **XXXIII** (200 mg, 0.617 mmol) in THF (10 mL) and the resulting mixture was heated at 60°C for 24 hours. After cooling down to RT, the solvent was was evaporated under vacuum, the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (30 mL) and washed with an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (3 x 30 mL). After drying over Na_2SO_4, the organic phase was concentrated and the

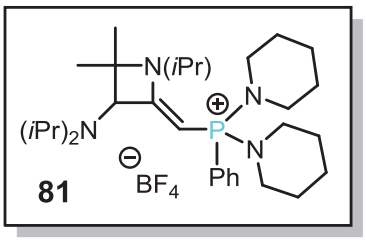
crude residue was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate), affording **80** as an oily solid (171 mg, 57 %).



^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 1.05 (d, J = 6.3 Hz, 6H, CH_3), 1.11 (d, J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.33 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 1.35 (d, J = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.44 (s, 3H, CH_3), 2.75 (d, J = 9.9 Hz, 18H, CH_3), 3.14-3.23 (m, 3H, CH), 3.78-3.90 (m, 2H, CH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 22.71 (CH_3), 23.29 (CH_3), 23.63 (CH_3), 24.49 (CH_3), 27.79 (CH_3), 37.11 (d, J_{CP} = 4.5 Hz, CH_3), 50.28 (CH), 52.46 (d, J_{CP} = 181.7 Hz, CH), 66.61 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, CH), 76.80 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, C), 170.69 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CN), ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = +49.93 ppm. MS (ES^+): m/z: 400.3 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{21}H_{47}N_5P$ 400.3569; found 400.3571.

Procedure for the preparation of the vinyl phosphonium **81**

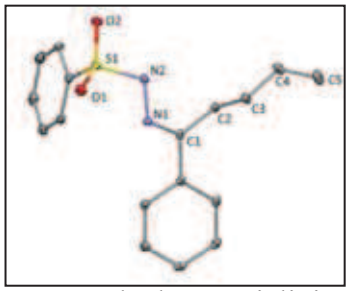
$PPhN(CH_2)_5$ (188 mg, 0.579 mmol) was added to the bis(diisopropylamino)cyclopropenium salt **XXXIII** (160 mg, 0.579 mmol) in THF (8 mL) and the resulting mixture was heated at 60°C for 24 hours. After cooling down to RT, the solvent was evaporated under vacuum, and the residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and washed with an aqueous saturated solution of $NaBF_4$ (3 x 20 mL). After drying over Na_2SO_4, the organic phase was concentrated and the crude solid was purified by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate), affording **81** as a white solid (291 mg, 85 %). Recrystallization at −20°C from CH_2Cl_2/Et_2O gave **81** as colorless crystals. M.p. 153-156 °C.



^{1}H NMR ($CDCl_3$, 25°C): δ = 0.68 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 0.87 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 1.05 (d, J = 6.0 Hz, 6H, CH_3), 1.18 (d, J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.32 (3H, CH_3), 1.33 (3H, CH_3), 1.60-1.73 (m, 12H, CH_2), 3.13-3.21 (m, 10H, CH and CH_2), 3.35 (sept, J = 6.6 Hz, 1H, CH), 3.56 (d, J = 6.8 Hz, 1H, CH), 3.78 (d, J = 3.0 Hz, 1H, CH), 7.66-7.78 (m, 5H, H_{ar}). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 21.69 (CH_3), 22.29 (CH_3), 23.46 (CH_3), 23.80 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, CH_2), 24.35 (CH_3), 26.09 (d, J_{CP} = 4.5 Hz, CH_2), 26.14 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH_2), 27.52 (CH_3), 46.82, (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_2), 50.22 (CH), 53.92 (d, J_{CP} = 150.3 Hz, CH), 66.55 (d, J_{CP} = 14.6 Hz, CH), 76.93 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C), 125.67 (d, J_{CP} = 132.7 Hz, C_{ar}), 130.05 (J_{CP} = 13.5 Hz, CH_{ar}), 132.69 (J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{ar}), 133.79 (J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 170.25 (CN). ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = +45.04 ppm. MS (ES^+): m/z: 513.4 [M^+]. HRMS (ES^+): calcd for $C_{31}H_{54}N_4P$ 513.4086; found 513.4075. IR (ATR): 826, 953, 1048, 1242, 1405, 1611, 2968, 3671 cm^{-1}.

ANNEXES

Composé 3a



a = 8.4632(10) Å α = 118.642(3)°
b = 10.3269(12) Å β = 94.263(4)°
c = 10.4631(13) Å γ = 96.948(3)°

Volume	787.42(17) Å³	Crystal Class	Triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C_{17} H_{18} N_2 O_2 S_1	M_r	314.41
Cell determined from	3941 reflections	Cell θ range =	2 - 33°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.30 × 0.30 mm
D_x	1.33	F000	332.000
μ	0.214 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.90	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	7347
Independent reflections	3967
Rint	0.0176
θ_{max}	33.7170
h =	-13 → 13
k =	-16 → 16
l =	-16 → 16

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.33 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.37 e $Å^{-3}$
Reflections used	2826
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	199
S =	1.11
R-factor	0.035
weighted R-factor	0.038
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.200 0.146 0.723E-01 $0.159E^{-01}$

Distances

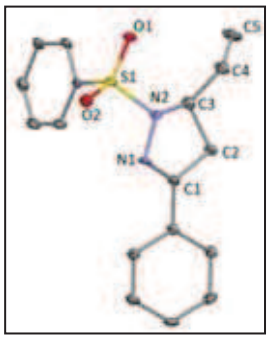
C1	C2	1.5106(19)Å		C1	C12	1.484(2)Å
C1	N1	1.2954(17)Å		C2	C3	1.5436(19)Å
C2	H21	0.975Å		C2	H22	0.976Å
C3	C4	1.501(2)Å		C3	H31	0.975Å
C3	H32	0.982Å		C4	C5	1.320(2)Å
C4	H41	0.952Å		C5	H51	0.954Å
C5	H52	0.939Å		C6	C7	1.377(3)Å
C6	C11	1.403(2)Å		C6	S1	1.7708(15)Å
C7	C8	1.397(2)Å		C7	H71	0.938Å
C8	C9	1.400(2)Å		C8	H81	0.939Å
C9	C10	1.376(3)Å		C9	H91	0.958Å
C10	C11	1.400(2)Å		C10	H101	0.939Å
C11	H111	0.915Å		C12	C13	1.412(2)Å
C12	C17	1.4038(19)Å		C13	C14	1.384(2)Å
C13	H131	0.932Å		C14	C15	1.394(2)Å
C14	H141	0.950Å		C15	C16	1.391(2)Å
C15	H151	0.925Å		C16	C17	1.386(3)Å
C16	H161	0.941Å		C17	H171	0.950Å
S1	O2	1.4381(14)Å		S1	O1	1.4311(10)Å
S1	N2	1.6576(12)Å		N2	N1	1.397(2)Å
N2	H2	0.902Å				

Angles

C2	C1	C12	120.70(12)°		C2	C1	N1	124.49(15)°
C12	C1	N1	114.80(13)°		C1	C2	C3	112.57(10)°
C1	C2	H21	109.939°		C3	C2	H21	108.698°
C1	C2	H22	109.180°		C3	C2	H22	108.859°
H21	C2	H22	107.460°		C2	C3	C4	111.53(11)°
C2	C3	H31	109.330°		C4	C3	H31	109.696°
C2	C3	H32	108.978°		C4	C3	H32	110.786°
H31	C3	H32	106.375°		C3	C4	C5	124.95(17)°
C3	C4	H41	117.837°		C5	C4	H41	117.203°
C4	C5	H51	122.889°		C4	C5	H52	120.934°
H51	C5	H52	116.164°		C7	C6	C11	121.94(15)°
C7	C6	S1	119.04(11)°		C11	C6	S1	118.92(14)°
C6	C7	C8	119.27(14)°		C6	C7	H71	121.375°
C8	C7	H71	119.349°		C7	C8	C9	119.49(19)°
C7	C8	H81	119.675°		C9	C8	H81	120.822°
C8	C9	C10	120.58(16)°		C8	C9	H91	119.925°
C10	C9	H91	119.471°		C9	C10	C11	120.68(15)°
C9	C10	H101	119.914°		C11	C10	H101	119.395°
C6	C11	C10	117.97(18)°		C6	C11	H111	120.778°
C10	C11	H111	121.241°		C1	C12	C13	120.14(12)°
C1	C12	C17	122.14(13)°		C13	C12	C17	117.70(15)°

C12	C13	C14	121.19(13)°		C12	C13	H131	119.996°
C14	C13	H131	118.815°		C13	C14	C15	120.36(15)°
C13	C14	H141	119.553°		C15	C14	H141	120.090°
C14	C15	C16	119.07(17)°		C14	C15	H151	120.270°
C16	C15	H151	120.656°		C15	C16	C17	120.95(14)°
C15	C16	H161	120.543°		C17	C16	H161	118.490°
C12	C17	C16	120.73(14)°		C12	C17	H171	120.591°
C16	C17	H171	118.679°		C6	S1	O2	108.87(7)°
C6	S1	O1	108.86(7)°		O2	S1	O1	119.76(7)°
C6	S1	N2	106.21(7)°		O2	S1	N2	104.80(7)°
O1	S1	N2	107.50(6)°		S1	N2	N1	111.29(9)°
S1	N2	H2	113.411°		N1	N2	H2	118.302°
C1	N1	N2	118.47(12)°					

Composé 12a



a = 8.227(2) Å α = 68.86(2)°
b = 9.008(3) Å β = 73.32(2)°
c = 11.3940(16) Å γ = 77.71(2)°

Volume	748.8(4) Å³	Crystal Class	Triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C_{17} H_{16} N_2 O_2 S_1	M_r	312.39
Cell determined from	2143 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.15 × 0.25 mm
D_x	1.39	F000	328.000
μ	1.993 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.13	T_{max}	0.74

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	5480
Independent reflections	2189
Rint	0.1283
θ_{max}	61.1881
h =	-9 → 9
k =	-10 → 9
l =	-12 → 9

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.58 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.51 e $Å^{-3}$
Reflections used	1391

Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	199
S =	1.10
R-factor	0.075
weighted R-factor	0.088
Δ/σ_{max}	0.0001
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	7.36 4.09 4.15 0.180

Distances

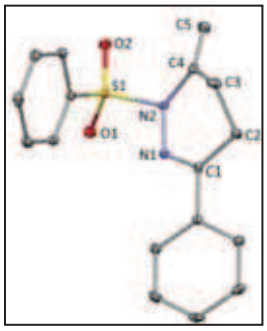
C1	C2	1.501(7)Å		C1	C12	1.470(7)Å
C1	N1	1.279(6)Å		C2	C3	1.550(8)Å
C2	H22	0.978Å		C2	H21	0.964Å
C3	C4	1.489(8)Å		C3	N2	1.509(6)Å
C3	H31	0.984Å		C4	C5	1.317(8)Å
C4	H41	0.944Å		C5	H52	0.942Å
C5	H51	0.937Å		C6	C7	1.383(8)Å
C6	C11	1.404(7)Å		C6	S1	1.745(7)Å
C7	C8	1.386(9)Å		C7	H71	0.936Å
C8	C9	1.397(8)Å		C8	H81	0.928Å
C9	C10	1.376(9)Å		C9	H91	0.935Å
C10	C11	1.372(9)Å		C10	H101	0.939Å
C11	H111	0.941Å		C12	C13	1.398(7)Å
C12	C17	1.389(7)Å		C13	C14	1.378(7)Å
C13	H131	0.947Å		C14	C15	1.387(8)Å
C14	H141	0.933Å		C15	C16	1.382(8)Å
C15	H151	0.945Å		C16	C17	1.388(8)Å
C16	H161	0.932Å		C17	H171	0.940Å
S1	O2	1.423(4)Å		S1	O1	1.438(4)Å
S1	N2	1.667(4)Å		N1	N2	1.420(6)Å

Angles

C2	C1	C12	125.1(4)°	C2	C1	N1	113.9(4)°
C12	C1	N1	120.8(4)°	C1	C2	C3	101.3(4)°
C1	C2	H22	111.905°	C3	C2	H22	110.724°
C1	C2	H21	111.046°	C3	C2	H21	111.688°
H22	C2	H21	109.934°	C2	C3	C4	112.5(5)°
C2	C3	N2	99.2(4)°	C4	C3	N2	113.3(5)°
C2	C3	H31	109.822°	C4	C3	H31	109.258°
N2	C3	H31	112.502°	C3	C4	C5	121.4(7)°
C3	C4	H41	118.992°	C5	C4	H41	119.603°
C4	C5	H52	121.598°	C4	C5	H51	120.787°
H52	C5	H51	117.615°	C7	C6	C11	119.9(6)°

C7	C6	S1	119.2(4)°		C11	C6	S1	120.9(5)°
C6	C7	C8	120.4(5)°		C6	C7	H71	119.265°
C8	C7	H71	120.347°		C7	C8	C9	119.5(6)°
C7	C8	H81	119.505°		C9	C8	H81	121.001°
C8	C9	C10	119.6(6)°		C8	C9	H91	120.473°
C10	C9	H91	119.949°		C9	C10	C11	121.6(6)°
C9	C10	H101	119.807°		C11	C10	H101	118.600°
C6	C11	C10	119.0(6)°		C6	C11	H111	119.805°
C10	C11	H111	121.213°		C1	C12	C13	120.8(5)°
C1	C12	C17	120.4(4)°		C13	C12	C17	118.8(5)°
C12	C13	C14	120.7(5)°		C12	C13	H131	119.558°
C14	C13	H131	119.713°		C13	C14	C15	119.9(5)°
C13	C14	H141	119.213°		C15	C14	H141	120.842°
C14	C15	C16	120.0(5)°		C14	C15	H151	120.161°
C16	C15	H151	119.820°		C15	C16	C17	120.1(5)°
C15	C16	H161	120.035°		C17	C16	H161	119.902°
C12	C17	C16	120.5(5)°		C12	C17	H171	119.566°
C16	C17	H171	119.978°		C6	S1	O2	108.9(2)°
C6	S1	O1	108.4(3)°		O2	S1	O1	119.7(2)°
C6	S1	N2	107.4(2)°		O2	S1	N2	106.8(2)°
O1	S1	N2	104.8(2)°		C1	N1	N2	108.2(4)°
C3	N2	S1	119.0(4)°		C3	N2	N1	109.3(4)°
S1	N2	N1	113.3(3)°					

Composé 13a



a = 8.3491(3) Å α = 69.881(3)°
b = 8.6820(4) Å β = 70.260(3)°
c = 11.7084(4) Å γ = 79.544(3)°

Volume	748.04(5) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	$C_{17}\ H_{16}\ N_2\ O_2\ S_1$	M_r	312.39
Cell determined from	8348 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.25 mm
D_x	1.39	F000	328.000
μ	0.225 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.95	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	16545

Independent reflections	3699
Rint	0.0246
θ_{max}	29.3077
h =	-11 → 11
k =	-11 → 11
l =	-15 → 16

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.32 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.48 e Å^{-3}
Reflections used	3263
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	199
S =	1.06
R-factor	0.031
weighted R-factor	0.038
Δ/σ_{max}	0.0009
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	7.43 2.91 5.47 1.46

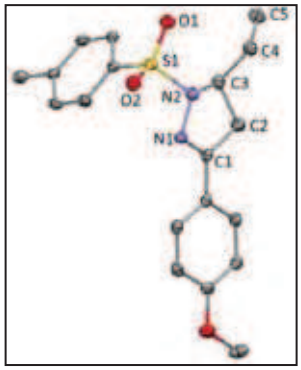
Distances

C1	C2	1.5107(14)Å		C1	C12	1.4858(14)Å
C1	N1	1.2877(14)Å		C2	C3	1.5292(16)Å
C2	H22	0.974Å		C2	H21	0.967Å
C3	C4	1.4852(16)Å		C3	H32	1.009Å
C3	H31	0.989Å		C4	C5	1.3354(16)Å
C4	N2	1.4469(13)Å		C5	H52	0.982Å
C5	H51	0.958Å		C6	C7	1.3932(14)Å
C6	C11	1.3979(14)Å		C6	S1	1.7622(11)Å
C7	C8	1.3946(16)Å		C7	H71	0.956Å
C8	C9	1.3900(16)Å		C8	H81	0.940Å
C9	C10	1.3952(17)Å		C9	H91	0.951Å
C10	C11	1.3901(15)Å		C10	H101	0.957Å
C11	H111	0.962Å		C12	C13	1.4036(15)Å
C12	C17	1.3970(15)Å		C13	C14	1.3878(15)Å
C13	H131	0.955Å		C14	C15	1.3968(17)Å
C14	H141	0.962Å		C15	C16	1.3915(17)Å
C15	H151	0.947Å		C16	C17	1.3969(15)Å
C16	H161	0.961Å		C17	H171	0.956Å
S1	O1	1.4330(8)Å		S1	O2	1.4324(8)Å
S1	N2	1.6893(9)Å		N1	N2	1.4086(11)Å

Angles

C2	C1	C12	120.03(9)°	C2	C1	N1	123.85(9)°
C12	C1	N1	116.08(9)°	C1	C2	C3	108.27(9)°
C1	C2	H22	110.223°	C3	C2	H22	108.985°
C1	C2	H21	109.820°	C3	C2	H21	111.885°
H22	C2	H21	107.660°	C2	C3	C4	110.22(9)°
C2	C3	H32	107.734°	C4	C3	H32	108.629°
C2	C3	H31	111.220°	C4	C3	H31	110.793°
H32	C3	H31	108.131°	C3	C4	C5	124.51(10)°
C3	C4	N2	113.60(9)°	C5	C4	N2	121.78(10)°
C4	C5	H52	118.033°	C4	C5	H51	121.401°
H52	C5	H51	120.565°	C7	C6	C11	121.73(10)°
C7	C6	S1	118.80(8)°	C11	C6	S1	119.46(8)°
C6	C7	C8	118.67(10)°	C6	C7	H71	121.016°
C8	C7	H71	120.313°	C7	C8	C9	120.25(10)°
C7	C8	H81	119.867°	C9	C8	H81	119.876°
C8	C9	C10	120.44(10)°	C8	C9	H91	119.490°
C10	C9	H91	120.069°	C9	C10	C11	120.15(10)°
C9	C10	H101	120.164°	C11	C10	H101	119.664°
C6	C11	C10	118.75(10)°	C6	C11	H111	120.297°
C10	C11	H111	120.947°	C1	C12	C13	121.18(10)°
C1	C12	C17	120.03(9)°	C13	C12	C17	118.79(10)°
C12	C13	C14	120.52(11)°	C12	C13	H131	120.399°
C14	C13	H131	119.078°	C13	C14	C15	120.31(11)°
C13	C14	H141	118.969°	C15	C14	H141	120.720°
C14	C15	C16	119.70(10)°	C14	C15	H151	119.793°
C16	C15	H151	120.510°	C15	C16	C17	119.97(10)°
C15	C16	H161	119.677°	C17	C16	H161	120.345°
C12	C17	C16	120.71(10)°	C12	C17	H171	120.370°
C16	C17	H171	118.907°	C6	S1	O1	109.24(5)°
C6	S1	O2	108.96(5)°	O1	S1	O2	119.69(5)°
C6	S1	N2	104.46(5)°	O1	S1	N2	106.71(5)°
O2	S1	N2	106.70(5)°	C1	N1	N2	119.45(9)°
C4	N2	S1	120.81(7)°	C4	N2	N1	121.46(8)°
S1	N2	N1	107.51(6)°				

Composé 12e



a = 18.6020(3) Å α = 90°

b = 8.62078(13) Å β = 94.5816(15)°

c = 21.9820(4) Å γ = 90°

Volume	3513.84(10) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 1 2_1/c 1	Z =	8
Formula	C_{19} H_{20} N_2 O_3 S_1	M_r	356.45
Cell determined from	9395 reflections	Cell θ range =	3 - 61°
Temperature	100K		
Shape	stick		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.10 × 0.30 mm
D_x	1.35	F000	1504.000
μ	1.810 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.66	T_{max}	0.91

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	22922
Independent reflections	5295
Rint	0.0300
θ_{max}	60.6065
h =	-20 → 20
k =	-7 → 9
l =	-24 → 24

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.35 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.84 e $Å^{-3}$
Reflections used	4601
Cutoff: I >	2.50σ(I)
Parameters refined	451
S =	1.10
R-factor	0.043
weighted R-factor	0.052
Δ/σ_{max}	0.0009
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	11.4 3.26 8.77 2.36

Distances

O1	S1	1.4281(18)Å		O2	S1	1.4212(18)Å
O3	C16	1.359(3)Å		O3	C19	1.421(3)Å
O4	S2	1.4277(16)Å		O5	S2	1.4287(16)Å
O6	C35	1.371(3)Å		O6	C38	1.426(3)Å
S1	N2	1.659(2)Å		S1	C6	1.759(2)Å
S2	N4	1.6510(18)Å		S2	C25	1.763(2)Å
N1	N2	1.429(3)Å		N1	C1	1.287(3)Å

N2	C3	1.497(3)Å		N3	N4	1.428(2)Å
N3	C20	1.280(3)Å		N4	C22	1.490(3)Å
C1	C2	1.497(3)Å		C1	C13	1.462(3)Å
C2	C3	1.529(3)Å		C2	H21	0.986Å
C2	H22	0.972Å		C3	C4	1.479(4)Å
C3	H31	0.985Å		C4	C5	1.315(4)Å
C4	H41	0.958Å		C5	H51	0.969Å
C5	H52	0.960Å		C6	C7	1.396(3)Å
C6	C11	1.390(3)Å		C7	C8	1.376(4)Å
C7	H71	0.925Å		C8	C9	1.389(3)Å
C8	H81	0.936Å		C9	C10	1.399(3)Å
C9	C12	1.497(4)Å		C10	C11	1.383(4)Å
C10	H101	0.947Å		C11	H111	0.942Å
C12	H123	0.941Å		C12	H122	0.958Å
C12	H121	0.948Å		C13	C14	1.392(3)Å
C13	C18	1.400(3)Å		C14	C15	1.390(3)Å
C14	H141	0.954Å		C15	C16	1.386(3)Å
C15	H151	0.936Å		C16	C17	1.393(4)Å
C17	C18	1.370(3)Å		C17	H171	0.934Å
C18	H181	0.941Å		C19	H193	0.974Å
C19	H192	0.983Å		C19	H191	0.967Å
C20	C21	1.504(3)Å		C20	C32	1.465(3)Å
C21	C22	1.537(3)Å		C21	H211	0.979Å
C21	H212	0.967Å		C22	C23	1.458(4)Å
C22	H221	1.031Å		C23	C24	1.323(4)Å
C23	H231	0.960Å		C24	H241	0.965Å
C24	H242	0.975Å		C25	C26	1.392(3)Å
C25	C30	1.391(3)Å		C26	C27	1.381(3)Å
C26	H261	0.954Å		C27	C28	1.392(3)Å
C27	H271	0.954Å		C28	C29	1.390(3)Å
C28	C31	1.502(3)Å		C29	C30	1.387(3)Å
C29	H291	0.941Å		C30	H301	0.930Å
C31	H313	0.933Å		C31	H312	0.938Å
C31	H311	0.964Å		C32	C33	1.385(3)Å
C32	C37	1.402(3)Å		C33	C34	1.386(3)Å
C33	H331	0.929Å		C34	C35	1.385(3)Å
C34	H341	0.941Å		C35	C36	1.388(3)Å
C36	C37	1.374(3)Å		C36	H361	0.931Å
C37	H371	0.950Å		C38	H383	0.961Å
C38	H382	0.962Å		C38	H381	0.964Å

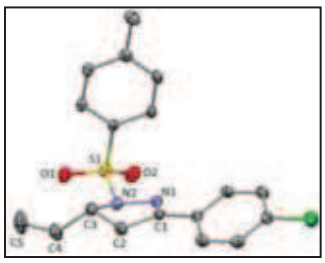
Angles

C16	O3	C19	118.0(2)°		C35	O6	C38	116.93(17)°
O1	S1	O2	120.19(11)°		O1	S1	N2	105.10(10)°

O2	S1	N2	105.98(10)°		O1	S1	C6	108.95(11)°
O2	S1	C6	108.96(10)°		N2	S1	C6	106.83(10)°
O4	S2	O5	120.63(10)°		O4	S2	N4	106.39(9)°
O5	S2	N4	104.37(9)°		O4	S2	C25	107.98(10)°
O5	S2	C25	108.57(10)°		N4	S2	C25	108.34(9)°
N2	N1	C1	108.09(18)°		S1	N2	N1	112.51(14)°
S1	N2	C3	119.92(16)°		N1	N2	C3	109.02(17)°
N4	N3	C20	106.99(17)°		S2	N4	N3	114.42(13)°
S2	N4	C22	121.06(15)°		N3	N4	C22	109.32(16)°
N1	C1	C2	112.9(2)°		N1	C1	C13	121.7(2)°
C2	C1	C13	125.2(2)°		C1	C2	C3	102.7(2)°
C1	C2	H21	111.752°		C3	C2	H21	110.459°
C1	C2	H22	112.783°		C3	C2	H22	111.206°
H21	C2	H22	107.907°		N2	C3	C2	99.79(19)°
N2	C3	C4	113.2(2)°		C2	C3	C4	114.1(2)°
N2	C3	H31	109.481°		C2	C3	H31	109.029°
C4	C3	H31	110.715°		C3	C4	C5	124.3(3)°
C3	C4	H41	116.385°		C5	C4	H41	119.347°
C4	C5	H51	120.323°		C4	C5	H52	118.468°
H51	C5	H52	121.203°		S1	C6	C7	118.81(18)°
S1	C6	C11	120.60(17)°		C7	C6	C11	120.6(2)°
C6	C7	C8	119.0(2)°		C6	C7	H71	121.523°
C8	C7	H71	119.418°		C7	C8	C9	121.9(2)°
C7	C8	H81	118.270°		C9	C8	H81	119.829°
C8	C9	C10	118.0(2)°		C8	C9	C12	121.0(2)°
C10	C9	C12	121.0(2)°		C9	C10	C11	121.3(2)°
C9	C10	H101	118.147°		C11	C10	H101	120.540°
C6	C11	C10	119.2(2)°		C6	C11	H111	120.309°
C10	C11	H111	120.494°		C9	C12	H123	111.437°
C9	C12	H122	110.953°		H123	C12	H122	107.567°
C9	C12	H121	110.960°		H123	C12	H121	108.627°
H122	C12	H121	107.127°		C1	C13	C14	121.1(2)°
C1	C13	C18	121.0(2)°		C14	C13	C18	117.9(2)°
C13	C14	C15	121.4(2)°		C13	C14	H141	119.237°
C15	C14	H141	119.342°		C14	C15	C16	119.4(2)°
C14	C15	H151	121.112°		C16	C15	H151	119.476°
O3	C16	C15	124.6(2)°		O3	C16	C17	115.6(2)°
C15	C16	C17	119.8(2)°		C16	C17	C18	120.2(2)°
C16	C17	H171	118.586°		C18	C17	H171	121.215°
C13	C18	C17	121.2(2)°		C13	C18	H181	117.785°
C17	C18	H181	121.026°		O3	C19	H193	108.661°
O3	C19	H192	110.285°		H193	C19	H192	110.269°
O3	C19	H191	108.747°		H193	C19	H191	108.985°

H192	C19	H191	109.856°		N3	C20	C21	113.56(19)°
N3	C20	C32	123.43(19)°		C21	C20	C32	122.98(19)°
C20	C21	C22	101.51(18)°		C20	C21	H211	113.068°
C22	C21	H211	114.186°		C20	C21	H212	108.629°
C22	C21	H212	111.490°		H211	C21	H212	107.825°
N4	C22	C21	98.81(17)°		N4	C22	C23	117.5(2)°
C21	C22	C23	115.4(2)°		N4	C22	H221	120.935°
C21	C22	H221	111.036°		C23	C22	H221	94.274°
C22	C23	C24	123.2(3)°		C22	C23	H231	115.353°
C24	C23	H231	121.352°		C23	C24	H241	123.738°
C23	C24	H242	112.911°		H241	C24	H242	123.341°
S2	C25	C26	119.93(17)°		S2	C25	C30	119.52(17)°
C26	C25	C30	120.5(2)°		C25	C26	C27	119.4(2)°
C25	C26	H261	119.978°		C27	C26	H261	120.643°
C26	C27	C28	121.3(2)°		C26	C27	H271	120.101°
C28	C27	H271	118.554°		C27	C28	C29	118.3(2)°
C27	C28	C31	120.8(2)°		C29	C28	C31	121.0(2)°
C28	C29	C30	121.5(2)°		C28	C29	H291	118.863°
C30	C29	H291	119.587°		C25	C30	C29	118.9(2)°
C25	C30	H301	120.470°		C29	C30	H301	120.576°
C28	C31	H313	111.424°		C28	C31	H312	108.646°
H313	C31	H312	106.288°		C28	C31	H311	112.350°
H313	C31	H311	110.234°		H312	C31	H311	107.628°
C20	C32	C33	119.63(19)°		C20	C32	C37	121.64(19)°
C33	C32	C37	118.7(2)°		C32	C33	C34	121.7(2)°
C32	C33	H331	120.253°		C34	C33	H331	118.062°
C33	C34	C35	118.8(2)°		C33	C34	H341	120.286°
C35	C34	H341	120.861°		O6	C35	C34	123.7(2)°
O6	C35	C36	116.11(19)°		C34	C35	C36	120.2(2)°
C35	C36	C37	120.8(2)°		C35	C36	H361	118.725°
C37	C36	H361	120.509°		C32	C37	C36	119.8(2)°
C32	C37	H371	119.957°		C36	C37	H371	120.192°
O6	C38	H383	106.427°		O6	C38	H382	108.871°
H383	C38	H382	109.981°		O6	C38	H381	110.675°
H383	C38	H381	111.379°		H382	C38	H381	109.443°

Composé 12f



a = 13.3289(3) Å α = 90°
b = 9.3220(2) Å β = 102.639(2)°
c = 14.4331(3) Å γ = 90°

Volume	1749.89(7) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 1 2_1/n 1	Z =	4
Formula	C_{18} H_{17} Cl_1 N_2 O_2 S_1	M_r	360.86
Cell determined from	5302 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	180K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.25 mm
D_x	1.37	F000	752.000
μ	0.350 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.89	T_{max}	0.93

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	20185
Independent reflections	4334
Rint	0.0285
θ_{max}	29.3556
h =	-17 → 18
k =	-12 → 12
l =	-19 → 18

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.19 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.36 e $Å^{-3}$
Reflections used	3137
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	217
S =	1.05
R-factor	0.040
weighted R-factor	0.053
Δ/σ_{max}	0.0005
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	19.6 -7.12 17.2

Distances

C1	C2	1.509(2)Å		C1	C13	1.470(2)Å
C1	N1	1.282(2)Å		C2	C3	1.538(3)Å
C2	H21	0.993Å		C2	H22	0.984Å
C3	C4	1.489(3)Å		C3	N2	1.502(2)Å
C3	H31	1.027Å		C4	C5	1.313(4)Å
C4	H41	0.983Å		C5	H51	0.971Å
C5	H52	0.962Å		C6	C7	1.393(2)Å
C6	C11	1.393(2)Å		C6	S1	1.7603(19)Å
C7	C8	1.387(3)Å		C7	H71	0.957Å

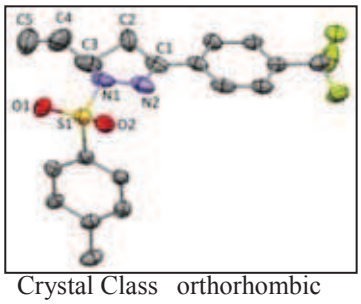
C8	C9	1.393(3)Å		C8	H81	0.935Å
C9	C10	1.396(3)Å		C9	C12	1.502(3)Å
C10	C11	1.387(3)Å		C10	H101	0.952Å
C11	H111	0.939Å		C12	H121	0.965Å
C12	H122	0.945Å		C12	H123	0.947Å
C13	C14	1.392(2)Å		C13	C18	1.398(2)Å
C14	C15	1.392(3)Å		C14	H141	0.972Å
C15	C16	1.372(3)Å		C15	H151	0.950Å
C16	C17	1.388(3)Å		C16	Cl1	1.7452(18)Å
C17	C18	1.382(3)Å		C17	H171	0.963Å
C18	H181	0.957Å		N1	N2	1.422(2)Å
N2	S1	1.6646(15)Å		O1	S1	1.4311(14)Å
O2	S1	1.4314(14)Å				

Angles

C2	C1	C13	124.86(15)°		C2	C1	N1	113.96(16)°
C13	C1	N1	121.18(15)°		C1	C2	C3	101.17(14)°
C1	C2	H21	112.067°		C3	C2	H21	111.168°
C1	C2	H22	108.867°		C3	C2	H22	110.753°
H21	C2	H22	112.277°		C2	C3	C4	113.96(17)°
C2	C3	N2	100.17(13)°		C4	C3	N2	113.32(17)°
C2	C3	H31	112.165°		C4	C3	H31	104.929°
N2	C3	H31	112.594°		C3	C4	C5	123.4(3)°
C3	C4	H41	117.115°		C5	C4	H41	119.474°
C4	C5	H51	113.951°		C4	C5	H52	121.171°
H51	C5	H52	124.873°		C7	C6	C11	120.63(17)°
C7	C6	S1	119.99(13)°		C11	C6	S1	119.38(13)°
C6	C7	C8	119.18(15)°		C6	C7	H71	120.592°
C8	C7	H71	120.224°		C7	C8	C9	121.42(16)°
C7	C8	H81	119.913°		C9	C8	H81	118.645°
C8	C9	C10	118.24(17)°		C8	C9	C12	121.03(18)°
C10	C9	C12	120.73(18)°		C9	C10	C11	121.45(16)°
C9	C10	H101	118.571°		C11	C10	H101	119.982°
C6	C11	C10	119.06(16)°		C6	C11	H111	120.148°
C10	C11	H111	120.765°		C9	C12	H121	112.219°
C9	C12	H122	109.890°		H121	C12	H122	108.281°
C9	C12	H123	109.587°		H121	C12	H123	108.675°
H122	C12	H123	108.088°		C1	C13	C14	120.46(16)°
C1	C13	C18	120.32(15)°		C14	C13	C18	119.19(16)°
C13	C14	C15	120.55(17)°		C13	C14	H141	119.398°
C15	C14	H141	120.053°		C14	C15	C16	118.89(17)°
C14	C15	H151	120.884°		C16	C15	H151	120.224°
C15	C16	C17	121.97(17)°		C15	C16	Cl1	118.89(14)°
C17	C16	Cl1	119.15(15)°		C16	C17	C18	118.84(17)°

C16	C17	H171	120.405°		C18	C17	H171	120.736°
C13	C18	C17	120.55(16)°		C13	C18	H181	119.099°
C17	C18	H181	120.343°		C1	N1	N2	107.91(14)°
C3	N2	N1	109.32(13)°		C3	N2	S1	119.81(12)°
N1	N2	S1	111.83(11)°		C6	S1	N2	107.03(8)°
C6	S1	O1	108.94(8)°		N2	S1	O1	104.89(8)°
C6	S1	O2	108.73(9)°		N2	S1	O2	106.06(8)°
O1	S1	O2	120.39(9)°					

Composé 12g



a = 9.3456(4) Å α = 90°
b = 23.4904(6) Å β = 90°
c = 16.3941(5) Å γ = 90°

Volume	3599.0(2) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P b c a	Z =	8
Formula	C_{19} H_{17} F_3 N_2 O_2 S_1	M_r	394.42
Cell determined from	11576 reflections	Cell θ range =	3 - 72°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.10 × 0.25 × 0.25 mm
D_x	1.46	F000	1632.000
μ	2.031 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.54	T_{max}	0.82

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	32618
Independent reflections	3456
Rint	0.0339
θ_{max}	71.9270
h =	-9 → 11
k =	-28 → 28
l =	-19 → 20

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.52 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.51 e $Å^{-3}$
Reflections used	3161
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	262
S =	1.01

R-factor	0.089
weighted R-factor	0.085
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	23.0 24.2 22.2 9.30 2.11

Distances

C1	C2	1.504(5)Å		C1	C13	1.486(5)Å
C1	N1	1.281(4)Å		C2	C3	1.654(6)Å
C2	C30	1.423(9)Å		C2	H21	0.930Å
C2	H22	0.930Å		C2	H23	0.930Å
C2	H24	0.930Å		C3	C4	1.429(7)Å
C3	C30	1.342(10)Å		C3	H31	0.930Å
C3	H32	0.930Å		C4	C5	1.341(4)Å
C4	N2	1.455(4)Å		C4	C50	1.303(4)Å
C4	C30	1.503(8)Å		C5	C50	1.167(11)Å
C5	H51	0.930Å		C5	H52	0.930Å
C6	C7	1.390(4)Å		C6	C11	1.385(5)Å
C6	S1	1.761(3)Å		C7	C8	1.384(5)Å
C7	H71	0.942Å		C8	C9	1.380(5)Å
C8	H81	0.926Å		C9	C10	1.393(5)Å
C9	C12	1.513(6)Å		C10	C11	1.387(5)Å
C10	H101	0.933Å		C11	H111	0.937Å
C12	H121	0.967Å		C12	H123	0.967Å
C12	H122	0.958Å		C13	C14	1.386(5)Å
C13	C18	1.395(4)Å		C14	C15	1.368(5)Å
C14	H141	0.943Å		C15	C16	1.396(4)Å
C15	H151	0.942Å		C16	C17	1.379(5)Å
C16	C19	1.480(5)Å		C17	C18	1.384(6)Å
C17	H171	0.941Å		C18	H181	0.943Å
C19	F3	1.328(4)Å		C19	F1	1.341(4)Å
C19	F2	1.336(4)Å		S1	O2	1.430(3)Å
S1	O1	1.429(2)Å		S1	N2	1.671(2)Å
N2	N1	1.389(4)Å		C50	H501	0.930Å
C50	H502	0.930Å		C30	H22	1.286Å
C30	H301	0.930Å		C30	H302	0.930Å
H21	H23	0.784Å		H22	H24	0.786Å

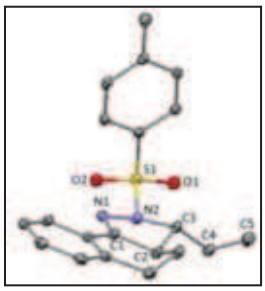
Angles

C2	C1	C13	120.7(3)°		C2	C1	N1	123.7(3)°
C13	C1	N1	115.6(3)°		C1	C2	C3	107.3(3)°
C1	C2	C30	107.2(4)°		C3	C2	C30	51.0(4)°
C1	C2	H21	109.717°		C3	C2	H21	110.287°

C30	C2	H21	142.567°		C1	C2	H22	110.146°
C3	C2	H22	109.906°		C30	C2	H22	62.181°
H21	C2	H22	109.467°		C1	C2	H23	110.152°
C3	C2	H23	62.673°		C30	C2	H23	110.440°
H21	C2	H23	49.855°		H22	C2	H23	139.253°
C1	C2	H24	109.502°		C3	C2	H24	142.569°
C30	C2	H24	110.091°		H21	C2	H24	62.805°
H22	C2	H24	50.017°		H23	C2	H24	109.467°
C2	C3	C4	106.2(4)°		C2	C3	C30	55.5(4)°
C4	C3	C30	65.6(4)°		C2	C3	H31	110.716°
C4	C3	H31	110.654°		C30	C3	H31	91.042°
C2	C3	H32	110.048°		C4	C3	H32	109.694°
C30	C3	H32	158.852°		H31	C3	H32	109.467°
C3	C4	C5	122.3(5)°		C3	C4	N2	113.6(4)°
C5	C4	N2	124.1(4)°		C3	C4	C50	93.8(5)°
C5	C4	C50	52.4(5)°		N2	C4	C50	127.8(4)°
C3	C4	C30	54.4(4)°		C5	C4	C30	106.1(5)°
N2	C4	C30	104.6(4)°		C50	C4	C30	127.2(5)°
C4	C5	C50	62.2(4)°		C4	C5	H51	120.014°
C50	C5	H51	86.014°		C4	C5	H52	119.985°
C50	C5	H52	122.724°		H51	C5	H52	120.000°
C7	C6	C11	120.8(3)°		C7	C6	S1	118.8(3)°
C11	C6	S1	120.4(2)°		C6	C7	C8	118.7(3)°
C6	C7	H71	119.092°		C8	C7	H71	122.216°
C7	C8	C9	122.1(3)°		C7	C8	H81	118.887°
C9	C8	H81	118.981°		C8	C9	C10	117.9(4)°
C8	C9	C12	120.7(3)°		C10	C9	C12	121.4(4)°
C9	C10	C11	121.5(3)°		C9	C10	H101	118.667°
C11	C10	H101	119.797°		C6	C11	C10	118.9(3)°
C6	C11	H111	120.189°		C10	C11	H111	120.862°
C9	C12	H121	110.791°		C9	C12	H123	108.062°
H121	C12	H123	109.459°		C9	C12	H122	110.092°
H121	C12	H122	109.263°		H123	C12	H122	109.145°
C1	C13	C14	121.8(3)°		C1	C13	C18	120.4(3)°
C14	C13	C18	117.8(3)°		C13	C14	C15	121.1(3)°
C13	C14	H141	118.982°		C15	C14	H141	119.878°
C14	C15	C16	121.0(3)°		C14	C15	H151	120.108°
C16	C15	H151	118.888°		C15	C16	C17	118.5(3)°
C15	C16	C19	121.4(3)°		C17	C16	C19	120.0(3)°
C16	C17	C18	120.3(3)°		C16	C17	H171	119.352°
C18	C17	H171	120.300°		C13	C18	C17	121.2(3)°
C13	C18	H181	119.524°		C17	C18	H181	119.234°
C16	C19	F3	113.8(3)°		C16	C19	F1	112.7(3)°

F3	C19	F1	104.3(3)°		C16	C19	F2	113.7(3)°
F3	C19	F2	106.2(3)°		F1	C19	F2	105.2(3)°
C6	S1	O2	108.42(14)°		C6	S1	O1	108.40(15)°
O2	S1	O1	119.62(15)°		C6	S1	N2	106.31(15)°
O2	S1	N2	106.18(15)°		O1	S1	N2	107.16(13)°
C4	N2	S1	121.9(2)°		C4	N2	N1	122.6(2)°
S1	N2	N1	110.2(2)°		C1	N1	N2	119.5(3)°
C4	C50	C5	65.5(4)°		C4	C50	H501	119.781°
C5	C50	H501	95.250°		C4	C50	H502	120.219°
C5	C50	H502	108.793°		H501	C50	H502	120.000°
C2	C30	C3	73.4(5)°		C2	C30	C4	115.1(5)°
C3	C30	C4	60.0(4)°		C2	C30	H22	39.753°
C3	C30	H22	110.228°		C4	C30	H22	149.894°
C2	C30	H301	107.778°		C3	C30	H301	82.102°
C4	C30	H301	107.585°		H22	C30	H301	98.276°
C2	C30	H302	108.396°		C3	C30	H302	166.383°
C4	C30	H302	108.419°		H22	C30	H302	75.982°
H301	C30	H302	109.467°		C2	H21	H23	65.073°
C2	H22	C30	78.066°		C2	H22	H24	64.991°
C30	H22	H24	138.969°		C2	H23	H21	65.072°
C2	H24	H22	64.991°					

Composé 12h



a = 8.2113(4) Å α = 90°
b = 18.8201(14) Å β = 100.691(6)°
c = 11.5719(8) Å γ = 90°

Volume	1757.3(2) Å³	Crystal Class	Monoclinic
Space group	P 1 2_1/c 1	Z =	4
Formula	C_{20} H_{20} N_2 O_2 S_1	M_r	352.46
Cell determined from	4485 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.25 × 0.30 mm
D_x	1.33	F000	744.000
μ	1.761 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.64	T_{max}	0.77

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans

Reflections measured	12709
Independent reflections	2655
Rint	0.0454
θ_{max}	60.7424
h =	-9 → 9
k =	-21 → 21
l =	-12 → 13

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.35 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.38 e Å^{-3}
Reflections used	2293
Cutoff: I >	2.00σ(I)
Parameters refined	226
S =	1.13
R-factor	0.040
weighted R-factor	0.042
Δ/σ_{max}	0.0011
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	7.44 -1.09 5.08

Distances

C6	C7	1.382(3)Å		C6	C11	1.393(3)Å
C6	S1	1.764(2)Å		C7	C8	1.384(3)Å
C7	H71	0.925Å		C8	C9	1.399(3)Å
C8	H81	0.932Å		C9	C10	1.390(3)Å
C9	C12	1.497(3)Å		C10	C11	1.377(3)Å
C10	H101	0.940Å		C11	H111	0.939Å
C12	H121	0.945Å		C12	H122	0.968Å
C12	H123	0.947Å		C13	C14	1.525(3)Å
C13	C2	1.508(3)Å		C13	H131	1.005Å
C13	H132	0.959Å		C14	C15	1.516(3)Å
C14	H141	0.966Å		C14	H142	0.966Å
C15	C16	1.396(3)Å		C15	C20	1.406(3)Å
C16	C17	1.374(3)Å		C16	H161	0.928Å
C17	C18	1.391(3)Å		C17	H171	0.942Å
C18	C19	1.372(3)Å		C18	H181	0.936Å
C19	C20	1.403(3)Å		C19	H191	0.937Å
C20	C1	1.460(3)Å		C1	C2	1.502(3)Å
C1	N1	1.281(3)Å		C2	C3	1.544(3)Å
C2	H21	1.013Å		C3	C4	1.486(3)Å
C3	N2	1.507(3)Å		C3	H31	0.973Å
C4	C5	1.309(3)Å		C4	H41	0.937Å
C5	H51	0.941Å		C5	H52	0.938Å

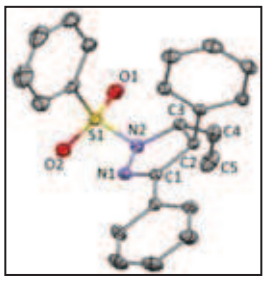
S1	O2	1.4298(14)Å		S1	O1	1.4273(15)Å
S1	N2	1.6674(17)Å		N2	N1	1.432(2)Å

Angles

C7	C6	C11	120.35(18)°		C7	C6	S1	119.45(15)°
C11	C6	S1	120.18(15)°		C6	C7	C8	119.76(18)°
C6	C7	H71	120.044°		C8	C7	H71	120.192°
C7	C8	C9	121.03(18)°		C7	C8	H81	120.697°
C9	C8	H81	118.274°		C8	C9	C10	117.76(19)°
C8	C9	C12	121.03(19)°		C10	C9	C12	121.20(19)°
C9	C10	C11	122.03(19)°		C9	C10	H101	118.974°
C11	C10	H101	118.994°		C6	C11	C10	119.05(18)°
C6	C11	H111	119.734°		C10	C11	H111	121.215°
C9	C12	H121	109.848°		C9	C12	H122	111.919°
H121	C12	H122	108.967°		C9	C12	H123	110.893°
H121	C12	H123	109.045°		H122	C12	H123	106.059°
C14	C13	C2	109.43(18)°		C14	C13	H131	108.592°
C2	C13	H131	108.375°		C14	C13	H132	110.736°
C2	C13	H132	109.899°		H131	C13	H132	109.758°
C13	C14	C15	113.47(17)°		C13	C14	H141	108.372°
C15	C14	H141	108.665°		C13	C14	H142	108.438°
C15	C14	H142	107.912°		H141	C14	H142	109.956°
C14	C15	C16	120.67(18)°		C14	C15	C20	121.41(18)°
C16	C15	C20	117.91(19)°		C15	C16	C17	121.8(2)°
C15	C16	H161	117.625°		C17	C16	H161	120.551°
C16	C17	C18	119.8(2)°		C16	C17	H171	120.528°
C18	C17	H171	119.685°		C17	C18	C19	120.1(2)°
C17	C18	H181	118.722°		C19	C18	H181	121.206°
C18	C19	C20	120.4(2)°		C18	C19	H191	119.935°
C20	C19	H191	119.626°		C15	C20	C19	119.96(19)°
C15	C20	C1	117.95(18)°		C19	C20	C1	122.03(18)°
C20	C1	C2	121.27(18)°		C20	C1	N1	124.62(18)°
C2	C1	N1	114.09(18)°		C13	C2	C1	111.91(18)°
C13	C2	C3	118.65(18)°		C1	C2	C3	100.36(16)°
C13	C2	H21	108.546°		C1	C2	H21	107.242°
C3	C2	H21	109.459°		C2	C3	C4	113.19(17)°
C2	C3	N2	98.85(15)°		C4	C3	N2	113.50(17)°
C2	C3	H31	110.965°		C4	C3	H31	108.504°
N2	C3	H31	111.648°		C3	C4	C5	124.0(2)°
C3	C4	H41	116.325°		C5	C4	H41	119.642°
C4	C5	H51	120.668°		C4	C5	H52	120.869°
H51	C5	H52	118.457°		C6	S1	O2	108.22(9)°
C6	S1	O1	108.78(9)°		O2	S1	O1	120.11(8)°
C6	S1	N2	107.37(9)°		O2	S1	N2	106.21(8)°

O1	S1	N2	105.49(9)°		C3	N2	S1	119.12(13)°
C3	N2	N1	108.45(14)°		S1	N2	N1	110.93(12)°
C1	N1	N2	107.18(16)°					

Composé 12i



a = 16.1473(2) Å α = 90°
b = 9.20963(12) Å β = 90°
c = 27.0145(4) Å γ = 90°

Volume	4017.35(9) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P c a 2_1	Z =	8
Formula	C_{23} H_{20} N_2 O_2 S_1	M_r	388.49
Cell determined from	16604 reflections	Cell θ range =	3 - 71°
Temperature	180K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.28	F000	1632.000
μ	1.594 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.68	T_{max}	0.79

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	30754
Independent reflections	7272
Rint	0.0195
θ_{max}	70.9257
h =	-19 → 18
k =	-11 → 11
l =	-33 → 31

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.40 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.17 e $Å^{-3}$
Reflections used	6871
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	506
S =	0.98
R-factor	0.031
weighted R-factor	0.037
Δ/σ_{max}	0.0004
Flack parameter	0.081(16)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.

P_0 - P_{n-1} = 9.33 4.82 9.49 1.22 1.62

Distances

C1	N1	1.287(2)Å		C1	C2	1.516(2)Å
C1	C12	1.453(3)Å		S1	O1	1.4254(19)Å
S1	O2	1.4276(15)Å		S1	N2	1.6585(14)Å
S1	C6	1.797(3)Å		N1	N2	1.410(2)Å
C2	C3	1.558(2)Å		C2	C18	1.512(3)Å
C2	H21	0.993Å		N2	C3	1.487(2)Å
C3	C4	1.501(2)Å		C3	H31	1.015Å
C4	C5	1.310(3)Å		C4	H41	0.913Å
C5	H51	0.963Å		C5	H52	0.967Å
C6	C7	1.397(4)Å		C6	C11	1.325(6)Å
C7	C8	1.390(4)Å		C7	H71	0.994Å
C8	C9	1.355(6)Å		C8	H81	0.996Å
C9	C10	1.343(7)Å		C9	H91	0.959Å
C10	C11	1.416(6)Å		C10	H101	0.969Å
C11	H111	0.978Å		C12	C13	1.409(3)Å
C12	C17	1.392(3)Å		C13	C14	1.384(4)Å
C13	H131	0.966Å		C14	C15	1.377(4)Å
C14	H141	0.963Å		C15	C16	1.388(4)Å
C15	H151	0.984Å		C16	C17	1.407(4)Å
C16	H161	0.987Å		C17	H171	0.957Å
C18	C19	1.391(3)Å		C18	C23	1.393(3)Å
C19	C20	1.398(3)Å		C19	H191	0.998Å
C20	C21	1.360(4)Å		C20	H201	0.979Å
C21	C22	1.379(3)Å		C21	H211	0.983Å
C22	C23	1.387(2)Å		C22	H221	0.974Å
C23	H231	0.979Å		O51	S51	1.4257(19)Å
N51	C51	1.283(2)Å		N51	N52	1.410(2)Å
S51	N52	1.6585(14)Å		S51	O52	1.4278(15)Å
S51	C56	1.727(4)Å		C51	C52	1.517(2)Å
C51	C62	1.483(3)Å		N52	C53	1.491(2)Å
C52	C53	1.562(2)Å		C52	C68	1.516(3)Å
C52	H521	0.990Å		C53	C54	1.499(2)Å
C53	H531	1.008Å		C54	C55	1.314(3)Å
C54	H541	0.924Å		C55	H551	0.966Å
C55	H552	0.946Å		C56	C57	1.385(4)Å
C56	C61	1.444(6)Å		C57	C58	1.384(4)Å
C57	H571	0.991Å		C58	C59	1.385(6)Å
C58	H581	0.968Å		C59	C60	1.423(6)Å
C59	H591	0.945Å		C60	C61	1.363(6)Å
C60	H601	0.980Å		C61	H611	0.978Å
C62	C63	1.390(4)Å		C62	C67	1.394(4)Å

C63	C64	1.379(4)Å		C63	H631	0.959Å
C64	C65	1.385(4)Å		C64	H641	0.962Å
C65	C66	1.367(3)Å		C65	H651	0.984Å
C66	C67	1.372(4)Å		C66	H661	0.984Å
C67	H671	0.979Å		C68	C69	1.386(3)Å
C68	C73	1.389(3)Å		C69	C70	1.382(3)Å
C69	H691	0.995Å		C70	C71	1.403(3)Å
C70	H701	0.990Å		C71	C72	1.381(3)Å
C71	H711	0.973Å		C72	C73	1.384(2)Å
C72	H721	0.966Å		C73	H731	0.958Å

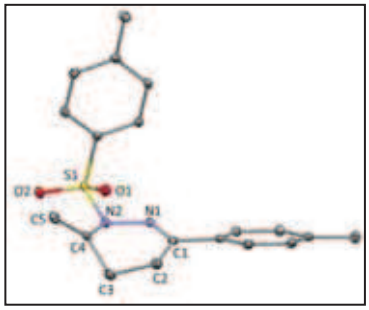
Angles

N1	C1	C2	114.99(14)°		N1	C1	C12	121.11(16)°
C2	C1	C12	123.85(15)°		O1	S1	O2	120.55(10)°
O1	S1	N2	104.75(11)°		O2	S1	N2	106.64(8)°
O1	S1	C6	110.12(15)°		O2	S1	C6	106.97(14)°
N2	S1	C6	107.05(8)°		C1	N1	N2	108.37(13)°
C1	C2	C3	101.74(12)°		C1	C2	C18	114.12(17)°
C3	C2	C18	113.36(14)°		C1	C2	H21	109.688°
C3	C2	H21	106.840°		C18	C2	H21	110.549°
S1	N2	N1	113.86(12)°		S1	N2	C3	120.72(11)°
N1	N2	C3	112.20(12)°		C2	C3	N2	102.48(12)°
C2	C3	C4	112.02(14)°		N2	C3	C4	112.43(14)°
C2	C3	H31	111.314°		N2	C3	H31	108.758°
C4	C3	H31	109.650°		C3	C4	C5	126.1(2)°
C3	C4	H41	115.070°		C5	C4	H41	118.727°
C4	C5	H51	120.752°		C4	C5	H52	121.330°
H51	C5	H52	117.912°		S1	C6	C7	116.2(3)°
S1	C6	C11	119.0(3)°		C7	C6	C11	124.8(3)°
C6	C7	C8	116.2(3)°		C6	C7	H71	121.201°
C8	C7	H71	122.558°		C7	C8	C9	120.0(3)°
C7	C8	H81	120.638°		C9	C8	H81	119.283°
C8	C9	C10	122.3(3)°		C8	C9	H91	117.198°
C10	C9	H91	120.478°		C9	C10	C11	119.7(5)°
C9	C10	H101	118.725°		C11	C10	H101	121.499°
C6	C11	C10	117.1(4)°		C6	C11	H111	121.264°
C10	C11	H111	121.539°		C1	C12	C13	120.29(19)°
C1	C12	C17	120.90(16)°		C13	C12	C17	118.7(2)°
C12	C13	C14	120.5(3)°		C12	C13	H131	119.644°
C14	C13	H131	119.743°		C13	C14	C15	120.9(3)°
C13	C14	H141	119.838°		C15	C14	H141	119.211°
C14	C15	C16	119.2(2)°		C14	C15	H151	120.639°
C16	C15	H151	120.125°		C15	C16	C17	120.8(2)°
C15	C16	H161	121.782°		C17	C16	H161	117.371°

C12	C17	C16	119.7(2)°		C12	C17	H171	120.771°
C16	C17	H171	119.532°		C2	C18	C19	120.99(19)°
C2	C18	C23	120.0(2)°		C19	C18	C23	119.0(2)°
C18	C19	C20	119.7(2)°		C18	C19	H191	119.638°
C20	C19	H191	120.660°		C19	C20	C21	120.8(3)°
C19	C20	H201	118.212°		C21	C20	H201	120.869°
C20	C21	C22	120.0(2)°		C20	C21	H211	119.747°
C22	C21	H211	120.197°		C21	C22	C23	120.23(18)°
C21	C22	H221	121.164°		C23	C22	H221	118.601°
C18	C23	C22	120.25(19)°		C18	C23	H231	121.004°
C22	C23	H231	118.745°		C51	N51	N52	108.63(13)°
O51	S51	N52	104.86(10)°		O51	S51	O52	120.86(10)°
N52	S51	O52	106.65(8)°		O51	S51	C56	108.57(14)°
N52	S51	C56	106.55(8)°		O52	S51	C56	108.47(13)°
N51	C51	C52	115.30(14)°		N51	C51	C62	120.59(16)°
C52	C51	C62	124.06(15)°		N51	N52	S51	113.55(12)°
N51	N52	C53	111.84(12)°		S51	N52	C53	119.86(11)°
C51	C52	C53	101.37(12)°		C51	C52	C68	114.23(17)°
C53	C52	C68	113.61(14)°		C51	C52	H521	108.509°
C53	C52	H521	108.493°		C68	C52	H521	110.160°
N52	C53	C52	102.69(12)°		N52	C53	C54	112.40(14)°
C52	C53	C54	111.70(13)°		N52	C53	H531	108.684°
C52	C53	H531	111.259°		C54	C53	H531	109.909°
C53	C54	C55	126.0(2)°		C53	C54	H541	114.572°
C55	C54	H541	119.365°		C54	C55	H551	118.998°
C54	C55	H552	119.179°		H551	C55	H552	121.802°
S51	C56	C57	122.2(3)°		S51	C56	C61	118.8(3)°
C57	C56	C61	119.0(3)°		C56	C57	C58	120.9(3)°
C56	C57	H571	119.255°		C58	C57	H571	119.676°
C57	C58	C59	120.2(3)°		C57	C58	H581	119.095°
C59	C58	H581	120.658°		C58	C59	C60	120.0(3)°
C58	C59	H591	119.327°		C60	C59	H591	120.564°
C59	C60	C61	120.0(4)°		C59	C60	H601	119.898°
C61	C60	H601	120.087°		C56	C61	C60	119.8(4)°
C56	C61	H611	116.914°		C60	C61	H611	123.256°
C51	C62	C63	121.16(19)°		C51	C62	C67	120.28(16)°
C63	C62	C67	118.52(19)°		C62	C63	C64	120.2(2)°
C62	C63	H631	118.573°		C64	C63	H631	121.256°
C63	C64	C65	120.1(3)°		C63	C64	H641	119.305°
C65	C64	H641	120.625°		C64	C65	C66	120.4(3)°
C64	C65	H651	121.217°		C66	C65	H651	118.408°
C65	C66	C67	119.8(2)°		C65	C66	H661	122.402°
C67	C66	H661	117.780°		C62	C67	C66	121.1(2)°

C62	C67	H671	120.257°		C66	C67	H671	118.681°
C52	C68	C69	121.24(19)°		C52	C68	C73	119.5(2)°
C69	C68	C73	119.2(2)°		C68	C69	C70	120.9(2)°
C68	C69	H691	117.887°		C70	C69	H691	121.214°
C69	C70	C71	119.3(3)°		C69	C70	H701	119.555°
C71	C70	H701	121.128°		C70	C71	C72	119.9(2)°
C70	C71	H711	121.816°		C72	C71	H711	118.265°
C71	C72	C73	120.04(18)°		C71	C72	H721	120.291°
C73	C72	H721	119.647°		C68	C73	C72	120.52(19)°
C68	C73	H731	120.672°		C72	C73	H731	118.802°

Composé 13c



a = 16.3928(5) Å α = 90°
b = 9.6784(4) Å β = 90°
c = 21.6701(10) Å γ = 90°

Volume	3438.1(2) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P b c a	Z =	8
Formula	C_{18} H_{17} Br_1 N_2 O_2 S_1	M_r	405.32
Cell determined from	6647 reflections	Cell θ range =	3 - 60°
Temperature	180K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.30 mm
D_x	1.57	F000	1648.000
μ	4.503 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.28	T_{max}	0.41

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	20058
Independent reflections	2598
Rint	0.0374
θ_{max}	60.5482
h =	-18 → 18
k =	-10 → 7
l =	-24 → 24

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-1.15 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.59 e $Å^{-3}$
Reflections used	2206

Cutoff: I >	2.00σ(I)
Parameters refined	217
S =	0.98
R-factor	0.059
weighted R-factor	0.069
Δ/σ_{max}	0.0005
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	19.3 20.3 17.4 6.97

Distances

O1	S1	1.419(3)Å		O2	S1	1.427(3)Å
C1	C2	1.509(6)Å		C1	C13	1.471(6)Å
C1	N1	1.292(5)Å		C2	C3	1.540(8)Å
C2	C30	1.512(9)Å		C2	H21	0.930Å
C2	H22	0.930Å		C2	H23	0.930Å
C2	H24	0.947Å		C3	C4	1.459(8)Å
C3	C30	1.282Å		C3	H31	0.946Å
C3	H32	0.937Å		C4	N2	1.431(5)Å
C4	C30	1.453(8)Å		C4	C50	1.368(8)Å
C4	C5	1.316(9)Å		C6	C7	1.366(5)Å
C6	C11	1.398(5)Å		C6	S1	1.761(4)Å
C7	C8	1.380(6)Å		C7	H71	0.934Å
C8	C9	1.394(6)Å		C8	H81	0.925Å
C9	C10	1.397(6)Å		C9	C12	1.491(6)Å
C10	C11	1.377(6)Å		C10	H101	0.929Å
C11	H111	0.929Å		C12	H121	0.950Å
C12	H122	0.952Å		C12	H123	0.950Å
C13	C14	1.404(6)Å		C13	C18	1.401(6)Å
C14	C15	1.369(6)Å		C14	H141	0.921Å
C15	C16	1.385(6)Å		C15	H151	0.920Å
C16	C17	1.360(6)Å		C16	Br1	1.880(5)Å
C17	C18	1.375(6)Å		C17	H171	0.920Å
C18	H181	0.919Å		S1	N2	1.674(3)Å
N2	N1	1.397(5)Å		C30	H301	0.916Å
C30	H302	0.948Å		C50	C5	0.976Å
C50	H51	1.247Å		C50	H501	0.961Å
C50	H502	0.945Å		C5	H51	0.966Å
C5	H52	0.922Å		H21	H23	0.765Å
H22	H24	0.786Å		H51	H501	0.839Å

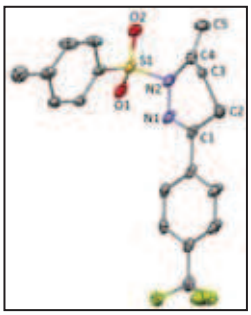
Angles

C2	C1	C13	121.4(3)°		C2	C1	N1	122.8(4)°
C13	C1	N1	115.8(3)°		C1	C2	C3	109.2(4)°

C1	C2	C30	108.6(4)°		C3	C2	C30	49.7(3)°
C1	C2	H21	109.027°		C3	C2	H21	140.929°
C30	C2	H21	109.289°		C1	C2	H22	109.882°
C3	C2	H22	63.956°		C30	C2	H22	110.588°
H21	C2	H22	109.466°		C1	C2	H23	109.542°
C3	C2	H23	109.579°		C30	C2	H23	63.188°
H21	C2	H23	48.570°		H22	C2	H23	139.733°
C1	C2	H24	109.210°		C3	C2	H24	110.686°
C30	C2	H24	141.747°		H21	C2	H24	63.049°
H22	C2	H24	49.523°		H23	C2	H24	108.631°
C2	C3	C4	109.3(5)°		C2	C3	C30	64.1(3)°
C4	C3	C30	63.6(3)°		C2	C3	H31	109.563°
C4	C3	H31	110.515°		C30	C3	H31	85.875°
C2	C3	H32	109.650°		C4	C3	H32	110.277°
C30	C3	H32	166.565°		H31	C3	H32	107.557°
C3	C4	N2	113.5(4)°		C3	C4	C30	52.2(3)°
N2	C4	C30	108.5(4)°		C3	C4	C50	103.0(5)°
N2	C4	C50	129.6(4)°		C30	C4	C50	121.4(5)°
C3	C4	C5	124.1(5)°		N2	C4	C5	122.2(5)°
C30	C4	C5	102.6(5)°		C50	C4	C5	42.6(2)°
C7	C6	C11	120.8(3)°		C7	C6	S1	120.7(3)°
C11	C6	S1	118.3(3)°		C6	C7	C8	119.6(3)°
C6	C7	H71	119.767°		C8	C7	H71	120.655°
C7	C8	C9	121.6(3)°		C7	C8	H81	119.472°
C9	C8	H81	118.900°		C8	C9	C10	117.4(4)°
C8	C9	C12	122.7(4)°		C10	C9	C12	119.9(4)°
C9	C10	C11	121.7(4)°		C9	C10	H101	118.681°
C11	C10	H101	119.625°		C6	C11	C10	118.8(3)°
C6	C11	H111	120.434°		C10	C11	H111	120.763°
C9	C12	H121	109.306°		C9	C12	H122	109.301°
H121	C12	H122	109.350°		C9	C12	H123	109.726°
H121	C12	H123	109.428°		H122	C12	H123	109.714°
C1	C13	C14	121.8(3)°		C1	C13	C18	120.9(4)°
C14	C13	C18	117.2(4)°		C13	C14	C15	121.5(4)°
C13	C14	H141	118.365°		C15	C14	H141	120.081°
C14	C15	C16	119.0(4)°		C14	C15	H151	121.140°
C16	C15	H151	119.864°		C15	C16	C17	121.3(4)°
C15	C16	Br1	119.5(3)°		C17	C16	Br1	119.2(3)°
C16	C17	C18	119.8(4)°		C16	C17	H171	119.392°
C18	C17	H171	120.824°		C13	C18	C17	121.1(4)°
C13	C18	H181	118.279°		C17	C18	H181	120.559°
O1	S1	O2	119.86(18)°		O1	S1	C6	107.93(16)°
O2	S1	C6	108.38(17)°		O1	S1	N2	106.99(17)°

O2	S1	N2	106.09(17)°		C6	S1	N2	106.94(16)°
C4	N2	S1	123.6(3)°		C4	N2	N1	122.5(3)°
S1	N2	N1	108.9(2)°		C1	N1	N2	119.2(3)°
C2	C30	C3	66.3(3)°		C2	C30	C4	111.1(5)°
C3	C30	C4	64.1(3)°		C2	C30	H301	109.644°
C3	C30	H301	169.358°		C4	C30	H301	110.382°
C2	C30	H302	107.827°		C3	C30	H302	81.515°
C4	C30	H302	108.699°		H301	C30	H302	109.108°
C4	C50	C5	65.9(5)°		C4	C50	H51	98.343°
C5	C50	H51	49.691°		C4	C50	H501	121.909°
C5	C50	H501	91.880°		H51	C50	H501	42.217°
C4	C50	H502	122.698°		C5	C50	H502	116.231°
H51	C50	H502	127.284°		H501	C50	H502	115.329°
C4	C5	C50	71.6(5)°		C4	C5	H51	119.635°
C50	C5	H51	79.890°		C4	C5	H52	122.996°
C50	C5	H52	114.453°		H51	C5	H52	117.107°
C2	H21	H23	65.715°		C2	H22	H24	66.381°
C2	H23	H21	65.715°		C2	H24	H22	64.095°
C50	H51	C5	50.419°		C50	H51	H501	50.380°
C5	H51	H501	100.766°		C50	H501	H51	87.403°

Composé 13g



a = 9.3456(4) Å α = 90°
b = 23.4904(6) Å β = 90°
c = 16.3941(5) Å γ = 90°

Volume	3599.0(2) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P b c a	Z =	8
Formula	C_{19} H_{17} F_3 N_2 O_2 S_1	M_r	394.42
Cell determined from	11576 reflections	Cell θ range =	3 - 72°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.10 × 0.25 × 0.25 mm
D_x	1.46	F000	1632.000
μ	2.031 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.54	T_{max}	0.82

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	32618
Independent reflections	3456
Rint	0.0339

θ_{max}	71.9270
h =	-9 → 11
k =	-28 → 28
l =	-19 → 20

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.52 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.51 e Å^{-3}
Reflections used	3161
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	262
S =	1.01
R-factor	0.089
weighted R-factor	0.085
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	23.0 24.2 22.2 9.30 2.11

Distances

C1	C2	1.504(5)Å		C1	C13	1.486(5)Å
C1	N1	1.281(4)Å		C2	C3	1.654(6)Å
C2	C30	1.423(9)Å		C2	H21	0.930Å
C2	H22	0.930Å		C2	H23	0.930Å
C2	H24	0.930Å		C3	C4	1.429(7)Å
C3	C30	1.342(10)Å		C3	H31	0.930Å
C3	H32	0.930Å		C4	C5	1.341(4)Å
C4	N2	1.455(4)Å		C4	C50	1.303(4)Å
C4	C30	1.503(8)Å		C5	C50	1.167(11)Å
C5	H51	0.930Å		C5	H52	0.930Å
C6	C7	1.390(4)Å		C6	C11	1.385(5)Å
C6	S1	1.761(3)Å		C7	C8	1.384(5)Å
C7	H71	0.942Å		C8	C9	1.380(5)Å
C8	H81	0.926Å		C9	C10	1.393(5)Å
C9	C12	1.513(6)Å		C10	C11	1.387(5)Å
C10	H101	0.933Å		C11	H111	0.937Å
C12	H121	0.967Å		C12	H123	0.967Å
C12	H122	0.958Å		C13	C14	1.386(5)Å
C13	C18	1.395(4)Å		C14	C15	1.368(5)Å
C14	H141	0.943Å		C15	C16	1.396(4)Å
C15	H151	0.942Å		C16	C17	1.379(5)Å
C16	C19	1.480(5)Å		C17	C18	1.384(6)Å
C17	H171	0.941Å		C18	H181	0.943Å
C19	F3	1.328(4)Å		C19	F1	1.341(4)Å
C19	F2	1.336(4)Å		S1	O2	1.430(3)Å

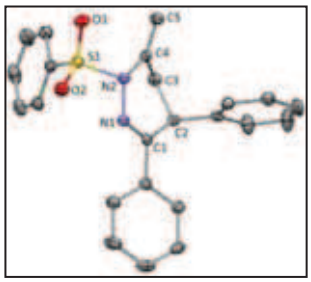
S1	O1	1.429(2)Å		S1	N2	1.671(2)Å
N2	N1	1.389(4)Å		C50	H501	0.930Å
C50	H502	0.930Å		C30	H22	1.286Å
C30	H301	0.930Å		C30	H302	0.930Å
H21	H23	0.784Å		H22	H24	0.786Å

Angles

C2	C1	C13	120.7(3)°		C2	C1	N1	123.7(3)°
C13	C1	N1	115.6(3)°		C1	C2	C3	107.3(3)°
C1	C2	C30	107.2(4)°		C3	C2	C30	51.0(4)°
C1	C2	H21	109.717°		C3	C2	H21	110.287°
C30	C2	H21	142.567°		C1	C2	H22	110.146°
C3	C2	H22	109.906°		C30	C2	H22	62.181°
H21	C2	H22	109.467°		C1	C2	H23	110.152°
C3	C2	H23	62.673°		C30	C2	H23	110.440°
H21	C2	H23	49.855°		H22	C2	H23	139.253°
C1	C2	H24	109.502°		C3	C2	H24	142.569°
C30	C2	H24	110.091°		H21	C2	H24	62.805°
H22	C2	H24	50.017°		H23	C2	H24	109.467°
C2	C3	C4	106.2(4)°		C2	C3	C30	55.5(4)°
C4	C3	C30	65.6(4)°		C2	C3	H31	110.716°
C4	C3	H31	110.654°		C30	C3	H31	91.042°
C2	C3	H32	110.048°		C4	C3	H32	109.694°
C30	C3	H32	158.852°		H31	C3	H32	109.467°
C3	C4	C5	122.3(5)°		C3	C4	N2	113.6(4)°
C5	C4	N2	124.1(4)°		C3	C4	C50	93.8(5)°
C5	C4	C50	52.4(5)°		N2	C4	C50	127.8(4)°
C3	C4	C30	54.4(4)°		C5	C4	C30	106.1(5)°
N2	C4	C30	104.6(4)°		C50	C4	C30	127.2(5)°
C4	C5	C50	62.2(4)°		C4	C5	H51	120.014°
C50	C5	H51	86.014°		C4	C5	H52	119.985°
C50	C5	H52	122.724°		H51	C5	H52	120.000°
C7	C6	C11	120.8(3)°		C7	C6	S1	118.8(3)°
C11	C6	S1	120.4(2)°		C6	C7	C8	118.7(3)°
C6	C7	H71	119.092°		C8	C7	H71	122.216°
C7	C8	C9	122.1(3)°		C7	C8	H81	118.887°
C9	C8	H81	118.981°		C8	C9	C10	117.9(4)°
C8	C9	C12	120.7(3)°		C10	C9	C12	121.4(4)°
C9	C10	C11	121.5(3)°		C9	C10	H101	118.667°
C11	C10	H101	119.797°		C6	C11	C10	118.9(3)°
C6	C11	H111	120.189°		C10	C11	H111	120.862°
C9	C12	H121	110.791°		C9	C12	H123	108.062°
H121	C12	H123	109.459°		C9	C12	H122	110.092°
H121	C12	H122	109.263°		H123	C12	H122	109.145°

C1	C13	C14	121.8(3)°		C1	C13	C18	120.4(3)°
C14	C13	C18	117.8(3)°		C13	C14	C15	121.1(3)°
C13	C14	H141	118.982°		C15	C14	H141	119.878°
C14	C15	C16	121.0(3)°		C14	C15	H151	120.108°
C16	C15	H151	118.888°		C15	C16	C17	118.5(3)°
C15	C16	C19	121.4(3)°		C17	C16	C19	120.0(3)°
C16	C17	C18	120.3(3)°		C16	C17	H171	119.352°
C18	C17	H171	120.300°		C13	C18	C17	121.2(3)°
C13	C18	H181	119.524°		C17	C18	H181	119.234°
C16	C19	F3	113.8(3)°		C16	C19	F1	112.7(3)°
F3	C19	F1	104.3(3)°		C16	C19	F2	113.7(3)°
F3	C19	F2	106.2(3)°		F1	C19	F2	105.2(3)°
C6	S1	O2	108.42(14)°		C6	S1	O1	108.40(15)°
O2	S1	O1	119.62(15)°		C6	S1	N2	106.31(15)°
O2	S1	N2	106.18(15)°		O1	S1	N2	107.16(13)°
C4	N2	S1	121.9(2)°		C4	N2	N1	122.6(2)°
S1	N2	N1	110.2(2)°		C1	N1	N2	119.5(3)°
C4	C50	C5	65.5(4)°		C4	C50	H501	119.781°
C5	C50	H501	95.250°		C4	C50	H502	120.219°
C5	C50	H502	108.793°		H501	C50	H502	120.000°
C2	C30	C3	73.4(5)°		C2	C30	C4	115.1(5)°
C3	C30	C4	60.0(4)°		C2	C30	H22	39.753°
C3	C30	H22	110.228°		C4	C30	H22	149.894°
C2	C30	H301	107.778°		C3	C30	H301	82.102°
C4	C30	H301	107.585°		H22	C30	H301	98.276°
C2	C30	H302	108.396°		C3	C30	H302	166.383°
C4	C30	H302	108.419°		H22	C30	H302	75.982°
H301	C30	H302	109.467°		C2	H21	H23	65.073°
C2	H22	C30	78.066°		C2	H22	H24	64.991°
C30	H22	H24	138.969°		C2	H23	H21	65.072°
C2	H24	H22	64.991°					

Composé 13i



a = 8.3069(3) Å α = 90°
b = 10.5888(4) Å β = 98.254(3)°
c = 22.7896(7) Å γ = 90°

Volume	1983.81(12) Å³	Crystal Class	Monoclinic
Space group	P 1 2_1/c 1	Z =	4
Formula	C_{23} H_{20} N_2 O_2 S_1	M_r	388.49
Cell determined from	4334 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	180K		

Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.25 mm
D_x	1.30	F000	816.000
μ	1.614 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.57	T_{max}	0.78

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	12663
Independent reflections	3018
Rint	0.0367
θ_{max}	60.8937
h =	-9 → 9
k =	-11 → 9
l =	-25 → 25

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.31 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.21 e $Å^{-3}$
Reflections used	2553
Cutoff: I >	2.00σ(I)
Parameters refined	253
S =	1.11
R-factor	0.037
weighted R-factor	0.043
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	16.1 15.3 15.0 6.10

Distances

C1	C2	1.509(2)Å		C1	C12	1.487(2)Å
C1	N1	1.284(2)Å		C2	C3	1.538(2)Å
C2	C18	1.517(2)Å		C2	H21	0.989Å
C3	C4	1.489(2)Å		C3	H31	0.983Å
C3	H32	0.973Å		C4	C5	1.317(2)Å
C4	N2	1.449(2)Å		C5	H51	0.938Å
C5	H52	0.967Å		C6	C7	1.386(2)Å
C6	C11	1.385(2)Å		C6	S1	1.7587(17)Å
C7	C8	1.377(3)Å		C7	H71	0.934Å
C8	C9	1.370(3)Å		C8	H81	0.944Å
C9	C10	1.381(3)Å		C9	H91	0.931Å

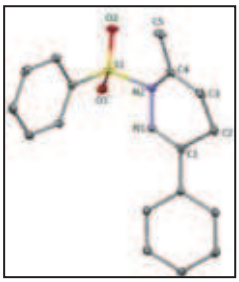
C10	C11	1.386(3)Å		C10	H101	0.947Å
C11	H111	0.927Å		C12	C13	1.387(2)Å
C12	C17	1.393(2)Å		C13	C14	1.377(3)Å
C13	H131	0.945Å		C14	C15	1.376(3)Å
C14	H141	0.943Å		C15	C16	1.366(3)Å
C15	H151	0.950Å		C16	C17	1.388(2)Å
C16	H161	0.927Å		C17	H171	0.969Å
C18	C19	1.384(2)Å		C18	C23	1.384(3)Å
C19	C20	1.395(2)Å		C19	H191	0.949Å
C20	C21	1.365(3)Å		C20	H201	0.946Å
C21	C22	1.367(3)Å		C21	H211	0.941Å
C22	C23	1.377(3)Å		C22	H221	0.947Å
C23	H231	0.946Å		S1	O1	1.4247(12)Å
S1	O2	1.4239(12)Å		S1	N2	1.6863(13)Å
N1	N2	1.4065(17)Å				

Angles

C2	C1	C12	120.55(13)°		C2	C1	N1	124.69(13)°
C12	C1	N1	114.74(13)°		C1	C2	C3	107.67(12)°
C1	C2	C18	113.71(12)°		C3	C2	C18	112.39(13)°
C1	C2	H21	108.120°		C3	C2	H21	107.804°
C18	C2	H21	106.926°		C2	C3	C4	110.50(12)°
C2	C3	H31	109.588°		C4	C3	H31	108.442°
C2	C3	H32	110.281°		C4	C3	H32	108.709°
H31	C3	H32	109.286°		C3	C4	C5	125.50(15)°
C3	C4	N2	113.40(13)°		C5	C4	N2	121.08(15)°
C4	C5	H51	117.596°		C4	C5	H52	122.043°
H51	C5	H52	120.351°		C7	C6	C11	121.68(16)°
C7	C6	S1	120.12(13)°		C11	C6	S1	117.96(12)°
C6	C7	C8	118.63(18)°		C6	C7	H71	120.440°
C8	C7	H71	120.924°		C7	C8	C9	120.55(17)°
C7	C8	H81	120.568°		C9	C8	H81	118.878°
C8	C9	C10	120.65(17)°		C8	C9	H91	118.861°
C10	C9	H91	120.483°		C9	C10	C11	120.02(18)°
C9	C10	H101	121.354°		C11	C10	H101	118.623°
C6	C11	C10	118.46(16)°		C6	C11	H111	121.347°
C10	C11	H111	120.190°		C1	C12	C13	120.57(14)°
C1	C12	C17	120.83(14)°		C13	C12	C17	118.55(15)°
C12	C13	C14	120.77(17)°		C12	C13	H131	118.311°
C14	C13	H131	120.909°		C13	C14	C15	120.26(18)°
C13	C14	H141	118.918°		C15	C14	H141	120.803°
C14	C15	C16	119.78(16)°		C14	C15	H151	119.894°
C16	C15	H151	120.316°		C15	C16	C17	120.67(17)°
C15	C16	H161	119.650°		C17	C16	H161	119.673°

C12	C17	C16	119.91(16)°		C12	C17	H171	119.761°
C16	C17	H171	120.332°		C2	C18	C19	121.92(15)°
C2	C18	C23	119.37(15)°		C19	C18	C23	118.71(16)°
C18	C19	C20	120.19(17)°		C18	C19	H191	120.712°
C20	C19	H191	119.083°		C19	C20	C21	119.88(18)°
C19	C20	H201	118.966°		C21	C20	H201	121.127°
C20	C21	C22	120.33(18)°		C20	C21	H211	119.026°
C22	C21	H211	120.639°		C21	C22	C23	120.2(2)°
C21	C22	H221	119.895°		C23	C22	H221	119.853°
C18	C23	C22	120.64(19)°		C18	C23	H231	119.340°
C22	C23	H231	120.022°		C6	S1	O1	109.38(8)°
C6	S1	O2	110.36(8)°		O1	S1	O2	119.53(7)°
C6	S1	N2	102.88(7)°		O1	S1	N2	105.98(7)°
O2	S1	N2	107.29(6)°		C1	N1	N2	120.28(12)°
C4	N2	S1	117.68(10)°		C4	N2	N1	120.40(12)°
S1	N2	N1	108.79(9)°					

Composé 15a



a = 9.90996(16) Å α = 90°
b = 9.65955(15) Å β = 91.2429(15)°
c = 15.4753(3) Å γ = 90°

Volume	1481.04(4) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P $2_1/n$	Z =	4
Formula	C_{17} H_{16} N_2 O_2 S_1	M_r	312.39
Cell determined from	15245 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.30 mm
D_x	1.40	F000	656.000
μ	0.227 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.84	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	31270
Independent reflections	3771
Rint	0.0195
θ_{max}	29.3271
h =	-13 → 13
k =	-12 → 13

l = -21 → 20

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.41 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.32 e Å^{-3}
Reflections used	3426
Cutoff: I >	0.00σ(I)
Parameters refined	199
S =	1.03
R-factor	0.029
weighted R-factor	0.037
Δ/σ_{max}	0.0014
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	8.24 3.84 6.46 1.64

Distances

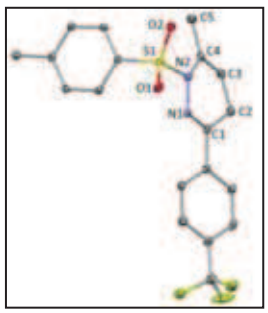
C1	C2	1.5034(12)Å		C1	C12	1.4834(11)Å
C1	N1	1.2837(11)Å		C2	C3	1.4917(13)Å
C2	H22	0.973Å		C2	H21	0.996Å
C3	C4	1.3300(13)Å		C3	H31	0.935Å
C4	C5	1.5000(12)Å		C4	N2	1.4396(10)Å
C5	H51	0.976Å		C5	H53	0.951Å
C5	H52	0.969Å		C6	C7	1.3967(11)Å
C6	C11	1.3945(11)Å		C6	S1	1.7601(8)Å
C7	C8	1.3938(12)Å		C7	H71	0.964Å
C8	C9	1.3927(13)Å		C8	H81	0.953Å
C9	C10	1.3937(13)Å		C9	H91	0.952Å
C10	C11	1.3917(12)Å		C10	H101	0.944Å
C11	H111	0.953Å		C12	C13	1.4026(11)Å
C12	C17	1.3988(11)Å		C13	C14	1.3911(12)Å
C13	H131	0.953Å		C14	C15	1.3961(12)Å
C14	H141	0.968Å		C15	C16	1.3861(13)Å
C15	H151	0.943Å		C16	C17	1.3904(12)Å
C16	H161	0.947Å		C17	H171	0.950Å
S1	O1	1.4317(6)Å		S1	O2	1.4332(6)Å
S1	N2	1.6859(8)Å		N1	N2	1.4083(9)Å

Angles

C2	C1	C12	119.05(8)°		C2	C1	N1	123.94(8)°
C12	C1	N1	117.01(7)°		C1	C2	C3	108.73(8)°
C1	C2	H22	109.326°		C3	C2	H22	111.248°
C1	C2	H21	110.598°		C3	C2	H21	110.143°
H22	C2	H21	106.794°		C2	C3	C4	122.81(8)°
C2	C3	H31	118.306°		C4	C3	H31	118.881°

C3	C4	C5	122.16(8)°		C3	C4	N2	116.70(8)°
C5	C4	N2	121.10(8)°		C4	C5	H51	111.639°
C4	C5	H53	110.824°		H51	C5	H53	108.981°
C4	C5	H52	107.338°		H51	C5	H52	108.696°
H53	C5	H52	109.305°		C7	C6	C11	121.82(8)°
C7	C6	S1	119.72(6)°		C11	C6	S1	118.44(6)°
C6	C7	C8	118.56(8)°		C6	C7	H71	120.654°
C8	C7	H71	120.788°		C7	C8	C9	120.24(8)°
C7	C8	H81	119.507°		C9	C8	H81	120.247°
C8	C9	C10	120.46(8)°		C8	C9	H91	119.170°
C10	C9	H91	120.371°		C9	C10	C11	120.14(8)°
C9	C10	H101	121.356°		C11	C10	H101	118.491°
C6	C11	C10	118.78(8)°		C6	C11	H111	121.022°
C10	C11	H111	120.194°		C1	C12	C13	121.37(7)°
C1	C12	C17	119.65(7)°		C13	C12	C17	118.97(8)°
C12	C13	C14	120.22(8)°		C12	C13	H131	120.011°
C14	C13	H131	119.763°		C13	C14	C15	120.14(8)°
C13	C14	H141	119.346°		C15	C14	H141	120.503°
C14	C15	C16	119.93(8)°		C14	C15	H151	120.315°
C16	C15	H151	119.753°		C15	C16	C17	120.12(8)°
C15	C16	H161	119.824°		C17	C16	H161	120.054°
C12	C17	C16	120.60(8)°		C12	C17	H171	120.097°
C16	C17	H171	119.295°		C6	S1	O1	108.19(4)°
C6	S1	O2	109.36(4)°		O1	S1	O2	119.45(4)°
C6	S1	N2	106.82(4)°		O1	S1	N2	106.02(4)°
O2	S1	N2	106.30(4)°		C1	N1	N2	118.08(7)°
C4	N2	S1	123.25(6)°		C4	N2	N1	119.05(7)°
S1	N2	N1	108.20(5)°					

Composé 15g



a = 14.1633(5) Å α = 90°
b = 8.3742(2) Å β = 105.975(3)°
c = 15.1505(5) Å γ = 90°

Volume	1727.56(10) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 1 2_1/n 1	Z =	4
Formula	C_{19} H_{17} F_3 N_2 O_2 S_1	M_r	394.42
Cell determined from	9553 reflections	Cell θ range =	3 - 61°
Temperature	100K		
Shape	stick		

Colour	colorless	Size	0.10 × 0.10 × 0.30 mm
D_x	1.52	F000	816.000
μ	2.116 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.45	T_{max}	0.81

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	20565
Independent reflections	2613
Rint	0.0303
θ_{max}	60.8267
h =	-16 → 15
k =	-9 → 9
l =	-17 → 17

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.38 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.41 e $Å^{-3}$
Reflections used	2449
Cutoff: I >	2.00σ(I)
Parameters refined	244
S =	1.05
R-factor	0.032
weighted R-factor	0.044
Δ/σ_{max}	0.0006
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	9.44 4.70 7.38 1.78

Distances

C1	C2	1.504(2)Å		C1	C12	1.483(2)Å
C1	N1	1.285(2)Å		C2	C3	1.490(2)Å
C2	H21	0.991Å		C2	H22	1.003Å
C3	C4	1.324(2)Å		C3	H31	0.975Å
C4	C5	1.500(2)Å		C4	N2	1.434(2)Å
C5	H51	0.989Å		C5	H52	0.995Å
C5	H53	0.989Å		C6	C7	1.392(2)Å
C6	C11	1.389(2)Å		C6	S1	1.7616(15)Å
C7	C8	1.383(2)Å		C7	H71	0.964Å
C8	C9	1.390(2)Å		C8	H81	0.967Å
C9	C10	1.401(2)Å		C9	C19	1.504(2)Å
C10	C11	1.382(2)Å		C10	H101	0.962Å
C11	H111	0.972Å		C12	C13	1.395(2)Å
C12	C17	1.398(2)Å		C13	C14	1.374(2)Å
C13	H131	0.966Å		C14	C15	1.396(2)Å

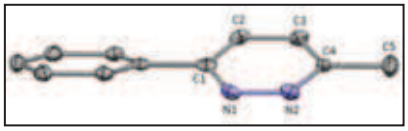
C14	H141	0.979Å		C15	C16	1.384(3)Å
C15	C18	1.490(2)Å		C16	C17	1.388(2)Å
C16	H161	0.970Å		C17	H171	0.974Å
C18	F1	1.344(2)Å		C18	F2	1.347(2)Å
C18	F3	1.324(2)Å		C19	H191	0.966Å
C19	H192	0.983Å		C19	H193	0.977Å
S1	O2	1.4295(11)Å		S1	O1	1.4256(12)Å
S1	N2	1.6816(13)Å		N2	N1	1.3879(18)Å

Angles

C2	C1	C12	120.21(13)°		C2	C1	N1	124.57(14)°
C12	C1	N1	115.15(14)°		C1	C2	C3	109.63(13)°
C1	C2	H21	109.295°		C3	C2	H21	110.530°
C1	C2	H22	108.262°		C3	C2	H22	109.488°
H21	C2	H22	109.598°		C2	C3	C4	123.77(15)°
C2	C3	H31	117.632°		C4	C3	H31	118.597°
C3	C4	C5	122.30(15)°		C3	C4	N2	117.56(14)°
C5	C4	N2	120.14(14)°		C4	C5	H51	110.452°
C4	C5	H52	108.816°		H51	C5	H52	110.200°
C4	C5	H53	107.996°		H51	C5	H53	109.266°
H52	C5	H53	110.079°		C7	C6	C11	121.04(14)°
C7	C6	S1	119.90(12)°		C11	C6	S1	119.06(11)°
C6	C7	C8	118.82(14)°		C6	C7	H71	119.153°
C8	C7	H71	122.008°		C7	C8	C9	121.50(14)°
C7	C8	H81	119.360°		C9	C8	H81	119.137°
C8	C9	C10	118.46(14)°		C8	C9	C19	120.68(14)°
C10	C9	C19	120.85(14)°		C9	C10	C11	121.00(14)°
C9	C10	H101	118.072°		C11	C10	H101	120.928°
C6	C11	C10	119.16(14)°		C6	C11	H111	119.526°
C10	C11	H111	121.298°		C1	C12	C13	120.24(13)°
C1	C12	C17	120.89(14)°		C13	C12	C17	118.80(15)°
C12	C13	C14	120.81(14)°		C12	C13	H131	119.559°
C14	C13	H131	119.627°		C13	C14	C15	119.92(15)°
C13	C14	H141	120.228°		C15	C14	H141	119.855°
C14	C15	C16	120.12(15)°		C14	C15	C18	119.04(15)°
C16	C15	C18	120.72(15)°		C15	C16	C17	119.76(15)°
C15	C16	H161	120.452°		C17	C16	H161	119.780°
C12	C17	C16	120.55(15)°		C12	C17	H171	120.332°
C16	C17	H171	119.115°		C15	C18	F1	113.42(13)°
C15	C18	F2	111.96(14)°		F1	C18	F2	104.00(14)°
C15	C18	F3	113.66(14)°		F1	C18	F3	106.16(15)°
F2	C18	F3	106.93(14)°		C9	C19	H191	111.126°
C9	C19	H192	110.885°		H191	C19	H192	109.770°
C9	C19	H193	109.573°		H191	C19	H193	107.169°

H192	C19	H193	108.200°		C6	S1	O2	108.59(7)°
C6	S1	O1	108.17(7)°		O2	S1	O1	119.95(7)°
C6	S1	N2	107.43(6)°		O2	S1	N2	105.77(6)°
O1	S1	N2	106.29(6)°		C4	N2	S1	125.08(10)°
C4	N2	N1	120.44(12)°		S1	N2	N1	110.57(9)°
C1	N1	N2	119.20(13)°					

Composé 16a 160413



a = 5.7269(3) Å α = 90°
b = 22.9224(11) Å β = 112.312(6)°
c = 7.1956(4) Å γ = 90°

Volume	873.87(8) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	4
Formula	C_{11} H_{10} N_2	M_r	170.21
Cell determined from	2220 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.30 mm
D_x	1.29	F000	360.000
μ	0.614 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.73	T_{max}	0.88

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	2852
Independent reflections	658
Rint	0.0116
θ_{max}	60.5539
h =	-6 → 6
k =	-25 → 22
l =	-8 → 7

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.59 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.36 e $Å^{-3}$
Reflections used	647
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	66
S =	1.00
R-factor	0.099
weighted R-factor	0.093
Δ/σ_{max}	0.0030
Refinement on	F

w = 1

Distances

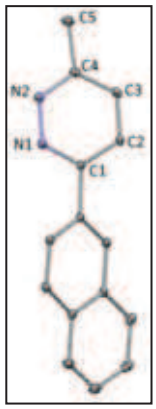
C1	C2	1.356(5)Å		C1	C2 6_656	1.356(5)Å
C1	C6	1.499(9)Å		C1	N1	1.356(5)Å
C1	N1 6_656	1.356(5)Å		C2	C3	1.348(6)Å
C2	N2	1.348(6)Å		C2	H21	0.938Å
C3	C4	1.356(5)Å		C3	N1	1.348(6)Å
C3	H31	0.937Å		C4	C5	1.510(9)Å
C4	N2	1.356(5)Å		C4	N2 6_656	1.356(5)Å
C5	H51	0.930Å		C5	H51 6_656	0.930Å
C5	H52	0.930Å		C5	H52 6_656	0.930Å
C5	H53	0.930Å		C5	H53 6_656	0.930Å
C6	C7	1.402(5)Å		C6	C7 6_656	1.402(5)Å
C7	C8	1.385(6)Å		C7	H71	0.940Å
C8	C9	1.389(6)Å		C8	H81	0.950Å
C9	H91	0.934Å		N1	N2	1.348(6)Å
N1	H21	0.938Å		N2	H31	0.937Å

Angles

C2	C1	C2 6_656	123.1(6)°		C2	C1	C6	118.5(3)°
C2 6_656	C1	C6	118.5(3)°		C2 6_656	C1	N1	123.1(6)°
C6	C1	N1	118.5(3)°		C2	C1	N1 6_656	123.1(6)°
C6	C1	N1 6_656	118.5(3)°		N1	C1	N1 6_656	123.1(6)°
C1	C2	C3	117.8(4)°		C1	C2	N2	117.8(4)°
C1	C2	H21	120.844°		C3	C2	H21	121.313°
N2	C2	H21	121.313°		C2	C3	C4	120.3(4)°
C4	C3	N1	120.3(4)°		C2	C3	H31	120.081°
C4	C3	H31	119.572°		N1	C3	H31	120.081°
C3	C4	C3 6_656	120.6(6)°		C3	C4	C5	119.7(3)°
C3 6_656	C4	C5	119.7(3)°		C3 6_656	C4	N2	120.6(6)°
C5	C4	N2	119.7(3)°		C3	C4	N2 6_656	120.6(6)°
C5	C4	N2 6_656	119.7(3)°		N2	C4	N2 6_656	120.6(6)°
C4	C5	H51	109.467°		C4	C5	H51 6_656	109.467°
H51	C5	H51 6_656	141.066°		C4	C5	H52	109.467°
H51	C5	H52	56.253°		H51 6_656	C5	H52	109.476°
C4	C5	H52 6_656	109.467°		H51	C5	H52 6_656	109.476°
H51 6_656	C5	H52 6_656	56.253°		H52	C5	H52 6_656	141.067°
C4	C5	H53	109.467°		H51	C5	H53	109.476°
H51 6_656	C5	H53	56.253°		H52	C5	H53	56.253°
H52 6_656	C5	H53	109.476°		C4	C5	H53 6_656	109.467°
H51	C5	H53 6_656	56.253°		H51 6_656	C5	H53 6_656	109.476°
H52	C5	H53 6_656	109.476°		H52 6_656	C5	H53 6_656	56.252°
H53	C5	H53 6_656	141.067°		C1	C6	C7	120.5(3)°
C1	C6	C7 6_656	120.5(3)°		C7	C6	C7 6_656	119.0(6)°

C6	C7	C8	120.2(5)°		C6	C7	H71	119.682°
C8	C7	H71	120.112°		C7	C8	C9	120.6(5)°
C7	C8	H81	119.792°		C9	C8	H81	119.617°
C8	C9	C8 6_656	119.5(6)°		C8	C9	H91	120.248°
C8 6_656	C9	H91	120.248°		C1	N1	C3	117.8(4)°
C1	N1	N2	117.8(4)°		C1	N1	H21	120.844°
C3	N1	H21	121.313°		N2	N1	H21	121.313°
C2	N2	C4	120.3(4)°		C4	N2	N1	120.3(4)°
C2	N2	H31	120.081°		C4	N2	H31	119.572°
N1	N2	H31	120.081°					

Composé 16b



a = 11.49986(18) Å α = 90°
b = 9.08278(12) Å β = 100.3163(15)°
c = 10.79807(17) Å γ = 90°

Volume	1109.63(3) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P $2_1/c$	Z =	4
Formula	C_{15} H_{12} N_2	M_r	220.27
Cell determined from	8002 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.25 × 0.25 mm
D_x	1.32	F000	464.000
μ	0.079 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.98	T_{max}	1.00

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	23837
Independent reflections	2842
Rint	0.0239
θ_{max}	29.4324
h =	-15 → 15
k =	-12 → 12
l =	-14 → 14

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.21 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.36 e $Å^{-3}$
Reflections used	2336
Cutoff: I >	0.00σ(I)
Parameters refined	154
S =	1.08
R-factor	0.038

weighted R-factor	0.046
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	7.65 0.743 5.83

Distances

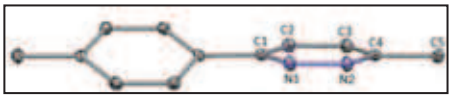
C1	N1	1.3385(12)Å		C1	C2	1.4048(12)Å
C1	C6	1.4827(12)Å		N1	N2	1.3486(11)Å
C2	C3	1.3695(13)Å		C2	H21	0.954Å
N2	C4	1.3360(13)Å		C3	C4	1.4009(13)Å
C3	H31	0.955Å		C4	C5	1.5006(14)Å
C5	H51	0.968Å		C5	H53	0.973Å
C5	H52	0.982Å		C6	C7	1.3804(13)Å
C6	C15	1.4200(12)Å		C7	C8	1.4189(13)Å
C7	H71	0.953Å		C8	C9	1.4222(13)Å
C8	C13	1.4215(13)Å		C9	C10	1.3691(15)Å
C9	H91	0.954Å		C10	C11	1.4141(16)Å
C10	H101	0.958Å		C11	C12	1.3704(15)Å
C11	H111	0.961Å		C12	C13	1.4205(13)Å
C12	H121	0.964Å		C13	C14	1.4198(13)Å
C14	C15	1.3662(13)Å		C14	H141	0.963Å
C15	H151	0.959Å				

Angles

N1	C1	C2	121.90(8)°		N1	C1	C6	115.76(8)°
C2	C1	C6	122.34(8)°		C1	N1	N2	120.26(8)°
C1	C2	C3	117.67(9)°		C1	C2	H21	121.393°
C3	C2	H21	120.939°		N1	N2	C4	119.77(8)°
C2	C3	C4	118.32(9)°		C2	C3	H31	121.030°
C4	C3	H31	120.643°		N2	C4	C3	122.05(9)°
N2	C4	C5	116.72(9)°		C3	C4	C5	121.20(9)°
C4	C5	H51	110.523°		C4	C5	H53	110.313°
H51	C5	H53	108.988°		C4	C5	H52	109.578°
H51	C5	H52	108.512°		H53	C5	H52	108.884°
C1	C6	C7	121.14(8)°		C1	C6	C15	119.60(8)°
C7	C6	C15	119.23(9)°		C6	C7	C8	120.83(8)°
C6	C7	H71	120.388°		C8	C7	H71	118.784°
C7	C8	C9	121.59(9)°		C7	C8	C13	119.38(8)°
C9	C8	C13	119.03(9)°		C8	C9	C10	120.34(10)°
C8	C9	H91	118.817°		C10	C9	H91	120.834°
C9	C10	C11	120.62(10)°		C9	C10	H101	120.175°
C11	C10	H101	119.201°		C10	C11	C12	120.41(10)°
C10	C11	H111	119.402°		C12	C11	H111	120.184°

C11	C12	C13	120.36(9)°		C11	C12	H121	120.825°
C13	C12	H121	118.814°		C8	C13	C12	119.22(9)°
C8	C13	C14	118.73(9)°		C12	C13	C14	122.05(9)°
C13	C14	C15	120.68(9)°		C13	C14	H141	118.752°
C15	C14	H141	120.563°		C6	C15	C14	121.10(9)°
C6	C15	H151	118.956°		C14	C15	H151	119.948°

Composé 16c



a = 6.13072(10) Å α = 90°
b = 13.2919(2) Å β = 90.5889(15)°
c = 11.8273(2) Å γ = 90°

Volume	963.74(3) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/c	Z =	4
Formula	C_{12} H_{12} N_2	M_r	184.24
Cell determined from	6153 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.25 mm
D_x	1.27	F000	392.000
μ	0.077 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.95	T_{max}	0.99

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	16085
Independent reflections	2342
Rint	0.0000
θ_{max}	29.1320
h =	-8 → 8
k =	-18 → 17
l =	-15 → 15

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.19 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.34 e $Å^{-3}$
Reflections used	1894
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	127
S =	1.06
R-factor	0.039
weighted R-factor	0.052
Δ/σ_{max}	0.0005
Refinement on	F

w = $w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$

w′ = $[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.

P_0 - P_{n-1} = 5.54 4.23 4.09

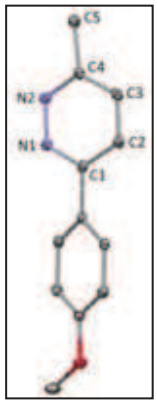
Distances

C1	C2	1.4052(12)Å		C1	C6	1.4842(12)Å
C1	N1	1.3391(12)Å		C2	C3	1.3694(13)Å
C2	H21	0.960Å		C3	C4	1.4029(13)Å
C3	H31	0.965Å		C4	C5	1.5001(12)Å
C4	N2	1.3351(12)Å		C5	H51	0.978Å
C5	H53	1.018Å		C5	H52	1.006Å
C6	C7	1.3988(12)Å		C6	C11	1.4008(12)Å
C7	C8	1.3912(12)Å		C7	H71	0.974Å
C8	C9	1.3943(13)Å		C8	H81	0.980Å
C9	C10	1.3954(13)Å		C9	C12	1.5068(12)Å
C10	C11	1.3893(13)Å		C10	H101	0.971Å
C11	H111	0.968Å		C12	H123	0.991Å
C12	H122	1.005Å		C12	H121	1.017Å
N1	N2	1.3463(11)Å				

Angles

C2	C1	C6	122.81(8)°		C2	C1	N1	121.50(8)°
C6	C1	N1	115.69(8)°		C1	C2	C3	117.67(8)°
C1	C2	H21	121.549°		C3	C2	H21	120.773°
C2	C3	C4	118.71(8)°		C2	C3	H31	121.181°
C4	C3	H31	120.104°		C3	C4	C5	122.09(9)°
C3	C4	N2	121.50(8)°		C5	C4	N2	116.41(8)°
C4	C5	H51	109.982°		C4	C5	H53	109.502°
H51	C5	H53	108.631°		C4	C5	H52	108.882°
H51	C5	H52	107.544°		H53	C5	H52	112.269°
C1	C6	C7	121.63(8)°		C1	C6	C11	119.95(8)°
C7	C6	C11	118.42(8)°		C6	C7	C8	120.30(8)°
C6	C7	H71	120.628°		C8	C7	H71	119.036°
C7	C8	C9	121.42(8)°		C7	C8	H81	119.480°
C9	C8	H81	119.035°		C8	C9	C10	118.11(8)°
C8	C9	C12	120.58(9)°		C10	C9	C12	121.31(9)°
C9	C10	C11	120.99(8)°		C9	C10	H101	120.060°
C11	C10	H101	118.923°		C6	C11	C10	120.75(8)°
C6	C11	H111	119.620°		C10	C11	H111	119.590°
C9	C12	H123	109.493°		C9	C12	H122	108.942°
H123	C12	H122	106.007°		C9	C12	H121	109.753°
H123	C12	H121	111.368°		H122	C12	H121	111.184°
C1	N1	N2	120.60(8)°		C4	N2	N1	120.02(8)°

Composé 16e



a = 20.7510(14) Å α = 90°
b = 5.8173(3) Å β = 115.374(8)°
c = 18.3779(12) Å γ = 90°

Volume	2004.5(2) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	8
Formula	C_{12} H_{12} N_2 O_1	M_r	200.24
Cell determined from	3361 reflections	Cell θ range =	4 - 72°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.33	F000	848.000
μ	0.693 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.56	T_{max}	0.87

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	6465
Independent reflections	1875
Rint	0.0000
θ_{max}	72.5804
h =	-25 → 25
k =	-5 → 6
l =	-22 → 21

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.28 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.44 e $Å^{-3}$
Reflections used	1694
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	136
S =	0.88
R-factor	0.045
weighted R-factor	0.055
Δ/σ_{max}	0.0003
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	5.85 4.26 3.64

Distances

C1	C2	1.4033(19)Å		C1	C6	1.4845(18)Å
C1	N1	1.3395(17)Å		C2	C3	1.3737(18)Å
C2	H21	0.940Å		C3	C4	1.3975(19)Å
C3	H31	0.951Å		C4	C5	1.5061(17)Å

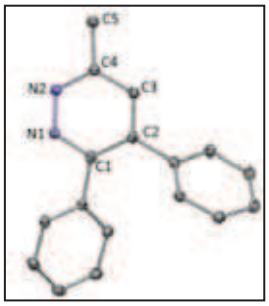
C4	N2	1.3349(17)Å		C5	H51	0.987Å
C5	H53	0.952Å		C5	H52	0.946Å
C6	C7	1.3984(18)Å		C6	C11	1.4082(18)Å
C7	C8	1.3914(18)Å		C7	H71	0.962Å
C8	C9	1.3993(18)Å		C8	H81	0.941Å
C9	C10	1.3972(18)Å		C9	O1	1.3665(15)Å
C10	C11	1.3809(17)Å		C10	H101	0.941Å
C11	H111	0.956Å		C12	O1	1.4240(17)Å
C12	H123	0.965Å		C12	H122	0.970Å
C12	H121	1.022Å		N1	N2	1.3477(14)Å

Angles

C2	C1	C6	121.89(11)°		C2	C1	N1	121.86(12)°
C6	C1	N1	116.25(11)°		C1	C2	C3	117.91(12)°
C1	C2	H21	121.869°		C3	C2	H21	120.201°
C2	C3	C4	117.97(12)°		C2	C3	H31	119.756°
C4	C3	H31	122.173°		C3	C4	C5	121.48(12)°
C3	C4	N2	122.18(11)°		C5	C4	N2	116.34(11)°
C4	C5	H51	109.665°		C4	C5	H53	110.158°
H51	C5	H53	108.788°		C4	C5	H52	110.080°
H51	C5	H52	109.108°		H53	C5	H52	109.013°
C1	C6	C7	121.34(11)°		C1	C6	C11	120.47(11)°
C7	C6	C11	118.19(12)°		C6	C7	C8	121.34(12)°
C6	C7	H71	120.200°		C8	C7	H71	118.449°
C7	C8	C9	119.62(12)°		C7	C8	H81	119.285°
C9	C8	H81	121.082°		C8	C9	C10	119.56(12)°
C8	C9	O1	125.06(11)°		C10	C9	O1	115.37(11)°
C9	C10	C11	120.46(12)°		C9	C10	H101	119.864°
C11	C10	H101	119.657°		C6	C11	C10	120.81(12)°
C6	C11	H111	119.855°		C10	C11	H111	119.302°
O1	C12	H123	106.365°		O1	C12	H122	109.619°
H123	C12	H122	108.567°		O1	C12	H121	112.295°
H123	C12	H121	110.767°		H122	C12	H121	109.137°
C9	O1	C12	117.78(10)°		C1	N1	N2	119.99(11)°
C4	N2	N1	120.07(11)°					

Composé 16h

a = 10.77108(12) Å α = 90°
b = 9.80238(13) Å β = 92.1531(10)°
c = 25.0180(3) Å γ = 90°
Volume 2639.59(5) Å³ Crystal Class monoclinic



Space group	P $2_1/c$	Z =	8
Formula	C_{17} H_{14} N_2	M_r	246.31
Cell determined from	22260 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	100K		
Shape	needle		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.05 × 0.25 mm
D_x	1.24	F000	1040.000
μ	0.571 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.90	T_{max}	0.97

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	38640
Independent reflections	3983
Rint	0.0000
θ_{max}	60.5629
h =	-12 → 12
k =	-11 → 10
l =	-28 → 27

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.14 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.15 e $Å^{-3}$
Reflections used	3730
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	344
S =	1.01
R-factor	0.028
weighted R-factor	0.036
Δ/σ_{max}	0.0009
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	5.16 3.31 3.91 0.387

Distances

C1	C2	1.4151(13)Å		C1	C6	1.4888(13)Å
C1	N1	1.3387(12)Å		C2	C3	1.3795(14)Å
C2	C12	1.4912(13)Å		C3	C4	1.3975(14)Å
C3	H31	0.969Å		C4	C5	1.4954(14)Å
C4	N2	1.3311(13)Å		C5	H52	0.968Å
C5	H51	0.978Å		C5	H53	0.954Å
C6	C7	1.3954(14)Å		C6	C11	1.3955(14)Å
C7	C8	1.3865(14)Å		C7	H71	0.973Å
C8	C9	1.3823(16)Å		C8	H81	0.964Å
C9	C10	1.3846(16)Å		C9	H91	0.965Å

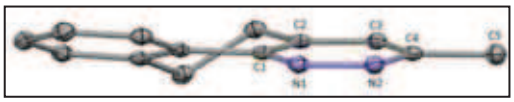
C10	C11	1.3843(14)Å		C10	H101	0.970Å
C11	H111	0.965Å		C12	C13	1.3916(14)Å
C12	C17	1.3977(14)Å		C13	C14	1.3869(15)Å
C13	H131	0.972Å		C14	C15	1.3850(16)Å
C14	H141	0.960Å		C15	C16	1.3843(15)Å
C15	H151	0.972Å		C16	C17	1.3882(14)Å
C16	H161	0.961Å		C17	H171	0.976Å
N1	N2	1.3404(11)Å		N21	N22	1.3412(12)Å
N21	C21	1.3377(13)Å		N22	C24	1.3347(13)Å
C24	C23	1.3967(14)Å		C24	C25	1.4969(15)Å
C23	C22	1.3779(14)Å		C23	H231	0.959Å
C22	C21	1.4157(14)Å		C22	C32	1.4905(13)Å
C21	C26	1.4874(14)Å		C26	C27	1.3959(14)Å
C26	C31	1.3939(14)Å		C27	C28	1.3885(15)Å
C27	H271	0.981Å		C28	C29	1.3868(16)Å
C28	H281	0.963Å		C29	C30	1.3870(17)Å
C29	H291	0.979Å		C30	C31	1.3864(15)Å
C30	H301	0.983Å		C31	H311	0.977Å
C32	C37	1.3997(14)Å		C32	C33	1.3932(14)Å
C37	C36	1.3846(14)Å		C37	H371	0.982Å
C36	C35	1.3850(15)Å		C36	H361	0.973Å
C35	C34	1.3867(15)Å		C35	H351	0.960Å
C34	C33	1.3882(14)Å		C34	H341	0.955Å
C33	H331	0.970Å		C25	H252	0.968Å
C25	H251	1.011Å		C25	H253	0.972Å

Angles

C2	C1	C6	125.78(8)°		C2	C1	N1	121.75(8)°
C6	C1	N1	112.44(8)°		C1	C2	C3	116.05(8)°
C1	C2	C12	124.07(8)°		C3	C2	C12	119.87(8)°
C2	C3	C4	119.68(9)°		C2	C3	H31	120.759°
C4	C3	H31	119.532°		C3	C4	C5	122.44(9)°
C3	C4	N2	121.51(9)°		C5	C4	N2	116.04(8)°
C4	C5	H52	110.491°		C4	C5	H51	109.248°
H52	C5	H51	106.303°		C4	C5	H53	112.243°
H52	C5	H53	110.349°		H51	C5	H53	107.992°
C1	C6	C7	122.06(8)°		C1	C6	C11	118.99(8)°
C7	C6	C11	118.67(9)°		C6	C7	C8	120.28(9)°
C6	C7	H71	119.358°		C8	C7	H71	120.356°
C7	C8	C9	120.39(10)°		C7	C8	H81	119.933°
C9	C8	H81	119.680°		C8	C9	C10	119.95(9)°
C8	C9	H91	120.332°		C10	C9	H91	119.716°
C9	C10	C11	119.87(10)°		C9	C10	H101	120.696°
C11	C10	H101	119.438°		C6	C11	C10	120.85(9)°

C6	C11	H111	118.438°		C10	C11	H111	120.695°
C2	C12	C13	119.83(8)°		C2	C12	C17	121.30(9)°
C13	C12	C17	118.83(9)°		C12	C13	C14	120.67(9)°
C12	C13	H131	119.193°		C14	C13	H131	120.134°
C13	C14	C15	120.17(10)°		C13	C14	H141	120.144°
C15	C14	H141	119.683°		C14	C15	C16	119.67(9)°
C14	C15	H151	120.953°		C16	C15	H151	119.377°
C15	C16	C17	120.45(10)°		C15	C16	H161	120.172°
C17	C16	H161	119.381°		C12	C17	C16	120.20(9)°
C12	C17	H171	119.309°		C16	C17	H171	120.486°
C1	N1	N2	121.13(8)°		C4	N2	N1	119.78(8)°
N22	N21	C21	121.38(8)°		N21	N22	C24	119.02(8)°
N22	C24	C23	121.93(9)°		N22	C24	C25	116.28(9)°
C23	C24	C25	121.77(9)°		C24	C23	C22	119.60(9)°
C24	C23	H231	119.330°		C22	C23	H231	120.986°
C23	C22	C21	115.82(9)°		C23	C22	C32	119.97(8)°
C21	C22	C32	124.11(8)°		N21	C21	C22	121.84(9)°
N21	C21	C26	112.96(8)°		C22	C21	C26	125.18(8)°
C21	C26	C27	121.14(9)°		C21	C26	C31	119.60(9)°
C27	C26	C31	119.06(9)°		C26	C27	C28	120.33(10)°
C26	C27	H271	119.478°		C28	C27	H271	120.169°
C27	C28	C29	120.22(10)°		C27	C28	H281	119.686°
C29	C28	H281	120.098°		C28	C29	C30	119.71(10)°
C28	C29	H291	119.983°		C30	C29	H291	120.312°
C29	C30	C31	120.33(10)°		C29	C30	H301	119.557°
C31	C30	H301	120.108°		C26	C31	C30	120.36(10)°
C26	C31	H311	119.145°		C30	C31	H311	120.494°
C22	C32	C37	120.75(8)°		C22	C32	C33	120.36(9)°
C37	C32	C33	118.79(9)°		C32	C37	C36	120.50(9)°
C32	C37	H371	119.829°		C36	C37	H371	119.663°
C37	C36	C35	120.22(9)°		C37	C36	H361	119.780°
C35	C36	H361	119.997°		C36	C35	C34	119.79(9)°
C36	C35	H351	120.092°		C34	C35	H351	120.108°
C35	C34	C33	120.23(9)°		C35	C34	H341	120.732°
C33	C34	H341	119.035°		C32	C33	C34	120.44(9)°
C32	C33	H331	119.287°		C34	C33	H331	120.273°
C24	C25	H252	111.193°		C24	C25	H251	108.865°
H252	C25	H251	108.020°		C24	C25	H253	109.113°
H252	C25	H253	110.212°		H251	C25	H253	109.404°

Composé 16i



a = 7.54824(18) Å α = 90°
b = 11.6750(4) Å β = 99.212(3)°
c = 11.3748(4) Å γ = 90°

Volume	989.48(5) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P $2_1/n$	Z =	4
Formula	C_{13} H_{12} N_2	M_r	196.25
Cell determined from	4028 reflections	Cell θ range =	4 - 61°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.25 mm
D_x	1.32	F000	416.000
μ	0.615 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.83	T_{max}	0.88

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	6153
Independent reflections	1513
Rint	0.0000
θ_{max}	60.8732
h =	-8 → 8
k =	-13 → 12
l =	-12 → 11

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.18 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.14 e $Å^{-3}$
Reflections used	1411
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	136
S =	1.05
R-factor	0.030
weighted R-factor	0.037
Δ/σ_{max}	0.0003
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	3.83 2.80 2.63 0.471

Distances

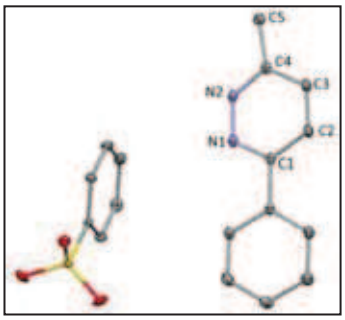
C1	C2	1.4136(15)Å		C1	C13	1.4793(15)Å
C1	N1	1.3337(13)Å		C2	C3	1.3686(15)Å
C2	C6	1.5051(14)Å		C3	C4	1.3987(15)Å
C3	H31	0.961Å		C4	C5	1.4997(15)Å

C4	N2	1.3346(14)Å		C5	H52	0.965Å
C5	H51	1.001Å		C5	H53	1.007Å
C6	C7	1.5275(14)Å		C6	H62	0.997Å
C6	H61	1.023Å		C7	C8	1.5081(14)Å
C7	H72	0.981Å		C7	H71	0.990Å
C8	C9	1.3941(15)Å		C8	C13	1.4040(14)Å
C9	C10	1.3876(15)Å		C9	H91	0.970Å
C10	C11	1.3900(15)Å		C10	H101	0.961Å
C11	C12	1.3876(15)Å		C11	H111	0.975Å
C12	C13	1.3976(15)Å		C12	H121	0.974Å
N1	N2	1.3518(12)Å				

Angles

C2	C1	C13	119.52(9)°		C2	C1	N1	122.74(10)°
C13	C1	N1	117.71(9)°		C1	C2	C3	116.44(9)°
C1	C2	C6	119.14(9)°		C3	C2	C6	124.41(9)°
C2	C3	C4	119.09(10)°		C2	C3	H31	120.500°
C4	C3	H31	120.412°		C3	C4	C5	121.63(10)°
C3	C4	N2	122.08(10)°		C5	C4	N2	116.29(9)°
C4	C5	H52	108.839°		C4	C5	H51	108.923°
H52	C5	H51	108.899°		C4	C5	H53	108.696°
H52	C5	H53	108.105°		H51	C5	H53	113.295°
C2	C6	C7	110.51(8)°		C2	C6	H62	109.436°
C7	C6	H62	109.041°		C2	C6	H61	107.085°
C7	C6	H61	110.018°		H62	C6	H61	110.738°
C6	C7	C8	110.60(8)°		C6	C7	H72	107.767°
C8	C7	H72	107.229°		C6	C7	H71	111.590°
C8	C7	H71	111.581°		H72	C7	H71	107.858°
C7	C8	C9	121.99(9)°		C7	C8	C13	118.87(9)°
C9	C8	C13	119.13(9)°		C8	C9	C10	120.60(10)°
C8	C9	H91	119.009°		C10	C9	H91	120.379°
C9	C10	C11	120.34(10)°		C9	C10	H101	120.288°
C11	C10	H101	119.325°		C10	C11	C12	119.64(10)°
C10	C11	H111	120.472°		C12	C11	H111	119.796°
C11	C12	C13	120.49(9)°		C11	C12	H121	119.304°
C13	C12	H121	120.157°		C1	C13	C8	118.68(9)°
C1	C13	C12	121.49(9)°		C8	C13	C12	119.79(10)°
C1	N1	N2	119.96(8)°		C4	N2	N1	119.67(9)°

Composé 16a'



a = 18.1395(10) Å	α = 90°		
b = 7.2588(4) Å	β = 90°		
c = 11.8611(7) Å	γ = 90°		
Volume	1561.76(15) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P n a 2_1	Z =	4
Formula	C_{17} H_{16} N_2 O_3 S_1	M_r	328.39
Cell determined from	9920 reflections	Cell θ range =	3 - 32°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.40	F000	688.000
μ	0.224 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.92	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	27660
Independent reflections	5152
Rint	0.0272
θ_{max}	32.5235
h =	-26 → 26
k =	-10 → 9
l =	-17 → 17

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.26 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.33 e $Å^{-3}$
Reflections used	4559
Cutoff: I >	0.00σ(I)
Parameters refined	209
S =	1.07
R-factor	0.029
weighted R-factor	0.033
Δ/σ_{max}	0.0005
Flack parameter	0.08(5)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w' =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.135 0.106 0.300E-01

Distances

C1	C2	1.4182(16)Å		C1	C6	1.4816(18)Å
C1	N1	1.3302(15)Å		C2	C3	1.3680(19)Å

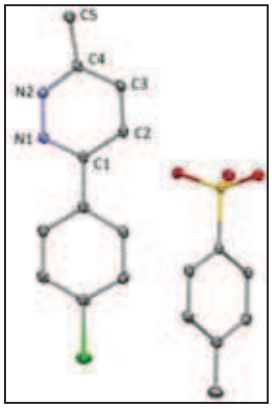
C2	H21	0.937Å		C3	C4	1.4084(17)Å
C3	H31	0.936Å		C4	C5	1.4913(19)Å
C4	N2	1.3259(15)Å		C5	H51	0.919Å
C5	H52	0.919Å		C5	H53	0.940Å
C6	C7	1.4031(16)Å		C6	C11	1.3969(17)Å
C7	C8	1.383(2)Å		C7	H71	0.933Å
C8	C9	1.392(2)Å		C8	H81	0.934Å
C9	C10	1.391(2)Å		C9	H91	0.917Å
C10	C11	1.398(2)Å		C10	H101	0.933Å
C11	H111	0.929Å		C12	C13	1.3856(15)Å
C12	C17	1.3960(16)Å		C12	S1	1.7693(11)Å
C13	C14	1.3878(16)Å		C13	H131	0.917Å
C14	C15	1.3875(19)Å		C14	H141	0.927Å
C15	C16	1.3860(19)Å		C15	H151	0.917Å
C16	C17	1.3900(18)Å		C16	H161	0.946Å
C17	H171	0.941Å		S1	O1	1.4778(9)Å
S1	O2	1.4533(9)Å		S1	O3	1.4531(10)Å
N1	N2	1.3345(16)Å		N2	H2	0.873Å

Angles

C2	C1	C6	123.25(11)°		C2	C1	N1	120.97(12)°
C6	C1	N1	115.77(10)°		C1	C2	C3	119.36(11)°
C1	C2	H21	118.532°		C3	C2	H21	122.073°
C2	C3	C4	118.60(11)°		C2	C3	H31	122.975°
C4	C3	H31	118.411°		C3	C4	C5	124.66(11)°
C3	C4	N2	117.14(12)°		C5	C4	N2	118.20(11)°
C4	C5	H51	110.182°		C4	C5	H52	110.058°
H51	C5	H52	107.749°		C4	C5	H53	109.923°
H51	C5	H53	108.460°		H52	C5	H53	110.429°
C1	C6	C7	120.20(11)°		C1	C6	C11	121.24(10)°
C7	C6	C11	118.56(12)°		C6	C7	C8	120.82(12)°
C6	C7	H71	118.101°		C8	C7	H71	121.083°
C7	C8	C9	120.46(12)°		C7	C8	H81	120.223°
C9	C8	H81	119.310°		C8	C9	C10	119.40(13)°
C8	C9	H91	118.743°		C10	C9	H91	121.848°
C9	C10	C11	120.32(14)°		C9	C10	H101	119.280°
C11	C10	H101	120.397°		C6	C11	C10	120.42(12)°
C6	C11	H111	117.522°		C10	C11	H111	122.037°
C13	C12	C17	120.75(11)°		C13	C12	S1	120.24(9)°
C17	C12	S1	119.01(9)°		C12	C13	C14	119.25(11)°
C12	C13	H131	120.357°		C14	C13	H131	120.391°
C13	C14	C15	120.57(11)°		C13	C14	H141	118.445°
C15	C14	H141	120.928°		C14	C15	C16	119.92(11)°
C14	C15	H151	119.834°		C16	C15	H151	120.242°

C15	C16	C17	120.21(12)°		C15	C16	H161	121.315°
C17	C16	H161	118.443°		C12	C17	C16	119.29(11)°
C12	C17	H171	123.073°		C16	C17	H171	117.596°
C12	S1	O1	104.60(5)°		C12	S1	O2	106.81(5)°
O1	S1	O2	111.26(6)°		C12	S1	O3	106.52(6)°
O1	S1	O3	112.48(6)°		O2	S1	O3	114.40(6)°
C1	N1	N2	117.10(10)°		C4	N2	N1	126.80(11)°
C4	N2	H2	116.791°		N1	N2	H2	116.395°

Composé 16f'



a = 6.5062(2) Å α = 88.871(4)°
b = 7.0124(3) Å β = 87.723(3)°
c = 18.7169(9) Å γ = 83.368(4)°

Volume	847.46(6) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C_{18} H_{17} Cl_1 N_2 O_3 S_1	M_r	376.86
Cell determined from	6274 reflections	Cell θ range =	5 - 61°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.15 × 0.25 mm
D_x	1.48	F000	392.000
μ	3.327 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.43	T_{max}	0.85

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	10241
Independent reflections	2572
Rint	0.0204
θ_{max}	60.8741
h =	-7 → 6
k =	-7 → 7
l =	-21 → 21

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.33 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.27 e $Å^{-3}$
Reflections used	2418
Cutoff: I >	0.00σ(I)
Parameters refined	226
S =	1.02
R-factor	0.028
weighted R-factor	0.036

Δ/σ_{max}	0.0008
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	9.20 8.23 8.15 2.62

Distances

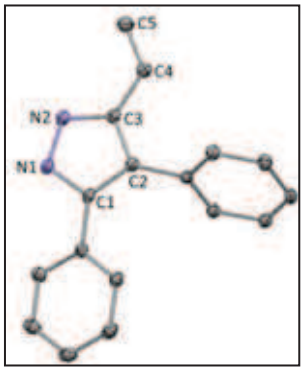
C1	C2	1.4143(18)Å		C1	C13	1.4803(19)Å
C1	N1	1.3254(16)Å		C2	C3	1.3619(19)Å
C2	H21	0.928Å		C3	C4	1.4003(18)Å
C3	H31	0.917Å		C4	C5	1.4861(18)Å
C4	N2	1.3272(17)Å		C5	H52	0.959Å
C5	H51	0.949Å		C5	H53	0.963Å
C6	C7	1.3876(18)Å		C6	C11	1.3852(18)Å
C6	S1	1.7760(12)Å		C7	C8	1.3827(19)Å
C7	H71	0.930Å		C8	C9	1.392(2)Å
C8	H81	0.954Å		C9	C10	1.396(2)Å
C9	C12	1.5020(19)Å		C10	C11	1.3815(19)Å
C10	H101	0.926Å		C11	H111	0.943Å
C12	H123	0.946Å		C12	H121	0.921Å
C12	H122	0.950Å		C13	C14	1.3996(19)Å
C13	C18	1.3950(19)Å		C14	C15	1.385(2)Å
C14	H141	0.941Å		C15	C16	1.389(2)Å
C15	H151	0.928Å		C16	C17	1.377(2)Å
C16	Cl1	1.7425(14)Å		C17	C18	1.3818(19)Å
C17	H171	0.927Å		C18	H181	0.959Å
S1	O1	1.4457(9)Å		S1	O2	1.4711(9)Å
S1	O3	1.4555(9)Å		N1	N2	1.3358(15)Å
N2	H2	0.910Å				

Angles

C2	C1	C13	122.85(11)°	C2	C1	N1	121.36(12)°
C13	C1	N1	115.79(11)°	C1	C2	C3	119.28(12)°
C1	C2	H21	119.804°	C3	C2	H21	120.915°
C2	C3	C4	118.76(11)°	C2	C3	H31	123.187°
C4	C3	H31	118.054°	C3	C4	C5	124.70(11)°
C3	C4	N2	117.12(11)°	C5	C4	N2	118.18(11)°
C4	C5	H52	110.982°	C4	C5	H51	110.481°
H52	C5	H51	109.663°	C4	C5	H53	108.060°
H52	C5	H53	109.298°	H51	C5	H53	108.294°
C7	C6	C11	120.37(11)°	C7	C6	S1	119.71(9)°
C11	C6	S1	119.92(9)°	C6	C7	C8	119.43(11)°
C6	C7	H71	120.452°	C8	C7	H71	120.106°
C7	C8	C9	121.30(12)°	C7	C8	H81	118.494°
C9	C8	H81	120.204°	C8	C9	C10	118.15(12)°

C8	C9	C12	120.93(13)°		C10	C9	C12	120.92(13)°
C9	C10	C11	121.12(12)°		C9	C10	H101	118.470°
C11	C10	H101	120.414°		C6	C11	C10	119.63(12)°
C6	C11	H111	118.367°		C10	C11	H111	121.963°
C9	C12	H123	110.320°		C9	C12	H121	111.546°
H123	C12	H121	108.554°		C9	C12	H122	112.663°
H123	C12	H122	105.289°		H121	C12	H122	108.203°
C1	C13	C14	120.29(12)°		C1	C13	C18	120.96(12)°
C14	C13	C18	118.73(12)°		C13	C14	C15	120.51(12)°
C13	C14	H141	118.881°		C15	C14	H141	120.583°
C14	C15	C16	119.09(12)°		C14	C15	H151	121.062°
C16	C15	H151	119.843°		C15	C16	C17	121.53(13)°
C15	C16	Cl1	119.48(11)°		C17	C16	Cl1	118.98(11)°
C16	C17	C18	118.99(12)°		C16	C17	H171	120.376°
C18	C17	H171	120.624°		C13	C18	C17	121.14(12)°
C13	C18	H181	120.457°		C17	C18	H181	118.400°
C6	S1	O1	106.75(5)°		C6	S1	O2	105.91(5)°
O1	S1	O2	112.04(5)°		C6	S1	O3	106.23(5)°
O1	S1	O3	113.68(5)°		O2	S1	O3	111.62(5)°
C1	N1	N2	116.66(10)°		C4	N2	N1	126.75(11)°
C4	N2	H2	118.958°		N1	N2	H2	114.084°

Composé 15h



a = 10.59135(18) Å α = 90°
b = 17.5216(3) Å β = 90.5984(15)°
c = 27.9341(5) Å γ = 90°

Volume	5183.67(16) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	16
Formula	$C_{17}H_{14}N_2$	M_r	246.31
Cell determined from	14809 reflections	Cell θ range =	3 - 72°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.20 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.26	F000	2080.000
μ	0.581 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.81	T_{max}	0.89

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	25473
Independent reflections	4998

Rint	0.0178
θ_{max}	71.0362
h =	-12 → 12
k =	-20 → 21
l =	-33 → 34

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.23 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.44 e Å^{-3}
Reflections used	4631
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	343
S =	1.03
R-factor	0.042
weighted R-factor	0.056
Δ/σ_{max}	0.0008
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	9.90 8.05 8.06 2.07

Distances

C1	C2	1.4030(16)Å		C1	C6	1.4769(16)Å
C1	N1	1.3487(15)Å		C2	C3	1.4043(16)Å
C2	C12	1.4816(16)Å		C3	C4	1.4615(17)Å
C3	N2	1.3438(15)Å		C4	C5	1.3219(19)Å
C4	H41	0.968Å		C5	H52	0.984Å
C5	H51	0.999Å		C6	C7	1.4027(17)Å
C6	C11	1.3994(17)Å		C7	C8	1.3923(18)Å
C7	H71	0.996Å		C8	C9	1.384(2)Å
C8	H81	0.991Å		C9	C10	1.388(2)Å
C9	H91	0.975Å		C10	C11	1.3919(18)Å
C10	H101	0.963Å		C11	H111	1.004Å
C12	C13	1.3935(17)Å		C12	C17	1.3987(18)Å
C13	C14	1.3928(17)Å		C13	H131	0.989Å
C14	C15	1.388(2)Å		C14	H141	0.983Å
C15	C16	1.387(2)Å		C15	H151	0.985Å
C16	C17	1.3908(18)Å		C16	H161	0.994Å
C17	H171	0.988Å		C21	C22	1.4018(15)Å
C21	C26	1.4754(15)Å		C21	N21	1.3454(15)Å
C22	C23	1.4018(16)Å		C22	C32	1.4777(15)Å
C23	C24	1.4617(17)Å		C23	N22	1.3456(16)Å
C24	C25	1.309(2)Å		C24	H241	0.986Å
C25	H252	1.024Å		C25	H251	1.012Å
C26	C27	1.3969(15)Å		C26	C31	1.3965(16)Å
C27	C28	1.3897(17)Å		C27	H271	0.965Å

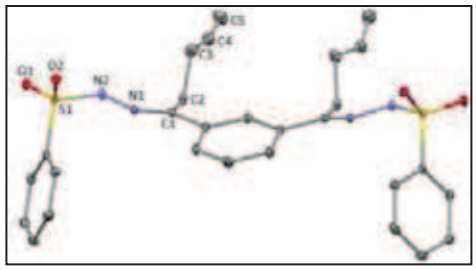
C28	C29	1.3883(18)Å		C28	H281	0.961Å
C29	C30	1.3899(17)Å		C29	H291	0.970Å
C30	C31	1.3869(16)Å		C30	H301	0.992Å
C31	H311	0.979Å		C32	C33	1.3956(16)Å
C32	C37	1.3988(16)Å		C33	C34	1.3903(16)Å
C33	H331	0.969Å		C34	C35	1.3832(18)Å
C34	H341	0.978Å		C35	C36	1.3863(18)Å
C35	H351	0.970Å		C36	C37	1.3891(17)Å
C36	H361	0.970Å		C37	H371	0.979Å
N1	N2	1.3494(15)Å		N1	H1	0.860Å
N2	H2	0.860Å		N21	N22	1.3519(14)Å
N21	H21	0.860Å		N22	H22	0.860Å

Angles

C2	C1	C6	132.52(10)°		C2	C1	N1	107.85(10)°
C6	C1	N1	119.63(10)°		C1	C2	C3	105.25(10)°
C1	C2	C12	130.87(10)°		C3	C2	C12	123.88(11)°
C2	C3	C4	127.54(11)°		C2	C3	N2	108.67(10)°
C4	C3	N2	123.69(11)°		C3	C4	C5	126.03(12)°
C3	C4	H41	119.232°		C5	C4	H41	114.729°
C4	C5	H52	120.446°		C4	C5	H51	119.241°
H52	C5	H51	120.305°		C1	C6	C7	120.26(10)°
C1	C6	C11	121.34(11)°		C7	C6	C11	118.40(11)°
C6	C7	C8	120.87(11)°		C6	C7	H71	119.961°
C8	C7	H71	119.169°		C7	C8	C9	120.01(13)°
C7	C8	H81	120.417°		C9	C8	H81	119.568°
C8	C9	C10	119.80(12)°		C8	C9	H91	118.868°
C10	C9	H91	121.333°		C9	C10	C11	120.55(12)°
C9	C10	H101	119.236°		C11	C10	H101	120.204°
C6	C11	C10	120.34(12)°		C6	C11	H111	118.169°
C10	C11	H111	121.492°		C2	C12	C13	121.36(11)°
C2	C12	C17	119.63(11)°		C13	C12	C17	118.97(11)°
C12	C13	C14	120.33(12)°		C12	C13	H131	118.746°
C14	C13	H131	120.920°		C13	C14	C15	120.21(12)°
C13	C14	H141	119.823°		C15	C14	H141	119.964°
C14	C15	C16	119.94(12)°		C14	C15	H151	120.534°
C16	C15	H151	119.526°		C15	C16	C17	119.98(12)°
C15	C16	H161	120.077°		C17	C16	H161	119.942°
C12	C17	C16	120.57(12)°		C12	C17	H171	119.612°
C16	C17	H171	119.768°		C22	C21	C26	128.54(10)°
C22	C21	N21	108.75(10)°		C26	C21	N21	122.68(10)°
C21	C22	C23	104.93(10)°		C21	C22	C32	128.49(10)°
C23	C22	C32	126.34(10)°		C22	C23	C24	127.52(11)°
C22	C23	N22	108.53(10)°		C24	C23	N22	123.95(11)°

C23	C24	C25	126.70(13)°		C23	C24	H241	120.424°
C25	C24	H241	112.727°		C24	C25	H252	120.717°
C24	C25	H251	120.065°		H252	C25	H251	119.217°
C21	C26	C27	120.90(10)°		C21	C26	C31	120.45(10)°
C27	C26	C31	118.64(10)°		C26	C27	C28	120.67(11)°
C26	C27	H271	119.198°		C28	C27	H271	120.123°
C27	C28	C29	120.09(11)°		C27	C28	H281	119.436°
C29	C28	H281	120.478°		C28	C29	C30	119.70(11)°
C28	C29	H291	120.109°		C30	C29	H291	120.178°
C29	C30	C31	120.20(11)°		C29	C30	H301	120.643°
C31	C30	H301	119.151°		C26	C31	C30	120.67(11)°
C26	C31	H311	120.812°		C30	C31	H311	118.519°
C22	C32	C33	121.40(10)°		C22	C32	C37	120.02(10)°
C33	C32	C37	118.55(10)°		C32	C33	C34	120.55(11)°
C32	C33	H331	119.739°		C34	C33	H331	119.714°
C33	C34	C35	120.31(11)°		C33	C34	H341	119.199°
C35	C34	H341	120.488°		C34	C35	C36	119.81(11)°
C34	C35	H351	120.903°		C36	C35	H351	119.267°
C35	C36	C37	120.12(11)°		C35	C36	H361	120.412°
C37	C36	H361	119.467°		C32	C37	C36	120.65(11)°
C32	C37	H371	119.093°		C36	C37	H371	120.257°
C1	N1	N2	109.63(9)°		C1	N1	H1	125.232°
N2	N1	H1	125.139°		C3	N2	N1	108.59(9)°
C3	N2	H2	125.561°		N1	N2	H2	125.846°
C21	N21	N22	108.72(9)°		C21	N21	H21	125.707°
N22	N21	H21	125.570°		C23	N22	N21	109.06(10)°
C23	N22	H22	125.336°		N21	N22	H22	125.604°

Composé 19a



a = 5.1764(2) Å α = 90°
b = 32.5915(13) Å β = 104.523(2)°
c = 8.1755(3) Å γ = 90°

Volume	1335.19(9) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 1 2_1/m 1	Z =	2
Formula	C_{28} H_{30} N_4 O_4 S_2	M_r	550.70
Cell determined from	5178 reflections	Cell θ range =	2.50 – 26.94°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.02 × 0.10 × 0.20 mm
D_x	1.37	F000	580.000

μ	0.242 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.97	T_{max}	1.00

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	27162
Independent reflections	3210
Rint	0.0543
θ_{max}	28.9654
h =	-6 → 7
k =	-42 → 43
l =	-11 → 10

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.37 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.39 e $Å^{-3}$
Reflections used	2178
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	183
S =	1.08
R-factor	0.037
weighted R-factor	0.039
Δ/σ_{max}	0.0003
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.323 0.346 0.246 0.103 0.441E-01

Distances

C1	C2	1.512(3)Å		C1	C12	1.488(3)Å
C1	N1	1.286(2)Å		C2	C3	1.539(3)Å
C2	H22	0.978Å		C2	H21	0.976Å
C3	C4	1.519(4)Å		C3	C40	1.527(13)Å
C3	H31	0.930Å		C3	H32	0.930Å
C3	H33	0.930Å		C3	H34	0.930Å
C6	C7	1.387(3)Å		C6	C11	1.389(3)Å
C6	S1	1.7582(19)Å		C7	C8	1.390(3)Å
C7	H71	0.936Å		C8	C9	1.389(3)Å
C8	H81	0.942Å		C9	C10	1.383(3)Å
C9	H91	0.929Å		C10	C11	1.386(3)Å
C10	H101	0.942Å		C11	H111	0.943Å
C12	C13	1.396(2)Å		C12	C14	1.395(3)Å
C13	H131	0.930Å		C14	C15	1.388(2)Å
C14	H141	0.942Å		C15	H151	0.937Å
S1	O1	1.4288(14)Å		S1	O2	1.4355(14)Å

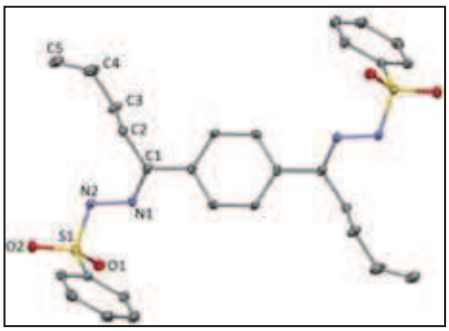
S1	N2	1.6582(16)Å		N1	N2	1.397(2)Å
N2	H2	0.863Å		C4	C40	0.667(12)Å
C4	C5	1.302(5)Å		C4	C50	0.979(13)Å
C4	H41	0.970Å		C40	C5	1.171(13)Å
C40	C50	1.344(18)Å		C40	H401	0.910Å
C5	C50	0.924(14)Å		C5	H51	0.923Å
C5	H52	0.930Å		C5	H501	1.149Å
C50	H52	1.141Å		C50	H41	1.268Å
C50	H501	0.926Å		C50	H502	0.927Å
H52	H501	0.509Å		H31	H33	0.358Å
H32	H34	0.386Å				

Angles

C2	C1	C12	119.46(16)°		C2	C1	N1	125.14(17)°
C12	C1	N1	115.34(17)°		C1	C2	C3	112.36(16)°
C1	C2	H22	109.688°		C3	C2	H22	108.924°
C1	C2	H21	108.232°		C3	C2	H21	108.593°
H22	C2	H21	108.980°		C2	C3	C4	111.8(2)°
C2	C3	C40	106.1(5)°		C4	C3	C40	25.3(4)°
C2	C3	H31	108.991°		C4	C3	H31	108.614°
C40	C3	H31	88.406°		C2	C3	H32	108.838°
C4	C3	H32	109.152°		C40	C3	H32	132.107°
H31	C3	H32	109.467°		C2	C3	H33	110.330°
C4	C3	H33	124.889°		C40	C3	H33	108.606°
H31	C3	H33	22.172°		H32	C3	H33	88.716°
C2	C3	H34	110.485°		C4	C3	H34	87.122°
C40	C3	H34	111.777°		H31	C3	H34	127.524°
H32	C3	H34	23.933°		H33	C3	H34	109.467°
C7	C6	C11	121.80(18)°		C7	C6	S1	118.64(15)°
C11	C6	S1	119.56(15)°		C6	C7	C8	119.00(19)°
C6	C7	H71	120.387°		C8	C7	H71	120.605°
C7	C8	C9	119.57(19)°		C7	C8	H81	120.876°
C9	C8	H81	119.553°		C8	C9	C10	120.74(19)°
C8	C9	H91	119.465°		C10	C9	H91	119.791°
C9	C10	C11	120.35(19)°		C9	C10	H101	119.416°
C11	C10	H101	120.224°		C6	C11	C10	118.53(19)°
C6	C11	H111	120.892°		C10	C11	H111	120.563°
C1	C12	C13	120.18(18)°		C1	C12	C14	121.28(17)°
C13	C12	C14	118.52(19)°		C12	C13	C12 4_555	121.7(3)°
C12	C13	H131	119.159°		C12 4_555	C13	H131	119.159°
C12	C14	C15	120.5(2)°		C12	C14	H141	118.674°
C15	C14	H141	120.870°		C14	C15	C14 4_555	120.4(3)°
C14	C15	H151	119.823°		C14 4_555	C15	H151	119.823°
C6	S1	O1	109.83(9)°		C6	S1	O2	107.97(9)°

O1	S1	O2	120.35(8)°		C6	S1	N2	107.04(9)°
O1	S1	N2	103.95(8)°		O2	S1	N2	106.91(8)°
C1	N1	N2	117.27(16)°		S1	N2	N1	112.92(12)°
S1	N2	H2	113.449°		N1	N2	H2	113.963°
C3	C4	C40	78.0(12)°		C3	C4	C5	125.7(3)°
C40	C4	C5	63.8(12)°		C3	C4	C50	149.9(9)°
C40	C4	C50	108.0(15)°		C5	C4	C50	45.1(9)°
C3	C4	H41	115.910°		C40	C4	H41	135.474°
C5	C4	H41	118.430°		C50	C4	H41	81.164°
C3	C40	C4	76.7(12)°		C3	C40	C5	136.8(11)°
C4	C40	C5	85.5(13)°		C3	C40	C50	114.5(11)°
C4	C40	C50	43.9(11)°		C5	C40	C50	42.4(7)°
C3	C40	H401	123.894°		C4	C40	H401	146.680°
C5	C40	H401	91.846°		C50	C40	H401	121.298°
C4	C5	C40	30.7(6)°		C4	C5	C50	48.7(8)°
C40	C5	C50	78.9(10)°		C4	C5	H51	120.649°
C40	C5	H51	96.843°		C50	C5	H51	152.811°
C4	C5	H52	119.026°		C40	C5	H52	137.871°
C50	C5	H52	76.030°		H51	C5	H52	120.325°
C4	C5	H501	93.535°		C40	C5	H501	116.191°
C50	C5	H501	51.665°		H51	C5	H501	145.693°
H52	C5	H501	25.653°		C4	C50	C40	28.2(7)°
C4	C50	C5	86.3(12)°		C40	C50	C5	58.8(10)°
C4	C50	H52	131.153°		C40	C50	H52	103.986°
C5	C50	H52	52.221°		C4	C50	H41	49.104°
C40	C50	H41	71.057°		C5	C50	H41	125.980°
H52	C50	H41	133.844°		C4	C50	H501	139.726°
C40	C50	H501	119.261°		C5	C50	H501	76.821°
H52	C50	H501	25.891°		H41	C50	H501	115.645°
C4	C50	H502	95.871°		C40	C50	H502	119.876°
C5	C50	H502	138.871°		H52	C50	H502	131.715°
H41	C50	H502	82.351°		H501	C50	H502	120.842°
C5	H52	C50	51.749°		C5	H52	H501	102.037°
C50	H52	H501	52.629°		C4	H41	C50	49.731°
C3	H31	H33	78.914°		C3	H32	H34	78.033°
C3	H33	H31	78.915°		C3	H34	H32	78.034°
C5	H501	C50	51.514°		C5	H501	H52	52.310°
C50	H501	H52	101.480°					

Composé 19b



a = 5.1931(5) Å	α = 92.066(4)°		
b = 8.1312(8) Å	β = 94.821(4)°		
c = 16.1830(17) Å	γ = 103.867(4)°		
Volume	659.97(11) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	1
Formula	C_{28} H_{30} N_4 O_4 S_2	M_r	550.70
Cell determined from	2328 reflections	Cell θ range =	3 - 24°
Temperature	100K		
Shape	plate		
Colour	colorless	Size	0.02 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.39	F000	290.000
μ	0.244 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.94	T_{max}	1.00

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	13189
Independent reflections	2881
Rint	0.0556
θ_{max}	27.1219
h =	-6 → 6
k =	-10 → 10
l =	-20 → 20

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.29 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.39 e $Å^{-3}$
Reflections used	1860
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	172
S =	1.09
R-factor	0.045
weighted R-factor	0.047
Δ/σ_{max}	0.0001
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.390 0.246 0.212

Distances

C1	C2	1.514(3)Å		C1	C12	1.490(3)Å
C1	N1	1.281(3)Å		C2	C3	1.527(4)Å

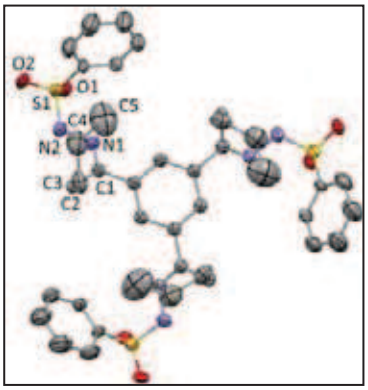
C2	H21	0.980Å		C2	H22	0.975Å
C3	C4	1.507(4)Å		C3	H32	0.988Å
C3	H31	0.986Å		C4	C5	1.302(5)Å
C4	H41	0.957Å		C5	H52	0.948Å
C5	H51	0.949Å		C6	C7	1.380(4)Å
C6	C11	1.389(4)Å		C6	S1	1.765(3)Å
C7	C8	1.387(4)Å		C7	H71	0.949Å
C8	C9	1.386(4)Å		C8	H81	0.952Å
C9	C10	1.378(4)Å		C9	H91	0.943Å
C10	C11	1.390(4)Å		C10	H101	0.957Å
C11	H111	0.956Å		C12	C13	1.393(4)Å
C12	C14	1.392(4)Å		C13	C14 2_666	1.384(4)Å
C13	H131	0.933Å		C14	H141	0.940Å
S1	O2	1.4267(18)Å		S1	O1	1.4354(18)Å
S1	N2	1.661(2)Å		N2	N1	1.395(3)Å
N2	H2	0.891Å				

Angles

C2	C1	C12	120.3(2)°		C2	C1	N1	124.6(2)°
C12	C1	N1	115.1(2)°		C1	C2	C3	113.2(2)°
C1	C2	H21	109.324°		C3	C2	H21	107.941°
C1	C2	H22	108.490°		C3	C2	H22	108.517°
H21	C2	H22	109.265°		C2	C3	C4	111.6(2)°
C2	C3	H32	108.062°		C4	C3	H32	109.041°
C2	C3	H31	108.451°		C4	C3	H31	109.074°
H32	C3	H31	110.660°		C3	C4	C5	125.2(3)°
C3	C4	H41	117.090°		C5	C4	H41	117.719°
C4	C5	H52	121.392°		C4	C5	H51	120.199°
H52	C5	H51	118.410°		C7	C6	C11	121.7(2)°
C7	C6	S1	118.9(2)°		C11	C6	S1	119.4(2)°
C6	C7	C8	119.1(2)°		C6	C7	H71	120.751°
C8	C7	H71	120.176°		C7	C8	C9	120.0(3)°
C7	C8	H81	120.708°		C9	C8	H81	119.253°
C8	C9	C10	120.3(3)°		C8	C9	H91	119.728°
C10	C9	H91	120.008°		C9	C10	C11	120.6(3)°
C9	C10	H101	119.496°		C11	C10	H101	119.921°
C6	C11	C10	118.4(3)°		C6	C11	H111	120.417°
C10	C11	H111	121.184°		C1	C12	C13	122.0(2)°
C1	C12	C14	120.3(2)°		C13	C12	C14	117.7(2)°
C12	C13	C14 2_666	121.1(2)°		C12	C13	H131	119.863°
C14 2_666	C13	H131	119.055°		C12	C14	C13 2_666	121.2(2)°
C12	C14	H141	118.775°		C13 2_666	C14	H141	120.029°
C6	S1	O2	109.70(12)°		C6	S1	O1	107.98(12)°
O2	S1	O1	120.61(12)°		C6	S1	N2	106.38(11)°

O2	S1	N2	104.28(11)°		O1	S1	N2	106.98(11)°
S1	N2	N1	112.07(16)°		S1	N2	H2	113.701°
N1	N2	H2	114.727°		C1	N1	N2	118.7(2)°

Composé 19c



a = 23.9759(13) Å α = 90°
b = 23.9759(13) Å β = 90°
c = 11.9900(7) Å γ = 120°

Volume	5969.0(6) Å³	Crystal Class	trigonal
Space group	R -3	Z =	6
Formula	C_{39} H_{42} N_6 O_6 S_3	M_r	787.00
Cell determined from	9880 reflections	Cell θ range =	3 - 24°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.31	F000	2484.000
μ	0.240 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.92	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	49231
Independent reflections	2578
Rint	0.0368
θ_{max}	25.9091
h =	-29 → 29
k =	-29 → 29
l =	-13 → 14

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.27 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.32 e $Å^{-3}$
Reflections used	1527
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	190
S =	1.04
R-factor	0.078
weighted R-factor	0.086
Δ/σ_{max}	0.0002
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.407 0.288 0.963E-01

Distances

C1	C2	1.572(6)Å		C1	C12	1.491(5)Å
C1	C20	1.444(6)Å		C1	N1	1.270(5)Å
C2	C3	1.372(11)Å		C2	C20	0.545Å
C2	C30	1.026(9)Å		C2	H21	0.945Å
C2	H22	0.955Å		C2	H202	1.096Å
C3	C4	1.591(13)Å		C3	C30	0.556Å
C3	C40	0.929(12)Å		C3	H31	0.947Å
C3	H32	0.965Å		C3	H301	1.226Å
C3	H302	1.166Å		C4	C5	1.427(17)Å
C4	C40	0.716Å		C4	C50	1.382(16)Å
C4	H41	0.966Å		C4	H401	0.655Å
C5	C50	1.092Å		C5	H51	0.934Å
C5	H52	0.985Å		C5	H501	0.638Å
C6	C7	1.353(7)Å		C6	C11	1.396(10)Å
C6	C60	0.757Å		C6	C70	1.580(9)Å
C6	S1	1.730(8)Å		C6	S10	1.281(10)Å
C7	C8	1.391(10)Å		C7	C60	1.620(9)Å
C7	C70	0.851Å		C7	H71	0.953Å
C7	H701	0.698Å		C8	C9	1.377(13)Å
C8	C70	1.141(10)Å		C8	C80	1.218Å
C8	H81	0.952Å		C9	C10	1.410(14)Å
C9	C80	1.416(14)Å		C9	C90	1.649Å
C9	H91	0.961Å		C10	C11	1.424(12)Å
C10	C100	1.328Å		C10	C110	1.605(16)Å
C10	H101	0.983Å		C11	C60	1.134(8)Å
C11	C110	0.917Å		C11	H111	0.962Å
C12	C13	1.393(5)Å		C12	C13 8_565	1.390(5)Å
C13	H131	0.930Å		C20	C30	1.457(10)Å
C20	H21	1.119Å		C20	H22	0.720Å
C20	H201	0.954Å		C20	H202	0.948Å
C30	C40	1.448(12)Å		C30	H31	1.041Å
C30	H32	1.078Å		C30	H301	0.955Å
C30	H302	0.962Å		C40	C50	1.311(14)Å
C40	H401	0.959Å		C50	H52	0.992Å
C50	H501	0.953Å		C50	H502	0.976Å
C60	C70	1.417(7)Å		C60	C110	1.287(11)Å
C60	S10	1.727(10)Å		C70	C80	1.305(13)Å
C70	H701	0.949Å		C80	C90	1.387(17)Å
C80	H801	0.949Å		C90	C100	1.410(12)Å
C90	H901	1.001Å		C100	C110	1.307(13)Å
C100	H1001	0.987Å		C110	H111	1.176Å
C110	H1101	0.958Å		N1	N2	1.409(4)Å

N2	S1	1.656(8)Å		N2	S10	1.646(9)Å
N2	H1	0.880Å		N2	H2	0.880Å
S1	S10	0.523(11)Å		S1	O1	1.294(16)Å
S1	O2	1.39(2)Å		S1	O10	1.362(17)Å
S1	O20	1.353(18)Å		S10	O1	1.672(18)Å
S10	O2	1.62(2)Å		S10	O10	1.536(16)Å
S10	O20	1.50(2)Å		O1	O10	0.676(14)Å
O2	O20	0.26(6)Å		H1	H2	0.238Å
H21	H202	0.611Å		H22	H201	0.697Å
H31	H301	0.707Å		H32	H302	0.612Å
H41	H401	0.629Å		H52	H501	0.764Å
H71	H701	0.780Å		H111	H1101	0.829Å

Angles

C2	C1	C12	118.8(4)°		C2	C1	C20	20.24(9)°
C12	C1	C20	116.3(3)°		C2	C1	N1	124.3(3)°
C12	C1	N1	115.5(3)°		C20	C1	N1	127.4(4)°
C1	C2	C3	117.8(4)°		C1	C2	C20	66.5(3)°
C3	C2	C20	154.4(5)°		C1	C2	C30	123.7(5)°
C3	C2	C30	21.2(3)°		C20	C2	C30	133.9(7)°
C1	C2	H21	107.699°		C3	C2	H21	107.804°
C20	C2	H21	93.458°		C30	C2	H21	119.142°
C1	C2	H22	106.742°		C3	C2	H22	110.069°
C20	C2	H22	48.415°		C30	C2	H22	89.246°
H21	C2	H22	106.123°		C1	C2	H202	95.174°
C3	C2	H202	138.681°		C20	C2	H202	59.844°
C30	C2	H202	141.090°		H21	C2	H202	33.796°
H22	C2	H202	80.378°		C2	C3	C4	108.5(7)°
C2	C3	C30	41.8(5)°		C4	C3	C30	150.1(5)°
C2	C3	C40	114.8(10)°		C4	C3	C40	12.8(4)°
C30	C3	C40	153.5(8)°		C2	C3	H31	109.101°
C4	C3	H31	111.236°		C30	C3	H31	83.354°
C40	C3	H31	98.399°		C2	C3	H32	109.346°
C4	C3	H32	113.445°		C30	C3	H32	85.814°
C40	C3	H32	118.639°		H31	C3	H32	105.158°
C2	C3	H301	82.171°		C4	C3	H301	143.580°
C30	C3	H301	48.754°		C40	C3	H301	131.314°
H31	C3	H301	35.089°		C2	C3	H302	79.914°
C4	C3	H302	136.583°		C30	C3	H302	55.074°
C40	C3	H302	146.200°		H31	C3	H302	105.239°
H32	C3	H301	94.164°		H32	C3	H302	31.627°
H301	C3	H302	78.799°		C3	C4	C5	130.4(11)°
C3	C4	C40	16.8(4)°		C5	C4	C40	114.2(10)°
C3	C4	C50	85.9(12)°		C5	C4	C50	45.7(4)°

C40	C4	C50	69.2(10)°		C3	C4	H41	112.243°
C5	C4	H41	117.375°		C40	C4	H41	128.048°
C50	C4	H41	158.358°		C3	C4	H401	74.292°
C5	C4	H401	152.332°		C40	C4	H401	88.714°
C50	C4	H401	147.704°		H41	C4	H401	40.183°
C4	C5	C50	65.0(10)°		C4	C5	H51	125.539°
C50	C5	H51	161.343°		C4	C5	H52	120.233°
C50	C5	H52	56.768°		H51	C5	H52	114.096°
C4	C5	H501	109.437°		C50	C5	H501	60.250°
H51	C5	H501	101.160°		H52	C5	H501	50.830°
C7	C6	C11	122.8(6)°		C7	C6	C60	96.2(5)°
C11	C6	C60	54.2(6)°		C7	C6	C70	32.6(2)°
C11	C6	C70	98.9(6)°		C60	C6	C70	63.7(4)°
C7	C6	S1	119.5(6)°		C11	C6	S1	117.5(5)°
C60	C6	S1	123.5(4)°		C70	C6	S1	139.4(5)°
C7	C6	S10	122.3(7)°		C11	C6	S10	114.6(6)°
C60	C6	S10	113.3(5)°		C70	C6	S10	135.6(5)°
S1	C6	S10	10.4(6)°		C6	C7	C8	119.8(7)°
C6	C7	C60	27.66(19)°		C8	C7	C60	100.5(7)°
C6	C7	C70	88.5(5)°		C8	C7	C70	55.0(7)°
C60	C7	C70	60.9(4)°		C6	C7	H71	120.090°
C8	C7	H71	120.098°		C60	C7	H71	133.600°
C70	C7	H71	125.151°		C6	C7	H701	142.858°
C8	C7	H701	77.278°		C60	C7	H701	124.241°
C70	C7	H701	74.847°		H71	C7	H701	53.732°
C7	C8	C9	119.4(7)°		C7	C8	C70	37.7(3)°
C9	C8	C70	101.6(10)°		C7	C8	C80	104.7(7)°
C9	C8	C80	65.8(9)°		C70	C8	C80	67.1(8)°
C7	C8	H81	119.141°		C9	C8	H81	121.399°
C70	C8	H81	126.991°		C80	C8	H81	101.931°
C8	C9	C10	121.5(8)°		C8	C9	C80	51.7(4)°
C10	C9	C80	105.4(11)°		C8	C9	C90	104.5(9)°
C10	C9	C90	72.6(10)°		C80	C9	C90	53.2(8)°
C8	C9	H91	120.983°		C10	C9	H91	116.607°
C80	C9	H91	104.336°		C90	C9	H91	83.201°
C9	C10	C11	117.8(9)°		C9	C10	C100	109.5(9)°
C11	C10	C100	86.5(9)°		C9	C10	C110	123.6(8)°
C11	C10	C110	34.6(3)°		C100	C10	C110	51.9(7)°
C9	C10	H101	121.052°		C11	C10	H101	121.008°
C100	C10	H101	71.710°		C110	C10	H101	103.407°
C6	C11	C10	118.1(7)°		C6	C11	C60	32.8(3)°
C10	C11	C60	104.8(7)°		C6	C11	C110	108.0(6)°
C10	C11	C110	83.5(9)°		C60	C11	C110	76.9(8)°

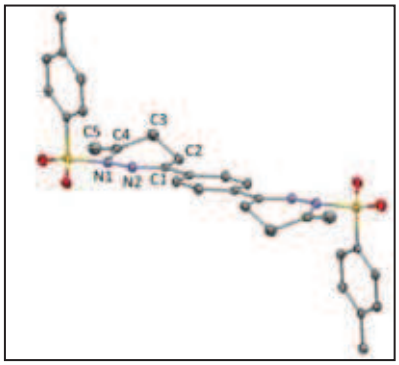
C6	C11	H111	121.371°		C10	C11	H111	120.477°
C60	C11	H111	124.107°		C110	C11	H111	77.454°
C1	C12	C13	119.5(3)°		C1	C12	C13 8_565	121.2(3)°
C13	C12	C13 8_565	119.3(4)°		C12	C13	C12 14_665	120.7(4)°
C12	C13	H131	119.742°		C12 14_665	C13	H131	119.568°
C1	C20	C2	93.2(3)°		C1	C20	C30	105.2(5)°
C2	C20	C30	30.5(5)°		C1	C20	H21	106.727°
C2	C20	H21	57.477°		C30	C20	H21	81.451°
C1	C20	H22	142.253°		C2	C20	H22	97.127°
C30	C20	H22	70.429°		H21	C20	H22	109.453°
C1	C20	H201	110.632°		C2	C20	H201	142.631°
C30	C20	H201	112.861°		H21	C20	H201	133.838°
H22	C20	H201	46.670°		C1	C20	H202	111.411°
C2	C20	H202	90.376°		C30	C20	H202	110.848°
H21	C20	H202	33.080°		H22	C20	H202	104.732°
H201	C20	H202	106.002°		C2	C30	C3	117.1(7)°
C2	C30	C20	15.6(3)°		C3	C30	C20	132.4(5)°
C2	C30	C40	102.9(8)°		C3	C30	C40	16.6(5)°
C20	C30	C40	117.5(7)°		C2	C30	H31	134.269°
C3	C30	H31	64.610°		C20	C30	H31	131.964°
C40	C30	H31	67.286°		C2	C30	H32	131.810°
C3	C30	H32	63.225°		C20	C30	H32	136.327°
C40	C30	H32	78.813°		H31	C30	H32	91.525°
C2	C30	H301	119.321°		C3	C30	H301	105.295°
C20	C30	H301	106.971°		C40	C30	H301	108.080°
H31	C30	H301	41.182°		C2	C30	H302	110.813°
C3	C30	H302	96.644°		C20	C30	H302	107.783°
C40	C30	H302	110.997°		H31	C30	H302	114.346°
H32	C30	H301	104.921°		H32	C30	H302	34.311°
H301	C30	H302	104.728°		C3	C40	C4	150.4(7)°
C3	C40	C30	9.9(3)°		C4	C40	C30	148.4(5)°
C3	C40	C50	129.3(15)°		C4	C40	C50	80.1(11)°
C30	C40	C50	127.9(13)°		C3	C40	H401	110.145°
C4	C40	H401	43.016°		C30	C40	H401	112.867°
C50	C40	H401	119.221°		C4	C50	C5	69.3(11)°
C4	C50	C40	30.7(3)°		C5	C50	C40	99.6(12)°
C4	C50	H52	123.912°		C5	C50	H52	56.187°
C40	C50	H52	150.000°		C4	C50	H501	95.030°
C5	C50	H501	35.519°		C40	C50	H501	124.571°
H52	C50	H501	46.211°		C4	C50	H502	150.970°
C5	C50	H502	132.033°		C40	C50	H502	122.086°
H52	C50	H502	76.336°		H501	C50	H502	113.294°
C6	C60	C7	56.1(4)°		C6	C60	C11	93.0(8)°

C7	C60	C11	121.4(8)°		C6	C60	C70	87.7(5)°
C7	C60	C70	31.65(18)°		C11	C60	C70	124.7(7)°
C6	C60	C110	133.9(6)°		C7	C60	C110	151.0(6)°
C11	C60	C110	44.0(3)°		C70	C60	C110	127.0(7)°
C6	C60	S10	42.9(4)°		C7	C60	S10	87.1(6)°
C11	C60	S10	102.0(7)°		C70	C60	S10	114.6(6)°
C110	C60	S10	118.3(6)°		C6	C70	C7	58.9(4)°
C6	C70	C8	120.7(8)°		C7	C70	C8	87.4(8)°
C6	C70	C60	28.60(17)°		C7	C70	C60	87.5(5)°
C8	C70	C60	130.0(6)°		C6	C70	C80	137.3(6)°
C7	C70	C80	146.6(6)°		C8	C70	C80	59.3(5)°
C60	C70	C80	113.7(7)°		C6	C70	H701	98.203°
C7	C70	H701	45.227°		C8	C70	H701	84.515°
C60	C70	H701	123.292°		C80	C70	H701	122.944°
C8	C80	C9	62.5(8)°		C8	C80	C70	53.6(6)°
C9	C80	C70	91.9(9)°		C8	C80	C90	133.9(7)°
C9	C80	C90	72.1(5)°		C70	C80	C90	123.8(7)°
C8	C80	H801	82.033°		C9	C80	H801	106.064°
C70	C80	H801	116.693°		C90	C80	H801	119.504°
C9	C90	C80	54.8(7)°		C9	C90	C100	93.7(10)°
C80	C90	C100	115.6(10)°		C9	C90	H901	124.771°
C80	C90	H901	123.904°		C100	C90	H901	120.146°
C10	C100	C90	83.3(10)°		C10	C100	C110	75.0(9)°
C90	C100	C110	122.7(11)°		C10	C100	H1001	115.334°
C90	C100	H1001	117.402°		C110	C100	H1001	119.895°
C10	C110	C11	61.9(7)°		C10	C110	C60	88.7(8)°
C11	C110	C60	59.1(6)°		C10	C110	C100	53.1(5)°
C11	C110	C100	115.0(9)°		C60	C110	C100	116.8(7)°
C10	C110	H111	95.870°		C11	C110	H111	52.990°
C60	C110	H111	97.523°		C100	C110	H111	130.106°
C10	C110	H1101	127.203°		C11	C110	H1101	96.941°
C60	C110	H1101	122.936°		C100	C110	H1101	120.269°
H111	C110	H1101	44.249°		C1	N1	N2	117.8(3)°
N1	N2	S1	116.2(4)°		N1	N2	S10	108.5(4)°
S1	N2	S10	18.2(4)°		N1	N2	H1	106.966°
S1	N2	H1	107.443°		S10	N2	H1	95.575°
N1	N2	H2	108.808°		S1	N2	H2	118.041°
S10	N2	H2	108.832°		H1	N2	H2	15.513°
C6	S1	N2	104.0(4)°		C6	S1	S10	26.2(16)°
N2	S1	S10	79.9(17)°		C6	S1	O1	109.2(7)°
N2	S1	O1	111.0(8)°		S10	S1	O1	129(2)°
C6	S1	O2	108.9(14)°		N2	S1	O2	104.9(10)°
S10	S1	O2	106(2)°		O1	S1	O2	117.8(12)°

C6	S1	O10	81.4(8)°		N2	S1	O10	110.6(7)°
S10	S1	O10	99.3(20)°		O1	S1	O10	29.3(7)°
O2	S1	O10	139.3(11)°		C6	S1	O20	98.4(14)°
N2	S1	O20	106.8(9)°		S10	S1	O20	96(2)°
O1	S1	O20	125.0(11)°		O2	S1	O20	11(2)°
O10	S1	O20	141.5(10)°		C6	S10	C60	23.7(2)°
C6	S10	N2	131.0(6)°		C60	S10	N2	112.2(5)°
C6	S10	S1	143(2)°		C60	S10	S1	165.9(20)°
N2	S10	S1	81.9(17)°		C6	S10	O1	113.5(8)°
C60	S10	O1	135.7(7)°		N2	S10	O1	94.7(6)°
S1	S10	O1	37.2(18)°		C6	S10	O2	122.6(12)°
C60	S10	O2	120.8(12)°		N2	S10	O2	95.8(10)°
S1	S10	O2	55.8(20)°		O1	S10	O2	88.8(10)°
C6	S10	O10	92.0(9)°		C60	S10	O10	112.7(8)°
N2	S10	O10	102.8(8)°		S1	S10	O10	61.1(19)°
O1	S10	O10	23.8(4)°		C6	S10	O20	114.8(12)°
C60	S10	O20	112.4(12)°		N2	S10	O20	100.5(10)°
S1	S10	O20	64(2)°		O1	S10	O20	95.3(10)°
O2	S10	O10	109.9(11)°		O2	S10	O20	8(2)°
O10	S10	O20	115.2(10)°		S1	O1	S10	14.2(5)°
S1	O1	O10	81(2)°		S10	O1	O10	67(2)°
S1	O2	S10	18.1(6)°		S1	O2	O20	75(7)°
S10	O2	O20	58(7)°		S1	O10	S10	19.7(5)°
S1	O10	O1	69.8(20)°		S10	O10	O1	89(2)°
S1	O20	S10	20.3(6)°		S1	O20	O2	94(8)°
S10	O20	O2	113(8)°		N2	H1	H2	82.097°
N2	H2	H1	82.390°		C2	H21	C20	29.065°
C2	H21	H202	86.805°		C20	H21	H202	57.903°
C2	H22	C20	34.457°		C2	H22	H201	118.441°
C20	H22	H201	84.605°		C3	H31	C30	32.036°
C3	H31	H301	94.534°		C30	H31	H301	62.880°
C3	H32	C30	30.961°		C3	H32	H302	92.582°
C30	H32	H302	62.426°		C4	H41	H401	42.211°
C5	H52	C50	67.044°		C5	H52	H501	40.317°
C50	H52	H501	64.198°		C7	H71	H701	46.169°
C11	H111	C110	49.556°		C11	H111	H1101	102.965°
C110	H111	H1101	53.744°		C20	H201	H22	48.725°
C2	H202	C20	29.780°		C2	H202	H21	59.399°
C20	H202	H21	89.018°		C3	H301	C30	25.952°
C3	H301	H31	50.377°		C30	H301	H31	75.939°
C3	H302	C30	28.282°		C3	H302	H32	55.791°
C30	H302	H32	83.263°		C4	H401	C40	48.271°
C4	H401	H41	97.606°		C40	H401	H41	144.540°

C5	H501	C50	84.232°		C5	H501	H52	88.854°
C50	H501	H52	69.591°		C7	H701	C70	59.926°
C7	H701	H71	80.099°		C70	H701	H71	135.553°
C110	H1101	H111	82.007°					

Composé 20a



a = 6.9285(8) Å	α = 86.683(4)°		
b = 7.5604(9) Å	β = 77.664(4)°		
c = 14.6261(19) Å	γ = 64.624(4)°		
Volume	675.75(14) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	1
Formula	C_{30} H_{30} N_4 O_4 S_2	M_r	574.72
Cell determined from	5893 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.03 × 0.15 × 0.20 mm
D_x	1.41	F000	302.000
μ	0.242 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.91	T_{max}	0.99

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	18028
Independent reflections	3669
Rint	0.0298
θ_{max}	29.5760
h =	-8 → 9
k =	-10 → 10
l =	-20 → 20

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.30 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.56 e $Å^{-3}$
Reflections used	2451
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	181
S =	1.09
R-factor	0.045
weighted R-factor	0.049
Δ/σ_{max}	0.0007
Refinement on	F

w = $w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$

w′ = $[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.

P_0 - P_{n-1} = 0.271 0.250 0.105

Distances

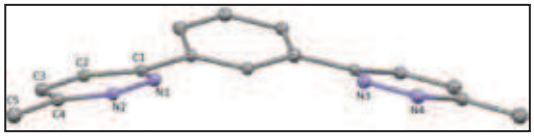
C1	C2	1.507(3)Å		C1	C6	1.482(3)Å
C1	N2	1.291(2)Å		C2	C3	1.522(3)Å
C2	H21	0.985Å		C2	H22	0.974Å
C3	C4	1.494(3)Å		C3	H32	1.005Å
C3	H31	1.016Å		C4	C5	1.333(4)Å
C4	N1	1.451(3)Å		C5	H52	0.970Å
C5	H51	0.968Å		C6	C7	1.396(3)Å
C6	C8	1.400(3)Å		C7	C8 2_757	1.385(3)Å
C7	H71	0.962Å		C8	H81	0.953Å
C9	C10	1.392(3)Å		C9	C14	1.389(3)Å
C9	S1	1.761(2)Å		C10	C11	1.386(3)Å
C10	H101	0.944Å		C11	C12	1.391(3)Å
C11	H111	0.951Å		C12	C13	1.392(3)Å
C12	C15	1.507(3)Å		C13	C14	1.390(3)Å
C13	H131	0.951Å		C14	H141	0.944Å
C15	H152	0.951Å		C15	H151	0.949Å
C15	H153	0.941Å		S1	O2	1.4263(16)Å
S1	O1	1.4259(16)Å		S1	N1	1.6770(17)Å
N2	N1	1.384(3)Å				

Angles

C2	C1	C6	121.89(17)°		C2	C1	N2	122.8(2)°
C6	C1	N2	115.31(18)°		C1	C2	C3	108.88(17)°
C1	C2	H21	109.143°		C3	C2	H21	111.261°
C1	C2	H22	109.735°		C3	C2	H22	107.970°
H21	C2	H22	109.834°		C2	C3	C4	111.87(19)°
C2	C3	H32	111.047°		C4	C3	H32	106.563°
C2	C3	H31	108.317°		C4	C3	H31	107.445°
H32	C3	H31	111.573°		C3	C4	C5	123.8(2)°
C3	C4	N1	112.23(19)°		C5	C4	N1	124.0(2)°
C4	C5	H52	120.887°		C4	C5	H51	115.520°
H52	C5	H51	123.585°		C1	C6	C7	121.42(18)°
C1	C6	C8	121.60(19)°		C7	C6	C8	117.0(2)°
C6	C7	C8 2_757	121.59(18)°		C6	C7	H71	119.078°
C8 2_757	C7	H71	119.328°		C6	C8	C7 2_757	121.4(2)°
C6	C8	H81	119.085°		C7 2_757	C8	H81	119.485°
C10	C9	C14	120.91(19)°		C10	C9	S1	119.39(15)°
C14	C9	S1	119.70(15)°		C9	C10	C11	118.93(19)°
C9	C10	H101	120.999°		C11	C10	H101	120.071°

C10	C11	C12	121.28(19)°		C10	C11	H111	119.004°
C12	C11	H111	119.712°		C11	C12	C13	118.82(19)°
C11	C12	C15	120.6(2)°		C13	C12	C15	120.6(2)°
C12	C13	C14	120.88(19)°		C12	C13	H131	119.361°
C14	C13	H131	119.739°		C9	C14	C13	119.17(19)°
C9	C14	H141	120.791°		C13	C14	H141	120.039°
C12	C15	H152	111.054°		C12	C15	H151	110.339°
H152	C15	H151	107.032°		C12	C15	H153	112.050°
H152	C15	H153	107.628°		H151	C15	H153	108.555°
C9	S1	O2	108.76(9)°		C9	S1	O1	108.51(10)°
O2	S1	O1	119.04(9)°		C9	S1	N1	105.77(8)°
O2	S1	N1	106.38(9)°		O1	S1	N1	107.60(9)°
C1	N2	N1	119.85(18)°		C4	N1	S1	123.35(14)°
C4	N1	N2	123.13(16)°		S1	N1	N2	109.13(12)°

Composé 22a



a = 6.431(4) Å α = 88.167(18)°
b = 7.173(4) Å β = 80.067(18)°
c = 14.941(8) Å γ = 69.687(17)°

Volume	636.4(6) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C_{16} H_{14} N_4	M_r	262.31
Cell determined from	1349 reflections	Cell θ range =	3 - 27°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.10 × 0.30 mm
D_x	1.37	F000	276.000
μ	0.085 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.91	T_{max}	1.00

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	8038
Independent reflections	2833
Rint	0.0868
θ_{max}	29.2323
h =	-8 → 8
k =	-9 → 9
l =	-19 → 17

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.66 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	0.77 e Å^{-3}
Reflections used	1253
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	82
S =	0.97
R-factor	0.114
weighted R-factor	0.114
Δ/σ_{max}	0.0001
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	1.11 1.30 0.535

Distances

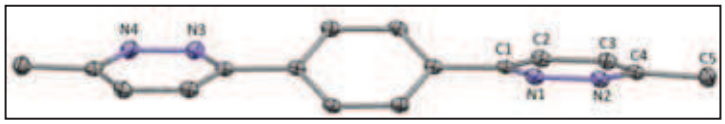
N1	N2	1.341(7)Å		N1	C1	1.333(8)Å
N2	C4	1.347(8)Å		N3	N4	1.347(8)Å
N3	C12	1.341(8)Å		N4	C15	1.342(8)Å
C1	C2	1.397(8)Å		C1	C6	1.500(8)Å
C2	C3	1.358(9)Å		C2	H21	0.942Å
C3	C4	1.406(8)Å		C3	H31	0.935Å
C4	C5	1.508(9)Å		C5	H51	0.960Å
C5	H52	0.959Å		C5	H53	0.962Å
C6	C7	1.377(9)Å		C6	C11	1.410(9)Å
C7	C8	1.399(9)Å		C7	H71	0.935Å
C8	C9	1.409(9)Å		C8	C12	1.477(9)Å
C9	C10	1.393(9)Å		C9	H91	0.937Å
C10	C11	1.383(9)Å		C10	H101	0.937Å
C11	H111	0.935Å		C12	C13	1.416(9)Å
C13	C14	1.366(9)Å		C13	H131	0.941Å
C14	C15	1.394(9)Å		C14	H141	0.935Å
C15	C16	1.502(10)Å		C16	H162	0.958Å
C16	H161	0.960Å		C16	H163	0.961Å

Angles

N2	N1	C1	120.4(6)°		N1	N2	C4	119.8(5)°
N4	N3	C12	120.2(5)°		N3	N4	C15	120.6(6)°
N1	C1	C2	122.2(6)°		N1	C1	C6	115.6(5)°
C2	C1	C6	122.3(6)°		C1	C2	C3	117.8(6)°
C1	C2	H21	120.615°		C3	C2	H21	121.584°
C2	C3	C4	118.6(6)°		C2	C3	H31	121.119°
C4	C3	H31	120.225°		N2	C4	C3	121.2(6)°
N2	C4	C5	115.9(6)°		C3	C4	C5	122.9(6)°
C4	C5	H51	109.561°		C4	C5	H52	109.765°
H51	C5	H52	109.186°		C4	C5	H53	108.701°

H51	C5	H53	110.243°		H52	C5	H53	109.373°
C1	C6	C7	122.0(6)°		C1	C6	C11	119.2(6)°
C7	C6	C11	118.8(6)°		C6	C7	C8	122.3(6)°
C6	C7	H71	118.733°		C8	C7	H71	118.964°
C7	C8	C9	117.8(6)°		C7	C8	C12	122.0(6)°
C9	C8	C12	120.2(6)°		C8	C9	C10	120.7(6)°
C8	C9	H91	119.272°		C10	C9	H91	120.004°
C9	C10	C11	120.0(6)°		C9	C10	H101	119.779°
C11	C10	H101	120.183°		C6	C11	C10	120.4(6)°
C6	C11	H111	119.552°		C10	C11	H111	120.090°
N3	C12	C8	115.5(5)°		N3	C12	C13	121.5(6)°
C8	C12	C13	123.0(6)°		C12	C13	C14	117.2(6)°
C12	C13	H131	121.095°		C14	C13	H131	121.742°
C13	C14	C15	119.7(6)°		C13	C14	H141	119.927°
C15	C14	H141	120.325°		N4	C15	C14	120.8(6)°
N4	C15	C16	115.0(6)°		C14	C15	C16	124.2(6)°
C15	C16	H162	109.176°		C15	C16	H161	110.324°
H162	C16	H161	109.554°		C15	C16	H163	108.930°
H162	C16	H163	109.241°		H161	C16	H163	109.595°

Composé 22b



a = 22.7660(12) Å α = 90°
b = 5.8403(3) Å β = 112.5368(18)°
c = 27.9363(16) Å γ = 90°

Volume	3430.8(3) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	8
Formula	C_{17} H_{15} Cl_3 N_4	M_r	381.69
Cell determined from	9869 reflections	Cell θ range =	3 - 31°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.12 × 0.15 × 0.18 mm
D_x	1.48	F000	1568.000
μ	0.540 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.92	T_{max}	0.94

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	34575
Independent reflections	5115
Rint	0.0245
θ_{max}	30.9711

h =	-31 → 27
k =	-8 → 8
l =	-40 → 39

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.35 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.49 e $Å^{-3}$
Reflections used	3976
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	217
S =	1.06
R-factor	0.035
weighted R-factor	0.036
Δ/σ_{max}	0.0019
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.193 0.109 0.593E-01

Distances

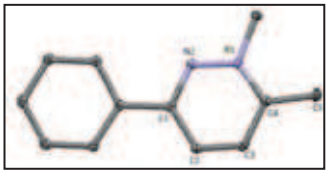
N1	N2	1.3471(15)Å		N1	C1	1.3397(16)Å
N2	C4	1.3363(16)Å		N3	N4	1.3487(16)Å
N3	C12	1.3389(16)Å		N4	C15	1.3382(17)Å
C1	C2	1.4086(17)Å		C1	C6	1.4853(18)Å
C2	C3	1.3688(19)Å		C2	H21	0.940Å
C3	C4	1.4036(18)Å		C3	H31	0.905Å
C4	C5	1.4994(19)Å		C5	H52	0.947Å
C5	H51	0.939Å		C5	H53	0.951Å
C6	C7	1.4008(17)Å		C6	C11	1.4011(17)Å
C7	C8	1.3912(18)Å		C7	H71	0.929Å
C8	C9	1.4006(17)Å		C8	H81	0.931Å
C9	C10	1.3996(17)Å		C9	C12	1.4880(18)Å
C10	C11	1.3880(18)Å		C10	H101	0.938Å
C11	H111	0.931Å		C12	C13	1.4083(17)Å
C13	C14	1.3689(19)Å		C13	H131	0.926Å
C14	C15	1.3991(19)Å		C14	H141	0.928Å
C15	C16	1.5023(19)Å		C16	H163	0.967Å
C16	H162	0.957Å		C16	H161	0.937Å
C17	Cl1	1.7578(14)Å		C17	Cl2	1.7618(14)Å
C17	Cl3	1.7658(14)Å		C17	H171	0.958Å

Angles

N2	N1	C1	119.79(11)°		N1	N2	C4	120.59(11)°
N4	N3	C12	120.21(11)°		N3	N4	C15	120.19(11)°
N1	C1	C2	121.99(12)°		N1	C1	C6	116.22(11)°
C2	C1	C6	121.80(11)°		C1	C2	C3	117.65(12)°
C1	C2	H21	120.887°		C3	C2	H21	121.452°

C2	C3	C4	118.53(12)°		C2	C3	H31	121.665°
C4	C3	H31	119.808°		N2	C4	C3	121.45(12)°
N2	C4	C5	116.59(12)°		C3	C4	C5	121.95(12)°
C4	C5	H52	111.111°		C4	C5	H51	109.781°
H52	C5	H51	108.221°		C4	C5	H53	109.944°
H52	C5	H53	108.412°		H51	C5	H53	109.327°
C1	C6	C7	121.15(11)°		C1	C6	C11	120.18(11)°
C7	C6	C11	118.68(12)°		C6	C7	C8	120.56(11)°
C6	C7	H71	119.889°		C8	C7	H71	119.499°
C7	C8	C9	120.68(12)°		C7	C8	H81	119.910°
C9	C8	H81	119.390°		C8	C9	C10	118.66(12)°
C8	C9	C12	120.63(11)°		C10	C9	C12	120.71(11)°
C9	C10	C11	120.72(11)°		C9	C10	H101	119.866°
C11	C10	H101	119.378°		C6	C11	C10	120.69(11)°
C6	C11	H111	118.867°		C10	C11	H111	120.431°
N3	C12	C9	116.54(11)°		N3	C12	C13	121.56(12)°
C9	C12	C13	121.89(11)°		C12	C13	C14	117.89(12)°
C12	C13	H131	120.760°		C14	C13	H131	121.349°
C13	C14	C15	118.50(12)°		C13	C14	H141	121.607°
C15	C14	H141	119.889°		N4	C15	C14	121.63(12)°
N4	C15	C16	116.53(12)°		C14	C15	C16	121.84(12)°
C15	C16	H163	111.637°		C15	C16	H162	110.632°
H163	C16	H162	109.095°		C15	C16	H161	107.763°
H163	C16	H161	108.191°		H162	C16	H161	109.463°
Cl1	C17	Cl2	111.19(7)°		Cl1	C17	Cl3	110.12(8)°
Cl2	C17	Cl3	109.98(7)°		Cl1	C17	H171	109.044°
Cl2	C17	H171	108.772°		Cl3	C17	H171	107.658°

Composé 27a



a = 6.5876(5) Å α = 90°
b = 10.1025(7) Å β = 93.957(2)°
c = 21.1123(14) Å γ = 90°

Volume	1401.70(17) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	4
Formula	C_{13} H_{13} F_3 N_2 O_3 S_1	M_r	334.32
Cell determined from	8500 reflections	Cell θ range =	2 - 28°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.15 × 0.20 mm
D_x	1.58	F000	688.000
μ	0.280 mm^{-1}		

Absorption correction multi-scan

T_{min} 0.90 T_{max} 0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	27615
Independent reflections	3348
Rint	0.0407
θ_{max}	27.9277
h =	-8 → 8
k =	-13 → 13
l =	-27 → 27

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.40 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.47 e $Å^{-3}$
Reflections used	2511
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	199
S =	1.01
R-factor	0.053
weighted R-factor	0.044
Δ/σ_{max}	0.0005
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.366 0.391 0.193

Distances

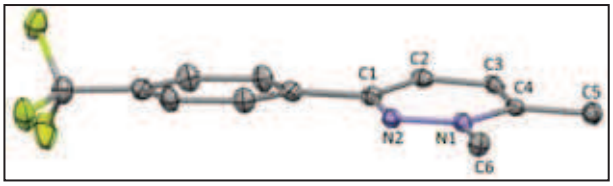
N1	N2	1.341(2)Å		N1	C4	1.341(3)Å
N1	C6	1.477(3)Å		N2	C1	1.327(3)Å
C1	C2	1.414(3)Å		C1	C7	1.486(3)Å
C2	C3	1.368(3)Å		C2	H21	0.955Å
C3	C4	1.393(3)Å		C3	H31	0.922Å
C4	C5	1.493(3)Å		C5	H51	0.953Å
C5	H52	0.963Å		C5	H53	0.966Å
C6	H61	0.970Å		C6	H62	0.954Å
C6	H63	0.976Å		C7	C8	1.397(3)Å
C7	C12	1.400(3)Å		C8	C9	1.388(3)Å
C8	H81	0.947Å		C9	C10	1.388(3)Å
C9	H91	0.943Å		C10	C11	1.392(3)Å
C10	H101	0.929Å		C11	C12	1.383(3)Å
C11	H111	0.940Å		C12	H121	0.947Å
C13	S1	1.821(2)Å		C13	F1	1.330(3)Å
C13	F2	1.322(3)Å		C13	F3	1.325(3)Å
S1	O1	1.440(2)Å		S1	O2	1.4313(19)Å

S1	O3	1.4305(17)Å						

Angles

N2	N1	C4	124.89(18)°		N2	N1	C6	113.25(16)°
C4	N1	C6	121.86(17)°		N1	N2	C1	118.12(17)°
N2	C1	C2	121.16(19)°		N2	C1	C7	114.94(17)°
C2	C1	C7	123.89(19)°		C1	C2	C3	118.6(2)°
C1	C2	H21	120.749°		C3	C2	H21	120.680°
C2	C3	C4	119.73(19)°		C2	C3	H31	120.296°
C4	C3	H31	119.971°		N1	C4	C3	117.50(18)°
N1	C4	C5	119.11(19)°		C3	C4	C5	123.40(19)°
C4	C5	H51	109.423°		C4	C5	H52	110.008°
H51	C5	H52	108.391°		C4	C5	H53	109.035°
H51	C5	H53	110.036°		H52	C5	H53	109.937°
N1	C6	H61	109.582°		N1	C6	H62	107.982°
H61	C6	H62	110.059°		N1	C6	H63	109.553°
H61	C6	H63	110.427°		H62	C6	H63	109.197°
C1	C7	C8	120.94(19)°		C1	C7	C12	119.90(19)°
C8	C7	C12	119.16(19)°		C7	C8	C9	119.9(2)°
C7	C8	H81	120.143°		C9	C8	H81	119.944°
C8	C9	C10	120.9(2)°		C8	C9	H91	119.042°
C10	C9	H91	120.084°		C9	C10	C11	119.2(2)°
C9	C10	H101	119.983°		C11	C10	H101	120.789°
C10	C11	C12	120.5(2)°		C10	C11	H111	119.778°
C12	C11	H111	119.704°		C7	C12	C11	120.4(2)°
C7	C12	H121	119.804°		C11	C12	H121	119.830°
S1	C13	F1	111.07(16)°		S1	C13	F2	111.43(16)°
F1	C13	F2	107.6(2)°		S1	C13	F3	111.82(17)°
F1	C13	F3	107.66(19)°		F2	C13	F3	107.0(2)°
C13	S1	O1	102.32(11)°		C13	S1	O2	103.60(12)°
O1	S1	O2	113.88(14)°		C13	S1	O3	104.35(11)°
O1	S1	O3	114.48(13)°		O2	S1	O3	115.95(12)°

Composé 27g



a = 8.0030(3) Å α = 90°
b = 19.1505(5) Å β = 94.440(3)°
c = 21.2837(7) Å γ = 90°

Volume	3252.16(18) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	8
Formula	C_{14} H_{12} F_6 N_2 O_3 S_1	M_r	402.31
Cell determined from	4416 reflections	Cell θ range =	4 - 61°

Temperature	120K		
Shape	stick		
Colour	colorless	Size	0.07 × 0.07 × 0.30 mm
D_x	1.64	F000	1632.000
μ	2.579 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.62	T_{max}	0.83

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	25605
Independent reflections	4989
Rint	0.0726
θ_{max}	61.2944
h =	-7 → 9
k =	-19 → 21
l =	-24 → 23

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.40 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.30 e $Å^{-3}$
Reflections used	3874
Cutoff: I >	2.00σ(I)
Parameters refined	469
S =	1.03
R-factor	0.042
weighted R-factor	0.048
Δ/σ_{max}	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	11.8 3.95 10.0 1.70

Distances

C1	C2	1.406(4)Å		C1	C7	1.487(4)Å
C1	N2	1.323(3)Å		C2	C3	1.365(4)Å
C2	H21	0.930Å		C3	C4	1.394(4)Å
C3	H31	0.947Å		C4	C5	1.482(4)Å
C4	N1	1.334(3)Å		C5	H51	0.958Å
C5	H53	0.969Å		C5	H52	0.957Å
C6	N1	1.473(3)Å		C6	H61	0.960Å
C6	H63	0.971Å		C6	H62	0.973Å
C7	C8	1.392(4)Å		C7	C12	1.394(4)Å
C8	C9	1.384(4)Å		C8	H81	0.940Å
C9	C10	1.390(4)Å		C9	H91	0.919Å
C10	C11	1.381(4)Å		C10	C13	1.484(4)Å
C11	C12	1.387(4)Å		C11	H111	0.928Å

C12	H121	0.933Å		C13	F1	1.336(4)Å
C13	F2	1.343(4)Å		C13	F3	1.335(4)Å
C14	F4	1.330(3)Å		C14	F5	1.331(3)Å
C14	F6	1.325(3)Å		C14	S1	1.831(3)Å
C21	C22	1.408(4)Å		C21	C27	1.491(4)Å
C21	N22	1.322(3)Å		C22	C23	1.361(4)Å
C22	H221	0.945Å		C23	C24	1.396(4)Å
C23	H231	0.938Å		C24	C25	1.491(4)Å
C24	N21	1.333(4)Å		C25	H251	0.949Å
C25	H253	0.952Å		C25	H252	0.960Å
C26	N21	1.476(4)Å		C26	H261	0.961Å
C26	H263	0.962Å		C26	H262	0.963Å
C27	C28	1.398(4)Å		C27	C32	1.395(4)Å
C28	C29	1.384(4)Å		C28	H281	0.941Å
C29	C30	1.387(4)Å		C29	H291	0.926Å
C30	C31	1.386(4)Å		C30	C33	1.497(4)Å
C31	C32	1.382(4)Å		C31	H311	0.931Å
C32	H321	0.945Å		C33	F21	1.333(4)Å
C33	F22	1.341(4)Å		C33	F23	1.340(3)Å
C34	F24	1.333(3)Å		C34	F25	1.319(4)Å
C34	F26	1.333(4)Å		C34	S2	1.814(3)Å
N1	N2	1.333(3)Å		N21	N22	1.344(3)Å
S1	O1	1.435(2)Å		S1	O2	1.439(2)Å
S1	O3	1.439(2)Å		S2	O4	1.440(2)Å
S2	O5	1.429(2)Å		S2	O6	1.444(2)Å

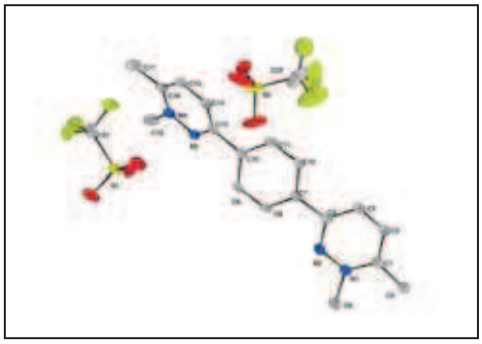
Angles

C2	C1	C7	123.5(2)°		C2	C1	N2	121.2(2)°
C7	C1	N2	115.3(2)°		C1	C2	C3	118.6(3)°
C1	C2	H21	119.827°		C3	C2	H21	121.546°
C2	C3	C4	119.5(2)°		C2	C3	H31	120.152°
C4	C3	H31	120.301°		C3	C4	C5	123.1(2)°
C3	C4	N1	117.2(2)°		C5	C4	N1	119.7(2)°
C4	C5	H51	110.956°		C4	C5	H53	109.934°
H51	C5	H53	107.447°		C4	C5	H52	110.092°
H51	C5	H52	109.499°		H53	C5	H52	108.851°
N1	C6	H61	107.806°		N1	C6	H63	109.443°
H61	C6	H63	110.223°		N1	C6	H62	109.053°
H61	C6	H62	109.863°		H63	C6	H62	110.401°
C1	C7	C8	120.9(2)°		C1	C7	C12	120.0(2)°
C8	C7	C12	119.1(3)°		C7	C8	C9	120.8(3)°
C7	C8	H81	119.651°		C9	C8	H81	119.527°
C8	C9	C10	119.5(3)°		C8	C9	H91	120.321°
C10	C9	H91	120.223°		C9	C10	C11	120.3(3)°

C9	C10	C13	118.9(3)°		C11	C10	C13	120.7(3)°
C10	C11	C12	120.1(3)°		C10	C11	H111	120.823°
C12	C11	H111	119.091°		C7	C12	C11	120.2(3)°
C7	C12	H121	119.265°		C11	C12	H121	120.549°
C10	C13	F1	112.0(2)°		C10	C13	F2	112.2(3)°
F1	C13	F2	105.0(2)°		C10	C13	F3	113.6(2)°
F1	C13	F3	107.8(3)°		F2	C13	F3	105.7(2)°
F4	C14	F5	107.3(2)°		F4	C14	F6	107.8(2)°
F5	C14	F6	107.9(2)°		F4	C14	S1	111.6(2)°
F5	C14	S1	110.7(2)°		F6	C14	S1	111.41(19)°
C22	C21	C27	122.5(2)°		C22	C21	N22	122.2(2)°
C27	C21	N22	115.3(2)°		C21	C22	C23	118.4(2)°
C21	C22	H221	121.036°		C23	C22	H221	120.566°
C22	C23	C24	119.5(3)°		C22	C23	H231	120.770°
C24	C23	H231	119.696°		C23	C24	C25	123.3(3)°
C23	C24	N21	117.3(2)°		C25	C24	N21	119.3(2)°
C24	C25	H251	109.380°		C24	C25	H253	110.195°
H251	C25	H253	109.735°		C24	C25	H252	111.135°
H251	C25	H252	107.144°		H253	C25	H252	109.195°
N21	C26	H261	108.913°		N21	C26	H263	108.606°
H261	C26	H263	110.338°		N21	C26	H262	109.739°
H261	C26	H262	108.843°		H263	C26	H262	110.382°
C21	C27	C28	120.2(2)°		C21	C27	C32	119.9(2)°
C28	C27	C32	119.8(3)°		C27	C28	C29	119.9(3)°
C27	C28	H281	119.464°		C29	C28	H281	120.640°
C28	C29	C30	120.0(3)°		C28	C29	H291	120.906°
C30	C29	H291	119.114°		C29	C30	C31	120.2(3)°
C29	C30	C33	119.4(3)°		C31	C30	C33	120.3(3)°
C30	C31	C32	120.3(3)°		C30	C31	H311	119.626°
C32	C31	H311	120.091°		C27	C32	C31	119.8(3)°
C27	C32	H321	119.912°		C31	C32	H321	120.299°
C30	C33	F21	113.0(2)°		C30	C33	F22	111.7(2)°
F21	C33	F22	106.4(2)°		C30	C33	F23	112.5(2)°
F21	C33	F23	107.0(2)°		F22	C33	F23	105.7(2)°
F24	C34	F25	108.1(2)°		F24	C34	F26	106.8(2)°
F25	C34	F26	107.3(3)°		F24	C34	S2	111.3(2)°
F25	C34	S2	111.6(2)°		F26	C34	S2	111.5(2)°
C4	N1	C6	121.3(2)°		C4	N1	N2	125.4(2)°
C6	N1	N2	113.3(2)°		C1	N2	N1	117.9(2)°
C24	N21	C26	121.3(2)°		C24	N21	N22	125.6(2)°
C26	N21	N22	113.1(2)°		C21	N22	N21	116.9(2)°
C14	S1	O1	103.15(12)°		C14	S1	O2	102.97(13)°
O1	S1	O2	114.79(12)°		C14	S1	O3	103.21(13)°

O1	S1	O3	114.91(13)°		O2	S1	O3	115.35(13)°
C34	S2	O4	103.44(14)°		C34	S2	O5	103.00(14)°
O4	S2	O5	114.96(13)°		C34	S2	O6	103.45(13)°
O4	S2	O6	114.49(12)°		O5	S2	O6	115.18(13)°

Composé 29b



Formula $C_{18}H_{20}N_4$, $2(CF_3O_3S)$
Crystal Class orthorhombic Space Group P b c a
a 21.105(3) α 90
b 7.5127(6) β 90
c 31.642(3) γ 90
Volume 5016.9(4) Z 8
Radiation type Mo K\a Wavelength 0.710730
Dx 1.56 Mr 590.52
Mu 0.301 Temperature (K) 180
Size 0.02x 0.10x 0.15
Colour colourless Shape platelet
Cell from 3963 Reflections Theta range 3 to 21
Standard Interval 0 Standard Count 0
Diffractometer type multi-scan Scan type PHIOMEGA
Absorption type multi-scan Transmission range 0.96 0.99
Reflections measured 67302 Independent reflections 5587
Rint 0.0015 Theta max 28.05
Hmin, Hmax -27 27
Kmin, Kmax -9 9
Lmin, Lmax -41 40

Refinement on F
R-factor 0.077 Weighted R-factor 0.082
Max shift/su 0.0006
Delta Rho min -0.63 Delta Rho max 0.69
Reflections used 2236 sigma(I) limit 3.00
Number of parameters 343 Goodness of fit 1.058

Distances

C(1) - C(2) 1.399(9)
C(1) - C(5) 1.467(9)
C(1) - N(1) 1.320(8)
C(2) - H(21) 0.95
C(2) - C(3) 1.372(10)
C(3) - H(31) 0.95
C(3) - C(4) 1.390(9)
C(4) - C(7) 1.481(9)
C(4) - N(2) 1.328(8)
C(5) - H(53) 0.99
C(5) - H(52) 0.97
C(5) - H(51) 0.98
C(6) - H(63) 0.98
C(6) - H(62) 0.97
C(6) - H(61) 0.99
C(6) - N(1) 1.487(8)
C(7) - C(8) 1.385(9)
C(7) - C(12) 1.408(8)

C(8)	- H(81)	0.94
C(8)	- C(9)	1.377(10)
C(9)	- H(91)	0.95
C(9)	- C(10)	1.413(8)
C(10)	- C(11)	1.389(9)
C(10)	- C(13)	1.492(9)
C(11)	- H(111)	0.96
C(11)	- C(12)	1.359(10)
C(12)	- H(121)	0.95
C(13)	- C(14)	1.395(8)
C(13)	- N(3)	1.316(8)
C(14)	- H(141)	0.95
C(14)	- C(15)	1.349(9)
C(15)	- H(151)	0.96
C(15)	- C(16)	1.401(9)
C(16)	- C(17)	1.469(10)
C(16)	- N(4)	1.352(8)
C(17)	- H(171)	0.98
C(17)	- H(172)	0.99
C(17)	- H(173)	0.99
C(18)	- H(183)	1.00
C(18)	- H(182)	0.98
C(18)	- H(181)	0.98
C(18)	- N(4)	1.468(9)
C(21)	- S(1)	1.813(8)
C(21)	- F(1)	1.317(8)
C(21)	- F(2)	1.328(8)
C(21)	- F(3)	1.321(8)
C(22)	- S(2)	1.762(16)
C(22)	- F(4)	1.255(12)
C(22)	- F(5)	1.255(14)
C(22)	- F(6)	1.315(15)
N(1)	- N(2)	1.347(7)
N(3)	- N(4)	1.324(7)
O(1)	- S(1)	1.426(6)
O(2)	- S(1)	1.428(5)
O(3)	- S(1)	1.421(5)
O(4)	- S(2)	1.434(5)
O(5)	- S(2)	1.418(6)
O(6)	- S(2)	1.414(6)

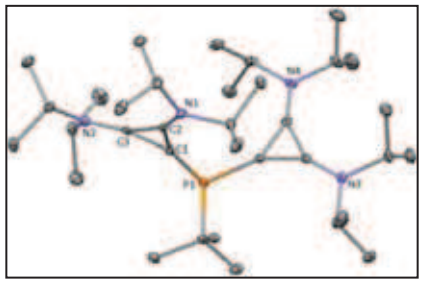
Angles

C(2)	- C(1)	- C(5)	123.1(6)
C(2)	- C(1)	- N(1)	116.4(6)
C(5)	- C(1)	- N(1)	120.4(6)
C(1)	- C(2)	- H(21)	120.4
C(1)	- C(2)	- C(3)	120.3(6)
H(21)	- C(2)	- C(3)	119.4
C(2)	- C(3)	- H(31)	120.9
C(2)	- C(3)	- C(4)	118.4(6)
H(31)	- C(3)	- C(4)	120.6
C(3)	- C(4)	- C(7)	125.2(6)
C(3)	- C(4)	- N(2)	121.3(6)
C(7)	- C(4)	- N(2)	113.5(6)
C(1)	- C(5)	- H(53)	109.4
C(1)	- C(5)	- H(52)	109.9
H(53)	- C(5)	- H(52)	109.4
C(1)	- C(5)	- H(51)	108.8
H(53)	- C(5)	- H(51)	109.0
H(52)	- C(5)	- H(51)	110.3
H(63)	- C(6)	- H(62)	110.2

H(63)	- C(6)	- H(61)	108.1
H(62)	- C(6)	- H(61)	109.5
H(63)	- C(6)	- N(1)	109.3
H(62)	- C(6)	- N(1)	110.9
H(61)	- C(6)	- N(1)	108.8
C(4)	- C(7)	- C(8)	121.0(6)
C(4)	- C(7)	- C(12)	120.5(6)
C(8)	- C(7)	- C(12)	118.3(6)
C(7)	- C(8)	- H(81)	119.2
C(7)	- C(8)	- C(9)	121.6(6)
H(81)	- C(8)	- C(9)	119.3
C(8)	- C(9)	- H(91)	120.5
C(8)	- C(9)	- C(10)	119.6(6)
H(91)	- C(9)	- C(10)	119.9
C(9)	- C(10)	- C(11)	118.5(6)
C(9)	- C(10)	- C(13)	120.1(6)
C(11)	- C(10)	- C(13)	121.4(5)
C(10)	- C(11)	- H(111)	118.0
C(10)	- C(11)	- C(12)	121.5(6)
H(111)	- C(11)	- C(12)	120.6
C(7)	- C(12)	- C(11)	120.5(6)
C(7)	- C(12)	- H(121)	120.0
C(11)	- C(12)	- H(121)	119.5
C(10)	- C(13)	- C(14)	122.7(6)
C(10)	- C(13)	- N(3)	115.1(5)
C(14)	- C(13)	- N(3)	122.1(6)
C(13)	- C(14)	- H(141)	121.7
C(13)	- C(14)	- C(15)	118.7(6)
H(141)	- C(14)	- C(15)	119.6
C(14)	- C(15)	- H(151)	120.9
C(14)	- C(15)	- C(16)	119.7(6)
H(151)	- C(15)	- C(16)	119.3
C(15)	- C(16)	- C(17)	123.5(6)
C(15)	- C(16)	- N(4)	116.6(6)
C(17)	- C(16)	- N(4)	119.9(6)
C(16)	- C(17)	- H(171)	110.7
C(16)	- C(17)	- H(172)	110.3
H(171)	- C(17)	- H(172)	108.9
C(16)	- C(17)	- H(173)	110.0
H(171)	- C(17)	- H(173)	108.7
H(172)	- C(17)	- H(173)	108.1
H(183)	- C(18)	- H(182)	108.2
H(183)	- C(18)	- H(181)	108.1
H(182)	- C(18)	- H(181)	109.3
H(183)	- C(18)	- N(4)	110.1
H(182)	- C(18)	- N(4)	110.3
H(181)	- C(18)	- N(4)	110.9
S(1)	- C(21)	- F(1)	112.1(6)
S(1)	- C(21)	- F(2)	111.1(5)
F(1)	- C(21)	- F(2)	107.4(6)
S(1)	- C(21)	- F(3)	111.8(5)
F(1)	- C(21)	- F(3)	107.4(6)
F(2)	- C(21)	- F(3)	106.6(7)
S(2)	- C(22)	- F(4)	115.4(14
S(2)	- C(22)	- F(5)	110.9(9)
F(4)	- C(22)	- F(5)	101.5(13
S(2)	- C(22)	- F(6)	114.6(8)
F(4)	- C(22)	- F(6)	105.4(10
F(5)	- C(22)	- F(6)	108.1(17
C(1)	- N(1)	- C(6)	122.4(6)

C(1)	- N(1)	- N(2)	125.7(5)
C(6)	- N(1)	- N(2)	111.9(5)
C(4)	- N(2)	- N(1)	117.8(6)
C(13)	- N(3)	- N(4)	117.8(5)
C(16)	- N(4)	- C(18)	121.1(6)
C(16)	- N(4)	- N(3)	125.1(5)
C(18)	- N(4)	- N(3)	113.9(5)
C(21)	- S(1)	- O(1)	104.5(4)
C(21)	- S(1)	- O(2)	103.0(3)
O(1)	- S(1)	- O(2)	115.1(4)
C(21)	- S(1)	- O(3)	102.6(4)
O(1)	- S(1)	- O(3)	114.6(3)
O(2)	- S(1)	- O(3)	114.8(4)
C(22)	- S(2)	- O(4)	106.5(6)
C(22)	- S(2)	- O(5)	104.6(6)
O(4)	- S(2)	- O(5)	114.9(5)
C(22)	- S(2)	- O(6)	103.9(5)
O(4)	- S(2)	- O(6)	112.9(4)
O(5)	- S(2)	- O(6)	112.8(5)

Composé 51



a = 15.3856(4) Å α = 90°
b = 15.1946(4) Å β = 104.455(3)°
c = 19.7008(6) Å γ = 90°

Volume	4459.8(2) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	4
Formula	C_{35} H_{67} B_2 Cl_2 F_8 N_4 P_1	M_r	819.43
Cell determined from	11092 reflections	Cell θ range =	3 - 27°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.22	F000	1744.000
μ	0.243 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.89	T_{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	67743
Independent reflections	11147
Rint	0.0604
θ_{max}	29.2823
h =	-21 → 20
k =	-20 → 20
l =	-26 → 27

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.54 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.72 e $Å^{-3}$

Reflections used	7096
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	469
S =	1.12
R-factor	0.049
weighted R-factor	0.057
Δ/σ_{max}	0.0013
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
$P_0 - P_{n-1}$ =	15.9 9.44 12.6 7.33

Distances

P1	C1	1.8099(19)Å		P1	C16	1.8152(19)Å
P1	C31	1.8765(18)Å		C1	C2	1.385(3)Å
C1	C3	1.384(3)Å		C2	C3	1.418(2)Å
C2	N1	1.307(2)Å		C3	N2	1.308(2)Å
C4	C5	1.521(3)Å		C4	C6	1.521(3)Å
C4	N1	1.496(2)Å		C4	H41	0.990Å
C5	H53	0.975Å		C5	H51	0.977Å
C5	H52	0.970Å		C6	H61	0.972Å
C6	H63	0.965Å		C6	H62	0.982Å
C7	C8	1.528(3)Å		C7	C9	1.526(3)Å
C7	N1	1.492(2)Å		C7	H71	0.998Å
C8	H81	0.976Å		C8	H83	0.971Å
C8	H82	0.977Å		C9	H92	0.972Å
C9	H91	0.968Å		C9	H93	0.970Å
C10	C11	1.523(3)Å		C10	C12	1.516(3)Å
C10	N2	1.492(2)Å		C10	H101	0.985Å
C11	H112	0.980Å		C11	H111	0.984Å
C11	H113	0.965Å		C12	H122	0.972Å
C12	H123	0.982Å		C12	H121	0.969Å
C13	C14	1.523(3)Å		C13	C15	1.526(3)Å
C13	N2	1.487(2)Å		C13	H131	0.995Å
C14	H142	0.974Å		C14	H143	0.959Å
C14	H141	0.968Å		C15	H153	0.978Å
C15	H151	0.980Å		C15	H152	0.971Å
C16	C17	1.392(3)Å		C16	C18	1.389(3)Å
C17	C18	1.415(3)Å		C17	N3	1.308(2)Å
C18	N4	1.307(2)Å		C19	C20	1.529(3)Å
C19	C21	1.527(3)Å		C19	N3	1.499(2)Å
C19	H191	0.991Å		C20	H203	0.977Å
C20	H201	0.969Å		C20	H202	0.975Å
C21	H211	0.970Å		C21	H212	0.968Å

C21	H213	0.969Å		C22	C23	1.515(3)Å	
C22	C24	1.527(3)Å		C22	N3	1.482(3)Å	
C22	H221	0.983Å		C23	H232	0.980Å	
C23	H231	0.969Å		C23	H233	0.976Å	
C24	H242	0.980Å		C24	H243	0.970Å	
C24	H241	0.969Å		C25	C26	1.520(3)Å	
C25	C27	1.526(3)Å		C25	N4	1.482(3)Å	
C25	H251	0.999Å		C26	H262	0.982Å	
C26	H263	0.966Å		C26	H261	0.974Å	
C27	H273	0.979Å		C27	H271	0.967Å	
C27	H272	0.976Å		C28	C29	1.525(3)Å	
C28	C30	1.521(3)Å		C28	N4	1.490(3)Å	
C28	H281	0.998Å		C29	H293	0.968Å	
C29	H291	0.980Å		C29	H292	0.988Å	
C30	H301	0.976Å		C30	H303	0.975Å	
C30	H302	0.983Å		C31	C32	1.531(2)Å	
C31	C33	1.539(3)Å		C31	C34	1.530(3)Å	
C32	H322	0.970Å		C32	H321	0.977Å	
C32	H323	0.971Å		C33	H332	0.972Å	
C33	H333	0.966Å		C33	H331	0.981Å	
C34	H343	0.976Å		C34	H341	0.972Å	
C34	H342	0.970Å		C35	Cl1	1.740(3)Å	
C35	Cl2	1.759(3)Å		C35	H351	0.973Å	
C35	H352	0.984Å		B1	F1	1.404(3)Å	
B1	F2	1.395(3)Å		B1	F3	1.398(3)Å	
B1	F4	1.376(3)Å		B2	F5	1.334(3)Å	
B2	F6	1.384(4)Å		B2	F7	1.361(3)Å	
B2	F8	1.383(3)Å					

Angles

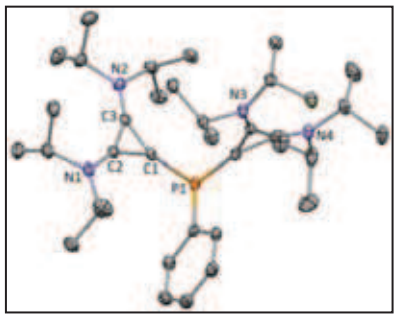
C1	P1	C16	99.37(8)°		C1	P1	C31	100.75(8)°
C16	P1	C31	107.07(8)°		P1	C1	C2	152.91(14)°
P1	C1	C3	145.37(14)°		C2	C1	C3	61.59(13)°
C1	C2	C3	59.14(13)°		C1	C2	N1	146.88(17)°
C3	C2	N1	153.83(17)°		C1	C3	C2	59.27(13)°
C1	C3	N2	149.21(17)°		C2	C3	N2	151.41(18)°
C5	C4	C6	115.43(17)°		C5	C4	N1	110.37(17)°
C6	C4	N1	111.64(17)°		C5	C4	H41	107.467°
C6	C4	H41	107.193°		N1	C4	H41	103.963°
C4	C5	H53	109.409°		C4	C5	H51	108.237°
H53	C5	H51	109.931°		C4	C5	H52	109.040°
H53	C5	H52	110.228°		H51	C5	H52	109.960°
C4	C6	H61	109.829°		C4	C6	H63	109.584°
H61	C6	H63	108.410°		C4	C6	H62	110.777°

H61	C6	H62	109.532°		H63	C6	H62	108.664°
C8	C7	C9	112.96(17)°		C8	C7	N1	110.47(16)°
C9	C7	N1	110.59(16)°		C8	C7	H71	108.202°
C9	C7	H71	108.054°		N1	C7	H71	106.279°
C7	C8	H81	109.899°		C7	C8	H83	108.479°
H81	C8	H83	109.256°		C7	C8	H82	110.662°
H81	C8	H82	109.455°		H83	C8	H82	109.062°
C7	C9	H92	109.432°		C7	C9	H91	109.053°
H92	C9	H91	109.854°		C7	C9	H93	109.426°
H92	C9	H93	109.711°		H91	C9	H93	109.349°
C11	C10	C12	112.42(19)°		C11	C10	N2	109.23(16)°
C12	C10	N2	113.14(16)°		C11	C10	H101	108.030°
C12	C10	H101	108.364°		N2	C10	H101	105.285°
C10	C11	H112	109.461°		C10	C11	H111	109.275°
H112	C11	H111	111.095°		C10	C11	H113	108.468°
H112	C11	H113	110.512°		H111	C11	H113	107.973°
C10	C12	H122	108.963°		C10	C12	H123	109.550°
H122	C12	H123	109.927°		C10	C12	H121	109.850°
H122	C12	H121	109.839°		H123	C12	H121	108.701°
C14	C13	C15	112.18(17)°		C14	C13	N2	111.74(16)°
C15	C13	N2	109.10(15)°		C14	C13	H131	108.630°
C15	C13	H131	107.820°		N2	C13	H131	107.173°
C13	C14	H142	108.855°		C13	C14	H143	108.716°
H142	C14	H143	108.949°		C13	C14	H141	110.518°
H142	C14	H141	110.126°		H143	C14	H141	109.641°
C13	C15	H153	109.683°		C13	C15	H151	109.389°
H153	C15	H151	110.248°		C13	C15	H152	107.915°
H153	C15	H152	109.647°		H151	C15	H152	109.920°
P1	C16	C17	155.94(15)°		P1	C16	C18	140.11(14)°
C17	C16	C18	61.17(13)°		C16	C17	C18	59.33(13)°
C16	C17	N3	150.04(18)°		C18	C17	N3	150.62(18)°
C16	C18	C17	59.50(13)°		C16	C18	N4	150.35(18)°
C17	C18	N4	150.14(18)°		C20	C19	C21	116.56(19)°
C20	C19	N3	110.44(17)°		C21	C19	N3	110.58(16)°
C20	C19	H191	107.434°		C21	C19	H191	106.498°
N3	C19	H191	104.507°		C19	C20	H203	108.950°
C19	C20	H201	109.568°		H203	C20	H201	109.959°
C19	C20	H202	110.719°		H203	C20	H202	108.316°
H201	C20	H202	109.311°		C19	C21	H211	109.668°
C19	C21	H212	109.277°		H211	C21	H212	108.925°
C19	C21	H213	110.400°		H211	C21	H213	109.168°
H212	C21	H213	109.379°		C23	C22	C24	113.24(18)°
C23	C22	N3	110.81(17)°		C24	C22	N3	111.40(16)°

C23	C22	H221	108.116°		C24	C22	H221	107.074°
N3	C22	H221	105.807°		C22	C23	H232	109.811°
C22	C23	H231	109.992°		H232	C23	H231	109.681°
C22	C23	H233	109.420°		H232	C23	H233	108.312°
H231	C23	H233	109.599°		C22	C24	H242	110.429°
C22	C24	H243	109.323°		H242	C24	H243	109.072°
C22	C24	H241	108.358°		H242	C24	H241	110.476°
H243	C24	H241	109.159°		C26	C25	C27	113.2(2)°
C26	C25	N4	111.0(2)°		C27	C25	N4	110.80(19)°
C26	C25	H251	106.879°		C27	C25	H251	107.993°
N4	C25	H251	106.621°		C25	C26	H262	109.458°
C25	C26	H263	108.263°		H262	C26	H263	110.064°
C25	C26	H261	109.038°		H262	C26	H261	109.712°
H263	C26	H261	110.277°		C25	C27	H273	109.771°
C25	C27	H271	107.848°		H273	C27	H271	108.829°
C25	C27	H272	109.445°		H273	C27	H272	110.799°
H271	C27	H272	110.095°		C29	C28	C30	113.41(18)°
C29	C28	N4	111.11(16)°		C30	C28	N4	110.89(16)°
C29	C28	H281	108.079°		C30	C28	H281	107.204°
N4	C28	H281	105.738°		C28	C29	H293	109.667°
C28	C29	H291	108.684°		H293	C29	H291	109.763°
C28	C29	H292	109.709°		H293	C29	H292	110.206°
H291	C29	H292	108.784°		C28	C30	H301	110.270°
C28	C30	H303	108.438°		H301	C30	H303	109.539°
C28	C30	H302	110.221°		H301	C30	H302	109.696°
H303	C30	H302	108.643°		P1	C31	C32	114.58(12)°
P1	C31	C33	105.80(12)°		C32	C31	C33	108.43(15)°
P1	C31	C34	106.12(13)°		C32	C31	C34	112.88(16)°
C33	C31	C34	108.68(16)°		C31	C32	H322	108.624°
C31	C32	H321	110.973°		H322	C32	H321	108.812°
C31	C32	H323	111.381°		H322	C32	H323	107.931°
H321	C32	H323	109.037°		C31	C33	H332	107.369°
C31	C33	H333	110.847°		H332	C33	H333	108.741°
C31	C33	H331	111.071°		H332	C33	H331	108.957°
H333	C33	H331	109.778°		C31	C34	H343	109.234°
C31	C34	H341	111.734°		H343	C34	H341	108.208°
C31	C34	H342	110.660°		H343	C34	H342	108.388°
H341	C34	H342	108.526°		Cl1	C35	Cl2	112.18(18)°
Cl1	C35	H351	108.046°		Cl2	C35	H351	107.980°
Cl1	C35	H352	109.030°		Cl2	C35	H352	107.001°
H351	C35	H352	112.668°		C2	N1	C4	122.91(15)°
C2	N1	C7	118.08(15)°		C4	N1	C7	118.53(14)°
C3	N2	C10	120.43(16)°		C3	N2	C13	121.44(15)°

C10	N2	C13	117.93(15)°		C17	N3	C19	122.52(16)°
C17	N3	C22	120.30(16)°		C19	N3	C22	117.17(15)°
C18	N4	C25	120.92(17)°		C18	N4	C28	121.39(16)°
C25	N4	C28	117.59(16)°		F1	B1	F2	108.63(18)°
F1	B1	F3	109.13(18)°		F2	B1	F3	109.05(18)°
F1	B1	F4	109.25(19)°		F2	B1	F4	110.33(18)°
F3	B1	F4	110.42(18)°		F5	B2	F6	109.8(3)°
F5	B2	F7	111.7(3)°		F6	B2	F7	107.0(3)°
F5	B2	F8	111.0(2)°		F6	B2	F8	108.4(2)°
F7	B2	F8	108.9(2)°					

Composé L46



a = 55.3030(12) Å α = 90°
b = 16.0098(4) Å β = 100.312(2)°
c = 20.5714(5) Å γ = 90°

Volume	17919.5(7) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	16
Formula	C_{36} H_{61} B_2 F_8 N_4 P_1	M_r	754.49
Cell determined from	15129 reflections	Cell θ range =	4 - 70°
Temperature	110K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.15 × 0.15 × 0.20 mm
D_x	1.12	F000	6432.000
μ	1.064 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.85	T_{max}	0.85

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	134736
Independent reflections	17227
Rint	0.0865
θ_{max}	73.3222
h =	-67 → 66
k =	0 → 19
l =	0 → 25

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.70 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	1.07 e $Å^{-3}$
Reflections used	11169
Cutoff: I >	3.00σ(I)

Parameters refined	902
S =	1.13
R-factor	0.067
weighted R-factor	0.073
Δ/σ_{max}	0.0011
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	17.9 -7.72 14.0

Distances

F1	B1	1.371(4)Å		F2	B1	1.386(4)Å
F3	B1	1.387(5)Å		F4	B1	1.383(4)Å
F5	B2	1.360(5)Å		F6	B2	1.401(5)Å
F7	B2	1.381(4)Å		F8	B2	1.380(5)Å
F9	B3	1.364(6)Å		F10	B3	1.335(5)Å
F11	B3	1.264(6)Å		F12	B3	1.343(6)Å
F13	B4	1.365(5)Å		F14	B4	1.400(5)Å
F15	B5	1.337(13)Å		F16	B5	1.245(10)Å
F16	B5 6_655	1.245(10)Å		F17	F17 6_655	1.344(14)Å
F17	F18 6_655	1.018(8)Å		F17	B5	1.328(13)Å
F17	B5 6_655	1.200(11)Å		F18	B5	1.386(13)Å
B5	B5 6_655	1.03(2)Å		N1	C2	1.306(4)Å
N1	C10	1.494(4)Å		N1	C13	1.484(4)Å
N2	C3	1.301(4)Å		N2	C4	1.486(4)Å
N2	C7	1.491(4)Å		N3	C17	1.307(4)Å
N3	C25	1.486(4)Å		N3	C28	1.493(4)Å
N4	C18	1.304(4)Å		N4	C19	1.502(4)Å
N4	C22	1.487(4)Å		N5	C38	1.310(4)Å
N5	C46	1.478(4)Å		N5	C49	1.501(4)Å
N6	C39	1.304(4)Å		N6	C40	1.490(4)Å
N6	C43	1.493(4)Å		N7	C53	1.303(4)Å
N7	C61	1.483(4)Å		N7	C64	1.489(5)Å
N8	C54	1.303(4)Å		N8	C55	1.484(4)Å
N8	C58	1.494(4)Å		C1	C2	1.389(4)Å
C1	C3	1.396(4)Å		C1	P1	1.808(3)Å
C2	C3	1.419(4)Å		C4	C5	1.534(5)Å
C4	C6	1.521(5)Å		C4	H41	0.989Å
C5	H53	0.938Å		C5	H52	0.956Å
C5	H51	0.968Å		C6	H63	0.955Å
C6	H62	0.963Å		C6	H61	0.967Å
C7	C8	1.524(5)Å		C7	C9	1.520(4)Å
C7	H71	0.988Å		C8	H83	0.958Å
C8	H82	0.970Å		C8	H81	0.970Å

C9	H93	0.968Å		C9	H92	0.974Å
C9	H91	0.960Å		C10	C11	1.518(5)Å
C10	C12	1.520(5)Å		C10	H101	0.981Å
C11	H111	0.950Å		C11	H113	0.961Å
C11	H112	0.966Å		C12	H121	0.966Å
C12	H123	0.977Å		C12	H122	0.964Å
C13	C14	1.516(5)Å		C13	C15	1.519(5)Å
C13	H131	1.001Å		C14	H141	0.971Å
C14	H143	0.959Å		C14	H142	0.971Å
C15	H151	0.968Å		C15	H153	0.964Å
C15	H152	0.968Å		C16	C17	1.373(4)Å
C16	C18	1.379(4)Å		C16	P1	1.804(3)Å
C17	C18	1.410(4)Å		C19	C20	1.499(5)Å
C19	C21	1.516(6)Å		C19	H191	0.978Å
C20	H201	0.965Å		C20	H202	0.985Å
C20	H203	0.968Å		C21	H212	0.963Å
C21	H211	0.963Å		C21	H213	0.969Å
C22	C23	1.515(5)Å		C22	C24	1.529(5)Å
C22	H221	0.994Å		C23	H231	0.966Å
C23	H232	0.960Å		C23	H233	0.966Å
C24	H242	0.972Å		C24	H241	0.978Å
C24	H243	0.972Å		C25	C26	1.518(5)Å
C25	C27	1.521(4)Å		C25	H251	0.984Å
C26	H261	0.967Å		C26	H262	0.970Å
C26	H263	0.962Å		C27	H273	0.961Å
C27	H272	0.964Å		C27	H271	0.971Å
C28	C29	1.520(5)Å		C28	C30	1.523(5)Å
C28	H281	0.989Å		C29	H292	0.965Å
C29	H291	0.955Å		C29	H293	0.957Å
C30	H303	0.965Å		C30	H302	0.969Å
C30	H301	0.970Å		C31	C32	1.393(4)Å
C31	C36	1.395(4)Å		C31	P1	1.819(3)Å
C32	C33	1.387(5)Å		C32	H321	0.922Å
C33	C34	1.383(5)Å		C33	H331	0.934Å
C34	C35	1.374(5)Å		C34	H341	0.933Å
C35	C36	1.386(5)Å		C35	H351	0.939Å
C36	H361	0.939Å		C37	C38	1.381(4)Å
C37	C39	1.384(4)Å		C37	P2	1.808(3)Å
C38	C39	1.409(4)Å		C40	C41	1.518(5)Å
C40	C42	1.533(5)Å		C40	H401	0.993Å
C41	H412	0.965Å		C41	H411	0.977Å
C41	H413	0.971Å		C42	H422	0.973Å
C42	H421	0.974Å		C42	H423	0.976Å

C43	C44	1.520(5)Å		C43	C45	1.507(5)Å
C43	H431	0.995Å		C44	H442	0.962Å
C44	H441	0.969Å		C44	H443	0.966Å
C45	H452	0.965Å		C45	H451	0.964Å
C45	H453	0.968Å		C46	C47	1.513(5)Å
C46	C48	1.524(5)Å		C46	H461	0.994Å
C47	H473	0.981Å		C47	H472	0.984Å
C47	H471	0.968Å		C48	H483	0.979Å
C48	H482	0.974Å		C48	H481	0.976Å
C49	C50	1.519(5)Å		C49	C51	1.501(5)Å
C49	H491	1.002Å		C50	H503	0.974Å
C50	H502	0.980Å		C50	H501	0.974Å
C51	H513	0.966Å		C51	H512	0.967Å
C51	H511	0.974Å		C52	C53	1.377(4)Å
C52	C54	1.386(4)Å		C52	P2	1.798(3)Å
C53	C54	1.414(5)Å		C55	C56	1.521(6)Å
C55	C57	1.516(5)Å		C55	H551	1.000Å
C56	H561	0.960Å		C56	H563	0.969Å
C56	H562	0.968Å		C57	H571	0.963Å
C57	H573	0.965Å		C57	H572	0.967Å
C58	C59	1.522(5)Å		C58	C60	1.521(5)Å
C58	H581	1.002Å		C59	H591	0.975Å
C59	H593	0.968Å		C59	H592	0.972Å
C60	H601	0.971Å		C60	H603	0.980Å
C60	H602	0.971Å		C61	C62	1.520(5)Å
C61	C63	1.508(6)Å		C61	H611	0.998Å
C62	H621	0.974Å		C62	H622	0.985Å
C62	H623	0.974Å		C63	H632	0.966Å
C63	H631	0.966Å		C63	H633	0.972Å
C64	C65	1.516(5)Å		C64	C66	1.512(5)Å
C64	H641	1.012Å		C65	H651	0.969Å
C65	H652	0.970Å		C65	H653	0.979Å
C66	H662	0.966Å		C66	H661	0.974Å
C66	H663	0.966Å		P2	C73	1.757(5)Å
P2	C67	1.836(3)Å		C73	C74	1.394Å
C73	C78	1.394Å		C73	C67	0.165(17)Å
C73	C68	1.556(17)Å		C73	C72	1.320(13)Å
C74	C75	1.394Å		C74	C67	1.232(16)Å
C74	C68	0.348(9)Å		C74	C69	1.294(14)Å
C74	H741	0.941Å		C75	C76	1.394Å
C75	C68	1.612(10)Å		C75	C69	0.587(7)Å
C75	C70	0.866(8)Å		C75	H751	0.945Å
C76	C77	1.394Å		C76	C70	0.691(7)Å

C76	C71	0.779(7)Å		C76	H701	1.276Å
C76	H761	0.953Å		C77	C78	1.394Å
C77	C71	0.648(7)Å		C77	C72	1.177(11)Å
C77	H711	0.891Å		C77	H771	0.956Å
C78	C67	1.508(16)Å		C78	C72	0.441(9)Å
C78	H781	0.952Å		C78	H721	0.607Å
C67	C68	1.392Å		C67	C72	1.393Å
C68	C69	1.391Å		C68	H681	0.955Å
C68	H741	0.629Å		C69	C70	1.393Å
C69	H691	0.957Å		C69	H751	0.750Å
C70	C71	1.392Å		C70	H701	0.951Å
C70	H761	1.167Å		C71	C72	1.392Å
C71	H711	0.941Å		C72	H721	0.940Å
H681	H741	0.412Å		H691	H751	0.731Å
H711	H771	0.803Å		H781	H721	0.537Å

Angles

B5	F16	B5 6_655	48.6(10)°		F17 6_655	F17	F18 6_655	134.6(11)°
F17 6_655	F17	B5	53.4(6)°		F18 6_655	F17	B5	111.8(9)°
F17 6_655	F17	B5 6_655	62.6(7)°		F18 6_655	F17	B5 6_655	76.8(9)°
B5	F17	B5 6_655	47.5(10)°		F17 6_655	F18	B5	57.5(7)°
F1	B1	F2	110.8(3)°		F1	B1	F3	110.6(3)°
F2	B1	F3	109.6(3)°		F1	B1	F4	108.9(3)°
F2	B1	F4	109.7(3)°		F3	B1	F4	107.2(3)°
F5	B2	F6	107.5(3)°		F5	B2	F7	111.2(3)°
F6	B2	F7	107.6(3)°		F5	B2	F8	113.7(3)°
F6	B2	F8	105.7(3)°		F7	B2	F8	110.8(3)°
F9	B3	F10	98.5(4)°		F9	B3	F11	108.2(6)°
F10	B3	F11	112.7(5)°		F9	B3	F12	100.8(4)°
F10	B3	F12	122.1(5)°		F11	B3	F12	111.8(4)°
F13	B4	F13 6_655	111.4(6)°		F13	B4	F14	108.85(18)°
F13 6_655	B4	F14	109.7(2)°		F13	B4	F14 6_655	109.7(2)°
F13 6_655	B4	F14 6_655	108.85(18)°		F14	B4	F14 6_655	108.3(6)°
F15	B5	F16	103.6(8)°		F15	B5	F17	100.3(10)°
F16	B5	F17	116.0(10)°		F15	B5	F17 6_655	129.8(10)°
F16	B5	F17 6_655	126.4(10)°		F17	B5	F17 6_655	64.0(8)°
F15	B5	F18	109.1(10)°		F16	B5	F18	118.8(9)°
F17	B5	F18	107.1(9)°		F17 6_655	B5	F18	45.7(5)°
F15	B5	B5 6_655	142.7(17)°		F16	B5	B5 6_655	65.7(5)°
F17	B5	B5 6_655	59.7(8)°		F17 6_655	B5	B5 6_655	72.7(8)°
F18	B5	B5 6_655	107.0(13)°		C2	N1	C10	122.3(3)°
C2	N1	C13	119.0(3)°		C10	N1	C13	118.7(3)°
C3	N2	C4	122.0(3)°		C3	N2	C7	120.6(3)°
C4	N2	C7	117.3(3)°		C17	N3	C25	122.8(2)°

C17	N3	C28	118.0(2)°		C25	N3	C28	119.2(2)°
C18	N4	C19	118.0(3)°		C18	N4	C22	122.5(3)°
C19	N4	C22	119.2(2)°		C38	N5	C46	123.5(3)°
C38	N5	C49	117.4(3)°		C46	N5	C49	118.7(3)°
C39	N6	C40	120.0(3)°		C39	N6	C43	121.7(3)°
C40	N6	C43	118.0(3)°		C53	N7	C61	122.3(3)°
C53	N7	C64	117.6(3)°		C61	N7	C64	120.2(3)°
C54	N8	C55	119.0(3)°		C54	N8	C58	121.7(3)°
C55	N8	C58	119.2(3)°		C2	C1	C3	61.2(2)°
C2	C1	P1	151.5(2)°		C3	C1	P1	145.2(2)°
N1	C2	C1	147.1(3)°		N1	C2	C3	153.2(3)°
C1	C2	C3	59.6(2)°		N2	C3	C1	148.2(3)°
N2	C3	C2	152.7(3)°		C1	C3	C2	59.1(2)°
N2	C4	C5	109.6(3)°		N2	C4	C6	110.8(3)°
C5	C4	C6	112.9(3)°		N2	C4	H41	106.149°
C5	C4	H41	108.255°		C6	C4	H41	108.841°
C4	C5	H53	108.538°		C4	C5	H52	107.309°
H53	C5	H52	110.770°		C4	C5	H51	107.710°
H53	C5	H51	111.181°		H52	C5	H51	111.169°
C4	C6	H63	108.615°		C4	C6	H62	109.219°
H63	C6	H62	109.344°		C4	C6	H61	109.759°
H63	C6	H61	109.281°		H62	C6	H61	110.590°
N2	C7	C8	110.9(3)°		N2	C7	C9	110.9(3)°
C8	C7	C9	113.2(3)°		N2	C7	H71	105.883°
C8	C7	H71	108.201°		C9	C7	H71	107.366°
C7	C8	H83	110.995°		C7	C8	H82	110.038°
H83	C8	H82	108.505°		C7	C8	H81	109.741°
H83	C8	H81	108.347°		H82	C8	H81	109.170°
C7	C9	H93	111.990°		C7	C9	H92	111.845°
H93	C9	H92	106.603°		C7	C9	H91	110.166°
H93	C9	H91	107.844°		H92	C9	H91	108.203°
N1	C10	C11	111.6(3)°		N1	C10	C12	110.6(3)°
C11	C10	C12	115.1(3)°		N1	C10	H101	106.558°
C11	C10	H101	105.880°		C12	C10	H101	106.580°
C10	C11	H111	106.189°		C10	C11	H113	107.876°
H111	C11	H113	111.609°		C10	C11	H112	107.203°
H111	C11	H112	111.844°		H113	C11	H112	111.777°
C10	C12	H121	109.658°		C10	C12	H123	108.771°
H121	C12	H123	109.969°		C10	C12	H122	108.893°
H121	C12	H122	109.977°		H123	C12	H122	109.548°
N1	C13	C14	111.2(3)°		N1	C13	C15	110.6(3)°
C14	C13	C15	113.3(3)°		N1	C13	H131	106.076°
C14	C13	H131	109.196°		C15	C13	H131	106.044°

C13	C14	H141	109.553°		C13	C14	H143	110.669°
H141	C14	H143	108.941°		C13	C14	H142	110.624°
H141	C14	H142	107.908°		H143	C14	H142	109.084°
C13	C15	H151	109.765°		C13	C15	H153	109.016°
H151	C15	H153	109.303°		C13	C15	H152	109.055°
H151	C15	H152	109.884°		H153	C15	H152	109.801°
C17	C16	C18	61.7(2)°		C17	C16	P1	151.6(2)°
C18	C16	P1	146.2(2)°		N3	C17	C16	146.7(3)°
N3	C17	C18	153.9(3)°		C16	C17	C18	59.4(2)°
N4	C18	C16	148.3(3)°		N4	C18	C17	152.8(3)°
C16	C18	C17	59.0(2)°		N4	C19	C20	111.2(3)°
N4	C19	C21	110.4(3)°		C20	C19	C21	112.8(4)°
N4	C19	H191	106.796°		C20	C19	H191	108.328°
C21	C19	H191	107.067°		C19	C20	H201	111.591°
C19	C20	H202	110.233°		H201	C20	H202	108.398°
C19	C20	H203	110.936°		H201	C20	H203	109.549°
H202	C20	H203	105.947°		C19	C21	H212	109.719°
C19	C21	H211	108.994°		H212	C21	H211	109.844°
C19	C21	H213	108.635°		H212	C21	H213	109.785°
H211	C21	H213	109.843°		N4	C22	C23	110.6(3)°
N4	C22	C24	110.2(3)°		C23	C22	C24	112.9(3)°
N4	C22	H221	107.028°		C23	C22	H221	108.578°
C24	C22	H221	107.346°		C22	C23	H231	109.968°
C22	C23	H232	108.494°		H231	C23	H232	109.220°
C22	C23	H233	109.314°		H231	C23	H233	109.336°
H232	C23	H233	110.496°		C22	C24	H242	109.559°
C22	C24	H241	109.614°		H242	C24	H241	110.031°
C22	C24	H243	109.376°		H242	C24	H243	109.686°
H241	C24	H243	108.555°		N3	C25	C26	110.1(3)°
N3	C25	C27	110.8(3)°		C26	C25	C27	114.9(3)°
N3	C25	H251	106.488°		C26	C25	H251	107.094°
C27	C25	H251	106.996°		C25	C26	H261	111.009°
C25	C26	H262	111.070°		H261	C26	H262	109.237°
C25	C26	H263	109.606°		H261	C26	H263	108.592°
H262	C26	H263	107.220°		C25	C27	H273	110.204°
C25	C27	H272	109.195°		H273	C27	H272	109.013°
C25	C27	H271	109.933°		H273	C27	H271	108.821°
H272	C27	H271	109.658°		N3	C28	C29	110.8(3)°
N3	C28	C30	110.5(3)°		C29	C28	C30	112.6(3)°
N3	C28	H281	108.306°		C29	C28	H281	107.764°
C30	C28	H281	106.729°		C28	C29	H292	108.131°
C28	C29	H291	109.336°		H292	C29	H291	110.186°
C28	C29	H293	108.322°		H292	C29	H293	109.704°

H291	C29	H293	111.092°		C28	C30	H303	109.036°
C28	C30	H302	109.037°		H303	C30	H302	111.153°
C28	C30	H301	107.057°		H303	C30	H301	110.696°
H302	C30	H301	109.756°		C32	C31	C36	119.5(3)°
C32	C31	P1	116.8(2)°		C36	C31	P1	123.6(2)°
C31	C32	C33	119.6(3)°		C31	C32	H321	120.405°
C33	C32	H321	119.968°		C32	C33	C34	120.5(3)°
C32	C33	H331	119.510°		C34	C33	H331	119.940°
C33	C34	C35	119.9(3)°		C33	C34	H341	120.562°
C35	C34	H341	119.574°		C34	C35	C36	120.5(3)°
C34	C35	H351	119.843°		C36	C35	H351	119.608°
C31	C36	C35	119.9(3)°		C31	C36	H361	119.478°
C35	C36	H361	120.661°		C38	C37	C39	61.3(2)°
C38	C37	P2	154.2(2)°		C39	C37	P2	142.8(2)°
N5	C38	C37	146.6(3)°		N5	C38	C39	153.9(3)°
C37	C38	C39	59.4(2)°		N6	C39	C37	149.6(3)°
N6	C39	C38	151.1(3)°		C37	C39	C38	59.3(2)°
N6	C40	C41	111.9(3)°		N6	C40	C42	110.5(3)°
C41	C40	C42	112.0(3)°		N6	C40	H401	106.579°
C41	C40	H401	107.138°		C42	C40	H401	108.461°
C40	C41	H412	109.404°		C40	C41	H411	108.605°
H412	C41	H411	109.923°		C40	C41	H413	109.497°
H412	C41	H413	109.392°		H411	C41	H413	110.003°
C40	C42	H422	109.534°		C40	C42	H421	109.412°
H422	C42	H421	110.071°		C40	C42	H423	109.032°
H422	C42	H423	109.437°		H421	C42	H423	109.336°
N6	C43	C44	109.9(3)°		N6	C43	C45	111.7(3)°
C44	C43	C45	113.4(3)°		N6	C43	H431	106.452°
C44	C43	H431	106.500°		C45	C43	H431	108.508°
C43	C44	H442	108.924°		C43	C44	H441	107.294°
H442	C44	H441	109.624°		C43	C44	H443	110.269°
H442	C44	H443	110.668°		H441	C44	H443	109.992°
C43	C45	H452	108.610°		C43	C45	H451	108.875°
H452	C45	H451	109.872°		C43	C45	H453	108.631°
H452	C45	H453	109.952°		H451	C45	H453	110.851°
N5	C46	C47	111.4(3)°		N5	C46	C48	111.3(3)°
C47	C46	C48	115.1(3)°		N5	C46	H461	105.763°
C47	C46	H461	106.132°		C48	C46	H461	106.421°
C46	C47	H473	108.360°		C46	C47	H472	107.766°
H473	C47	H472	110.997°		C46	C47	H471	107.975°
H473	C47	H471	109.848°		H472	C47	H471	111.764°
C46	C48	H483	108.683°		C46	C48	H482	109.014°
H483	C48	H482	110.006°		C46	C48	H481	108.781°

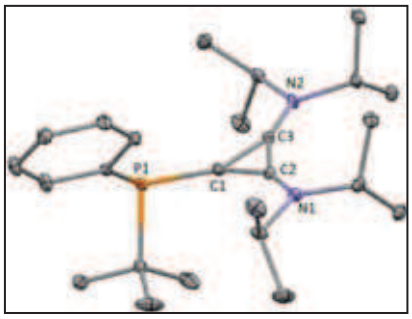
H483	C48	H481	109.749°		H482	C48	H481	110.568°
N5	C49	C50	110.6(3)°		N5	C49	C51	110.4(3)°
C50	C49	C51	112.9(3)°		N5	C49	H491	107.238°
C50	C49	H491	107.329°		C51	C49	H491	108.046°
C49	C50	H503	109.911°		C49	C50	H502	107.673°
H503	C50	H502	110.495°		C49	C50	H501	108.188°
H503	C50	H501	111.179°		H502	C50	H501	109.299°
C49	C51	H513	109.009°		C49	C51	H512	108.392°
H513	C51	H512	109.826°		C49	C51	H511	109.000°
H513	C51	H511	110.781°		H512	C51	H511	109.786°
C53	C52	C54	61.6(2)°		C53	C52	P2	151.9(3)°
C54	C52	P2	143.9(3)°		N7	C53	C52	146.9(3)°
N7	C53	C54	153.4(3)°		C52	C53	C54	59.5(2)°
N8	C54	C52	148.3(3)°		N8	C54	C53	152.8(3)°
C52	C54	C53	58.9(2)°		N8	C55	C56	109.9(3)°
N8	C55	C57	111.1(3)°		C56	C55	C57	113.4(3)°
N8	C55	H551	106.159°		C56	C55	H551	108.529°
C57	C55	H551	107.387°		C55	C56	H561	110.383°
C55	C56	H563	107.993°		H561	C56	H563	110.700°
C55	C56	H562	109.198°		H561	C56	H562	108.719°
H563	C56	H562	109.832°		C55	C57	H571	109.641°
C55	C57	H573	108.729°		H571	C57	H573	110.152°
C55	C57	H572	109.350°		H571	C57	H572	109.576°
H573	C57	H572	109.374°		N8	C58	C59	109.8(3)°
N8	C58	C60	110.3(3)°		C59	C58	C60	114.1(3)°
N8	C58	H581	106.648°		C59	C58	H581	107.563°
C60	C58	H581	108.096°		C58	C59	H591	111.067°
C58	C59	H593	107.597°		H591	C59	H593	109.613°
C58	C59	H592	108.642°		H591	C59	H592	111.241°
H593	C59	H592	108.575°		C58	C60	H601	109.366°
C58	C60	H603	108.680°		H601	C60	H603	110.354°
C58	C60	H602	108.064°		H601	C60	H602	110.177°
H603	C60	H602	110.150°		N7	C61	C62	109.4(3)°
N7	C61	C63	110.9(3)°		C62	C61	C63	115.3(3)°
N7	C61	H611	106.609°		C62	C61	H611	107.581°
C63	C61	H611	106.527°		C61	C62	H621	108.451°
C61	C62	H622	110.153°		H621	C62	H622	110.196°
C61	C62	H623	106.920°		H621	C62	H623	110.597°
H622	C62	H623	110.451°		C61	C63	H632	109.363°
C61	C63	H631	108.781°		H632	C63	H631	110.384°
C61	C63	H633	109.832°		H632	C63	H633	108.975°
H631	C63	H633	109.495°		N7	C64	C65	110.0(3)°
N7	C64	C66	110.8(3)°		C65	C64	C66	113.9(3)°

N7	C64	H641	108.004°		C65	C64	H641	107.105°
C66	C64	H641	106.730°		C64	C65	H651	108.344°
C64	C65	H652	108.567°		H651	C65	H652	110.806°
C64	C65	H653	106.810°		H651	C65	H653	110.466°
H652	C65	H653	111.691°		C64	C66	H662	108.646°
C64	C66	H661	108.900°		H662	C66	H661	110.315°
C64	C66	H663	109.480°		H662	C66	H663	110.085°
H661	C66	H663	109.391°		C1	P1	C16	98.46(13)°
C1	P1	C31	102.14(13)°		C16	P1	C31	101.20(14)°
C37	P2	C52	99.06(14)°		C37	P2	C73	104.1(4)°
C52	P2	C73	107.4(4)°		C37	P2	C67	105.6(2)°
C52	P2	C67	102.7(2)°		C73	P2	C67	4.6(6)°
P2	C73	C74	127.0(7)°		P2	C73	C78	112.8(7)°
C74	C73	C78	120.000°		P2	C73	C67	116(3)°
C74	C73	C67	11(3)°		C78	C73	C67	131(3)°
P2	C73	C68	115.6(6)°		C74	C73	C68	12.0(4)°
C78	C73	C68	130.8(3)°		C67	C73	C68	7(6)°
P2	C73	C72	130.6(9)°		C74	C73	C72	102.4(3)°
C78	C73	C72	18.5(4)°		C67	C73	C72	113(3)°
C68	C73	C72	113.8(6)°		C73	C74	C75	119.978°
C73	C74	C67	1.5(5)°		C75	C74	C67	121.5(5)°
C73	C74	C68	112(3)°		C75	C74	C68	123(3)°
C67	C74	C68	110(3)°		C73	C74	C69	143.6(4)°
C75	C74	C69	24.9(3)°		C67	C74	C69	145.2(8)°
C68	C74	C69	99(3)°		C73	C74	H741	118.322°
C75	C74	H741	121.681°		C67	C74	H741	116.853°
C68	C74	H741	21.433°		C69	C74	H741	97.364°
C74	C75	C76	120.020°		C74	C75	C68	10.4(6)°
C76	C75	C68	129.1(6)°		C74	C75	C69	68.0(14)°
C76	C75	C69	164.3(15)°		C68	C75	C69	57.8(9)°
C74	C75	C70	143.3(5)°		C76	C75	C70	23.3(5)°
C68	C75	C70	152.1(10)°		C69	C75	C70	146.3(17)°
C74	C75	H751	118.732°		C76	C75	H751	121.242°
C68	C75	H751	109.329°		C69	C75	H751	52.564°
C70	C75	H751	97.921°		C75	C76	C77	120.002°
C75	C76	C70	29.8(7)°		C77	C76	C70	149.7(7)°
C75	C76	C71	113.4(6)°		C77	C76	C71	11.3(8)°
C70	C76	C71	142.7(11)°		C75	C76	H701	76.849°
C77	C76	H701	163.107°		C70	C76	H701	47.095°
C71	C76	H701	166.700°		C75	C76	H761	118.704°
C77	C76	H761	121.291°		C70	C76	H761	88.972°
C71	C76	H761	126.883°		H701	C76	H761	41.894°
C76	C77	C78	119.978°		C76	C77	C71	13.6(9)°

C78	C77	C71	111.9(7)°		C76	C77	C72	103.9(5)°
C78	C77	C72	17.2(5)°		C71	C77	C72	94.9(10)°
C76	C77	H711	68.514°		C78	C77	H711	164.298°
C71	C77	H711	73.415°		C72	C77	H711	158.147°
C76	C77	H771	118.268°		C78	C77	H771	121.738°
C71	C77	H771	124.771°		C72	C77	H771	137.037°
H711	C77	H771	51.375°		C73	C78	C77	120.022°
C73	C78	C67	4.7(4)°		C77	C78	C67	115.3(4)°
C73	C78	C72	71.1(17)°		C77	C78	C72	52.2(16)°
C67	C78	C72	66.6(19)°		C73	C78	H781	122.092°
C77	C78	H781	117.881°		C67	C78	H781	126.828°
C72	C78	H781	157.756°		C73	C78	H721	139.229°
C77	C78	H721	94.427°		C67	C78	H721	142.796°
C72	C78	H721	126.618°		H781	C78	H721	31.433°
P2	C67	C73	59(3)°		P2	C67	C74	133.1(5)°
C73	C67	C74	167(4)°		P2	C67	C78	103.4(4)°
C73	C67	C78	44(3)°		C74	C67	C78	123.3(5)°
P2	C67	C68	120.0(3)°		C73	C67	C68	172(7)°
C74	C67	C68	13.6(4)°		C78	C67	C68	135.4(3)°
P2	C67	C72	119.7(3)°		C73	C67	C72	61(3)°
C74	C67	C72	107.2(3)°		C78	C67	C72	16.9(3)°
C68	C67	C72	120.051°		C73	C68	C74	56(3)°
C73	C68	C75	99.3(5)°		C74	C68	C75	46(2)°
C73	C68	C67	0.9(7)°		C74	C68	C67	56(3)°
C75	C68	C67	99.2(3)°		C73	C68	C69	120.0(3)°
C74	C68	C69	67(2)°		C75	C68	C69	20.9(3)°
C67	C68	C69	119.944°		C73	C68	H681	120.909°
C74	C68	H681	162.496°		C75	C68	H681	139.769°
C67	C68	H681	120.941°		C69	C68	H681	119.114°
C73	C68	H741	129.762°		C74	C68	H741	146.908°
C75	C68	H741	126.583°		C67	C68	H741	129.490°
C69	C68	H741	107.898°		H681	C68	H741	18.825°
C74	C69	C75	87.1(14)°		C74	C69	C68	14.3(5)°
C75	C69	C68	101.2(11)°		C74	C69	C70	106.3(4)°
C75	C69	C70	20.2(11)°		C68	C69	C70	120.006°
C74	C69	H691	133.902°		C75	C69	H691	137.738°
C68	C69	H691	120.411°		C70	C69	H691	119.581°
C74	C69	H751	163.874°		C75	C69	H751	88.994°
C68	C69	H751	163.431°		C70	C69	H751	72.273°
H691	C69	H751	48.840°		C75	C70	C76	126.9(10)°
C75	C70	C69	13.5(7)°		C76	C70	C69	138.9(6)°
C75	C70	C71	107.5(6)°		C76	C70	C71	19.8(6)°
C69	C70	C71	120.049°		C75	C70	H701	132.291°

C76	C70	H701	100.783°		C69	C70	H701	119.955°
C71	C70	H701	119.992°		C75	C70	H761	177.537°
C76	C70	H761	54.748°		C69	C70	H761	165.581°
C71	C70	H761	74.018°		H701	C70	H761	46.052°
C76	C71	C77	155.1(16)°		C76	C71	C70	17.5(5)°
C77	C71	C70	162.6(12)°		C76	C71	C72	136.6(5)°
C77	C71	C72	57.4(10)°		C70	C71	C72	119.945°
C76	C71	H711	103.256°		C77	C71	H711	65.230°
C70	C71	H711	120.187°		C72	C71	H711	119.867°
C73	C72	C77	150.7(9)°		C73	C72	C78	90.4(16)°
C77	C72	C78	111(2)°		C73	C72	C67	6.3(6)°
C77	C72	C67	145.1(4)°		C78	C72	C67	97(2)°
C73	C72	C71	126.2(6)°		C77	C72	C71	27.7(4)°
C78	C72	C71	137.6(20)°		C67	C72	C71	120.003°
C73	C72	H721	113.039°		C77	C72	H721	94.547°
C78	C72	H721	31.231°		C67	C72	H721	119.227°
C71	C72	H721	120.769°		C68	H681	H741	29.508°
C69	H691	H751	50.604°		C76	H701	C70	32.122°
C76	H761	C70	36.280°		C75	H751	C69	38.442°
C75	H751	H691	118.938°		C69	H751	H691	80.556°
C74	H741	C68	11.659°		C74	H741	H681	142.074°
C68	H741	H681	131.668°		C77	H711	C71	41.355°
C77	H711	H771	68.497°		C71	H711	H771	109.838°
C77	H771	H711	60.128°		C78	H781	H721	36.127°
C78	H721	C72	22.150°		C78	H721	H781	112.439°
C72	H721	H781	134.460°					

Composé 61



a = 9.9639(5) Å α = 90°
b = 22.6181(10) Å β = 99.1660(10)°
c = 12.3999(5) Å γ = 90°

Volume	2758.8(2) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	4
Formula	C_{25} H_{42} B_1 F_4 N_2 P_1	M_r	488.40
Cell determined from	9394 reflections	Cell θ range =	2 - 30°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.18	F000	1048.000

μ	0.141 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.92	T_{max}	0.98

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	57243
Independent reflections	8072
Rint	0.0257
θ_{max}	30.0502
h =	-14 → 14
k =	-31 → 31
l =	-17 → 17

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.33 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.71 e $Å^{-3}$
Reflections used	7244
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	298
S =	1.08
R-factor	0.039
weighted R-factor	0.042
Δ/σ_{max}	0.0029
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.250 0.254 0.138 0.514E-01 0.183E-01

Distances

P1	C1	1.8159(9)Å		P1	C16	1.8891(9)Å
P1	C20	1.8318(9)Å		C1	C2	1.3915(12)Å
C1	C3	1.3875(12)Å		C2	C3	1.4176(12)Å
C2	N1	1.3075(11)Å		C3	N2	1.3060(11)Å
C4	C5	1.5245(15)Å		C4	C6	1.5239(14)Å
C4	N1	1.4868(12)Å		C4	H41	0.976Å
C5	H53	0.978Å		C5	H51	0.965Å
C5	H52	0.955Å		C6	H61	0.963Å
C6	H62	0.966Å		C6	H63	0.964Å
C7	C8	1.5256(13)Å		C7	C9	1.5211(14)Å
C7	N1	1.4900(12)Å		C7	H71	0.962Å
C8	H82	0.967Å		C8	H81	0.962Å
C8	H83	0.968Å		C9	H93	0.961Å
C9	H91	0.941Å		C9	H92	0.956Å
C10	C11	1.5220(13)Å		C10	C12	1.5221(13)Å
C10	N2	1.4858(11)Å		C10	H101	0.977Å

C11	H111	0.969Å		C11	H113	0.954Å
C11	H112	0.968Å		C12	H122	0.955Å
C12	H121	0.958Å		C12	H123	0.975Å
C13	C14	1.5183(14)Å		C13	C15	1.5218(14)Å
C13	N2	1.4911(11)Å		C13	H131	0.965Å
C14	H143	0.959Å		C14	H141	0.960Å
C14	H142	0.964Å		C15	H151	0.967Å
C15	H152	0.956Å		C15	H153	0.959Å
C16	C17	1.5284(15)Å		C16	C18	1.5305(14)Å
C16	C19	1.5184(16)Å		C17	H172	0.977Å
C17	H173	0.982Å		C17	H171	0.964Å
C18	H181	0.966Å		C18	H183	0.962Å
C18	H182	0.953Å		C19	H192	0.970Å
C19	H191	0.973Å		C19	H193	0.984Å
C20	C21	1.4019(12)Å		C20	C25	1.3983(13)Å
C21	C22	1.3898(13)Å		C21	H211	0.949Å
C22	C23	1.3878(14)Å		C22	H221	0.962Å
C23	C24	1.3867(14)Å		C23	H231	0.971Å
C24	C25	1.3918(13)Å		C24	H241	0.951Å
C25	H251	0.934Å		B1	F1	1.3934(13)Å
B1	F2	1.3892(14)Å		B1	F3	1.3794(13)Å
B1	F4	1.3852(14)Å				

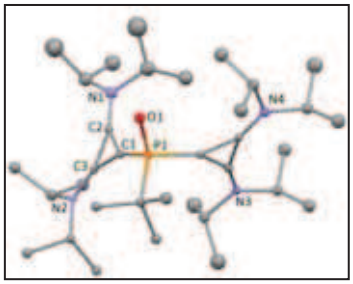
Angles

C1	P1	C16	103.04(4)°		C1	P1	C20	100.19(4)°
C16	P1	C20	107.51(4)°		P1	C1	C2	155.11(7)°
P1	C1	C3	143.45(7)°		C2	C1	C3	61.34(6)°
C1	C2	C3	59.19(6)°		C1	C2	N1	147.46(8)°
C3	C2	N1	153.32(8)°		C1	C3	C2	59.47(6)°
C1	C3	N2	148.75(8)°		C2	C3	N2	151.77(8)°
C5	C4	C6	112.14(9)°		C5	C4	N1	110.34(9)°
C6	C4	N1	110.99(8)°		C5	C4	H41	109.302°
C6	C4	H41	108.110°		N1	C4	H41	105.717°
C4	C5	H53	110.682°		C4	C5	H51	110.987°
H53	C5	H51	108.478°		C4	C5	H52	108.412°
H53	C5	H52	108.794°		H51	C5	H52	109.455°
C4	C6	H61	111.262°		C4	C6	H62	110.554°
H61	C6	H62	110.047°		C4	C6	H63	108.230°
H61	C6	H63	107.886°		H62	C6	H63	108.771°
C8	C7	C9	114.78(8)°		C8	C7	N1	110.80(8)°
C9	C7	N1	111.51(7)°		C8	C7	H71	106.743°
C9	C7	H71	107.991°		N1	C7	H71	104.320°
C7	C8	H82	110.311°		C7	C8	H81	109.311°
H82	C8	H81	108.680°		C7	C8	H83	111.781°

H82	C8	H83	107.805°		H81	C8	H83	108.886°
C7	C9	H93	110.358°		C7	C9	H91	110.315°
H93	C9	H91	108.740°		C7	C9	H92	112.336°
H93	C9	H92	106.708°		H91	C9	H92	108.249°
C11	C10	C12	112.75(8)°		C11	C10	N2	110.59(7)°
C12	C10	N2	110.70(8)°		C11	C10	H101	108.689°
C12	C10	H101	108.023°		N2	C10	H101	105.789°
C10	C11	H111	110.224°		C10	C11	H113	109.229°
H111	C11	H113	110.152°		C10	C11	H112	110.164°
H111	C11	H112	109.173°		H113	C11	H112	107.864°
C10	C12	H122	110.825°		C10	C12	H121	110.071°
H122	C12	H121	108.220°		C10	C12	H123	111.130°
H122	C12	H123	108.266°		H121	C12	H123	108.234°
C14	C13	C15	112.65(9)°		C14	C13	N2	111.27(8)°
C15	C13	N2	110.87(8)°		C14	C13	H131	108.472°
C15	C13	H131	108.172°		N2	C13	H131	105.035°
C13	C14	H143	111.162°		C13	C14	H141	109.259°
H143	C14	H141	108.310°		C13	C14	H142	111.693°
H143	C14	H142	108.211°		H141	C14	H142	108.099°
C13	C15	H151	111.435°		C13	C15	H152	109.020°
H151	C15	H152	108.124°		C13	C15	H153	111.275°
H151	C15	H153	108.124°		H152	C15	H153	108.775°
P1	C16	C17	106.82(7)°		P1	C16	C18	107.13(7)°
C17	C16	C18	108.20(10)°		P1	C16	C19	115.97(7)°
C17	C16	C19	109.16(11)°		C18	C16	C19	109.29(10)°
C16	C17	H172	108.202°		C16	C17	H173	109.758°
H172	C17	H173	108.908°		C16	C17	H171	111.416°
H172	C17	H171	110.314°		H173	C17	H171	108.214°
C16	C18	H181	109.230°		C16	C18	H183	109.947°
H181	C18	H183	109.515°		C16	C18	H182	111.193°
H181	C18	H182	110.318°		H183	C18	H182	106.600°
C16	C19	H192	109.168°		C16	C19	H191	110.424°
H192	C19	H191	108.726°		C16	C19	H193	111.664°
H192	C19	H193	109.611°		H191	C19	H193	107.189°
P1	C20	C21	118.51(7)°		P1	C20	C25	122.55(7)°
C21	C20	C25	118.26(8)°		C20	C21	C22	120.68(9)°
C20	C21	H211	120.232°		C22	C21	H211	119.074°
C21	C22	C23	120.40(9)°		C21	C22	H221	120.110°
C23	C22	H221	119.486°		C22	C23	C24	119.52(9)°
C22	C23	H231	120.341°		C24	C23	H231	120.141°
C23	C24	C25	120.35(9)°		C23	C24	H241	120.633°
C25	C24	H241	119.015°		C20	C25	C24	120.75(9)°
C20	C25	H251	121.130°		C24	C25	H251	118.111°

C2	N1	C4	118.06(8)°		C2	N1	C7	123.96(8)°
C4	N1	C7	117.94(7)°		C3	N2	C10	121.79(7)°
C3	N2	C13	119.99(7)°		C10	N2	C13	118.14(7)°
F1	B1	F2	109.45(9)°		F1	B1	F3	108.80(10)°
F2	B1	F3	108.15(9)°		F1	B1	F4	108.98(9)°
F2	B1	F4	111.31(9)°		F3	B1	F4	110.12(10)°

Composé 62



a = 9.6469(4) Å α = 90°
b = 12.0148(7) Å β = 90°
c = 37.576(2) Å γ = 90°

Volume	4355.3(4) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P 2_1 2_1 2_1	Z =	4
Formula	C_{35} H_{67} B_2 Cl_2 F_8 N_4 O_1 P_1	M_r	835.43
Cell determined from	5909 reflections	Cell θ range =	2.35 – 21.89°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.15 × 0.15 mm
D_x	1.27	F000	1776.000
μ	0.252 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.96	T_{max}	1

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	27178
Independent reflections	5320
Rint	0.0615
θ_{max}	21.9964
h =	-10 → 10
k =	-12 → 11
l =	-39 → 39

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.97 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.69 e $Å^{-3}$
Reflections used	4135
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	256
S =	1.05
R-factor	0.099
weighted R-factor	0.109
Δ/σ_{max}	0.0110

Flack parameter	0.4(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.989 0.906 0.519

Distances

P1	O1	1.478(6)Å		P1	C1	1.827(7)Å
P1	C16	1.823(8)Å		P1	C20	1.800(7)Å
C1	C2	1.338(11)Å		C1	C3	1.375(10)Å
C2	C3	1.406(10)Å		C2	N1	1.329(9)Å
C3	N2	1.293(9)Å		C4	C5	1.515(10)Å
C4	C6	1.504(11)Å		C4	N2	1.495(10)Å
C4	H41	0.984Å		C5	H53	0.956Å
C5	H52	0.959Å		C5	H51	0.959Å
C6	H63	0.961Å		C6	H62	0.963Å
C6	H61	0.954Å		C7	C8	1.529(12)Å
C7	C9	1.507(12)Å		C7	N2	1.510(10)Å
C7	H71	0.983Å		C8	H82	0.963Å
C8	H81	0.961Å		C8	H83	0.958Å
C9	H92	0.963Å		C9	H91	0.963Å
C9	H93	0.964Å		C16	C17	1.508(11)Å
C16	C18	1.546(11)Å		C16	C19	1.520(11)Å
C17	H173	0.959Å		C17	H172	0.964Å
C17	H171	0.957Å		C18	H183	0.955Å
C18	H182	0.953Å		C18	H181	0.960Å
C19	H193	0.963Å		C19	H192	0.965Å
C19	H191	0.967Å		C20	C21	1.389(11)Å
C20	C22	1.386(10)Å		C21	C22	1.435(11)Å
C21	N3	1.302(10)Å		C22	N4	1.287(10)Å
C23	C24	1.529(13)Å		C23	C25	1.507(13)Å
C23	N4	1.499(11)Å		C23	H231	0.985Å
C24	H242	0.964Å		C24	H241	0.963Å
C24	H243	0.966Å		C25	H253	0.966Å
C25	H252	0.969Å		C25	H251	0.964Å
C26	C27	1.488(13)Å		C26	C28	1.509(13)Å
C26	N4	1.499(11)Å		C26	H261	0.984Å
C27	H272	0.961Å		C27	H271	0.962Å
C27	H273	0.965Å		C28	H282	0.962Å
C28	H281	0.962Å		C28	H283	0.956Å
C29	C30	1.516(12)Å		C29	C31	1.479(12)Å
C29	N3	1.489(10)Å		C29	H291	0.972Å
C30	H301	0.961Å		C30	H302	0.963Å
C30	H303	0.954Å		C31	H312	0.959Å

C31	H311	0.963Å		C31	H313	0.958Å
C32	C33	1.537(13)Å		C32	C34	1.540(13)Å
C32	N3	1.485(10)Å		C32	H321	0.984Å
C33	H331	0.964Å		C33	H333	0.961Å
C33	H332	0.964Å		C34	H341	0.958Å
C34	H343	0.958Å		C34	H342	0.969Å
C35	Cl1	1.638(13)Å		C35	Cl2	1.809(13)Å
C35	H351	0.973Å		C35	H352	0.978Å
N1	C10	1.532(9)Å		N1	C13	1.490(9)Å
N1	C100	1.492(8)Å		N1	C130	1.523(8)Å
C10	C11	1.465(10)Å		C10	C12	1.487(10)Å
C10	C100	0.401(17)Å		C10	C110	1.711(18)Å
C10	C120	1.154(16)Å		C10	H101	0.950Å
C10	H1001	1.231Å		C11	C100	1.171(16)Å
C11	C110	1.11(4)Å		C11	H1001	1.021Å
C11	H1101	1.247Å		C11	H111	0.950Å
C11	H112	0.950Å		C11	H113	0.950Å
C12	C120	0.59(3)Å		C12	H1201	0.426Å
C12	H1203	1.138Å		C12	H121	0.950Å
C12	H122	0.950Å		C12	H123	0.950Å
C13	C14	1.553(9)Å		C13	C15	1.531(9)Å
C13	C130	0.282(16)Å		C13	C140	1.63(2)Å
C13	C150	1.350(18)Å		C13	H1301	1.206Å
C13	H131	0.950Å		C14	C130	1.592(19)Å
C14	C140	0.54(3)Å		C14	H141	0.950Å
C14	H142	0.950Å		C14	H143	0.950Å
C14	H1402	0.569Å		C14	H1403	1.192Å
C15	C150	0.40(3)Å		C15	H151	0.950Å
C15	H152	0.950Å		C15	H153	0.950Å
C15	H1501	0.805Å		C15	H1502	0.782Å
C15	H1503	1.257Å		C100	C110	1.465(9)Å
C100	C120	1.484(9)Å		C100	H101	1.178Å
C100	H1001	0.950Å		C110	H1101	0.950Å
C110	H1102	0.950Å		C110	H1103	0.950Å
C110	H113	0.629Å		C120	H1201	0.950Å
C120	H1202	0.950Å		C120	H1203	0.950Å
C120	H122	0.890Å		C130	C140	1.573(9)Å
C130	C150	1.533(9)Å		C130	H1301	0.950Å
C130	H131	0.723Å		C140	H141	0.592Å
C140	H143	1.112Å		C140	H1401	0.950Å
C140	H1402	0.950Å		C140	H1403	0.950Å
C150	H151	1.164Å		C150	H152	1.271Å
C150	H153	0.812Å		C150	H1501	0.950Å

C150	H1502	0.950Å		C150	H1503	0.950Å
B1	B10	0.526(10)Å		B1	F1	1.346(8)Å
B1	F2	1.311(9)Å		B1	F3	1.443(8)Å
B1	F4	1.397(8)Å		B1	F10	1.329(12)Å
B1	F20	0.986(12)Å		B1	F40	1.643(13)Å
B2	B20	0.247(16)Å		B2	F5	1.410(8)Å
B2	F6	1.285(8)Å		B2	F7	1.375(9)Å
B2	F8	1.329(8)Å		B2	F50	1.295(18)Å
B2	F60	1.480(16)Å		B2	F70	1.500(18)Å
B2	F80	1.193(17)Å		B10	F1	1.635(12)Å
B10	F2	1.677(13)Å		B10	F3	1.036(11)Å
B10	F4	1.369(13)Å		B10	F10	1.342(8)Å
B10	F20	1.332(8)Å		B10	F30	1.431(8)Å
B10	F40	1.395(8)Å		B20	F5	1.593(18)Å
B20	F6	1.061(16)Å		B20	F7	1.418(16)Å
B20	F8	1.405(15)Å		B20	F50	1.420(9)Å
B20	F60	1.282(9)Å		B20	F70	1.378(10)Å
B20	F80	1.34(1)Å		F1	F10	0.789(13)Å
F2	F20	0.363(16)Å		F3	F30	0.496(13)Å
F4	F40	0.645(14)Å		F5	F50	0.50(2)Å
F6	F60	1.076(18)Å		F6	F70	1.29(2)Å
F7	F70	1.29(2)Å		F7	F80	1.13(2)Å
F8	F80	1.18(2)Å		H1301	H131	0.397Å
H141	H1401	0.496Å		H142	H1402	0.567Å
H143	H1403	0.791Å		H151	H1501	0.262Å
H152	H1502	0.574Å		H153	H1503	0.586Å
H1001	H112	0.817Å		H1102	H113	0.659Å
H1201	H123	0.581Å		H1202	H122	0.723Å

Angles

O1	P1	C1	111.1(3)°		O1	P1	C16	113.8(3)°
C1	P1	C16	111.1(3)°		O1	P1	C20	111.8(3)°
C1	P1	C20	100.2(3)°		C16	P1	C20	108.1(3)°
P1	C1	C2	142.0(6)°		P1	C1	C3	155.3(6)°
C2	C1	C3	62.4(5)°		C1	C2	C3	60.1(5)°
C1	C2	N1	148.6(7)°		C3	C2	N1	151.3(7)°
C1	C3	C2	57.5(5)°		C1	C3	N2	152.2(7)°
C2	C3	N2	150.3(7)°		C5	C4	C6	112.1(6)°
C5	C4	N2	112.6(6)°		C6	C4	N2	111.2(6)°
C5	C4	H41	106.398°		C6	C4	H41	107.458°
N2	C4	H41	106.759°		C4	C5	H53	109.244°
C4	C5	H52	109.725°		H53	C5	H52	109.958°
C4	C5	H51	109.090°		H53	C5	H51	109.740°
H52	C5	H51	109.067°		C4	C6	H63	109.801°

C4	C6	H62	108.618°		H63	C6	H62	110.249°
C4	C6	H61	108.092°		H63	C6	H61	109.985°
H62	C6	H61	110.054°		C8	C7	C9	117.5(7)°
C8	C7	N2	110.1(6)°		C9	C7	N2	110.0(7)°
C8	C7	H71	107.031°		C9	C7	H71	105.332°
N2	C7	H71	106.118°		C7	C8	H82	110.035°
C7	C8	H81	109.711°		H82	C8	H81	109.795°
C7	C8	H83	109.294°		H82	C8	H83	109.422°
H81	C8	H83	108.559°		C7	C9	H92	108.807°
C7	C9	H91	109.209°		H92	C9	H91	110.864°
C7	C9	H93	108.860°		H92	C9	H93	108.809°
H91	C9	H93	110.252°		P1	C16	C17	109.4(5)°
P1	C16	C18	105.2(5)°		C17	C16	C18	108.8(7)°
P1	C16	C19	111.8(5)°		C17	C16	C19	112.2(6)°
C18	C16	C19	109.1(7)°		C16	C17	H173	110.045°
C16	C17	H172	110.194°		H173	C17	H172	109.976°
C16	C17	H171	108.090°		H173	C17	H171	109.312°
H172	C17	H171	109.187°		C16	C18	H183	108.862°
C16	C18	H182	108.057°		H183	C18	H182	109.983°
C16	C18	H181	109.199°		H183	C18	H181	110.161°
H182	C18	H181	110.529°		C16	C19	H193	109.616°
C16	C19	H192	110.780°		H193	C19	H192	109.129°
C16	C19	H191	108.724°		H193	C19	H191	108.618°
H192	C19	H191	109.941°		P1	C20	C21	149.6(6)°
P1	C20	C22	147.9(6)°		C21	C20	C22	62.3(5)°
C20	C21	C22	58.8(5)°		C20	C21	N3	148.2(7)°
C22	C21	N3	153.0(7)°		C20	C22	C21	59.0(5)°
C20	C22	N4	151.6(7)°		C21	C22	N4	149.0(7)°
C24	C23	C25	113.5(8)°		C24	C23	N4	109.8(7)°
C25	C23	N4	110.8(7)°		C24	C23	H231	108.782°
C25	C23	H231	107.167°		N4	C23	H231	106.582°
C23	C24	H242	109.239°		C23	C24	H241	108.623°
H242	C24	H241	109.689°		C23	C24	H243	110.303°
H242	C24	H243	109.840°		H241	C24	H243	109.127°
C23	C25	H253	109.601°		C23	C25	H252	108.219°
H253	C25	H252	109.922°		C23	C25	H251	108.521°
H253	C25	H251	110.807°		H252	C25	H251	109.718°
C27	C26	C28	113.1(8)°		C27	C26	N4	111.5(7)°
C28	C26	N4	110.0(7)°		C27	C26	H261	107.212°
C28	C26	H261	108.557°		N4	C26	H261	106.104°
C26	C27	H272	108.753°		C26	C27	H271	110.809°
H272	C27	H271	108.847°		C26	C27	H273	109.834°
H272	C27	H273	109.417°		H271	C27	H273	109.158°

C26	C28	H282	109.205°		C26	C28	H281	110.261°
H282	C28	H281	109.311°		C26	C28	H283	110.645°
H282	C28	H283	108.719°		H281	C28	H283	108.670°
C30	C29	C31	118.5(7)°		C30	C29	N3	109.4(7)°
C31	C29	N3	111.1(7)°		C30	C29	H291	105.428°
C31	C29	H291	104.845°		N3	C29	H291	106.627°
C29	C30	H301	109.882°		C29	C30	H302	108.457°
H301	C30	H302	109.893°		C29	C30	H303	108.874°
H301	C30	H303	109.795°		H302	C30	H303	109.915°
C29	C31	H312	111.366°		C29	C31	H311	108.910°
H312	C31	H311	109.400°		C29	C31	H313	108.299°
H312	C31	H313	109.955°		H311	C31	H313	108.863°
C33	C32	C34	113.1(8)°		C33	C32	N3	108.9(7)°
C34	C32	N3	109.3(7)°		C33	C32	H321	108.156°
C34	C32	H321	109.267°		N3	C32	H321	108.033°
C32	C33	H331	109.851°		C32	C33	H333	107.096°
H331	C33	H333	110.797°		C32	C33	H332	109.547°
H331	C33	H332	109.903°		H333	C33	H332	109.599°
C32	C34	H341	110.457°		C32	C34	H343	108.342°
H341	C34	H343	109.171°		C32	C34	H342	110.319°
H341	C34	H342	109.904°		H343	C34	H342	108.600°
Cl1	C35	Cl2	112.9(8)°		Cl1	C35	H351	108.295°
Cl2	C35	H351	108.907°		Cl1	C35	H352	108.510°
Cl2	C35	H352	107.923°		H351	C35	H352	110.261°
C3	N2	C4	119.3(6)°		C3	N2	C7	122.8(6)°
C4	N2	C7	117.9(6)°		C21	N3	C29	121.8(6)°
C21	N3	C32	118.7(6)°		C29	N3	C32	119.4(6)°
C22	N4	C23	122.5(6)°		C22	N4	C26	119.9(6)°
C23	N4	C26	117.5(6)°		C2	N1	C10	111.4(6)°
C2	N1	C13	124.9(6)°		C10	N1	C13	123.26(10)°
C2	N1	C100	121.0(5)°		C10	N1	C100	15.2(6)°
C13	N1	C100	113.8(6)°		C2	N1	C130	115.8(5)°
C10	N1	C130	131.0(6)°		C13	N1	C130	10.7(6)°
C100	N1	C130	123.17(10)°		N1	C10	C11	114.07(10)°
N1	C10	C12	111.27(10)°		C11	C10	C12	122.42(10)°
N1	C10	C100	76.9(17)°		C11	C10	C100	37.2(17)°
C12	C10	C100	143(2)°		N1	C10	C110	99.7(8)°
C11	C10	C110	40.0(14)°		C12	C10	C110	148.9(9)°
C100	C10	C110	46.6(19)°		N1	C10	C120	131.8(13)°
C11	C10	C120	108.5(14)°		C12	C10	C120	21.3(13)°
C100	C10	C120	140(3)°		C110	C10	C120	127.8(9)°
N1	C10	H101	103.240°		C11	C10	H101	103.504°
C12	C10	H101	98.642°		C100	C10	H101	115.218°

C110	C10	H101	70.747°		N1	C10	H1001	90.705°
C11	C10	H1001	43.412°		C12	C10	H1001	104.350°
C100	C10	H1001	38.412°		C110	C10	H1001	77.116°
C120	C10	H101	87.340°		C120	C10	H1001	105.853°
H101	C10	H1001	146.597°		C10	C11	C100	12.0(8)°
C10	C11	C110	82.0(14)°		C100	C11	C110	79.8(17)°
C10	C11	H1001	55.982°		C100	C11	H1001	50.800°
C110	C11	H1001	122.703°		C10	C11	H1101	111.809°
C100	C11	H1101	116.522°		C110	C11	H1101	47.081°
H1001	C11	H1101	167.301°		C10	C11	H111	115.943°
C100	C11	H111	127.884°		C110	C11	H111	102.012°
H1001	C11	H111	129.442°		H1101	C11	H111	56.649°
C10	C11	H112	104.775°		C100	C11	H112	98.811°
C110	C11	H112	139.998°		H1001	C11	H112	48.799°
H1101	C11	H112	143.287°		C10	C11	H113	107.486°
C100	C11	H113	100.435°		C110	C11	H113	34.380°
H1001	C11	H113	120.626°		H1101	C11	H113	56.751°
H111	C11	H112	109.477°		H111	C11	H113	109.476°
H112	C11	H113	109.475°		C10	C12	C120	45.5(14)°
C10	C12	H1201	122.714°		C120	C12	H1201	138.871°
C10	C12	H1203	70.114°		C120	C12	H1203	56.553°
H1201	C12	H1203	163.948°		C10	C12	H121	116.490°
C120	C12	H121	127.820°		H1201	C12	H121	93.265°
H1203	C12	H121	71.316°		C10	C12	H122	111.023°
C120	C12	H122	65.964°		H1201	C12	H122	101.805°
H1203	C12	H122	80.002°		H121	C12	H122	109.476°
C10	C12	H123	100.442°		C120	C12	H123	121.167°
H1201	C12	H123	22.700°		H1203	C12	H123	168.905°
H121	C12	H123	109.476°		H122	C12	H123	109.476°
N1	C13	C14	110.51(10)°		N1	C13	C15	109.66(10)°
C14	C13	C15	113.36(10)°		N1	C13	C130	91(3)°
C14	C13	C130	93(4)°		C15	C13	C130	136(4)°
N1	C13	C140	109.2(10)°		C14	C13	C140	19.4(10)°
C15	C13	C140	129.0(9)°		C130	C13	C140	73(4)°
N1	C13	C150	123.1(12)°		C14	C13	C150	108.5(14)°
C15	C13	C150	14.1(13)°		C130	C13	C150	126(4)°
C140	C13	C150	120.8(9)°		N1	C13	H1301	94.120°
C14	C13	H1301	112.137°		C15	C13	H1301	115.397°
C130	C13	H1301	22.054°		C140	C13	H1301	93.219°
N1	C13	H131	110.117°		C14	C13	H131	107.702°
C15	C13	H131	105.331°		C130	C13	H131	31.036°
C140	C13	H131	90.799°		C150	C13	H1301	107.517°
C150	C13	H131	95.134°		H1301	C13	H131	16.333°

C13	C14	C130	10.2(6)°		C13	C14	C140	88(2)°
C130	C14	C140	78(2)°		C13	C14	H141	107.859°
C130	C14	H141	99.154°		C140	C14	H141	34.836°
C13	C14	H142	107.753°		C130	C14	H142	116.507°
C140	C14	H142	144.171°		H141	C14	H142	109.476°
C13	C14	H143	112.740°		C130	C14	H143	112.170°
C140	C14	H143	92.235°		H141	C14	H143	109.476°
H142	C14	H143	109.477°		C13	C14	H1402	138.275°
C130	C14	H1402	144.729°		C140	C14	H1402	117.427°
H141	C14	H1402	84.397°		H142	C14	H1402	33.233°
C13	C14	H1403	102.519°		C130	C14	H1403	95.432°
C140	C14	H1403	51.061°		H141	C14	H1403	75.593°
H142	C14	H1403	145.493°		H143	C14	H1402	99.255°
H143	C14	H1403	41.439°		H1402	C14	H1403	119.203°
C13	C15	C150	56(2)°		C13	C15	H151	111.537°
C150	C15	H151	113.101°		C13	C15	H152	105.485°
C150	C15	H152	137.352°		H151	C15	H152	109.475°
C13	C15	H153	111.301°		C150	C15	H153	57.932°
H151	C15	H153	109.477°		H152	C15	H153	109.475°
C13	C15	H1501	104.210°		C150	C15	H1501	98.739°
H151	C15	H1501	14.362°		H152	C15	H1501	123.826°
H153	C15	H1501	102.342°		C13	C15	H1502	97.248°
C150	C15	H1502	102.465°		H151	C15	H1502	142.660°
H152	C15	H1502	37.126°		H153	C15	H1502	79.632°
C13	C15	H1503	89.108°		C150	C15	H1503	33.193°
H151	C15	H1503	107.045°		H152	C15	H1503	131.618°
H153	C15	H1503	26.378°		H1501	C15	H1502	155.812°
H1501	C15	H1503	95.073°		H1502	C15	H1503	96.307°
N1	C100	C10	88.0(18)°		N1	C100	C11	141.1(13)°
C10	C100	C11	131(2)°		N1	C100	C110	114.05(10)°
C10	C100	C110	122(2)°		C11	C100	C110	48.3(18)°
N1	C100	C120	111.22(10)°		C10	C100	C120	29.8(20)°
C11	C100	C120	106.3(14)°		C110	C100	C120	122.40(10)°
N1	C100	H101	94.890°		C10	C100	H101	46.854°
C11	C100	H101	109.898°		C110	C100	H101	77.020°
C120	C100	H101	65.343°		N1	C100	H1001	105.908°
C10	C100	H1001	126.392°		C11	C100	H1001	56.355°
C110	C100	H1001	99.419°		C120	C100	H1001	100.550°
H101	C100	H1001	158.308°		C10	C110	C11	58.0(10)°
C10	C110	C100	11.5(5)°		C11	C110	C100	51.9(9)°
C10	C110	H1101	112.206°		C11	C110	H1101	73.956°
C100	C110	H1101	115.164°		C10	C110	H1102	122.347°
C11	C110	H1102	99.597°		C100	C110	H1102	111.918°

H1101	C110	H1102	109.476°		C10	C110	H1103	92.116°
C11	C110	H1103	146.801°		C100	C110	H1103	100.937°
H1101	C110	H1103	109.476°		H1102	C110	H1103	109.475°
C10	C110	H113	105.191°		C11	C110	H113	58.599°
C100	C110	H113	94.292°		H1101	C110	H113	83.294°
H1102	C110	H113	43.686°		H1103	C110	H113	153.022°
C10	C120	C12	113(2)°		C10	C120	C100	9.9(8)°
C12	C120	C100	116(2)°		C10	C120	H1201	112.604°
C12	C120	H1201	17.153°		C100	C120	H1201	112.487°
C10	C120	H1202	121.140°		C12	C120	H1202	118.906°
C100	C120	H1202	113.440°		H1201	C120	H1202	109.477°
C10	C120	H1203	93.142°		C12	C120	H1203	92.418°
C100	C120	H1203	102.205°		H1201	C120	H1203	109.474°
H1202	C120	H1203	109.478°		C10	C120	H122	167.057°
C12	C120	H122	77.022°		C100	C120	H122	157.952°
H1201	C120	H122	74.723°		H1202	C120	H122	46.141°
H1203	C120	H122	94.272°		N1	C130	C13	78(3)°
N1	C130	C14	106.8(9)°		C13	C130	C14	77(4)°
N1	C130	C140	110.53(10)°		C13	C130	C140	97(4)°
C14	C130	C140	19.7(10)°		N1	C130	C150	109.65(10)°
C13	C130	C150	45(3)°		C14	C130	C150	98.0(11)°
C140	C130	C150	113.33(10)°		N1	C130	H1301	104.200°
C13	C130	H1301	151.542°		C14	C130	H1301	127.418°
C140	C130	H1301	108.608°		C150	C130	H1301	110.126°
N1	C130	H131	124.717°		C13	C130	H131	137.356°
C14	C130	H131	120.057°		C140	C130	H131	105.424°
C150	C130	H131	92.092°		H1301	C130	H131	22.683°
C13	C140	C14	72(2)°		C13	C140	C130	9.9(5)°
C14	C140	C130	82(2)°		C13	C140	H141	128.899°
C14	C140	H141	113.612°		C130	C140	H141	125.972°
C13	C140	H143	98.914°		C14	C140	H143	58.594°
C130	C140	H143	104.373°		H141	C140	H143	128.437°
C13	C140	H1401	118.233°		C14	C140	H1401	138.175°
C130	C140	H1401	111.284°		H141	C140	H1401	26.530°
H143	C140	H1401	141.935°		C13	C140	H1402	99.218°
C14	C140	H1402	32.116°		C130	C140	H1402	108.781°
H141	C140	H1402	83.235°		H143	C140	H1402	69.520°
C13	C140	H1403	110.351°		C14	C140	H1403	102.568°
C130	C140	H1403	108.320°		H141	C140	H1403	116.767°
H143	C140	H1403	44.242°		H1401	C140	H1402	109.476°
H1401	C140	H1403	109.475°		H1402	C140	H1403	109.477°
C13	C150	C15	110(3)°		C13	C150	C130	8.6(6)°
C15	C150	C130	116(2)°		C13	C150	H151	111.139°

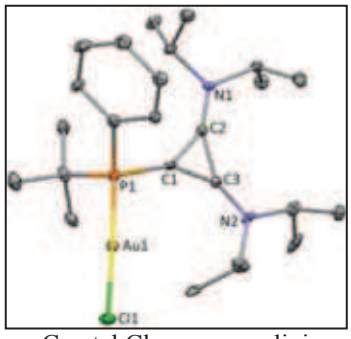
C15	C150	H151	48.627°		C130	C150	H151	110.508°
C13	C150	H152	99.799°		C15	C150	H152	30.432°
C130	C150	H152	108.199°		H151	C150	H152	79.017°
C13	C150	H153	146.039°		C15	C150	H153	97.604°
C130	C150	H153	143.516°		H151	C150	H153	101.938°
H152	C150	H153	93.678°		C13	C150	H1501	109.825°
C15	C150	H1501	56.871°		C130	C150	H1501	107.938°
H151	C150	H1501	8.244°		H152	C150	H1501	87.259°
C13	C150	H1502	101.928°		C15	C150	H1502	53.459°
C130	C150	H1502	110.189°		H151	C150	H1502	101.363°
H152	C150	H1502	25.017°		C13	C150	H1503	116.317°
C15	C150	H1503	133.585°		C130	C150	H1503	110.261°
H151	C150	H1503	114.689°		H152	C150	H1503	129.984°
H153	C150	H1501	101.783°		H153	C150	H1502	78.187°
H1501	C150	H1502	109.476°		H153	C150	H1503	37.805°
H1501	C150	H1503	109.475°		H1502	C150	H1503	109.478°
B10	B1	F1	114.3(12)°		B10	B1	F2	126.3(12)°
F1	B1	F2	114.18(9)°		B10	B1	F3	32.2(13)°
F1	B1	F3	108.62(9)°		F2	B1	F3	109.27(9)°
B10	B1	F4	76.1(13)°		F1	B1	F4	109.33(9)°
F2	B1	F4	107.62(9)°		F3	B1	F4	107.63(9)°
B10	B1	F10	80.1(12)°		F1	B1	F10	34.3(6)°
F2	B1	F10	143.4(6)°		F3	B1	F10	79.2(6)°
F4	B1	F10	103.0(7)°		B10	B1	F20	120.4(19)°
F1	B1	F20	121.9(11)°		F2	B1	F20	8.1(11)°
F3	B1	F20	107.2(12)°		F4	B1	F20	101.3(11)°
B10	B1	F40	53.4(12)°		F1	B1	F40	116.1(6)°
F2	B1	F40	119.0(6)°		F3	B1	F40	85.1(5)°
F4	B1	F40	22.7(5)°		F10	B1	F20	151.5(12)°
F10	B1	F40	96.8(6)°		F20	B1	F40	111.2(10)°
B20	B2	F5	134(4)°		B20	B2	F6	23(4)°
F5	B2	F6	112.27(9)°		B20	B2	F7	95(4)°
F5	B2	F7	112.76(9)°		F6	B2	F7	104.53(9)°
B20	B2	F8	103(3)°		F5	B2	F8	104.63(9)°
F6	B2	F8	119.17(9)°		F7	B2	F8	103.34(9)°
B20	B2	F50	116(4)°		F5	B2	F50	20.6(11)°
F6	B2	F50	94.7(11)°		F7	B2	F50	130.3(11)°
F8	B2	F50	106.2(13)°		B20	B2	F60	34(3)°
F5	B2	F60	127.8(8)°		F6	B2	F60	45.1(8)°
F7	B2	F60	118.3(8)°		F8	B2	F60	74.1(8)°
B20	B2	F70	56(3)°		F5	B2	F70	113.2(11)°
F6	B2	F70	54.5(9)°		F7	B2	F70	53.3(9)°
F8	B2	F70	140.9(11)°		B20	B2	F80	121(4)°

F5	B2	F80	104.3(12)°		F6	B2	F80	142.6(12)°
F7	B2	F80	51.8(11)°		F8	B2	F80	55.5(11)°
F50	B2	F60	107.8(10)°		F50	B2	F70	112.7(11)°
F60	B2	F70	89.8(9)°		F50	B2	F80	122.6(13)°
F60	B2	F80	115.0(12)°		F70	B2	F80	104.0(11)°
B1	B10	F1	48.6(11)°		B1	B10	F2	39.0(10)°
F1	B10	F2	84.7(5)°		B1	B10	F3	132.1(18)°
F1	B10	F3	114.2(9)°		F2	B10	F3	109.5(9)°
B1	B10	F4	82.0(13)°		F1	B10	F4	95.9(6)°
F2	B10	F4	91.1(6)°		F3	B10	F4	144.3(10)°
B1	B10	F10	77.2(13)°		F1	B10	F10	28.6(6)°
F2	B10	F10	111.8(8)°		F3	B10	F10	95.3(9)°
F4	B10	F10	103.8(7)°		B1	B10	F20	39.7(13)°
F1	B10	F20	86.6(6)°		F2	B10	F20	4.3(8)°
F3	B10	F20	112.3(10)°		F4	B10	F20	87.1(7)°
B1	B10	F30	138.2(14)°		F1	B10	F30	128.3(6)°
F2	B10	F30	107.5(8)°		F3	B10	F30	14.1(9)°
F4	B10	F30	132.5(6)°		B1	B10	F40	109.0(14)°
F1	B10	F40	113.7(6)°		F2	B10	F40	111.9(8)°
F3	B10	F40	117.9(9)°		F4	B10	F40	27.0(6)°
F10	B10	F20	114.20(9)°		F10	B10	F30	108.61(9)°
F20	B10	F30	109.27(9)°		F10	B10	F40	109.30(9)°
F20	B10	F40	107.62(9)°		F30	B10	F40	107.65(9)°
B2	B20	F5	39(3)°		B2	B20	F6	152(4)°
F5	B20	F6	113.5(12)°		B2	B20	F7	75(3)°
F5	B20	F7	100.6(9)°		F6	B20	F7	115.4(12)°
B2	B20	F8	67(3)°		F5	B20	F8	92.4(9)°
F6	B20	F8	131.7(13)°		F7	B20	F8	97.4(9)°
B2	B20	F50	55(4)°		F5	B20	F50	17.8(10)°
F6	B20	F50	98.8(12)°		F7	B20	F50	117.3(11)°
F8	B20	F50	95.9(10)°		B2	B20	F60	140(4)°
F5	B20	F60	128.7(10)°		F6	B20	F60	53.7(10)°
F7	B20	F60	130.5(11)°		F8	B20	F60	78.2(9)°
B2	B20	F70	115(4)°		F5	B20	F70	109.5(11)°
F6	B20	F70	62.2(10)°		F7	B20	F70	55.1(10)°
F8	B20	F70	146.7(10)°		B2	B20	F80	50(4)°
F5	B20	F80	88.8(10)°		F6	B20	F80	156.0(12)°
F7	B20	F80	48.4(10)°		F8	B20	F80	50.9(9)°
F50	B20	F60	112.28(9)°		F50	B20	F70	112.73(9)°
F60	B20	F70	104.53(9)°		F50	B20	F80	104.64(9)°
F60	B20	F80	119.17(9)°		F70	B20	F80	103.34(9)°
B1	F1	B10	17.1(4)°		B1	F1	F10	71.6(10)°
B10	F1	F10	54.6(9)°		B1	F2	B10	14.6(4)°

B1	F2	F20	23(3)°		B10	F2	F20	16(3)°
B1	F3	B10	15.7(6)°		B1	F3	F30	142(2)°
B10	F3	F30	135(3)°		B1	F4	B10	21.9(4)°
B1	F4	F40	100.6(14)°		B10	F4	F40	78.7(13)°
B2	F5	B20	6.4(5)°		B2	F5	F50	67(2)°
B20	F5	F50	61(2)°		B2	F6	B20	5.1(9)°
B2	F6	F60	77.1(10)°		B20	F6	F60	73.7(11)°
B2	F6	F70	71.3(10)°		B20	F6	F70	71.0(11)°
F60	F6	F70	125.4(17)°		B2	F7	B20	10.0(7)°
B2	F7	F70	68.3(9)°		B20	F7	F70	60.9(9)°
B2	F7	F80	55.8(9)°		B20	F7	F80	62.1(9)°
F70	F7	F80	122.7(14)°		B2	F8	B20	9.9(7)°
B2	F8	F80	56.4(9)°		B20	F8	F80	61.6(9)°
B1	F10	B10	22.7(5)°		B1	F10	F1	74.1(11)°
B10	F10	F1	96.8(12)°		B1	F20	B10	19.9(7)°
B1	F20	F2	149(4)°		B10	F20	F2	160(4)°
B10	F30	F3	30.7(18)°		B1	F40	B10	17.6(4)°
B1	F40	F4	56.7(11)°		B10	F40	F4	74.3(13)°
B2	F50	B20	9.0(7)°		B2	F50	F5	93(3)°
B20	F50	F5	101(3)°		B2	F60	B20	6.1(6)°
B2	F60	F6	57.8(8)°		B20	F60	F6	52.6(9)°
B2	F70	B20	8.6(6)°		B2	F70	F6	54.3(7)°
B20	F70	F6	46.8(8)°		B2	F70	F7	58.4(8)°
B20	F70	F7	64.0(9)°		F6	F70	F7	109.2(13)°
B2	F80	B20	9.1(8)°		B2	F80	F7	72.4(12)°
B20	F80	F7	69.5(10)°		B2	F80	F8	68.1(11)°
B20	F80	F8	67.5(9)°		F7	F80	F8	133.0(16)°
C13	H1301	C130	6.403°		C13	H1301	H131	42.266°
C130	H1301	H131	44.580°		C13	H131	C130	11.608°
C13	H131	H1301	121.402°		C130	H131	H1301	112.738°
C14	H141	C140	31.552°		C14	H141	H1401	149.890°
C140	H141	H1401	121.271°		C14	H142	H1402	33.339°
C14	H143	C140	29.171°		C14	H143	H1403	85.917°
C140	H143	H1403	56.926°		C140	H1401	H141	32.199°
C14	H1402	C140	30.457°		C14	H1402	H142	113.428°
C140	H1402	H142	138.551°		C14	H1403	C140	26.371°
C14	H1403	H143	52.644°		C140	H1403	H143	78.831°
C15	H151	C150	18.272°		C15	H151	H1501	49.549°
C150	H151	H1501	31.278°		C15	H152	C150	12.217°
C15	H152	H1502	55.291°		C150	H152	H1502	44.425°
C15	H153	C150	24.464°		C15	H153	H1503	107.502°
C150	H153	H1503	83.965°		C15	H1501	C150	24.390°
C15	H1501	H151	116.089°		C150	H1501	H151	140.478°

C15	H1502	C150	24.076°		C15	H1502	H152	87.583°
C150	H1502	H152	110.558°		C15	H1503	C150	13.222°
C15	H1503	H153	46.119°		C150	H1503	H153	58.230°
C10	H101	C100	17.928°		C10	H1001	C11	80.606°
C10	H1001	C100	15.196°		C11	H1001	C100	72.845°
C10	H1001	H112	141.681°		C11	H1001	H112	61.089°
C100	H1001	H112	132.404°		C11	H1101	C110	58.963°
C110	H1102	H113	41.221°		C11	H112	H1001	70.112°
C11	H113	C110	87.021°		C11	H113	H1102	157.163°
C110	H113	H1102	95.094°		C12	H1201	C120	23.976°
C12	H1201	H123	140.859°		C120	H1201	H123	121.968°
C120	H1202	H122	62.578°		C12	H1203	C120	31.029°
C12	H122	C120	37.015°		C12	H122	H1202	105.204°
C120	H122	H1202	71.280°		C12	H123	H1201	16.442°

Composé 65



a = 12.2327(3) Å α = 90°
b = 33.1176(8) Å β = 101.405(2)°
c = 13.4776(3) Å γ = 90°

Volume	5352.2(2) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 1 2_1/n 1	Z =	4
Formula	C_{34} H_{65} Au_3 Cl_9 N_4 P_1	M_r	1470.87
Cell determined from	18206 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	yellow	Size	0.06 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.83	F000	2808.000
μ	8.708 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.49	T_{max}	0.59

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	91807
Independent reflections	13358
Rint	0.0651
θ_{max}	29.3257
h =	-16 → 15
k =	0 → 44

l = 0 → 18

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-2.72 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{max}$ =	10.29 e Å^{-3}
Reflections used	9182
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	460
S =	1.05
R-factor	0.090
weighted R-factor	0.087
Δ/σ_{max}	0.0014
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	30.2 13.6 24.9 12.3

Distances

Au1	Cl1	2.275(3)Å		Au1	P1	2.230(3)Å
Au2	Cl2	2.283(3)Å		Au2	Cl3	2.273(3)Å
Au2	Cl4	2.287(3)Å		Au2	Cl5	2.283(3)Å
Au3	Cl6	2.291(4)Å		Au3	Cl7	2.276(5)Å
Au3	Cl8	2.265(4)Å		Au3	Cl9	2.284(4)Å
P1	C1	1.835(12)Å		P1	C16	1.813(11)Å
P1	C31	1.854(12)Å		C1	C2	1.356(18)Å
C1	C3	1.357(17)Å		C2	C3	1.399(17)Å
C2	N1	1.321(16)Å		C3	N2	1.294(16)Å
C4	C5	1.50(2)Å		C4	C6	1.51(2)Å
C4	N2	1.513(17)Å		C4	H41	0.980Å
C5	H53	0.957Å		C5	H52	0.957Å
C5	H51	0.959Å		C6	H61	0.960Å
C6	H62	0.959Å		C6	H63	0.958Å
C7	C8	1.537(19)Å		C7	C9	1.46(2)Å
C7	N2	1.499(16)Å		C7	H71	0.977Å
C8	H81	0.958Å		C8	H82	0.957Å
C8	H83	0.958Å		C9	H91	0.959Å
C9	H92	0.957Å		C9	H93	0.957Å
C10	C11	1.55(2)Å		C10	C12	1.51(2)Å
C10	N1	1.48(2)Å		C10	H101	0.977Å
C11	H111	0.961Å		C11	H112	0.958Å
C11	H113	0.959Å		C12	H121	0.956Å
C12	H122	0.961Å		C12	H123	0.960Å
C13	C14	1.47(2)Å		C13	C15	1.517(19)Å
C13	N1	1.52(2)Å		C13	H131	0.976Å
C14	H141	0.959Å		C14	H142	0.955Å
C14	H143	0.957Å		C15	H153	0.958Å

C15	H152	0.956Å		C15	H151	0.959Å
C16	C17	1.398(15)Å		C16	C18	1.381(15)Å
C17	C18	1.449(14)Å		C17	N3	1.308(14)Å
C18	N4	1.304(14)Å		C19	C20	1.503(19)Å
C19	C21	1.517(17)Å		C19	N4	1.484(15)Å
C19	H191	0.979Å		C20	H203	0.958Å
C20	H202	0.956Å		C20	H201	0.957Å
C21	H211	0.960Å		C21	H212	0.957Å
C21	H213	0.956Å		C22	C23	1.520(16)Å
C22	C24	1.550(16)Å		C22	N4	1.503(15)Å
C22	H221	0.975Å		C23	H231	0.957Å
C23	H232	0.958Å		C23	H233	0.956Å
C24	H241	0.957Å		C24	H242	0.957Å
C24	H243	0.956Å		C25	C26	1.537(16)Å
C25	C27	1.494(16)Å		C25	N3	1.459(14)Å
C25	H251	0.977Å		C26	H261	0.959Å
C26	H262	0.960Å		C26	H263	0.957Å
C27	H271	0.959Å		C27	H272	0.959Å
C27	H273	0.958Å		C28	C29	1.492(16)Å
C28	C30	1.550(16)Å		C28	N3	1.511(12)Å
C28	H281	0.974Å		C29	H291	0.959Å
C29	H292	0.957Å		C29	H293	0.955Å
C30	H303	0.959Å		C30	H302	0.956Å
C30	H301	0.958Å		C31	C32	1.560(18)Å
C31	C33	1.52(2)Å		C31	C34	1.54(2)Å
C32	H321	0.956Å		C32	H322	0.959Å
C32	H323	0.957Å		C33	H331	0.959Å
C33	H332	0.959Å		C33	H333	0.959Å
C34	H341	0.955Å		C34	H342	0.957Å
C34	H343	0.960Å				

Angles

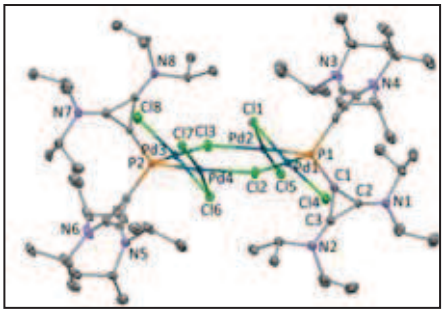
Cl1	Au1	P1	177.85(12)°		Cl2	Au2	Cl3	90.93(12)°
Cl2	Au2	Cl4	177.32(13)°		Cl3	Au2	Cl4	88.15(11)°
Cl2	Au2	Cl5	89.74(13)°		Cl3	Au2	Cl5	177.13(12)°
Cl4	Au2	Cl5	91.06(13)°		Cl6	Au3	Cl7	90.75(16)°
Cl6	Au3	Cl8	178.76(17)°		Cl7	Au3	Cl8	88.91(16)°
Cl6	Au3	Cl9	89.08(16)°		Cl7	Au3	Cl9	178.99(19)°
Cl8	Au3	Cl9	91.24(16)°		Au1	P1	C1	114.9(4)°
Au1	P1	C16	111.3(3)°		C1	P1	C16	102.8(5)°
Au1	P1	C31	109.6(4)°		C1	P1	C31	106.8(6)°
C16	P1	C31	111.1(6)°		P1	C1	C2	151.4(10)°
P1	C1	C3	145.8(10)°		C2	C1	C3	62.1(9)°

C1	C2	C3	59.0(9)°		C1	C2	N1	149.5(13)°
C3	C2	N1	151.4(13)°		C1	C3	C2	58.9(9)°
C1	C3	N2	148.0(12)°		C2	C3	N2	153.1(12)°
C5	C4	C6	115.7(12)°		C5	C4	N2	111.2(12)°
C6	C4	N2	109.3(12)°		C5	C4	H41	107.016°
C6	C4	H41	106.242°		N2	C4	H41	106.930°
C4	C5	H53	109.989°		C4	C5	H52	108.855°
H53	C5	H52	109.353°		C4	C5	H51	109.930°
H53	C5	H51	109.362°		H52	C5	H51	109.334°
C4	C6	H61	111.354°		C4	C6	H62	108.279°
H61	C6	H62	109.573°		C4	C6	H63	108.889°
H61	C6	H63	109.401°		H62	C6	H63	109.310°
C8	C7	C9	111.3(12)°		C8	C7	N2	109.2(11)°
C9	C7	N2	113.2(10)°		C8	C7	H71	107.984°
C9	C7	H71	107.074°		N2	C7	H71	107.879°
C7	C8	H81	108.334°		C7	C8	H82	109.426°
H81	C8	H82	109.859°		C7	C8	H83	109.845°
H81	C8	H83	109.667°		H82	C8	H83	109.690°
C7	C9	H91	108.330°		C7	C9	H92	111.128°
H91	C9	H92	109.566°		C7	C9	H93	109.189°
H91	C9	H93	109.199°		H92	C9	H93	109.397°
C11	C10	C12	112.5(13)°		C11	C10	N1	110.2(12)°
C12	C10	N1	112.4(15)°		C11	C10	H101	107.355°
C12	C10	H101	106.352°		N1	C10	H101	107.669°
C10	C11	H111	108.516°		C10	C11	H112	111.320°
H111	C11	H112	109.431°		C10	C11	H113	108.488°
H111	C11	H113	109.445°		H112	C11	H113	109.610°
C10	C12	H121	110.130°		C10	C12	H122	110.566°
H121	C12	H122	109.540°		C10	C12	H123	107.461°
H121	C12	H123	109.515°		H122	C12	H123	109.598°
C14	C13	C15	117.8(14)°		C14	C13	N1	109.9(12)°
C15	C13	N1	110.6(11)°		C14	C13	H131	105.709°
C15	C13	H131	105.638°		N1	C13	H131	106.461°
C13	C14	H141	109.958°		C13	C14	H142	109.081°
H141	C14	H142	109.276°		C13	C14	H143	110.232°
H141	C14	H143	108.947°		H142	C14	H143	109.330°
C13	C15	H153	109.849°		C13	C15	H152	108.536°
H153	C15	H152	109.502°		C13	C15	H151	110.100°
H153	C15	H151	109.371°		H152	C15	H151	109.466°
P1	C16	C17	143.7(8)°		P1	C16	C18	151.1(8)°
C17	C16	C18	62.8(7)°		C16	C17	C18	58.0(7)°
C16	C17	N3	151.0(11)°		C18	C17	N3	151.0(10)°
C16	C18	C17	59.1(7)°		C16	C18	N4	152.2(10)°

C17	C18	N4	148.5(10)°		C20	C19	C21	112.5(11)°
C20	C19	N4	110.3(11)°		C21	C19	N4	111.4(10)°
C20	C19	H191	106.497°		C21	C19	H191	108.297°
N4	C19	H191	107.553°		C19	C20	H203	110.346°
C19	C20	H202	110.740°		H203	C20	H202	109.585°
C19	C20	H201	107.602°		H203	C20	H201	109.364°
H202	C20	H201	109.163°		C19	C21	H211	109.371°
C19	C21	H212	109.489°		H211	C21	H212	109.554°
C19	C21	H213	109.325°		H211	C21	H213	109.541°
H212	C21	H213	109.548°		C23	C22	C24	116.8(10)°
C23	C22	N4	110.7(9)°		C24	C22	N4	109.9(9)°
C23	C22	H221	105.969°		C24	C22	H221	106.706°
N4	C22	H221	106.156°		C22	C23	H231	110.631°
C22	C23	H232	109.138°		H231	C23	H232	109.190°
C22	C23	H233	109.243°		H231	C23	H233	109.292°
H232	C23	H233	109.328°		C22	C24	H241	109.381°
C22	C24	H242	109.876°		H241	C24	H242	109.340°
C22	C24	H243	109.673°		H241	C24	H243	109.208°
H242	C24	H243	109.345°		C26	C25	C27	113.5(10)°
C26	C25	N3	110.4(9)°		C27	C25	N3	112.1(10)°
C26	C25	H251	106.197°		C27	C25	H251	106.936°
N3	C25	H251	107.265°		C25	C26	H261	109.712°
C25	C26	H262	110.513°		H261	C26	H262	109.475°
C25	C26	H263	108.685°		H261	C26	H263	109.144°
H262	C26	H263	109.287°		C25	C27	H271	110.008°
C25	C27	H272	109.438°		H271	C27	H272	109.437°
C25	C27	H273	109.425°		H271	C27	H273	109.243°
H272	C27	H273	109.273°		C29	C28	C30	113.5(10)°
C29	C28	N3	110.0(9)°		C30	C28	N3	109.0(9)°
C29	C28	H281	108.592°		C30	C28	H281	108.589°
N3	C28	H281	106.961°		C28	C29	H291	108.049°
C28	C29	H292	111.727°		H291	C29	H292	109.189°
C28	C29	H293	109.144°		H291	C29	H293	109.463°
H292	C29	H293	109.238°		C28	C30	H303	108.785°
C28	C30	H302	112.412°		H303	C30	H302	109.208°
C28	C30	H301	108.014°		H303	C30	H301	109.176°
H302	C30	H301	109.194°		P1	C31	C32	113.0(9)°
P1	C31	C33	105.1(10)°		C32	C31	C33	107.7(12)°
P1	C31	C34	106.1(9)°		C32	C31	C34	111.5(12)°
C33	C31	C34	113.4(13)°		C31	C32	H321	110.686°
C31	C32	H322	108.380°		H321	C32	H322	109.339°
C31	C32	H323	109.810°		H321	C32	H323	109.305°
H322	C32	H323	109.297°		C31	C33	H331	108.919°

C31	C33	H332	109.246°		H331	C33	H332	109.144°
C31	C33	H333	110.886°		H331	C33	H333	109.159°
H332	C33	H333	109.461°		C31	C34	H341	110.399°
C31	C34	H342	108.532°		H341	C34	H342	109.095°
C31	C34	H343	110.134°		H341	C34	H343	109.285°
H342	C34	H343	109.373°		C2	N1	C10	120.5(12)°
C2	N1	C13	120.4(12)°		C10	N1	C13	119.1(11)°
C3	N2	C4	125.6(10)°		C3	N2	C7	116.9(10)°
C4	N2	C7	117.1(10)°		C17	N3	C25	122.3(9)°
C17	N3	C28	121.4(9)°		C25	N3	C28	116.1(8)°
C18	N4	C19	117.3(9)°		C18	N4	C22	125.4(9)°
C19	N4	C22	117.4(9)°					

Composé 68 240214



a = 26.1981(16) Å α = 90°
b = 10.9270(6) Å β = 90°
c = 36.837(2) Å γ = 90°

Volume	10545.1(10) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P c a 2_1	Z =	4
Formula	C_{60} H_{112} B_2 Cl_8 F_8 N_8 P_2 Pd_4	M_r	1890.38
Cell determined from	9942 reflections	Cell θ range =	2 - 33°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.15 × 0.15 × 0.15 mm
D_x	1.19	F000	3840.000
μ	0.949 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.74	T_{max}	0.87

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	65386
Independent reflections	27502
Rint	0.0346
θ_{max}	33.2778
h =	0 → 40
k =	0 → 16
l =	-54 → 50

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ = -1.20 e $Å^{-3}$

$\Delta\rho_{max}$ =	1.23 e Å^{-3}
Reflections used	21188
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	830
S =	1.06
R-factor	0.045
weighted R-factor	0.049
Δ/σ_{max}	0.0021
Flack parameter	-0.026(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.384 0.357 0.190

Distances

Pd1	Pd2	3.1335(4)Å		Pd1	P1	2.1955(12)Å
Pd1	Cl1	2.3714(12)Å		Pd1	Cl2	2.4147(11)Å
Pd1	Cl4	2.2708(13)Å		Pd2	P1	2.2026(11)Å
Pd2	Cl1	2.3671(11)Å		Pd2	Cl3	2.4046(11)Å
Pd2	Cl5	2.2841(12)Å		Pd3	Pd4	3.1327(4)Å
Pd3	P2	2.1977(12)Å		Pd3	Cl3	2.4104(11)Å
Pd3	Cl6	2.3824(13)Å		Pd3	Cl8	2.2757(14)Å
Pd4	P2	2.2010(11)Å		Pd4	Cl2	2.4042(11)Å
Pd4	Cl6	2.3757(11)Å		Pd4	Cl7	2.2850(11)Å
P1	C1	1.766(5)Å		P1	C16	1.806(5)Å
P2	C31	1.789(5)Å		P2	C46	1.785(5)Å
C1	C2	1.394(7)Å		C1	C3	1.385(8)Å
C2	C3	1.431(7)Å		C2	N1	1.307(6)Å
C3	N2	1.296(7)Å		C4	C5	1.504(8)Å
C4	C6	1.537(9)Å		C4	N1	1.480(7)Å
C4	H41	0.980Å		C5	H52	0.979Å
C5	H51	0.947Å		C5	H53	0.968Å
C6	H62	0.955Å		C6	H61	0.948Å
C6	H63	0.952Å		C7	C8	1.508(9)Å
C7	C9	1.484(10)Å		C7	N1	1.507(8)Å
C7	H71	0.969Å		C8	H82	0.974Å
C8	H81	0.965Å		C8	H83	0.959Å
C9	H92	0.968Å		C9	H91	0.966Å
C9	H93	0.955Å		C10	C11	1.522(8)Å
C10	C12	1.548(8)Å		C10	N2	1.481(7)Å
C10	H101	0.976Å		C11	H112	0.965Å
C11	H111	0.952Å		C11	H113	0.970Å
C12	H122	0.952Å		C12	H121	0.971Å
C12	H123	0.975Å		C13	C14	1.421(11)Å
C13	C15	1.441(10)Å		C13	N2	1.516(8)Å

C13	H131	0.994Å		C14	H142	0.965Å
C14	H141	0.952Å		C14	H143	0.963Å
C15	H152	0.965Å		C15	H151	0.977Å
C15	H153	0.957Å		C16	C17	1.382(7)Å
C16	C18	1.378(6)Å		C17	C18	1.409(7)Å
C17	N3	1.287(7)Å		C18	N4	1.319(6)Å
C19	C20	1.544(10)Å		C19	C21	1.471(12)Å
C19	N3	1.464(8)Å		C19	H191	0.968Å
C20	H202	0.938Å		C20	H201	0.946Å
C20	H203	0.952Å		C21	H212	0.958Å
C21	H211	0.964Å		C21	H213	0.964Å
C22	C23	1.538(9)Å		C22	C24	1.534(13)Å
C22	N3	1.510(7)Å		C22	H221	0.982Å
C23	H232	0.950Å		C23	H231	0.962Å
C23	H233	0.973Å		C24	H242	0.964Å
C24	H241	0.967Å		C24	H243	0.972Å
C25	C26	1.485(11)Å		C25	C27	1.526(10)Å
C25	N4	1.509(7)Å		C25	H251	0.966Å
C26	H262	0.963Å		C26	H261	0.955Å
C26	H263	0.962Å		C27	H272	0.955Å
C27	H271	0.963Å		C27	H273	0.953Å
C28	C29	1.520(12)Å		C28	C30	1.556(9)Å
C28	N4	1.493(7)Å		C28	H281	0.977Å
C29	H292	0.947Å		C29	H291	0.953Å
C29	H293	0.954Å		C30	H302	0.972Å
C30	H301	0.962Å		C30	H303	0.968Å
C31	C32	1.396(7)Å		C31	C33	1.392(6)Å
C32	C33	1.430(6)Å		C32	N5	1.300(7)Å
C33	N6	1.280(6)Å		C34	C35	1.519(12)Å
C34	C36	1.498(10)Å		C34	N5	1.498(7)Å
C34	H341	0.987Å		C35	H352	0.976Å
C35	H351	0.973Å		C35	H353	0.967Å
C36	H362	0.941Å		C36	H361	0.959Å
C36	H363	0.952Å		C37	C38	1.490(9)Å
C37	C39	1.517(9)Å		C37	N5	1.500(7)Å
C37	H371	0.987Å		C38	H382	0.960Å
C38	H381	0.973Å		C38	H383	0.980Å
C39	H392	0.962Å		C39	H391	0.949Å
C39	H393	0.957Å		C40	C41	1.500(11)Å
C40	C42	1.470(12)Å		C40	N6	1.511(8)Å
C40	H401	0.971Å		C41	H411	0.950Å
C41	H412	0.950Å		C41	H413	0.950Å
C42	H422	0.955Å		C42	H421	0.951Å

C42	H423	0.955Å		C43	C44	1.519(10)Å
C43	C45	1.532(11)Å		C43	N6	1.504(8)Å
C43	H431	0.984Å		C44	H442	0.961Å
C44	H441	0.975Å		C44	H443	0.959Å
C45	H452	0.956Å		C45	H451	0.953Å
C45	H453	0.950Å		C46	C47	1.365(7)Å
C46	C48	1.386(7)Å		C47	C48	1.406(7)Å
C47	N7	1.308(6)Å		C48	N8	1.286(7)Å
C49	C50	1.509(10)Å		C49	C51	1.505(9)Å
C49	N7	1.519(7)Å		C49	H491	0.968Å
C50	H502	0.951Å		C50	H501	0.948Å
C50	H503	0.970Å		C51	H512	0.949Å
C51	H511	0.955Å		C51	H513	0.961Å
C52	C53	1.506(10)Å		C52	C54	1.491(9)Å
C52	N7	1.487(7)Å		C52	H521	0.976Å
C53	H532	0.963Å		C53	H531	0.966Å
C53	H533	0.972Å		C54	H542	0.973Å
C54	H541	0.971Å		C54	H543	0.949Å
C55	C56	1.580(10)Å		C55	C57	1.535(10)Å
C55	N8	1.500(8)Å		C55	H551	0.986Å
C56	H562	0.964Å		C56	H561	0.958Å
C56	H563	0.962Å		C57	H572	0.980Å
C57	H571	0.951Å		C57	H573	0.950Å
C58	C59	1.499(9)Å		C58	C60	1.518(8)Å
C58	N8	1.491(6)Å		C58	H581	0.977Å
C59	H592	0.965Å		C59	H591	0.952Å
C59	H593	0.969Å		C60	H602	0.944Å
C60	H601	0.972Å		C60	H603	0.966Å
B1	F1	1.392(7)Å		B1	F2	1.277(12)Å
B1	F3	1.338(11)Å		B1	F4	1.309(10)Å
B2	F5	1.381(11)Å		B2	F6	1.452(13)Å
B2	F7	1.292(9)Å		B2	F8	1.337(10)Å

Angles

Pd2	Pd1	P1	44.65(3)°		Pd2	Pd1	Cl1	48.54(3)°
P1	Pd1	Cl1	80.31(4)°		Pd2	Pd1	Cl2	127.18(3)°
P1	Pd1	Cl2	171.59(4)°		Cl1	Pd1	Cl2	94.62(4)°
Pd2	Pd1	Cl4	127.26(4)°		P1	Pd1	Cl4	92.57(5)°
Cl1	Pd1	Cl4	172.18(4)°		Cl2	Pd1	Cl4	92.83(4)°
Pd1	Pd2	P1	44.47(3)°		Pd1	Pd2	Cl1	48.66(3)°
P1	Pd2	Cl1	80.26(4)°		Pd1	Pd2	Cl3	127.14(3)°
P1	Pd2	Cl3	171.51(4)°		Cl1	Pd2	Cl3	94.05(4)°
Pd1	Pd2	Cl5	126.81(4)°		P1	Pd2	Cl5	92.31(4)°
Cl1	Pd2	Cl5	171.94(4)°		Cl3	Pd2	Cl5	93.67(4)°

Pd4	Pd3	P2	44.63(3)°		Pd4	Pd3	Cl3	127.40(3)°
P2	Pd3	Cl3	171.81(4)°		Pd4	Pd3	Cl6	48.73(3)°
P2	Pd3	Cl6	80.55(4)°		Cl3	Pd3	Cl6	94.43(4)°
Pd4	Pd3	Cl8	126.29(4)°		P2	Pd3	Cl8	91.99(5)°
Cl3	Pd3	Cl8	93.24(5)°		Cl6	Pd3	Cl8	172.19(5)°
Pd3	Pd4	P2	44.54(3)°		Pd3	Pd4	Cl2	127.04(3)°
P2	Pd4	Cl2	171.24(4)°		Pd3	Pd4	Cl6	48.91(3)°
P2	Pd4	Cl6	80.64(4)°		Cl2	Pd4	Cl6	94.39(4)°
Pd3	Pd4	Cl7	127.21(3)°		P2	Pd4	Cl7	92.11(4)°
Cl2	Pd4	Cl7	93.32(4)°		Cl6	Pd4	Cl7	171.64(4)°
Pd1	P1	Pd2	90.87(4)°		Pd1	P1	C1	115.81(17)°
Pd2	P1	C1	114.21(16)°		Pd1	P1	C16	115.75(16)°
Pd2	P1	C16	112.69(16)°		C1	P1	C16	107.1(2)°
Pd3	P2	Pd4	90.83(4)°		Pd3	P2	C31	116.50(14)°
Pd4	P2	C31	113.68(16)°		Pd3	P2	C46	115.88(17)°
Pd4	P2	C46	113.33(15)°		C31	P2	C46	106.4(2)°
Pd1	Cl1	Pd2	82.80(4)°		Pd1	Cl2	Pd4	105.67(4)°
Pd2	Cl3	Pd3	105.56(4)°		Pd3	Cl6	Pd4	82.35(4)°
P1	C1	C2	159.2(4)°		P1	C1	C3	137.9(4)°
C2	C1	C3	62.0(4)°		C1	C2	C3	58.7(4)°
C1	C2	N1	149.3(5)°		C3	C2	N1	152.0(5)°
C1	C3	C2	59.3(4)°		C1	C3	N2	147.1(5)°
C2	C3	N2	153.4(5)°		C5	C4	C6	111.9(5)°
C5	C4	N1	111.4(5)°		C6	C4	N1	112.7(5)°
C5	C4	H41	108.761°		C6	C4	H41	106.558°
N1	C4	H41	105.030°		C4	C5	H52	107.859°
C4	C5	H51	112.559°		H52	C5	H51	109.552°
C4	C5	H53	107.353°		H52	C5	H53	108.069°
H51	C5	H53	111.282°		C4	C6	H62	111.609°
C4	C6	H61	110.679°		H62	C6	H61	109.357°
C4	C6	H63	107.017°		H62	C6	H63	107.989°
H61	C6	H63	110.127°		C8	C7	C9	114.7(6)°
C8	C7	N1	111.1(5)°		C9	C7	N1	109.1(5)°
C8	C7	H71	106.646°		C9	C7	H71	107.705°
N1	C7	H71	107.244°		C7	C8	H82	108.377°
C7	C8	H81	106.152°		H82	C8	H81	109.980°
C7	C8	H83	110.927°		H82	C8	H83	110.785°
H81	C8	H83	110.495°		C7	C9	H92	106.677°
C7	C9	H91	109.930°		H92	C9	H91	110.328°
C7	C9	H93	109.965°		H92	C9	H93	109.050°
H91	C9	H93	110.801°		C11	C10	C12	112.3(5)°
C11	C10	N2	112.1(5)°		C12	C10	N2	110.5(4)°
C11	C10	H101	106.121°		C12	C10	H101	107.970°

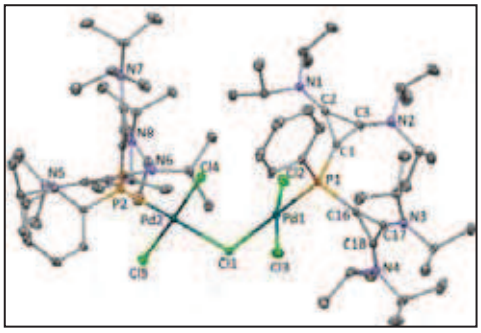
N2	C10	H101	107.606°		C10	C11	H112	110.433°
C10	C11	H111	108.066°		H112	C11	H111	110.284°
C10	C11	H113	108.519°		H112	C11	H113	111.138°
H111	C11	H113	108.313°		C10	C12	H122	109.202°
C10	C12	H121	106.486°		H122	C12	H121	112.087°
C10	C12	H123	107.800°		H122	C12	H123	110.074°
H121	C12	H123	111.025°		C14	C13	C15	118.5(6)°
C14	C13	N2	110.3(6)°		C15	C13	N2	112.1(6)°
C14	C13	H131	107.049°		C15	C13	H131	105.171°
N2	C13	H131	102.265°		C13	C14	H142	106.891°
C13	C14	H141	110.458°		H142	C14	H141	109.992°
C13	C14	H143	110.154°		H142	C14	H143	107.768°
H141	C14	H143	111.437°		C13	C15	H152	108.020°
C13	C15	H151	109.851°		H152	C15	H151	111.074°
C13	C15	H153	108.008°		H152	C15	H153	108.450°
H151	C15	H153	111.326°		P1	C16	C17	146.0(3)°
P1	C16	C18	151.8(4)°		C17	C16	C18	61.4(3)°
C16	C17	C18	59.2(3)°		C16	C17	N3	145.3(4)°
C18	C17	N3	155.5(5)°		C16	C18	C17	59.4(3)°
C16	C18	N4	149.9(5)°		C17	C18	N4	150.6(5)°
C20	C19	C21	114.4(6)°		C20	C19	N3	110.2(6)°
C21	C19	N3	111.8(6)°		C20	C19	H191	107.257°
C21	C19	H191	107.399°		N3	C19	H191	105.207°
C19	C20	H202	108.471°		C19	C20	H201	107.579°
H202	C20	H201	112.401°		C19	C20	H203	107.742°
H202	C20	H203	110.061°		H201	C20	H203	110.426°
C19	C21	H212	110.917°		C19	C21	H211	110.428°
H212	C21	H211	110.957°		C19	C21	H213	107.072°
H212	C21	H213	108.860°		H211	C21	H213	108.483°
C23	C22	C24	110.1(6)°		C23	C22	N3	111.7(5)°
C24	C22	N3	107.7(6)°		C23	C22	H221	109.986°
C24	C22	H221	108.523°		N3	C22	H221	108.781°
C22	C23	H232	110.956°		C22	C23	H231	105.762°
H232	C23	H231	110.502°		C22	C23	H233	110.167°
H232	C23	H233	111.034°		H231	C23	H233	108.256°
C22	C24	H242	110.372°		C22	C24	H241	107.786°
H242	C24	H241	110.617°		C22	C24	H243	108.618°
H242	C24	H243	110.826°		H241	C24	H243	108.534°
C26	C25	C27	112.6(6)°		C26	C25	N4	112.1(6)°
C27	C25	N4	110.7(5)°		C26	C25	H251	108.028°
C27	C25	H251	106.771°		N4	C25	H251	106.181°
C25	C26	H262	110.466°		C25	C26	H261	108.399°
H262	C26	H261	107.069°		C25	C26	H263	111.880°

H262	C26	H263	110.652°		H261	C26	H263	108.201°
C25	C27	H272	109.448°		C25	C27	H271	108.367°
H272	C27	H271	109.347°		C25	C27	H273	107.015°
H272	C27	H273	113.532°		H271	C27	H273	108.993°
C29	C28	C30	113.6(5)°		C29	C28	N4	112.1(5)°
C30	C28	N4	108.7(6)°		C29	C28	H281	106.115°
C30	C28	H281	109.047°		N4	C28	H281	107.038°
C28	C29	H292	111.546°		C28	C29	H291	108.740°
H292	C29	H291	108.666°		C28	C29	H293	109.508°
H292	C29	H293	109.667°		H291	C29	H293	108.657°
C28	C30	H302	110.541°		C28	C30	H301	110.467°
H302	C30	H301	110.322°		C28	C30	H303	105.762°
H302	C30	H303	110.103°		H301	C30	H303	109.549°
P2	C31	C32	144.6(3)°		P2	C31	C33	152.0(4)°
C32	C31	C33	61.7(3)°		C31	C32	C33	59.0(3)°
C31	C32	N5	146.4(4)°		C33	C32	N5	154.5(5)°
C31	C33	C32	59.3(3)°		C31	C33	N6	150.8(5)°
C32	C33	N6	149.8(5)°		C35	C34	C36	111.9(6)°
C35	C34	N5	109.1(6)°		C36	C34	N5	112.3(5)°
C35	C34	H341	107.350°		C36	C34	H341	107.911°
N5	C34	H341	107.991°		C34	C35	H352	108.159°
C34	C35	H351	108.431°		H352	C35	H351	111.492°
C34	C35	H353	106.076°		H352	C35	H353	111.902°
H351	C35	H353	110.545°		C34	C36	H362	111.098°
C34	C36	H361	106.556°		H362	C36	H361	110.522°
C34	C36	H363	106.521°		H362	C36	H363	111.812°
H361	C36	H363	110.130°		C38	C37	C39	115.6(5)°
C38	C37	N5	111.2(5)°		C39	C37	N5	110.5(5)°
C38	C37	H371	107.746°		C39	C37	H371	104.907°
N5	C37	H371	106.274°		C37	C38	H382	106.861°
C37	C38	H381	108.453°		H382	C38	H381	112.358°
C37	C38	H383	107.657°		H382	C38	H383	109.954°
H381	C38	H383	111.334°		C37	C39	H392	107.095°
C37	C39	H391	109.445°		H392	C39	H391	109.969°
C37	C39	H393	108.221°		H392	C39	H393	111.899°
H391	C39	H393	110.126°		C41	C40	C42	110.3(6)°
C41	C40	N6	111.4(6)°		C42	C40	N6	111.1(5)°
C41	C40	H401	110.390°		C42	C40	H401	107.467°
N6	C40	H401	106.052°		C40	C41	H411	107.918°
C40	C41	H412	112.506°		H411	C41	H412	109.466°
C40	C41	H413	109.168°		H411	C41	H413	108.861°
H412	C41	H413	108.860°		C40	C42	H422	112.307°
C40	C42	H421	108.289°		H422	C42	H421	110.710°

C40	C42	H423	105.676°		H422	C42	H423	110.957°
H421	C42	H423	108.705°		C44	C43	C45	113.8(5)°
C44	C43	N6	110.0(5)°		C45	C43	N6	110.4(7)°
C44	C43	H431	108.683°		C45	C43	H431	107.174°
N6	C43	H431	106.333°		C43	C44	H442	109.166°
C43	C44	H441	107.673°		H442	C44	H441	111.506°
C43	C44	H443	106.594°		H442	C44	H443	111.875°
H441	C44	H443	109.816°		C43	C45	H452	111.926°
C43	C45	H451	108.045°		H452	C45	H451	110.436°
C43	C45	H453	109.547°		H452	C45	H453	109.223°
H451	C45	H453	107.560°		P2	C46	C47	159.9(4)°
P2	C46	C48	137.5(4)°		C47	C46	C48	61.5(4)°
C46	C47	C48	60.0(4)°		C46	C47	N7	149.8(5)°
C48	C47	N7	150.1(5)°		C46	C48	C47	58.5(3)°
C46	C48	N8	146.4(5)°		C47	C48	N8	155.0(5)°
C50	C49	C51	113.7(5)°		C50	C49	N7	109.4(5)°
C51	C49	N7	109.4(5)°		C50	C49	H491	107.777°
C51	C49	H491	108.545°		N7	C49	H491	107.774°
C49	C50	H502	107.891°		C49	C50	H501	109.493°
H502	C50	H501	110.102°		C49	C50	H503	107.869°
H502	C50	H503	110.514°		H501	C50	H503	110.890°
C49	C51	H512	109.397°		C49	C51	H511	111.460°
H512	C51	H511	109.521°		C49	C51	H513	108.850°
H512	C51	H513	108.142°		H511	C51	H513	109.405°
C53	C52	C54	115.2(6)°		C53	C52	N7	108.9(5)°
C54	C52	N7	111.0(5)°		C53	C52	H521	106.949°
C54	C52	H521	108.017°		N7	C52	H521	106.293°
C52	C53	H532	111.900°		C52	C53	H531	110.138°
H532	C53	H531	112.287°		C52	C53	H533	104.519°
H532	C53	H533	108.704°		H531	C53	H533	108.955°
C52	C54	H542	109.339°		C52	C54	H541	110.196°
H542	C54	H541	110.005°		C52	C54	H543	107.675°
H542	C54	H543	109.486°		H541	C54	H543	110.100°
C56	C55	C57	115.2(5)°		C56	C55	N8	108.9(6)°
C57	C55	N8	112.1(5)°		C56	C55	H551	108.007°
C57	C55	H551	106.631°		N8	C55	H551	105.389°
C55	C56	H562	107.773°		C55	C56	H561	108.597°
H562	C56	H561	108.740°		C55	C56	H563	111.338°
H562	C56	H563	108.547°		H561	C56	H563	111.735°
C55	C57	H572	108.409°		C55	C57	H571	111.941°
H572	C57	H571	106.875°		C55	C57	H573	109.595°
H572	C57	H573	109.999°		H571	C57	H573	109.967°
C59	C58	C60	113.2(5)°		C59	C58	N8	111.0(5)°

C60	C58	N8	109.1(5)°		C59	C58	H581	108.691°
C60	C58	H581	106.141°		N8	C58	H581	108.498°
C58	C59	H592	108.987°		C58	C59	H591	108.376°
H592	C59	H591	110.582°		C58	C59	H593	108.270°
H592	C59	H593	110.484°		H591	C59	H593	110.077°
C58	C60	H602	109.166°		C58	C60	H601	108.518°
H602	C60	H601	108.500°		C58	C60	H603	111.021°
H602	C60	H603	109.910°		H601	C60	H603	109.674°
C2	N1	C4	122.0(5)°		C2	N1	C7	119.7(5)°
C4	N1	C7	117.8(4)°		C3	N2	C10	119.1(5)°
C3	N2	C13	120.5(5)°		C10	N2	C13	120.3(4)°
C17	N3	C19	122.7(4)°		C17	N3	C22	116.7(5)°
C19	N3	C22	120.3(5)°		C18	N4	C25	120.1(4)°
C18	N4	C28	121.3(5)°		C25	N4	C28	118.5(4)°
C32	N5	C34	118.1(5)°		C32	N5	C37	123.2(4)°
C34	N5	C37	118.6(4)°		C33	N6	C40	120.8(5)°
C33	N6	C43	122.1(5)°		C40	N6	C43	117.0(4)°
C47	N7	C49	120.1(5)°		C47	N7	C52	122.1(5)°
C49	N7	C52	117.8(4)°		C48	N8	C55	122.3(5)°
C48	N8	C58	120.1(5)°		C55	N8	C58	117.6(4)°
F1	B1	F2	106.4(7)°		F1	B1	F3	111.9(6)°
F2	B1	F3	93.3(11)°		F1	B1	F4	112.0(6)°
F2	B1	F4	112.4(10)°		F3	B1	F4	118.9(7)°
F5	B2	F6	102.0(10)°		F5	B2	F7	114.2(8)°
F6	B2	F7	99.0(7)°		F5	B2	F8	116.2(7)°
F6	B2	F8	110.3(6)°		F7	B2	F8	113.0(8)°

Composé 69



a = 16.1147(3) Å α = 90°
b = 19.4263(2) Å β = 96.968(2)°
c = 32.2555(8) Å γ = 90°

Volume	10023.0(3) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	4
Formula	C_{72} H_{122} B_3 Cl_5 F_{12} N_8 P_2 Pd_2	M_r	1812.23
Cell determined from	62192 reflections	Cell θ range =	3 - 29°
Temperature	120K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.12 × 0.20 × 0.22 mm
D_x	1.20	F000	3760.000

μ	0.584 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.83	T_{max}	0.93

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	174439
Independent reflections	25695
Rint	0.0352
θ_{max}	29.6101
h =	-21 → 21
k =	0 → 26
l =	0 → 44

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-1.51 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	3.83 e $Å^{-3}$
Reflections used	20699
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	925
S =	1.11
R-factor	0.053
weighted R-factor	0.054
Δ/σ_{max}	0.0044
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	19.1 1.39 11.7 7.76

Distances

Pd1	P1	2.2053(7)Å		Pd1	Cl1	2.4126(6)Å
Pd1	Cl2	2.2980(7)Å		Pd1	Cl3	2.3097(7)Å
Pd2	P2	2.2080(7)Å		Pd2	Cl1	2.3744(7)Å
Pd2	Cl4	2.2818(6)Å		Pd2	Cl5	2.3083(6)Å
P1	C1	1.794(3)Å		P1	C16	1.807(3)Å
P1	C31	1.825(3)Å		P2	C37	1.802(3)Å
P2	C52	1.788(3)Å		P2	C67	1.812(2)Å
C1	C2	1.387(4)Å		C1	C3	1.382(4)Å
C2	C3	1.411(4)Å		C2	N1	1.303(4)Å
C3	N2	1.316(4)Å		C4	C5	1.515(4)Å
C4	C6	1.524(4)Å		C4	N1	1.493(4)Å
C4	H41	0.976Å		C5	H51	0.965Å
C5	H53	0.965Å		C5	H52	0.969Å
C6	H61	0.966Å		C6	H63	0.957Å
C6	H62	0.953Å		C7	C8	1.527(5)Å
C7	C9	1.524(5)Å		C7	N1	1.495(4)Å

C7	H71	0.974Å		C8	H81	0.958Å
C8	H83	0.959Å		C8	H82	0.951Å
C9	H91	0.964Å		C9	H93	0.955Å
C9	H92	0.958Å		C10	C11	1.522(5)Å
C10	C12	1.521(5)Å		C10	N2	1.487(4)Å
C10	H101	0.982Å		C11	H111	0.961Å
C11	H112	0.958Å		C11	H113	0.952Å
C12	H121	0.955Å		C12	H122	0.964Å
C12	H123	0.953Å		C13	C14	1.521(5)Å
C13	C15	1.517(5)Å		C13	N2	1.490(4)Å
C13	H131	0.975Å		C14	H141	0.967Å
C14	H142	0.957Å		C14	H143	0.963Å
C15	H151	0.961Å		C15	H152	0.960Å
C15	H153	0.964Å		C16	C17	1.390(4)Å
C16	C18	1.384(3)Å		C17	C18	1.430(4)Å
C17	N3	1.304(4)Å		C18	N4	1.308(4)Å
C19	C20	1.492(5)Å		C19	C21	1.503(4)Å
C19	N3	1.502(4)Å		C19	H191	1.005Å
C20	H201	0.976Å		C20	H202	0.976Å
C20	H203	0.983Å		C21	H212	0.959Å
C21	H211	0.964Å		C21	H213	0.970Å
C22	C23	1.523(4)Å		C22	C24	1.530(4)Å
C22	N3	1.492(3)Å		C22	H221	0.989Å
C23	H231	0.958Å		C23	H232	0.967Å
C23	H233	0.960Å		C24	H242	0.961Å
C24	H241	0.967Å		C24	H243	0.967Å
C25	C26	1.523(5)Å		C25	C27	1.524(5)Å
C25	N4	1.497(4)Å		C25	H251	0.980Å
C26	H261	0.959Å		C26	H262	0.958Å
C26	H263	0.959Å		C27	H271	0.965Å
C27	H273	0.970Å		C27	H272	0.970Å
C28	C29	1.514(5)Å		C28	C30	1.521(4)Å
C28	N4	1.496(4)Å		C28	H281	0.972Å
C29	H292	0.964Å		C29	H291	0.966Å
C29	H293	0.972Å		C30	H301	0.968Å
C30	H303	0.968Å		C30	H302	0.959Å
C31	C32	1.399(4)Å		C31	C36	1.400(4)Å
C32	C33	1.397(4)Å		C32	H321	0.937Å
C33	C34	1.387(5)Å		C33	H331	0.943Å
C34	C35	1.381(5)Å		C34	H341	0.940Å
C35	C36	1.401(4)Å		C35	H351	0.943Å
C36	H361	0.937Å		C37	C38	1.382(3)Å
C37	C39	1.389(3)Å		C38	C39	1.424(4)Å

C38	N5	1.311(3)Å		C39	N6	1.308(3)Å
C40	C41	1.515(4)Å		C40	C42	1.525(5)Å
C40	N5	1.490(4)Å		C40	H401	0.984Å
C41	H411	0.969Å		C41	H413	0.976Å
C41	H412	0.963Å		C42	H421	0.963Å
C42	H423	0.963Å		C42	H422	0.972Å
C43	C44	1.501(5)Å		C43	C45	1.507(5)Å
C43	N5	1.494(4)Å		C43	H431	1.007Å
C44	H441	0.972Å		C44	H443	0.981Å
C44	H442	0.972Å		C45	H451	0.971Å
C45	H453	0.980Å		C45	H452	0.959Å
C46	C47	1.513(5)Å		C46	C48	1.518(5)Å
C46	N6	1.495(3)Å		C46	H461	0.988Å
C47	H471	0.970Å		C47	H472	0.965Å
C47	H473	0.986Å		C48	H481	0.967Å
C48	H482	0.956Å		C48	H483	0.957Å
C49	C50	1.529(4)Å		C49	C51	1.525(4)Å
C49	N6	1.503(3)Å		C49	H491	0.990Å
C50	H501	0.966Å		C50	H502	0.951Å
C50	H503	0.957Å		C51	H511	0.963Å
C51	H512	0.951Å		C51	H513	0.964Å
C52	C53	1.381(4)Å		C52	C54	1.387(3)Å
C53	C54	1.423(3)Å		C53	N7	1.302(3)Å
C54	N8	1.303(3)Å		C55	C56	1.519(5)Å
C55	C57	1.525(5)Å		C55	N7	1.493(3)Å
C55	H551	0.982Å		C56	H561	0.965Å
C56	H562	0.972Å		C56	H563	0.974Å
C57	H572	0.961Å		C57	H571	0.976Å
C57	H573	0.951Å		C58	C59	1.517(5)Å
C58	C60	1.524(5)Å		C58	N7	1.492(3)Å
C58	H581	0.982Å		C59	H591	0.969Å
C59	H592	0.959Å		C59	H593	0.964Å
C60	H602	0.959Å		C60	H601	0.954Å
C60	H603	0.959Å		C61	C62	1.524(4)Å
C61	C63	1.530(4)Å		C61	N8	1.494(3)Å
C61	H611	0.988Å		C62	H621	0.959Å
C62	H622	0.955Å		C62	H623	0.966Å
C63	H631	0.961Å		C63	H633	0.947Å
C63	H632	0.952Å		C64	C65	1.521(4)Å
C64	C66	1.518(4)Å		C64	N8	1.500(3)Å
C64	H641	0.982Å		C65	H652	0.959Å
C65	H651	0.948Å		C65	H653	0.965Å
C66	H661	0.963Å		C66	H663	0.954Å

C66	H662	0.970Å		C67	C68	1.391(4)Å
C67	C72	1.401(4)Å		C68	C69	1.397(4)Å
C68	H681	0.942Å		C69	C70	1.388(5)Å
C69	H691	0.932Å		C70	C71	1.391(5)Å
C70	H701	0.940Å		C71	C72	1.393(4)Å
C71	H711	0.933Å		C72	H721	0.928Å
B1	F1	1.380(3)Å		B1	F4	1.440(7)Å
B1	F40	1.490(6)Å		B1	F30	1.320(6)Å
B1	F3	1.415(8)Å		B1	F2	1.251(8)Å
B1	F20	1.341(7)Å		B2	F6	1.365(3)Å
B2	F80	1.414(4)Å		B2	F8	1.472(7)Å
B2	F50	1.424(4)Å		B2	F5	1.373(8)Å
B2	F7	1.307(8)Å		B2	F70	1.337(6)Å
B3	F9	1.400(5)Å		B3	F10	1.380(4)Å
B3	F11	1.385(5)Å		B3	F12	1.396(5)Å
F80	F8	0.704(7)Å		F50	F5	0.673(6)Å
F4	F40	1.042(8)Å		F4	F30	1.539(8)Å
F40	F2	1.562(9)Å		F30	F3	0.862(8)Å
F2	F20	0.815(8)Å		F7	F70	0.587(6)Å

Angles

P1	Pd1	Cl1	176.49(3)°		P1	Pd1	Cl2	91.57(2)°
Cl1	Pd1	Cl2	91.64(2)°		P1	Pd1	Cl3	86.51(3)°
Cl1	Pd1	Cl3	90.53(3)°		Cl2	Pd1	Cl3	170.94(3)°
P2	Pd2	Cl1	175.50(2)°		P2	Pd2	Cl4	92.74(2)°
Cl1	Pd2	Cl4	90.53(2)°		P2	Pd2	Cl5	85.02(2)°
Cl1	Pd2	Cl5	91.74(2)°		Cl4	Pd2	Cl5	177.67(2)°
Pd1	P1	C1	115.15(8)°		Pd1	P1	C16	108.57(9)°
C1	P1	C16	106.61(12)°		Pd1	P1	C31	115.26(9)°
C1	P1	C31	101.24(12)°		C16	P1	C31	109.50(12)°
Pd2	P2	C37	106.48(9)°		Pd2	P2	C52	114.40(9)°
C37	P2	C52	106.53(12)°		Pd2	P2	C67	118.26(9)°
C37	P2	C67	110.81(12)°		C52	P2	C67	99.85(12)°
Pd1	Cl1	Pd2	107.27(2)°		P1	C1	C2	139.3(2)°
P1	C1	C3	159.0(2)°		C2	C1	C3	61.25(19)°
C1	C2	C3	59.18(19)°		C1	C2	N1	147.0(3)°
C3	C2	N1	153.8(3)°		C1	C3	C2	59.56(19)°
C1	C3	N2	150.7(3)°		C2	C3	N2	149.8(3)°
C5	C4	C6	113.2(3)°		C5	C4	N1	110.6(2)°
C6	C4	N1	109.9(2)°		C5	C4	H41	109.383°
C6	C4	H41	107.510°		N1	C4	H41	105.944°
C4	C5	H51	108.399°		C4	C5	H53	108.870°
H51	C5	H53	110.615°		C4	C5	H52	108.959°
H51	C5	H52	110.355°		H53	C5	H52	109.601°

C4	C6	H61	109.656°		C4	C6	H63	109.356°
H61	C6	H63	110.168°		C4	C6	H62	107.234°
H61	C6	H62	109.948°		H63	C6	H62	110.426°
C8	C7	C9	116.4(3)°		C8	C7	N1	110.2(3)°
C9	C7	N1	111.3(3)°		C8	C7	H71	106.624°
C9	C7	H71	106.840°		N1	C7	H71	104.622°
C7	C8	H81	108.279°		C7	C8	H83	109.646°
H81	C8	H83	109.628°		C7	C8	H82	109.088°
H81	C8	H82	109.925°		H83	C8	H82	110.242°
C7	C9	H91	108.873°		C7	C9	H93	110.009°
H91	C9	H93	109.371°		C7	C9	H92	108.534°
H91	C9	H92	109.860°		H93	C9	H92	110.172°
C11	C10	C12	113.0(3)°		C11	C10	N2	110.7(3)°
C12	C10	N2	110.5(3)°		C11	C10	H101	107.966°
C12	C10	H101	107.529°		N2	C10	H101	106.968°
C10	C11	H111	109.562°		C10	C11	H112	108.798°
H111	C11	H112	109.740°		C10	C11	H113	108.590°
H111	C11	H113	110.625°		H112	C11	H113	109.491°
C10	C12	H121	109.295°		C10	C12	H122	109.930°
H121	C12	H122	108.319°		C10	C12	H123	111.172°
H121	C12	H123	108.409°		H122	C12	H123	109.654°
C14	C13	C15	112.9(3)°		C14	C13	N2	111.0(3)°
C15	C13	N2	110.7(3)°		C14	C13	H131	107.229°
C15	C13	H131	108.137°		N2	C13	H131	106.640°
C13	C14	H141	109.632°		C13	C14	H142	108.805°
H141	C14	H142	109.354°		C13	C14	H143	109.580°
H141	C14	H143	110.398°		H142	C14	H143	109.044°
C13	C15	H151	109.887°		C13	C15	H152	109.694°
H151	C15	H152	108.728°		C13	C15	H153	110.304°
H151	C15	H153	108.835°		H152	C15	H153	109.364°
P1	C16	C17	155.0(2)°		P1	C16	C18	142.3(2)°
C17	C16	C18	62.06(18)°		C16	C17	C18	58.76(18)°
C16	C17	N3	149.4(3)°		C18	C17	N3	151.8(3)°
C16	C18	C17	59.17(18)°		C16	C18	N4	149.1(3)°
C17	C18	N4	151.7(3)°		C20	C19	C21	117.0(3)°
C20	C19	N3	110.7(3)°		C21	C19	N3	110.7(3)°
C20	C19	H191	105.108°		C21	C19	H191	107.108°
N3	C19	H191	105.379°		C19	C20	H201	107.502°
C19	C20	H202	108.745°		H201	C20	H202	108.527°
C19	C20	H203	109.779°		H201	C20	H203	112.016°
H202	C20	H203	110.179°		C19	C21	H212	110.700°
C19	C21	H211	108.859°		H212	C21	H211	110.181°
C19	C21	H213	108.886°		H212	C21	H213	108.553°

H211	C21	H213	109.641°		C23	C22	C24	111.8(2)°
C23	C22	N3	111.0(2)°		C24	C22	N3	111.0(2)°
C23	C22	H221	108.006°		C24	C22	H221	107.954°
N3	C22	H221	106.860°		C22	C23	H231	108.140°
C22	C23	H232	109.713°		H231	C23	H232	109.184°
C22	C23	H233	109.186°		H231	C23	H233	109.993°
H232	C23	H233	110.583°		C22	C24	H242	110.209°
C22	C24	H241	109.586°		H242	C24	H241	109.104°
C22	C24	H243	109.007°		H242	C24	H243	109.232°
H241	C24	H243	109.690°		C26	C25	C27	115.7(3)°
C26	C25	N4	111.4(3)°		C27	C25	N4	109.6(3)°
C26	C25	H251	107.229°		C27	C25	H251	107.162°
N4	C25	H251	105.122°		C25	C26	H261	108.803°
C25	C26	H262	107.485°		H261	C26	H262	109.669°
C25	C26	H263	109.510°		H261	C26	H263	110.663°
H262	C26	H263	110.636°		C25	C27	H271	110.202°
C25	C27	H273	109.869°		H271	C27	H273	108.398°
C25	C27	H272	109.436°		H271	C27	H272	109.478°
H273	C27	H272	109.439°		C29	C28	C30	110.7(3)°
C29	C28	N4	110.7(3)°		C30	C28	N4	111.9(2)°
C29	C28	H281	108.383°		C30	C28	H281	107.885°
N4	C28	H281	107.045°		C28	C29	H292	109.104°
C28	C29	H291	110.150°		H292	C29	H291	110.117°
C28	C29	H293	107.824°		H292	C29	H293	109.844°
H291	C29	H293	109.765°		C28	C30	H301	111.021°
C28	C30	H303	108.071°		H301	C30	H303	110.207°
C28	C30	H302	108.391°		H301	C30	H302	109.688°
H303	C30	H302	109.416°		P1	C31	C32	119.6(2)°
P1	C31	C36	120.1(2)°		C32	C31	C36	120.2(3)°
C31	C32	C33	119.6(3)°		C31	C32	H321	120.765°
C33	C32	H321	119.628°		C32	C33	C34	120.2(3)°
C32	C33	H331	119.353°		C34	C33	H331	120.473°
C33	C34	C35	120.2(3)°		C33	C34	H341	120.541°
C35	C34	H341	119.232°		C34	C35	C36	120.7(3)°
C34	C35	H351	119.443°		C36	C35	H351	119.835°
C31	C36	C35	119.0(3)°		C31	C36	H361	120.048°
C35	C36	H361	120.953°		P2	C37	C38	153.3(2)°
P2	C37	C39	142.5(2)°		C38	C37	C39	61.84(18)°
C37	C38	C39	59.31(18)°		C37	C38	N5	150.4(3)°
C39	C38	N5	150.2(3)°		C37	C39	C38	58.85(18)°
C37	C39	N6	149.4(3)°		C38	C39	N6	151.8(2)°
C41	C40	C42	113.4(3)°		C41	C40	N5	110.8(3)°
C42	C40	N5	110.8(3)°		C41	C40	H401	106.832°

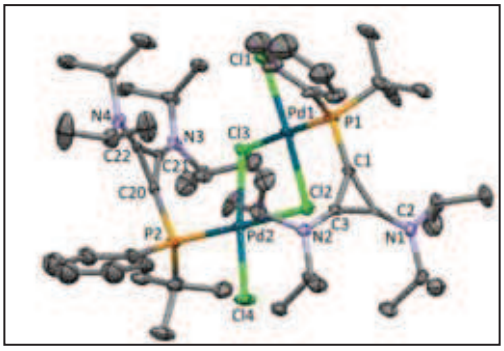
C42	C40	H401	107.778°		N5	C40	H401	106.906°
C40	C41	H411	108.149°		C40	C41	H413	108.503°
H411	C41	H413	109.131°		C40	C41	H412	109.037°
H411	C41	H412	111.367°		H413	C41	H412	110.578°
C40	C42	H421	108.021°		C40	C42	H423	107.456°
H421	C42	H423	110.725°		C40	C42	H422	108.331°
H421	C42	H422	111.097°		H423	C42	H422	111.060°
C44	C43	C45	117.3(3)°		C44	C43	N5	110.7(3)°
C45	C43	N5	110.7(3)°		C44	C43	H431	106.167°
C45	C43	H431	105.379°		N5	C43	H431	105.722°
C43	C44	H441	109.336°		C43	C44	H443	110.602°
H441	C44	H443	110.110°		C43	C44	H442	108.062°
H441	C44	H442	107.404°		H443	C44	H442	111.238°
C43	C45	H451	108.255°		C43	C45	H453	108.692°
H451	C45	H453	110.077°		C43	C45	H452	109.716°
H451	C45	H452	109.433°		H453	C45	H452	110.627°
C47	C46	C48	118.1(3)°		C47	C46	N6	111.0(3)°
C48	C46	N6	110.3(2)°		C47	C46	H461	105.425°
C48	C46	H461	104.971°		N6	C46	H461	106.029°
C46	C47	H471	109.236°		C46	C47	H472	107.779°
H471	C47	H472	109.162°		C46	C47	H473	110.116°
H471	C47	H473	110.756°		H472	C47	H473	109.733°
C46	C48	H481	109.388°		C46	C48	H482	109.357°
H481	C48	H482	109.316°		C46	C48	H483	108.831°
H481	C48	H483	110.442°		H482	C48	H483	109.489°
C50	C49	C51	111.7(2)°		C50	C49	N6	112.0(2)°
C51	C49	N6	109.6(2)°		C50	C49	H491	107.935°
C51	C49	H491	107.944°		N6	C49	H491	107.395°
C49	C50	H501	109.856°		C49	C50	H502	108.815°
H501	C50	H502	110.416°		C49	C50	H503	108.379°
H501	C50	H503	109.211°		H502	C50	H503	110.133°
C49	C51	H511	109.280°		C49	C51	H512	108.449°
H511	C51	H512	110.603°		C49	C51	H513	109.598°
H511	C51	H513	110.248°		H512	C51	H513	108.632°
P2	C52	C53	160.4(2)°		P2	C52	C54	137.6(2)°
C53	C52	C54	61.87(18)°		C52	C53	C54	59.28(17)°
C52	C53	N7	149.5(3)°		C54	C53	N7	151.2(2)°
C52	C54	C53	58.85(18)°		C52	C54	N8	146.8(2)°
C53	C54	N8	154.3(2)°		C56	C55	C57	113.0(3)°
C56	C55	N7	110.2(3)°		C57	C55	N7	110.4(2)°
C56	C55	H551	107.935°		C57	C55	H551	108.146°
N7	C55	H551	107.015°		C55	C56	H561	110.085°
C55	C56	H562	110.081°		H561	C56	H562	109.597°

C55	C56	H563	108.309°		H561	C56	H563	109.504°
H562	C56	H563	109.240°		C55	C57	H572	109.864°
C55	C57	H571	109.544°		H572	C57	H571	108.199°
C55	C57	H573	109.493°		H572	C57	H573	109.949°
H571	C57	H573	109.774°		C59	C58	C60	113.3(3)°
C59	C58	N7	111.0(3)°		C60	C58	N7	110.0(3)°
C59	C58	H581	107.156°		C60	C58	H581	107.848°
N7	C58	H581	107.325°		C58	C59	H591	108.652°
C58	C59	H592	108.974°		H591	C59	H592	110.312°
C58	C59	H593	108.601°		H591	C59	H593	109.923°
H592	C59	H593	110.333°		C58	C60	H602	109.175°
C58	C60	H601	107.985°		H602	C60	H601	109.288°
C58	C60	H603	110.212°		H602	C60	H603	110.581°
H601	C60	H603	109.551°		C62	C61	C63	115.1(2)°
C62	C61	N8	109.9(2)°		C63	C61	N8	110.9(2)°
C62	C61	H611	108.177°		C63	C61	H611	106.954°
N8	C61	H611	105.238°		C61	C62	H621	109.833°
C61	C62	H622	109.258°		H621	C62	H622	109.237°
C61	C62	H623	109.511°		H621	C62	H623	110.260°
H622	C62	H623	108.718°		C61	C63	H631	110.531°
C61	C63	H633	108.590°		H631	C63	H633	109.019°
C61	C63	H632	108.912°		H631	C63	H632	109.856°
H633	C63	H632	109.915°		C65	C64	C66	112.0(2)°
C65	C64	N8	109.8(2)°		C66	C64	N8	111.5(2)°
C65	C64	H641	108.009°		C66	C64	H641	107.468°
N8	C64	H641	107.905°		C64	C65	H652	110.704°
C64	C65	H651	110.141°		H652	C65	H651	108.668°
C64	C65	H653	109.744°		H652	C65	H653	108.563°
H651	C65	H653	108.979°		C64	C66	H661	109.447°
C64	C66	H663	108.093°		H661	C66	H663	110.765°
C64	C66	H662	109.317°		H661	C66	H662	109.874°
H663	C66	H662	109.311°		P2	C67	C68	119.73(19)°
P2	C67	C72	120.15(19)°		C68	C67	C72	120.0(2)°
C67	C68	C69	120.3(3)°		C67	C68	H681	119.664°
C69	C68	H681	120.040°		C68	C69	C70	119.4(3)°
C68	C69	H691	120.502°		C70	C69	H691	120.141°
C69	C70	C71	120.8(3)°		C69	C70	H701	118.170°
C71	C70	H701	121.041°		C70	C71	C72	120.0(3)°
C70	C71	H711	119.837°		C72	C71	H711	120.194°
C67	C72	C71	119.6(3)°		C67	C72	H721	119.505°
C71	C72	H721	120.942°		C2	N1	C4	119.4(2)°
C2	N1	C7	123.0(2)°		C4	N1	C7	117.6(2)°
C3	N2	C10	120.9(3)°		C3	N2	C13	120.7(2)°

C10	N2	C13	118.3(2)°		C17	N3	C19	120.8(2)°
C17	N3	C22	122.1(2)°		C19	N3	C22	117.1(2)°
C18	N4	C25	122.4(2)°		C18	N4	C28	119.8(2)°
C25	N4	C28	117.7(2)°		C38	N5	C40	121.2(2)°
C38	N5	C43	121.3(2)°		C40	N5	C43	117.5(2)°
C39	N6	C46	121.9(2)°		C39	N6	C49	119.9(2)°
C46	N6	C49	118.1(2)°		C53	N7	C55	119.7(2)°
C53	N7	C58	122.0(2)°		C55	N7	C58	118.2(2)°
C54	N8	C61	122.0(2)°		C54	N8	C64	119.1(2)°
C61	N8	C64	118.9(2)°		F1	B1	F4	105.6(4)°
F1	B1	F40	109.0(3)°		F4	B1	F40	41.6(3)°
F1	B1	F30	113.5(3)°		F4	B1	F30	67.6(3)°
F40	B1	F30	104.14(10)°		F1	B1	F3	105.5(4)°
F4	B1	F3	104.14(10)°		F40	B1	F3	136.8(3)°
F30	B1	F3	36.5(3)°		F1	B1	F2	120.7(4)°
F4	B1	F2	105.85(10)°		F40	B1	F2	68.9(3)°
F30	B1	F2	124.7(4)°		F3	B1	F2	113.60(10)°
F1	B1	F20	110.8(3)°		F4	B1	F20	138.1(3)°
F40	B1	F20	105.25(10)°		F30	B1	F20	113.55(10)°
F3	B1	F20	85.6(4)°		F2	B1	F20	36.5(3)°
F6	B2	F80	108.09(9)°		F6	B2	F8	107.17(9)°
F80	B2	F8	28.2(3)°		F6	B2	F50	107.61(9)°
F80	B2	F50	103.61(9)°		F8	B2	F50	128.1(2)°
F6	B2	F5	108.34(9)°		F80	B2	F5	77.2(3)°
F8	B2	F5	103.99(9)°		F50	B2	F5	27.8(3)°
F6	B2	F7	113.69(9)°		F80	B2	F7	132.20(17)°
F8	B2	F7	113.81(9)°		F50	B2	F7	85.2(3)°
F5	B2	F7	109.29(9)°		F6	B2	F70	113.68(9)°
F80	B2	F70	114.42(9)°		F8	B2	F70	90.7(2)°
F50	B2	F70	108.76(9)°		F5	B2	F70	128.63(19)°
F7	B2	F70	25.6(3)°		F9	B3	F10	109.3(4)°
F9	B3	F11	110.5(3)°		F10	B3	F11	110.1(3)°
F9	B3	F12	108.5(3)°		F10	B3	F12	108.8(4)°
F11	B3	F12	109.5(3)°		B2	F80	F8	80.5(6)°
B2	F8	F80	71.4(7)°		B2	F50	F5	71.9(8)°
B2	F5	F50	80.4(8)°		B1	F4	F40	71.7(5)°
B1	F4	F30	52.5(3)°		F40	F4	F30	117.2(7)°
B1	F40	F4	66.6(5)°		B1	F40	F2	48.3(3)°
F4	F40	F2	109.7(6)°		B1	F30	F4	59.9(3)°
B1	F30	F3	77.8(6)°		F4	F30	F3	137.6(8)°
B1	F3	F30	65.7(6)°		B1	F2	F40	62.8(4)°
B1	F2	F20	77.8(7)°		F40	F2	F20	140.4(9)°
B1	F20	F2	65.8(7)°		B2	F7	F70	80.0(11)°

B2	F70	F7	74.4(11)°	

Composé 70



a = 15.1213(8) Å α = 100.2733(19)°
b = 15.8916(8) Å β = 102.1108(19)°
c = 15.9479(7) Å γ = 95.048(2)°

Volume	3655.5(3) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C_{50} H_{84} $B_{1.50}$ $Cl_{4.50}$ F_6 N_4 P_2 Pd_2	M_r	1305.74
Cell determined from	9722 reflections	Cell θ range =	2 - 21°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.10 × 0.10 × 0.12 mm
D_x	1.19	F000	1344.000
μ	0.745 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.78	T_{max}	0.93

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	107802
Independent reflections	7724
Rint	0.0580
θ_{max}	20.9238
h =	-15 → 14
k =	-15 → 15
l =	0 → 16

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.94 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	2.29 e $Å^{-3}$
Reflections used	5805
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	535
S =	1.07
R-factor	0.073
weighted R-factor	0.078
Δ/σ_{max}	0.0014
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.611 0.539 0.305

Distances

Pd1	P1	2.233(2)Å		Pd1	Cl1	2.269(3)Å
Pd1	Cl2	2.319(2)Å		Pd1	Cl3	2.410(2)Å
Pd2	P2	2.235(2)Å		Pd2	Cl2	2.395(2)Å
Pd2	Cl3	2.317(2)Å		Pd2	Cl4	2.263(3)Å
P1	C1	1.783(9)Å		P1	C16	1.840(11)Å
P1	C39	1.82(2)Å		P1	C390	1.79(2)Å
P2	C20	1.799(9)Å		P2	C35	1.861(12)Å
P2	C45	1.750(15)Å		P2	C51	1.86(2)Å
C1	C2	1.412(13)Å		C1	C3	1.381(13)Å
C2	C3	1.382(14)Å		C2	N1	1.292(12)Å
C3	N2	1.287(12)Å		C4	C5	1.478(14)Å
C4	C6	1.461(15)Å		C4	N2	1.496(12)Å
C4	H41	0.930Å		C5	H51	0.963Å
C5	H52	0.959Å		C5	H53	0.956Å
C6	H61	0.961Å		C6	H62	0.962Å
C6	H63	0.962Å		C7	C8	1.53(2)Å
C7	C9	1.430(17)Å		C7	C70	0.294Å
C7	C80	1.40(2)Å		C7	N2	1.500(14)Å
C7	H71	0.942Å		C7	H701	1.205Å
C8	C70	1.45(2)Å		C8	C80	1.165Å
C8	H81	0.938Å		C8	H82	0.888Å
C8	H83	1.058Å		C8	H801	1.023Å
C8	H803	1.284Å		C9	C70	1.447(17)Å
C9	H91	0.930Å		C9	H92	0.930Å
C9	H93	0.930Å		C9	H94	0.930Å
C9	H95	0.930Å		C9	H96	0.930Å
C10	C11	1.465(17)Å		C10	C12	1.499(15)Å
C10	N1	1.466(14)Å		C10	H101	0.984Å
C11	H111	0.960Å		C11	H112	0.959Å
C11	H113	0.964Å		C12	H121	0.968Å
C12	H122	0.960Å		C12	H123	0.963Å
C13	C14	1.529(17)Å		C13	C15	1.525(19)Å
C13	N1	1.495(15)Å		C13	H131	0.980Å
C14	H141	0.958Å		C14	H142	0.961Å
C14	H143	0.962Å		C15	H151	0.964Å
C15	H152	0.961Å		C15	H153	0.963Å
C16	C17	1.541(15)Å		C16	C18	1.566(18)Å
C16	C19	1.48(2)Å		C17	H171	0.965Å
C17	H172	0.957Å		C17	H173	0.959Å
C18	H181	0.966Å		C18	H182	0.963Å
C18	H183	0.960Å		C19	H191	1.003Å
C19	H192	1.000Å		C19	H193	1.006Å

C20	C21	1.373(13)Å		C20	C22	1.368(13)Å
C21	C22	1.393(14)Å		C21	N3	1.289(12)Å
C22	N4	1.317(13)Å		C23	C24	1.413(15)Å
C23	C25	1.424(16)Å		C23	C230	0.259Å
C23	N4	1.472(13)Å		C23	H231	0.919Å
C23	H2301	1.197Å		C24	C230	1.395(15)Å
C24	H241	0.930Å		C24	H242	0.930Å
C24	H243	0.930Å		C24	H244	0.930Å
C24	H245	0.930Å		C24	H246	0.930Å
C25	C230	1.431(16)Å		C25	H251	0.930Å
C25	H252	0.930Å		C25	H253	0.930Å
C25	H254	0.930Å		C25	H255	0.930Å
C25	H256	0.930Å		C26	C27	1.456(19)Å
C26	C28	1.460(19)Å		C26	N4	1.503(14)Å
C26	H261	0.982Å		C27	H271	0.957Å
C27	H272	0.959Å		C27	H273	0.961Å
C28	H281	0.962Å		C28	H282	0.961Å
C28	H283	0.960Å		C29	C30	1.404(16)Å
C29	C31	1.428(18)Å		C29	C290	0.268Å
C29	C310	1.452(19)Å		C29	N3	1.550(13)Å
C29	H291	0.938Å		C29	H2901	1.170Å
C30	C290	1.484(16)Å		C30	H301	0.930Å
C30	H302	0.930Å		C30	H303	0.930Å
C30	H304	0.930Å		C30	H305	0.930Å
C30	H306	0.930Å		C31	C290	1.399(17)Å
C31	C310	0.773Å		C31	H311	0.941Å
C31	H312	0.935Å		C31	H313	0.944Å
C31	H3101	1.255Å		C31	H3103	0.815Å
C32	C33	1.500(16)Å		C32	C34	1.518(16)Å
C32	N3	1.460(13)Å		C32	H321	0.979Å
C33	H331	0.952Å		C33	H332	0.959Å
C33	H333	0.963Å		C34	H341	0.959Å
C34	H342	0.965Å		C34	H343	0.956Å
C35	C36	1.511(18)Å		C35	C37	1.629(16)Å
C35	C38	1.493(15)Å		C36	H361	0.969Å
C36	H362	0.962Å		C36	H363	0.965Å
C37	H371	0.963Å		C37	H372	0.971Å
C37	H373	0.966Å		C38	H381	0.962Å
C38	H382	0.964Å		C38	H383	0.967Å
C39	C40	1.392Å		C39	C44	1.393Å
C39	C390	0.26(6)Å		C39	C400	1.19(5)Å
C39	C440	1.61(6)Å		C40	C41	1.393Å
C40	C390	1.64(6)Å		C40	C400	0.55(4)Å

C40	C410	1.59(4)Å		C40	H4001	0.790Å
C40	H401	0.938Å		C41	C42	1.393Å
C41	C400	1.45(5)Å		C41	C410	0.69(4)Å
C41	H411	0.934Å		C41	H4101	0.925Å
C42	C43	1.392Å		C42	C410	1.06(5)Å
C42	C420	0.55(6)Å		C42	H4201	1.106Å
C42	H421	0.926Å		C43	C44	1.393Å
C43	C420	0.96(5)Å		C43	C430	0.47(4)Å
C43	C440	1.57(5)Å		C43	H431	0.923Å
C44	C390	1.19(5)Å		C44	C430	1.34(5)Å
C44	C440	0.41(4)Å		C44	H441	0.927Å
C45	C46	1.397Å		C45	C50	1.393Å
C45	C51	0.28(7)Å		C45	C52	1.29(5)Å
C45	C56	1.68(7)Å		C46	C47	1.397Å
C46	C51	1.13(6)Å		C46	C55	1.37(6)Å
C46	C56	0.41(4)Å		C46	H461	0.907Å
C47	C48	1.393Å		C47	C54	0.86(4)Å
C47	C55	0.65(4)Å		C47	C56	1.60(5)Å
C47	H471	0.930Å		C48	C49	1.397Å
C48	C53	0.74(4)Å		C48	C54	0.78(4)Å
C48	H481	0.954Å		C48	H531	1.260Å
C49	C50	1.397Å		C49	C52	1.19(5)Å
C49	C53	0.76(4)Å		C49	H491	0.956Å
C49	H531	0.876Å		C50	C51	1.59(6)Å
C50	C52	0.54(3)Å		C50	H501	0.932Å
C50	H521	0.532Å		C51	C52	1.408Å
C51	C56	1.402Å		C52	C53	1.397Å
C52	H521	0.916Å		C53	C54	1.402Å
C53	H531	0.851Å		C54	C55	1.408Å
C54	H471	1.283Å		C54	H481	1.205Å
C54	H541	0.871Å		C55	C56	1.397Å
C55	H471	0.669Å		C55	H551	0.953Å
C56	H461	0.507Å		C56	H561	1.015Å
C70	C80	1.53(2)Å		C70	N2	1.469(14)Å
C70	H71	1.230Å		C70	H701	0.920Å
C80	H71	1.183Å		C80	H82	1.216Å
C80	H801	0.985Å		C80	H802	0.796Å
C80	H803	0.975Å		C230	N4	1.531(13)Å
C230	H231	1.173Å		C230	H2301	0.942Å
C290	C310	1.53(2)Å		C290	N3	1.471(13)Å
C290	H291	1.193Å		C290	H2901	0.923Å
C310	H311	0.885Å		C310	H313	1.058Å
C310	H3101	0.941Å		C310	H3102	0.927Å

C310	H3103	0.949Å		C390	C400	1.392Å
C390	C440	1.395Å		C400	C410	1.394Å
C400	H4001	0.920Å		C410	C420	1.395Å
C410	H4101	0.923Å		C420	C430	1.392Å
C420	H4201	0.933Å		C420	H421	1.127Å
C430	C440	1.394Å		C430	H431	0.740Å
C430	H4301	0.940Å		C440	H4401	0.938Å
C440	H441	0.666Å		B1	F1	1.38(3)Å
B1	F2	1.23(3)Å		B1	F3	1.31(3)Å
B1	F4	1.31(3)Å		B2	B3	0.778Å
B2	F5	1.302(16)Å		B2	F6	1.356(17)Å
B2	F7	1.346(17)Å		B2	F9	1.21(3)Å
B3	F5	1.370(17)Å		B3	F6	1.313(16)Å
B3	F7	1.346(17)Å		B3	F8	1.29(3)Å
H82	H803	0.694Å		H91	H95	0.792Å
H92	H96	0.681Å		H93	H94	0.794Å
H241	H246	0.614Å		H242	H245	0.682Å
H243	H244	0.712Å		H251	H254	0.275Å
H252	H256	0.384Å		H253	H255	0.386Å
H301	H304	0.778Å		H311	H3101	0.405Å
H313	H3103	0.280Å		H461	H561	0.511Å
H501	H521	0.618Å		H4401	H441	0.533Å
H431	H4301	0.615Å		H4201	H421	0.698Å
H4001	H401	0.658Å				

Angles

P1	Pd1	Cl1	91.39(10)°		P1	Pd1	Cl2	95.10(8)°
Cl1	Pd1	Cl2	173.33(10)°		P1	Pd1	Cl3	177.76(10)°
Cl1	Pd1	Cl3	90.40(9)°		Cl2	Pd1	Cl3	83.07(8)°
P2	Pd2	Cl2	176.84(10)°		P2	Pd2	Cl3	96.22(8)°
Cl2	Pd2	Cl3	83.45(8)°		P2	Pd2	Cl4	89.82(9)°
Cl2	Pd2	Cl4	90.58(9)°		Cl3	Pd2	Cl4	173.81(10)°
Pd1	P1	C1	106.3(3)°		Pd1	P1	C16	110.7(4)°
C1	P1	C16	110.3(5)°		Pd1	P1	C39	115.2(10)°
C1	P1	C39	103.1(9)°		C16	P1	C39	110.9(10)°
Pd1	P1	C390	123.5(10)°		C1	P1	C390	99.3(9)°
C16	P1	C390	105.9(10)°		C39	P1	C390	8.3(19)°
Pd2	P2	C20	106.1(3)°		Pd2	P2	C35	116.1(4)°
C20	P2	C35	109.1(4)°		Pd2	P2	C45	111.1(9)°
C20	P2	C45	103.7(10)°		C35	P2	C45	109.9(11)°
Pd2	P2	C51	119.2(14)°		C20	P2	C51	99.5(13)°
C35	P2	C51	105.3(15)°		C45	P2	C51	8(2)°
P1	C1	C2	152.1(8)°		P1	C1	C3	145.2(8)°
C2	C1	C3	59.3(6)°		C1	C2	C3	59.2(7)°

C1	C2	N1	144.5(9)°		C3	C2	N1	156.0(8)°
C1	C3	C2	61.5(7)°		C1	C3	N2	147.0(9)°
C2	C3	N2	150.9(8)°		C5	C4	C6	118.0(9)°
C5	C4	N2	111.7(8)°		C6	C4	N2	114.1(9)°
C5	C4	H41	103.056°		C6	C4	H41	104.125°
N2	C4	H41	103.758°		C4	C5	H51	109.307°
C4	C5	H52	110.390°		H51	C5	H52	109.609°
C4	C5	H53	107.715°		H51	C5	H53	109.712°
H52	C5	H53	110.079°		C4	C6	H61	107.887°
C4	C6	H62	109.561°		H61	C6	H62	109.717°
C4	C6	H63	108.852°		H61	C6	H63	110.058°
H62	C6	H63	110.711°		C8	C7	C9	126.4(13)°
C8	C7	C70	67.9(11)°		C9	C7	C70	87.4(10)°
C8	C7	C80	46.6(6)°		C9	C7	C80	115.3(14)°
C70	C7	C80	112.1(12)°		C8	C7	N2	107.6(12)°
C9	C7	N2	113.0(10)°		C70	C7	N2	78.3(6)°
C80	C7	N2	130.8(13)°		C8	C7	H71	99.578°
C9	C7	H71	103.162°		C70	C7	H71	167.080°
C80	C7	H71	56.741°		N2	C7	H71	103.729°
C8	C7	H701	56.993°		C9	C7	H701	90.236°
C70	C7	H701	12.537°		C80	C7	H701	99.915°
N2	C7	H701	88.418°		H71	C7	H701	156.295°
C7	C8	C70	10.87(19)°		C7	C8	C80	60.8(11)°
C70	C8	C80	71.1(12)°		C7	C8	H81	114.655°
C70	C8	H81	117.142°		C80	C8	H81	104.498°
C7	C8	H82	118.579°		C70	C8	H82	123.088°
C80	C8	H82	71.197°		H81	C8	H82	112.522°
C7	C8	H83	106.788°		C70	C8	H83	95.927°
C80	C8	H83	156.426°		H81	C8	H83	98.928°
H82	C8	H83	102.263°		C7	C8	H801	96.057°
C70	C8	H801	106.106°		C80	C8	H801	53.043°
H81	C8	H801	53.231°		H82	C8	H801	82.497°
C7	C8	H803	87.799°		C70	C8	H803	93.386°
C80	C8	H803	46.607°		H81	C8	H803	129.755°
H82	C8	H803	30.966°		H83	C8	H801	150.182°
H83	C8	H803	117.566°		H801	C8	H803	81.499°
C7	C9	C70	11.72(14)°		C7	C9	H91	109.820°
C70	C9	H91	116.373°		C7	C9	H92	109.808°
C70	C9	H92	114.104°		H91	C9	H92	109.476°
C7	C9	H93	108.769°		C70	C9	H93	97.111°
H91	C9	H93	109.477°		H92	C9	H93	109.475°
C7	C9	H94	115.177°		C70	C9	H94	109.040°
H91	C9	H94	60.063°		H92	C9	H94	134.662°

H93	C9	H94	50.545°		C7	C9	H95	98.430°
C70	C9	H95	110.133°		H91	C9	H95	50.430°
H92	C9	H95	67.998°		H93	C9	H95	151.282°
C7	C9	H96	114.155°		C70	C9	H96	109.223°
H91	C9	H96	134.159°		H92	C9	H96	42.945°
H93	C9	H96	67.853°		H94	C9	H95	109.476°
H94	C9	H96	109.476°		H95	C9	H96	109.476°
C11	C10	C12	116.2(12)°		C11	C10	N1	112.7(9)°
C12	C10	N1	113.3(9)°		C11	C10	H101	103.765°
C12	C10	H101	104.711°		N1	C10	H101	104.616°
C10	C11	H111	109.061°		C10	C11	H112	110.516°
H111	C11	H112	108.751°		C10	C11	H113	109.876°
H111	C11	H113	109.240°		H112	C11	H113	109.370°
C10	C12	H121	109.153°		C10	C12	H122	111.084°
H121	C12	H122	109.487°		C10	C12	H123	107.396°
H121	C12	H123	109.606°		H122	C12	H123	110.079°
C14	C13	C15	113.5(12)°		C14	C13	N1	112.4(12)°
C15	C13	N1	111.1(10)°		C14	C13	H131	106.518°
C15	C13	H131	106.317°		N1	C13	H131	106.486°
C13	C14	H141	111.639°		C13	C14	H142	108.844°
H141	C14	H142	109.770°		C13	C14	H143	107.771°
H141	C14	H143	109.803°		H142	C14	H143	108.952°
C13	C15	H151	109.755°		C13	C15	H152	107.695°
H151	C15	H152	109.720°		C13	C15	H153	110.245°
H151	C15	H153	109.825°		H152	C15	H153	109.570°
P1	C16	C17	113.4(8)°		P1	C16	C18	108.7(9)°
C17	C16	C18	106.0(9)°		P1	C16	C19	109.9(8)°
C17	C16	C19	112.3(12)°		C18	C16	C19	106.1(12)°
C16	C17	H171	109.324°		C16	C17	H172	110.677°
H171	C17	H172	109.013°		C16	C17	H173	109.271°
H171	C17	H173	109.237°		H172	C17	H173	109.297°
C16	C18	H181	108.781°		C16	C18	H182	109.192°
H181	C18	H182	109.842°		C16	C18	H183	109.432°
H181	C18	H183	109.463°		H182	C18	H183	110.109°
C16	C19	H191	106.586°		C16	C19	H192	108.501°
H191	C19	H192	111.370°		C16	C19	H193	107.184°
H191	C19	H193	111.610°		H192	C19	H193	111.334°
P2	C20	C21	148.9(8)°		P2	C20	C22	145.8(8)°
C21	C20	C22	61.1(6)°		C20	C21	C22	59.3(6)°
C20	C21	N3	147.2(9)°		C22	C21	N3	153.2(8)°
C20	C22	C21	59.6(7)°		C20	C22	N4	147.0(9)°
C21	C22	N4	153.0(8)°		C24	C23	C25	128.3(11)°
C24	C23	C230	80.7(9)°		C25	C23	C230	86.2(9)°

C24	C23	N4	116.1(9)°		C25	C23	N4	115.2(10)°
C230	C23	N4	98.3(6)°		C24	C23	H231	91.324°
C25	C23	H231	92.134°		C230	C23	H231	168.250°
N4	C23	H231	92.939°		C24	C23	H2301	85.969°
C25	C23	H2301	87.401°		C230	C23	H2301	7.894°
N4	C23	H2301	90.722°		H231	C23	H2301	176.142°
C23	C24	C230	10.55(11)°		C23	C24	H241	109.997°
C230	C24	H241	108.640°		C23	C24	H242	109.050°
C230	C24	H242	118.579°		H241	C24	H242	109.475°
C23	C24	H243	109.351°		C230	C24	H243	100.693°
H241	C24	H243	109.476°		H242	C24	H243	109.477°
C23	C24	H244	110.450°		C230	C24	H244	108.965°
H241	C24	H244	137.960°		H242	C24	H244	66.861°
H243	C24	H244	45.016°		C23	C24	H245	99.641°
C230	C24	H245	109.601°		H241	C24	H245	74.224°
H242	C24	H245	43.024°		H243	C24	H245	146.585°
C23	C24	H246	117.763°		C230	C24	H246	109.833°
H241	C24	H246	38.578°		H242	C24	H246	129.912°
H243	C24	H246	71.480°		H244	C24	H245	109.475°
H244	C24	H246	109.476°		H245	C24	H246	109.476°
C23	C25	C230	10.40(12)°		C23	C25	H251	109.642°
C230	C25	H251	111.938°		C23	C25	H252	109.856°
C230	C25	H252	99.822°		H251	C25	H252	109.475°
C23	C25	H253	108.900°		C230	C25	H253	116.145°
H251	C25	H253	109.476°		H252	C25	H253	109.477°
C23	C25	H254	110.786°		C230	C25	H254	109.805°
H251	C25	H254	17.025°		H252	C25	H254	93.776°
H253	C25	H254	122.755°		C23	C25	H255	99.469°
C230	C25	H255	109.107°		H251	C25	H255	93.347°
H252	C25	H255	132.948°		H253	C25	H255	23.936°
C23	C25	H256	117.587°		C230	C25	H256	109.487°
H251	C25	H256	121.895°		H252	C25	H256	23.830°
H253	C25	H256	85.763°		H254	C25	H255	109.475°
H254	C25	H256	109.476°		H255	C25	H256	109.477°
C27	C26	C28	116.2(13)°		C27	C26	N4	112.8(11)°
C28	C26	N4	112.9(9)°		C27	C26	H261	105.724°
C28	C26	H261	103.587°		N4	C26	H261	104.215°
C26	C27	H271	108.025°		C26	C27	H272	108.971°
H271	C27	H272	109.788°		C26	C27	H273	110.356°
H271	C27	H273	109.975°		H272	C27	H273	109.698°
C26	C28	H281	109.856°		C26	C28	H282	109.611°
H281	C28	H282	109.829°		C26	C28	H283	107.782°
H281	C28	H283	109.819°		H282	C28	H283	109.915°

C30	C29	C31	126.4(12)°		C30	C29	C290	102.2(8)°
C31	C29	C290	78.4(9)°		C30	C29	C310	139.5(11)°
C31	C29	C310	31.1(4)°		C290	C29	C310	101.1(9)°
C30	C29	N3	113.4(9)°		C31	C29	N3	115.8(10)°
C290	C29	N3	68.0(6)°		C310	C29	N3	105.9(9)°
C30	C29	H291	96.269°		C31	C29	H291	97.027°
C290	C29	H291	159.911°		C310	C29	H291	68.682°
N3	C29	H291	97.448°		C30	C29	H2901	95.165°
C31	C29	H2901	67.336°		C290	C29	H2901	19.959°
C310	C29	H2901	95.568°		N3	C29	H2901	87.939°
H291	C29	H2901	164.195°		C29	C30	C290	10.16(12)°
C29	C30	H301	108.862°		C290	C30	H301	109.624°
C29	C30	H302	109.157°		C290	C30	H302	99.792°
H301	C30	H302	109.474°		C29	C30	H303	110.378°
C290	C30	H303	118.431°		H301	C30	H303	109.476°
H302	C30	H303	109.476°		C29	C30	H304	116.129°
C290	C30	H304	108.497°		H301	C30	H304	49.437°
H302	C30	H304	60.839°		H303	C30	H304	133.063°
C29	C30	H305	100.369°		C290	C30	H305	109.929°
H301	C30	H305	62.750°		H302	C30	H305	150.209°
H303	C30	H305	54.304°		C29	C30	H306	111.458°
C290	C30	H306	109.971°		H301	C30	H306	139.677°
H302	C30	H306	56.084°		H303	C30	H306	55.919°
H304	C30	H305	109.476°		H304	C30	H306	109.475°
H305	C30	H306	109.476°		C29	C31	C290	10.81(14)°
C29	C31	C310	76.2(11)°		C290	C31	C310	84.1(11)°
C29	C31	H311	110.795°		C290	C31	H311	109.409°
C310	C31	H311	61.286°		C29	C31	H312	111.230°
C290	C31	H312	102.334°		C310	C31	H312	169.198°
H311	C31	H312	108.097°		C29	C31	H313	111.344°
C290	C31	H313	121.131°		C310	C31	H313	75.349°
H311	C31	H313	107.379°		H312	C31	H313	107.834°
C29	C31	H3101	100.713°		C290	C31	H3101	101.268°
C310	C31	H3101	48.462°		H311	C31	H3101	13.507°
H312	C31	H3101	121.113°		C29	C31	H3103	125.006°
C290	C31	H3103	135.441°		C310	C31	H3103	73.370°
H311	C31	H3103	92.880°		H312	C31	H3103	106.668°
H313	C31	H3101	104.273°		H313	C31	H3103	16.269°
H3101	C31	H3103	91.906°		C33	C32	C34	113.6(11)°
C33	C32	N3	112.8(10)°		C34	C32	N3	113.3(9)°
C33	C32	H321	106.235°		C34	C32	H321	105.000°
N3	C32	H321	104.946°		C32	C33	H331	108.676°
C32	C33	H332	109.703°		H331	C33	H332	109.729°

C32	C33	H333	109.201°		H331	C33	H333	109.680°
H332	C33	H333	109.830°		C32	C34	H341	109.429°
C32	C34	H342	109.813°		H341	C34	H342	109.191°
C32	C34	H343	108.920°		H341	C34	H343	109.846°
H342	C34	H343	109.630°		P2	C35	C36	110.7(8)°
P2	C35	C37	107.4(8)°		C36	C35	C37	106.8(10)°
P2	C35	C38	113.1(8)°		C36	C35	C38	113.9(11)°
C37	C35	C38	104.4(10)°		C35	C36	H361	108.425°
C35	C36	H362	109.634°		H361	C36	H362	109.733°
C35	C36	H363	109.703°		H361	C36	H363	109.410°
H362	C36	H363	109.912°		C35	C37	H371	110.904°
C35	C37	H372	107.145°		H371	C37	H372	109.689°
C35	C37	H373	110.761°		H371	C37	H373	109.303°
H372	C37	H373	108.995°		C35	C38	H381	111.883°
C35	C38	H382	107.349°		H381	C38	H382	109.743°
C35	C38	H383	109.172°		H381	C38	H383	109.100°
H382	C38	H383	109.559°		P1	C39	C40	123.6(16)°
P1	C39	C44	116.4(16)°		C40	C39	C44	119.992°
P1	C39	C390	79(8)°		C40	C39	C390	157(8)°
C44	C39	C390	37(9)°		P1	C39	C400	132(3)°
C40	C39	C400	22.6(17)°		C44	C39	C400	106.9(18)°
C390	C39	C400	138(9)°		P1	C39	C440	107(2)°
C40	C39	C440	128.3(19)°		C44	C39	C440	13.3(15)°
C390	C39	C440	32(9)°		C400	C39	C440	118(3)°
C39	C40	C41	119.999°		C39	C40	C390	3.6(15)°
C41	C40	C390	116.4(15)°		C39	C40	C400	57(5)°
C41	C40	C400	84(5)°		C390	C40	C400	54(5)°
C39	C40	C410	100.2(15)°		C41	C40	C410	25.5(17)°
C390	C40	C410	97(2)°		C400	C40	C410	59(4)°
C39	C40	H4001	106.347°		C41	C40	H4001	114.392°
C390	C40	H4001	108.126°		C400	C40	H4001	85.081°
C410	C40	H4001	110.099°		C39	C40	H401	118.695°
C41	C40	H401	121.259°		C390	C40	H401	122.211°
C400	C40	H401	127.714°		C410	C40	H401	136.766°
H4001	C40	H401	43.750°		C40	C41	C42	120.008°
C40	C41	C400	22.0(14)°		C42	C41	C400	103.8(17)°
C40	C41	C410	94(4)°		C42	C41	C410	48(4)°
C400	C41	C410	72(4)°		C40	C41	H411	118.308°
C42	C41	H411	121.607°		C400	C41	H411	130.909°
C410	C41	H411	125.643°		C40	C41	H4101	129.581°
C42	C41	H4101	82.844°		C400	C41	H4101	116.684°
C410	C41	H4101	68.002°		H411	C41	H4101	57.677°
C41	C42	C43	119.993°		C41	C42	C410	29(3)°

C43	C42	C410	105(2)°		C41	C42	C420	141(5)°
C43	C42	C420	30(4)°		C410	C42	C420	116(7)°
C41	C42	H4201	153.744°		C43	C42	H4201	84.037°
C410	C42	H4201	141.435°		C420	C42	H4201	57.361°
C41	C42	H421	118.363°		C43	C42	H421	121.640°
C410	C42	H421	126.075°		C420	C42	H421	96.284°
H4201	C42	H421	38.925°		C42	C43	C44	119.999°
C42	C43	C420	17(3)°		C44	C43	C420	133(2)°
C42	C43	C430	152(9)°		C44	C43	C430	74(6)°
C420	C43	C430	151(9)°		C42	C43	C440	130(2)°
C44	C43	C440	14.4(18)°		C420	C43	C440	144(4)°
C430	C43	C440	60(5)°		C42	C43	H431	118.734°
C44	C43	H431	121.218°		C420	C43	H431	105.415°
C430	C43	H431	52.863°		C440	C43	H431	110.181°
C39	C44	C43	120.008°		C39	C44	C390	8(2)°
C43	C44	C390	128(2)°		C39	C44	C430	137(3)°
C43	C44	C430	19.9(18)°		C390	C44	C430	145(4)°
C39	C44	C440	115(8)°		C43	C44	C440	108(8)°
C390	C44	C440	111(8)°		C430	C44	C440	89(8)°
C39	C44	H441	120.763°		C43	C44	H441	119.150°
C390	C44	H441	113.189°		C430	C44	H441	100.732°
C440	C44	H441	39.801°		P2	C45	C46	120.8(15)°
P2	C45	C50	119.1(15)°		C46	C45	C50	119.890°
P2	C45	C51	109(8)°		C46	C45	C51	15(12)°
C50	C45	C51	132(7)°		P2	C45	C52	140(3)°
C46	C45	C52	98.6(16)°		C50	C45	C52	23.0(16)°
C51	C45	C52	110(7)°		P2	C45	C56	109.5(15)°
C46	C45	C56	11.4(14)°		C50	C45	C56	130.8(16)°
C51	C45	C56	10(13)°		C52	C45	C56	110(3)°
C45	C46	C47	120.195°		C45	C46	C51	4(3)°
C47	C46	C51	123(2)°		C45	C46	C55	147.4(17)°
C47	C46	C55	27.2(16)°		C51	C46	C55	150(3)°
C45	C46	C56	127(9)°		C47	C46	C56	112(9)°
C51	C46	C56	124(9)°		C55	C46	C56	85(9)°
C45	C46	H461	118.957°		C47	C46	H461	120.559°
C51	C46	H461	116.099°		C55	C46	H461	93.377°
C56	C46	H461	10.330°		C46	C47	C48	119.917°
C46	C47	C54	148(3)°		C48	C47	C54	30(3)°
C46	C47	C55	74(5)°		C48	C47	C55	166(6)°
C54	C47	C55	137(6)°		C46	C47	C56	14(2)°
C48	C47	C56	133(2)°		C54	C47	C56	162(4)°
C55	C47	C56	61(4)°		C46	C47	H471	120.176°
C48	C47	H471	119.713°		C54	C47	H471	91.377°

C55	C47	H471	46.028°		C56	C47	H471	106.421°
C47	C48	C49	119.889°		C47	C48	C53	110(3)°
C49	C48	C53	22(4)°		C47	C48	C54	34(3)°
C49	C48	C54	151(4)°		C53	C48	C54	134(8)°
C47	C48	H481	119.455°		C49	C48	H481	120.642°
C53	C48	H481	126.436°		C54	C48	H481	87.251°
C47	C48	H531	150.209°		C49	C48	H531	38.071°
C53	C48	H531	40.838°		C54	C48	H531	152.469°
H481	C48	H531	86.290°		C48	C49	C50	120.196°
C48	C49	C52	99.8(20)°		C50	C49	C52	22.5(19)°
C48	C49	C53	21(5)°		C50	C49	C53	111(3)°
C52	C49	C53	89(4)°		C48	C49	H491	117.570°
C50	C49	H491	122.221°		C52	C49	H491	141.084°
C53	C49	H491	122.633°		C48	C49	H531	62.496°
C50	C49	H531	156.088°		C52	C49	H531	140.716°
C53	C49	H531	62.231°		H491	C49	H531	60.451°
C45	C50	C49	119.913°		C45	C50	C51	7.5(16)°
C49	C50	C51	112.5(16)°		C45	C50	C52	68(5)°
C49	C50	C52	57(6)°		C51	C50	C52	61(6)°
C45	C50	H501	123.364°		C49	C50	H501	116.722°
C51	C50	H501	130.703°		C52	C50	H501	155.736°
C45	C50	H521	126.002°		C49	C50	H521	100.042°
C51	C50	H521	129.655°		C52	C50	H521	116.727°
H501	C50	H521	39.038°		P2	C51	C45	63(7)°
P2	C51	C46	132(3)°		C45	C51	C46	162(15)°
P2	C51	C50	104(2)°		C45	C51	C50	41(7)°
C46	C51	C50	124(3)°		P2	C51	C52	122(2)°
C45	C51	C52	60(8)°		C46	C51	C52	106.4(18)°
C50	C51	C52	19.6(12)°		P2	C51	C56	118(2)°
C45	C51	C56	168(15)°		C46	C51	C56	14.1(17)°
C50	C51	C56	137.6(16)°		C52	C51	C56	120.398°
C45	C52	C49	153(5)°		C45	C52	C50	89(5)°
C49	C52	C50	100(7)°		C45	C52	C51	11(3)°
C49	C52	C51	146(2)°		C50	C52	C51	100(6)°
C45	C52	C53	130(3)°		C49	C52	C53	32.9(17)°
C50	C52	C53	133(7)°		C51	C52	C53	120.009°
C45	C52	H521	104.525°		C49	C52	H521	96.182°
C50	C52	H521	31.269°		C51	C52	H521	114.808°
C53	C52	H521	125.095°		C48	C53	C49	137(9)°
C48	C53	C52	134(3)°		C49	C53	C52	59(4)°
C48	C53	C54	24(4)°		C49	C53	C54	155(5)°
C52	C53	C54	119.593°		C48	C53	H531	104.346°
C49	C53	H531	65.695°		C52	C53	H531	118.444°

C54	C53	H531	121.962°		C47	C54	C48	116(4)°
C47	C54	C53	102(3)°		C48	C54	C53	23(4)°
C47	C54	C55	19(3)°		C48	C54	C55	134(3)°
C53	C54	C55	120.399°		C47	C54	H471	46.458°
C48	C54	H471	155.629°		C53	C54	H471	148.513°
C55	C54	H471	28.323°		C47	C54	H481	161.038°
C48	C54	H481	52.261°		C53	C54	H481	70.740°
C55	C54	H481	162.484°		H471	C54	H481	138.135°
C47	C54	H541	134.550°		C48	C54	H541	106.997°
C53	C54	H541	123.325°		C55	C54	H541	116.269°
H471	C54	H541	88.101°		H481	C54	H541	54.747°
C46	C55	C47	79(5)°		C46	C55	C54	103.0(17)°
C47	C55	C54	25(4)°		C46	C55	C56	17.1(17)°
C47	C55	C56	95(4)°		C54	C55	C56	120.006°
C46	C55	H471	167.718°		C47	C55	H471	89.463°
C54	C55	H471	65.392°		C56	C55	H471	172.699°
C46	C55	H551	132.030°		C47	C55	H551	149.267°
C54	C55	H551	124.481°		C56	C55	H551	115.266°
H471	C55	H551	60.091°		C45	C56	C46	42(8)°
C45	C56	C47	95(2)°		C46	C56	C47	54(7)°
C45	C56	C51	2(3)°		C46	C56	C51	42(8)°
C47	C56	C51	95.7(13)°		C45	C56	C55	119.5(14)°
C46	C56	C55	78(8)°		C47	C56	C55	24.0(13)°
C51	C56	C55	119.594°		C45	C56	H461	123.374°
C46	C56	H461	161.304°		C47	C56	H461	140.906°
C51	C56	H461	122.999°		C55	C56	H461	116.962°
C45	C56	H561	119.097°		C46	C56	H561	157.229°
C47	C56	H561	145.016°		C51	C56	H561	118.692°
C55	C56	H561	121.134°		H461	C56	H561	4.354°
C7	C70	C8	101.3(12)°		C7	C70	C9	80.9(9)°
C8	C70	C9	132.0(13)°		C7	C70	C80	57.6(10)°
C8	C70	C80	45.9(6)°		C9	C70	C80	106.6(13)°
C7	C70	N2	90.3(6)°		C8	C70	N2	114.0(12)°
C9	C70	N2	113.9(10)°		C80	C70	N2	122.7(12)°
C7	C70	H71	9.853°		C8	C70	H71	91.699°
C9	C70	H71	89.001°		C80	C70	H71	49.165°
N2	C70	H71	92.145°		C7	C70	H701	163.480°
C8	C70	H701	64.365°		C9	C70	H701	102.393°
C80	C70	H701	106.238°		N2	C70	H701	102.785°
H71	C70	H701	155.321°		C7	C80	C8	72.6(12)°
C7	C80	C70	10.2(2)°		C8	C80	C70	63.0(11)°
C7	C80	H71	41.725°		C8	C80	H71	110.210°
C70	C80	H71	51.887°		C7	C80	H82	106.987°

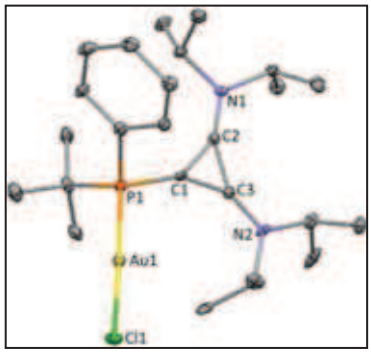
C8	C80	H82	43.740°		C70	C80	H82	96.857°
H71	C80	H82	148.702°		C7	C80	H801	106.642°
C8	C80	H801	56.056°		C70	C80	H801	102.017°
H71	C80	H801	114.385°		H82	C80	H801	69.176°
C7	C80	H802	103.845°		C8	C80	H802	168.858°
C70	C80	H802	113.970°		H71	C80	H802	63.649°
H82	C80	H802	145.120°		C7	C80	H803	109.957°
C8	C80	H803	73.159°		C70	C80	H803	102.579°
H71	C80	H803	138.645°		H82	C80	H803	34.796°
H801	C80	H802	116.656°		H801	C80	H803	101.589°
H802	C80	H803	117.760°		C23	C230	C24	88.8(9)°
C23	C230	C25	83.4(9)°		C24	C230	C25	129.3(11)°
C23	C230	N4	72.1(6)°		C24	C230	N4	113.6(9)°
C25	C230	N4	111.3(9)°		C23	C230	H231	9.175°
C24	C230	H231	82.610°		C25	C230	H231	82.229°
N4	C230	H231	80.853°		C23	C230	H2301	169.942°
C24	C230	H2301	97.902°		C25	C230	H2301	97.975°
N4	C230	H2301	98.271°		H231	C230	H2301	179.111°
C29	C290	C30	67.7(8)°		C29	C290	C31	90.8(10)°
C30	C290	C31	122.6(11)°		C29	C290	C310	69.0(8)°
C30	C290	C310	125.8(11)°		C31	C290	C310	30.2(4)°
C29	C290	N3	102.3(6)°		C30	C290	N3	113.5(9)°
C31	C290	N3	123.1(11)°		C310	C290	N3	106.2(10)°
C29	C290	H291	15.667°		C30	C290	H291	82.106°
C31	C290	H291	87.708°		C310	C290	H291	61.192°
N3	C290	H291	91.192°		C29	C290	H2901	154.360°
C30	C290	H2901	102.283°		C31	C290	H2901	74.551°
C310	C290	H2901	102.833°		N3	C290	H2901	103.333°
H291	C290	H2901	161.301°		C29	C310	C31	72.7(10)°
C29	C310	C290	9.91(14)°		C31	C310	C290	65.7(10)°
C29	C310	H311	112.522°		C31	C310	H311	68.766°
C290	C310	H311	102.870°		C29	C310	H313	102.836°
C31	C310	H313	59.691°		C290	C310	H313	103.666°
H311	C310	H313	102.458°		C29	C310	H3101	118.028°
C31	C310	H3101	93.622°		C290	C310	H3101	110.380°
H311	C310	H3101	25.375°		H313	C310	H3101	121.651°
C29	C310	H3102	102.659°		C31	C310	H3102	156.031°
C290	C310	H3102	111.980°		H311	C310	H3102	132.241°
H313	C310	H3102	99.940°		C29	C310	H3103	111.898°
C31	C310	H3103	55.367°		C290	C310	H3103	110.480°
H311	C310	H3103	88.024°		H313	C310	H3103	14.777°
H3101	C310	H3102	108.792°		H3101	C310	H3103	106.934°
H3102	C310	H3103	108.111°		P1	C390	C39	93(9)°

P1	C390	C40	111.8(20)°		C39	C390	C40	20(7)°
P1	C390	C44	132(3)°		C39	C390	C44	135(11)°
C40	C390	C44	116(3)°		P1	C390	C400	119.4(15)°
C39	C390	C400	35(7)°		C40	C390	C400	18.5(13)°
C44	C390	C400	106.4(18)°		P1	C390	C440	120.4(15)°
C39	C390	C440	140(10)°		C40	C390	C440	126.1(17)°
C44	C390	C440	16.0(16)°		C400	C390	C440	119.984°
C39	C400	C40	101(5)°		C39	C400	C41	133(4)°
C40	C400	C41	74(5)°		C39	C400	C390	7(2)°
C40	C400	C390	107(6)°		C41	C400	C390	131(2)°
C39	C400	C410	125(2)°		C40	C400	C410	101(5)°
C41	C400	C410	28.0(18)°		C390	C400	C410	119.926°
C39	C400	H4001	115.252°		C40	C400	H4001	58.762°
C41	C400	H4001	101.620°		C390	C400	H4001	121.135°
C410	C400	H4001	118.909°		C40	C410	C41	61(3)°
C40	C410	C42	129(4)°		C41	C410	C42	103(6)°
C40	C410	C400	19.6(18)°		C41	C410	C400	80(4)°
C42	C410	C400	130(3)°		C40	C410	C420	127(2)°
C41	C410	C420	122(5)°		C42	C410	C420	21(3)°
C400	C410	C420	120.090°		C40	C410	H4101	110.792°
C41	C410	H4101	68.316°		C42	C410	H4101	104.609°
C400	C410	H4101	121.678°		C420	C410	H4101	118.209°
C42	C420	C43	133(7)°		C42	C420	C410	43(5)°
C43	C420	C410	112(3)°		C42	C420	C430	135(5)°
C43	C420	C430	9(3)°		C410	C420	C430	119.984°
C42	C420	H4201	92.934°		C43	C420	H4201	126.188°
C410	C420	H4201	121.871°		C430	C420	H4201	118.141°
C42	C420	H421	54.755°		C43	C420	H421	155.310°
C410	C420	H421	88.689°		C430	C420	H421	145.995°
H4201	C420	H421	38.180°		C43	C430	C44	86(6)°
C43	C430	C420	19(6)°		C44	C430	C420	104.5(17)°
C43	C430	C440	103(5)°		C44	C430	C440	17.1(15)°
C420	C430	C440	119.925°		C43	C430	H431	96.446°
C44	C430	H431	153.901°		C420	C430	H431	83.096°
C440	C430	H431	151.752°		C43	C430	H4301	136.979°
C44	C430	H4301	132.911°		C420	C430	H4301	121.416°
C440	C430	H4301	118.597°		H431	C430	H4301	40.754°
C39	C440	C43	99(2)°		C39	C440	C44	51(7)°
C43	C440	C44	58(7)°		C39	C440	C390	5.7(19)°
C43	C440	C390	103.2(15)°		C44	C440	C390	53(7)°
C39	C440	C430	115.4(15)°		C43	C440	C430	17.1(15)°
C44	C440	C430	74(7)°		C390	C440	C430	120.091°
C39	C440	H4401	123.797°		C43	C440	H4401	137.430°

C44	C440	H4401	148.932°		C390	C440	H4401	119.087°
C430	C440	H4401	120.769°		C39	C440	H441	120.182°
C43	C440	H441	123.579°		C44	C440	H441	116.969°
C390	C440	H441	114.502°		C430	C440	H441	113.168°
H4401	C440	H441	33.702°		C2	N1	C10	122.6(9)°
C2	N1	C13	119.0(9)°		C10	N1	C13	117.9(9)°
C3	N2	C4	118.9(8)°		C3	N2	C7	127.2(9)°
C4	N2	C7	113.7(9)°		C3	N2	C70	116.3(9)°
C4	N2	C70	124.7(9)°		C7	N2	C70	11.32(11)°
C21	N3	C29	118.0(8)°		C21	N3	C32	118.9(8)°
C29	N3	C32	123.0(9)°		C21	N3	C290	127.7(9)°
C29	N3	C290	9.72(9)°		C32	N3	C290	113.3(9)°
C22	N4	C23	124.5(8)°		C22	N4	C26	118.3(8)°
C23	N4	C26	117.0(9)°		C22	N4	C230	114.8(8)°
C23	N4	C230	9.64(9)°		C26	N4	C230	126.6(9)°
Pd1	Cl2	Pd2	91.61(8)°		Pd1	Cl3	Pd2	91.29(8)°
F1	B1	F2	107.4(20)°		F1	B1	F3	106.9(19)°
F2	B1	F3	118(2)°		F1	B1	F4	110(2)°
F2	B1	F4	105(2)°		F3	B1	F4	109(2)°
B3	B2	F5	77.9(11)°		B3	B2	F6	70.0(10)°
F5	B2	F6	114.4(14)°		B3	B2	F7	73.2(10)°
F5	B2	F7	118.8(14)°		F6	B2	F7	104.4(13)°
B3	B2	F9	166.9(13)°		F5	B2	F9	90.7(16)°
F6	B2	F9	109.9(16)°		F7	B2	F9	118.6(18)°
B2	B3	F5	68.4(10)°		B2	B3	F6	76.1(11)°
F5	B3	F6	112.8(14)°		B2	B3	F7	73.2(11)°
F5	B3	F7	114.1(14)°		F6	B3	F7	106.8(13)°
B2	B3	F8	166.9(11)°		F5	B3	F8	100.5(15)°
F6	B3	F8	103.3(16)°		F7	B3	F8	118.9(17)°
B2	F5	B3	33.7(4)°		B2	F6	B3	33.9(4)°
B2	F7	B3	33.6(4)°		C7	H71	C70	3.066°
C7	H71	C80	81.534°		C70	H71	C80	78.949°
C8	H82	C80	65.063°		C8	H82	H803	107.875°
C80	H82	H803	53.263°		C9	H91	H95	64.785°
C9	H92	H96	68.526°		C9	H93	H94	64.727°
C9	H94	H93	64.727°		C9	H95	H91	64.785°
C9	H96	H92	68.529°		C23	H231	C230	2.575°
C24	H241	H246	70.710°		C24	H242	H245	68.488°
C24	H243	H244	67.492°		C24	H244	H243	67.492°
C24	H245	H242	68.487°		C24	H246	H241	70.712°
C25	H251	H254	81.488°		C25	H252	H256	78.085°
C25	H253	H255	78.033°		C25	H254	H251	81.487°
C25	H255	H253	78.031°		C25	H256	H252	78.086°

C29	H291	C290	4.422°		C30	H301	H304	65.281°
C30	H304	H301	65.281°		C31	H311	C310	49.948°
C31	H311	H3101	133.617°		C310	H311	H3101	85.049°
C31	H313	C310	44.960°		C31	H313	H3103	54.712°
C310	H313	H3103	59.927°		C46	H461	C56	8.366°
C46	H461	H561	163.290°		C56	H461	H561	171.319°
C47	H471	C54	42.166°		C47	H471	C55	44.509°
C54	H471	C55	86.284°		C48	H481	C54	40.488°
C50	H501	H521	32.860°		C50	H521	C52	32.004°
C50	H521	H501	108.103°		C52	H521	H501	140.090°
C48	H531	C49	79.433°		C48	H531	C53	34.816°
C49	H531	C53	52.074°		C56	H561	H461	4.327°
C7	H701	C70	3.984°		C8	H801	C80	70.901°
C8	H803	C80	60.234°		C8	H803	H82	41.159°
C80	H803	H82	91.941°		C23	H2301	C230	2.164°
C29	H2901	C290	5.681°		C31	H3101	C310	37.916°
C31	H3101	H311	32.876°		C310	H3101	H311	69.576°
C31	H3103	C310	51.263°		C31	H3103	H313	109.019°
C310	H3103	H313	105.296°		C440	H4401	H441	43.918°
C44	H441	C440	23.230°		C44	H441	H4401	124.776°
C440	H441	H4401	102.380°		C43	H431	C430	30.691°
C43	H431	H4301	117.958°		C430	H431	H4301	87.401°
C430	H4301	H431	51.845°		C42	H4201	C420	29.705°
C42	H4201	H421	56.433°		C420	H4201	H421	86.137°
C42	H421	C420	28.961°		C42	H421	H4201	84.642°
C420	H421	H4201	55.683°		C41	H4101	C410	43.682°
C40	H4001	C400	36.157°		C40	H4001	H401	80.183°
C400	H4001	H401	115.517°		C40	H401	H4001	56.067°

Composé 71



a = 45.6207(11) Å α = 90°
b = 27.5266(5) Å β = 90°
c = 10.8807(2) Å γ = 90°

Volume	13663.8(5) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	F d d 2	Z =	16
Formula	$C_{25.50}$ $H_{44.5}$ Au_1 B_1 Cl_2 F_4 N_2 $O_{0.75}$ P_1	M_r	776.80
Cell determined from	6803 reflections	Cell θ range =	5 - 71°

Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	brown	Size	0.05 × 0.08 × 0.15 mm
D_x	1.51	F000	6160.000
μ	10.327		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.33	T_{max}	0.60

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	14644
Independent reflections	5703
Rint	0.0414
θ_{max}	71.0525
h =	-55 → 53
k =	-32 → 24
l =	-13 → 13

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-1.24 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	1.47 e $Å^{-3}$
Reflections used	5114
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	335
S =	0.98
R-factor	0.038
weighted R-factor	0.045
Δ/σ_{max}	0.0030
Flack parameter	0.054(12)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	16.6 -13.1 10.8

Distances

Au1	P1	2.2316(18)Å		Au1	Cl1	2.2860(18)Å
P1	C1	1.789(8)Å		P1	C16	1.847(8)Å
P1	C20	1.823(8)Å		C1	C2	1.411(10)Å
C1	C3	1.394(11)Å		C2	C3	1.430(11)Å
C2	N1	1.277(10)Å		C3	N2	1.320(10)Å
C4	C5	1.535(12)Å		C4	C6	1.505(11)Å
C4	N1	1.487(9)Å		C4	H41	0.980Å
C5	H53	0.954Å		C5	H52	0.961Å
C5	H51	0.953Å		C6	H61	0.966Å
C6	H62	0.963Å		C6	H63	0.966Å

C7	C8	1.536(11)Å		C7	C9	1.494(11)Å
C7	N1	1.520(9)Å		C7	H71	0.984Å
C8	H83	0.965Å		C8	H82	0.956Å
C8	H81	0.964Å		C9	H93	0.958Å
C9	H92	0.960Å		C9	H91	0.961Å
C10	C11	1.526(11)Å		C10	C12	1.530(12)Å
C10	N2	1.479(10)Å		C10	H101	0.983Å
C11	H111	0.962Å		C11	H112	0.958Å
C11	H113	0.963Å		C12	H123	0.959Å
C12	H122	0.958Å		C12	H121	0.956Å
C13	C14	1.504(11)Å		C13	C15	1.515(11)Å
C13	N2	1.489(9)Å		C13	H131	0.976Å
C14	H143	0.962Å		C14	H142	0.960Å
C14	H141	0.953Å		C15	H151	0.958Å
C15	H152	0.956Å		C15	H153	0.961Å
C16	C17	1.527(11)Å		C16	C18	1.542(11)Å
C16	C19	1.537(12)Å		C17	H173	0.961Å
C17	H172	0.960Å		C17	H171	0.963Å
C18	H181	0.956Å		C18	H182	0.962Å
C18	H183	0.961Å		C19	H193	0.965Å
C19	H192	0.958Å		C19	H191	0.961Å
C20	C21	1.380(11)Å		C20	C25	1.419(11)Å
C21	C22	1.396(12)Å		C21	H211	0.933Å
C22	C23	1.374(12)Å		C22	H221	0.930Å
C23	C24	1.410(13)Å		C23	H231	0.929Å
C24	C25	1.358(11)Å		C24	H241	0.931Å
C25	H251	0.930Å		F1	B1	1.411(12)Å
F2	B1	1.399(11)Å		F3	B1	1.378(11)Å
F4	B1	1.372(13)Å		C26	Cl2	1.67(2)Å
C26	Cl3	1.85(2)Å		C26	O1	1.61(3)Å
C26	H261	0.950Å		C26	H262	0.950Å
O1	H262	0.681Å				

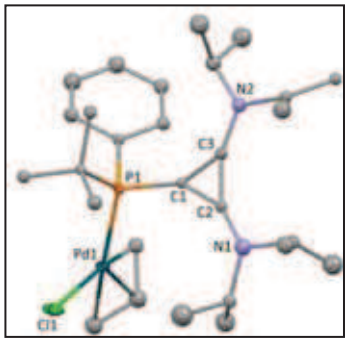
Angles

P1	Au1	Cl1	177.51(7)°		Au1	P1	C1	113.3(2)°
Au1	P1	C16	110.4(3)°		C1	P1	C16	106.4(3)°
Au1	P1	C20	112.6(2)°		C1	P1	C20	100.8(3)°
C16	P1	C20	112.9(4)°		P1	C1	C2	145.9(6)°
P1	C1	C3	152.3(6)°		C2	C1	C3	61.3(5)°
C1	C2	C3	58.8(5)°		C1	C2	N1	146.8(7)°
C3	C2	N1	154.4(7)°		C1	C3	C2	59.9(5)°
C1	C3	N2	150.0(7)°		C2	C3	N2	150.1(7)°
C5	C4	C6	114.4(7)°		C5	C4	N1	111.2(6)°
C6	C4	N1	110.5(6)°		C5	C4	H41	106.443°

C6	C4	H41	107.078°		N1	C4	H41	106.727°
C4	C5	H53	109.160°		C4	C5	H52	109.616°
H53	C5	H52	109.137°		C4	C5	H51	109.449°
H53	C5	H51	109.486°		H52	C5	H51	109.976°
C4	C6	H61	109.151°		C4	C6	H62	109.523°
H61	C6	H62	109.373°		C4	C6	H63	109.722°
H61	C6	H63	109.565°		H62	C6	H63	109.492°
C8	C7	C9	115.7(6)°		C8	C7	N1	110.0(6)°
C9	C7	N1	111.2(6)°		C8	C7	H71	107.023°
C9	C7	H71	106.288°		N1	C7	H71	106.051°
C7	C8	H83	108.770°		C7	C8	H82	108.739°
H83	C8	H82	109.609°		C7	C8	H81	109.065°
H83	C8	H81	110.310°		H82	C8	H81	110.310°
C7	C9	H93	109.659°		C7	C9	H92	110.417°
H93	C9	H92	108.857°		C7	C9	H91	109.182°
H93	C9	H91	109.599°		H92	C9	H91	109.112°
C11	C10	C12	113.1(7)°		C11	C10	N2	110.0(7)°
C12	C10	N2	110.1(7)°		C11	C10	H101	108.184°
C12	C10	H101	108.560°		N2	C10	H101	106.797°
C10	C11	H111	109.250°		C10	C11	H112	110.400°
H111	C11	H112	108.823°		C10	C11	H113	108.390°
H111	C11	H113	109.907°		H112	C11	H113	110.060°
C10	C12	H123	109.250°		C10	C12	H122	110.206°
H123	C12	H122	110.024°		C10	C12	H121	108.483°
H123	C12	H121	109.099°		H122	C12	H121	109.748°
C14	C13	C15	113.5(7)°		C14	C13	N2	112.0(7)°
C15	C13	N2	110.7(6)°		C14	C13	H131	107.871°
C15	C13	H131	106.084°		N2	C13	H131	106.271°
C13	C14	H143	109.876°		C13	C14	H142	109.141°
H143	C14	H142	110.125°		C13	C14	H141	109.137°
H143	C14	H141	109.192°		H142	C14	H141	109.350°
C13	C15	H151	110.539°		C13	C15	H152	110.653°
H151	C15	H152	108.595°		C13	C15	H153	109.755°
H151	C15	H153	108.408°		H152	C15	H153	108.835°
P1	C16	C17	113.9(5)°		P1	C16	C18	107.7(5)°
C17	C16	C18	111.3(7)°		P1	C16	C19	106.9(6)°
C17	C16	C19	109.3(7)°		C18	C16	C19	107.4(6)°
C16	C17	H173	109.424°		C16	C17	H172	109.358°
H173	C17	H172	109.069°		C16	C17	H171	110.806°
H173	C17	H171	109.166°		H172	C17	H171	108.991°
C16	C18	H181	110.553°		C16	C18	H182	110.090°
H181	C18	H182	109.030°		C16	C18	H183	110.089°
H181	C18	H183	107.740°		H182	C18	H183	109.291°

C16	C19	H193	110.044°		C16	C19	H192	109.293°
H193	C19	H192	109.464°		C16	C19	H191	109.085°
H193	C19	H191	109.385°		H192	C19	H191	109.556°
P1	C20	C21	126.3(6)°		P1	C20	C25	114.9(5)°
C21	C20	C25	118.7(7)°		C20	C21	C22	119.6(7)°
C20	C21	H211	119.146°		C22	C21	H211	121.207°
C21	C22	C23	121.3(9)°		C21	C22	H221	119.015°
C23	C22	H221	119.713°		C22	C23	C24	119.5(8)°
C22	C23	H231	120.115°		C24	C23	H231	120.432°
C23	C24	C25	119.4(8)°		C23	C24	H241	120.554°
C25	C24	H241	120.046°		C20	C25	C24	121.5(7)°
C20	C25	H251	118.860°		C24	C25	H251	119.601°
C2	N1	C4	119.1(6)°		C2	N1	C7	123.6(6)°
C4	N1	C7	116.9(6)°		C3	N2	C10	120.7(6)°
C3	N2	C13	119.8(6)°		C10	N2	C13	119.5(6)°
F1	B1	F2	109.0(7)°		F1	B1	F3	109.2(8)°
F2	B1	F3	108.8(8)°		F1	B1	F4	109.9(8)°
F2	B1	F4	109.6(8)°		F3	B1	F4	110.4(8)°
Cl2	C26	Cl3	107.4(11)°		Cl2	C26	O1	108.9(13)°
Cl3	C26	O1	117.0(13)°		Cl2	C26	H261	109.596°
Cl3	C26	H261	109.817°		O1	C26	H261	104.042°
Cl2	C26	H262	110.388°		Cl3	C26	H262	110.184°
O1	C26	H262	7.148°		H261	C26	H262	109.467°
C26	O1	H262	10.001°		C26	H262	O1	162.851°

Composé 73



a = 10.9860(3) Å α = 90°
b = 13.7217(4) Å β = 102.4542(13)°
c = 21.6737(6) Å γ = 90°

Volume	3190.35(16) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2_1/n	Z =	4
Formula	C_{28} H_{47} B_1 Cl_1 F_4 N_2 P_1 Pd_1	M_r	671.32
Cell determined from	9954 reflections	Cell θ range =	2 - 31°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	pale yellow	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.40 Mg m^{-3}	F000	1392.000
μ	0.759 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		

T_{min}	0.73	T_{max}	0.89

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	85664
Independent reflections	3279
Rint	0.0285
θ_{max}	32.7080
h =	-16 → 16
k =	-20 → 20
l =	-6 → 6

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.70 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	1.01 e $Å^{-3}$
Reflections used	2741
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	188
S =	1.08
R-factor	0.062
weighted R-factor	0.068
Δ/σ_{max}	0.0002
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.375 0.266 0.120

Distances

Pd1	P1	2.3096(18)Å		Pd1	Cl1	2.361(4)Å
Pd1	C26	2.157(9)Å		Pd1	C27	2.116(13)Å
Pd1	C28	2.194(8)Å		Pd1	H281	2.094Å
Pd1	H271	2.016Å		P1	C1	1.805(8)Å
P1	C16	1.901(8)Å		P1	C20	1.761(18)Å
C1	C2	1.378(19)Å		C1	C3	1.392(7)Å
C2	C3	1.403(18)Å		C2	N1	1.30(2)Å
C2	N10	1.28(2)Å		C3	N2	1.373(12)Å
C3	N20	1.285(11)Å		C4	C5	1.516(14)Å
C4	C6	1.44(3)Å		C4	C40	0.60(4)Å
C4	C50	1.60(2)Å		C4	N2	1.504(17)Å
C4	N20	1.482(15)Å		C4	H41	0.950Å
C5	C40	1.16(2)Å		C5	C50	0.95(4)Å
C5	H401	1.283Å		C5	H51	0.950Å
C5	H52	0.950Å		C5	H53	0.950Å
C5	H503	1.191Å		C6	C40	1.53(3)Å
C6	H61	0.950Å		C6	H62	0.950Å
C6	H63	0.950Å		C6	H64	0.950Å

C6	H65	0.950Å		C6	H66	0.950Å
C7	C8	1.536(11)Å		C7	C9	1.511(19)Å
C7	N2	1.39(2)Å		C7	N20	1.52(2)Å
C7	H71	0.965Å		C8	H81	0.962Å
C8	H83	0.961Å		C8	H82	0.957Å
C9	H91	0.952Å		C9	H92	0.960Å
C9	H93	0.960Å		C10	C11	1.36(4)Å
C10	C12	1.438(13)Å		C10	C100	0.62(3)Å
C10	C110	1.67(6)Å		C10	N1	1.502(17)Å
C10	N10	1.604(17)Å		C10	H101	0.950Å
C11	C100	1.42(4)Å		C11	C110	0.69(7)Å
C11	H1101	1.142Å		C11	H1103	0.871Å
C11	H111	0.950Å		C11	H112	0.950Å
C11	H113	0.950Å		C12	C100	1.55(2)Å
C12	H121	0.950Å		C12	H122	0.950Å
C12	H123	0.950Å		C12	H124	0.950Å
C12	H125	0.950Å		C12	H126	0.950Å
C13	C14	1.66(3)Å		C13	C15	1.36(3)Å
C13	C130	0.69(2)Å		C13	N1	1.49(3)Å
C13	N10	1.44(3)Å		C13	H131	0.950Å
C14	C130	1.23(2)Å		C14	H141	0.950Å
C14	H142	0.950Å		C14	H143	0.950Å
C14	H144	0.950Å		C14	H145	0.950Å
C14	H146	0.950Å		C15	C130	1.546(16)Å
C15	H151	0.950Å		C15	H152	0.950Å
C15	H153	0.950Å		C15	H154	0.950Å
C15	H155	0.950Å		C15	H156	0.950Å
C16	C17	1.565(13)Å		C16	C18	1.546(10)Å
C16	C19	1.48(2)Å		C17	H171	0.960Å
C17	H172	0.963Å		C17	H173	0.962Å
C18	H182	0.952Å		C18	H181	0.962Å
C18	H183	0.960Å		C19	H192	0.960Å
C19	H191	0.956Å		C19	H193	0.958Å
C20	C21	1.430(13)Å		C20	C25	1.51(2)Å
C21	C22	1.40(2)Å		C21	H211	0.931Å
C22	C23	1.368(19)Å		C22	H221	0.931Å
C23	C24	1.396(14)Å		C23	H231	0.927Å
C24	C25	1.27(3)Å		C24	H241	0.926Å
C25	H251	0.928Å		C26	C27	1.412(19)Å
C26	C28	1.369(12)Å		C26	H261	0.950Å
C27	H271	0.950Å		C27	H272	0.950Å
C28	H281	0.950Å		C28	H282	0.950Å
C40	C50	1.58(4)Å		C40	N2	1.74(3)Å

C40	N20	1.67(3)Å		C40	H401	0.950Å
C50	H51	1.201Å		C50	H53	0.875Å
C50	H501	0.950Å		C50	H502	0.950Å
C50	H503	0.950Å		C100	C110	1.51(7)Å
C100	N1	1.33(4)Å		C100	N10	1.42(4)Å
C100	H1001	0.950Å		C110	H1101	0.950Å
C110	H1102	0.950Å		C110	H1103	0.950Å
C110	H112	0.337Å		C110	H113	1.236Å
C130	N1	1.693(15)Å		C130	N10	1.610(16)Å
C130	H1301	0.950Å		N1	N10	0.106Å
N2	N20	0.144Å		B1	F1	1.423(12)Å
B1	F2	1.27(3)Å		B1	F3	1.314(13)Å
B1	F4	1.44(2)Å		H131	H1001	0.799Å
H141	H145	0.830Å		H142	H144	0.708Å
H151	H154	0.576Å		H152	H156	0.781Å
H153	H155	0.807Å		H1101	H112	0.777Å
H1103	H113	0.393Å		H121	H124	0.137Å
H122	H125	0.488Å		H123	H126	0.438Å
H51	H501	0.758Å		H53	H503	0.279Å
H61	H65	0.709Å		H62	H66	0.454Å
H63	H64	0.714Å				

Angles

P1	Pd1	Cl1	104.27(9)°		P1	Pd1	C26	128.5(3)°
Cl1	Pd1	C26	126.0(4)°		P1	Pd1	C27	93.9(2)°
Cl1	Pd1	C27	160.61(18)°		C26	Pd1	C27	38.6(5)°
P1	Pd1	C28	161.1(4)°		Cl1	Pd1	C28	93.5(4)°
C26	Pd1	C28	36.7(3)°		C27	Pd1	C28	67.8(4)°
P1	Pd1	H281	148.037°		Cl1	Pd1	H281	85.501°
C26	Pd1	H281	56.737°		C27	Pd1	H281	75.414°
C28	Pd1	H281	25.466°		P1	Pd1	H271	85.995°
Cl1	Pd1	H271	146.836°		C26	Pd1	H271	58.794°
C27	Pd1	H271	26.437°		C28	Pd1	H271	75.430°
H281	Pd1	H271	71.010°		Pd1	P1	C1	113.5(3)°
Pd1	P1	C16	118.6(3)°		C1	P1	C16	99.6(4)°
Pd1	P1	C20	111.2(2)°		C1	P1	C20	101.4(5)°
C16	P1	C20	110.8(6)°		P1	C1	C2	147.3(9)°
P1	C1	C3	150.6(10)°		C2	C1	C3	60.9(8)°
C1	C2	C3	60.1(8)°		C1	C2	N1	150.4(6)°
C3	C2	N1	149.5(8)°		C1	C2	N10	145.9(6)°
C3	C2	N10	153.9(8)°		N1	C2	N10	4.57(7)°
C1	C3	C2	59.1(8)°		C1	C3	N2	144.8(13)°
C2	C3	N2	156.1(11)°		C1	C3	N20	148.8(14)°
C2	C3	N20	152.1(11)°		N2	C3	N20	4.93(7)°

C5	C4	C6	118.5(19)°		C5	C4	C40	44(3)°
C6	C4	C40	86(5)°		C5	C4	C50	35.5(12)°
C6	C4	C50	126.4(17)°		C40	C4	C50	78(3)°
C5	C4	N2	108.8(11)°		C6	C4	N2	116.8(9)°
C40	C4	N2	103(2)°		C50	C4	N2	116.6(18)°
C5	C4	N20	104.7(10)°		C6	C4	N20	117.1(10)°
C40	C4	N20	97(2)°		C50	C4	N20	115.5(17)°
N2	C4	N20	5.47(7)°		C5	C4	H41	104.418°
C6	C4	H41	102.962°		C40	C4	H41	144.566°
C50	C4	H41	68.901°		N2	C4	H41	103.204°
N20	C4	H41	108.059°		C4	C5	C40	21(2)°
C4	C5	C50	76.8(14)°		C40	C5	C50	97(2)°
C4	C5	H401	66.290°		C40	C5	H401	45.440°
C50	C5	H401	141.291°		C4	C5	H51	111.556°
C40	C5	H51	109.937°		C50	C5	H51	78.345°
H401	C5	H51	103.966°		C4	C5	H52	111.234°
C40	C5	H52	93.279°		C50	C5	H52	164.250°
H401	C5	H52	51.696°		H51	C5	H52	109.478°
C4	C5	H53	105.535°		C40	C5	H53	123.634°
C50	C5	H53	54.789°		H401	C5	H53	146.022°
H51	C5	H53	109.475°		C4	C5	H503	109.162°
C40	C5	H503	128.439°		C50	C5	H503	51.147°
H401	C5	H503	153.426°		H51	C5	H503	101.923°
H52	C5	H53	109.476°		H52	C5	H503	113.166°
H53	C5	H503	7.552°		C4	C6	C40	23.1(17)°
C4	C6	H61	107.669°		C40	C6	H61	126.568°
C4	C6	H62	109.980°		C40	C6	H62	109.498°
H61	C6	H62	109.476°		C4	C6	H63	110.736°
C40	C6	H63	90.075°		H61	C6	H63	109.475°
H62	C6	H63	109.475°		C4	C6	H64	117.842°
C40	C6	H64	110.277°		H61	C6	H64	65.891°
H62	C6	H64	131.058°		H63	C6	H64	44.149°
C4	C6	H65	84.137°		C40	C6	H65	107.184°
H61	C6	H65	43.791°		H62	C6	H65	84.358°
H63	C6	H65	153.245°		C4	C6	H66	122.540°
C40	C6	H66	110.913°		H61	C6	H66	120.592°
H62	C6	H66	27.626°		H63	C6	H66	81.852°
H64	C6	H65	109.477°		H64	C6	H66	109.475°
H65	C6	H66	109.477°		C8	C7	C9	110.2(10)°
C8	C7	N2	113.1(13)°		C9	C7	N2	112.3(8)°
C8	C7	N20	115.8(13)°		C9	C7	N20	110.5(8)°
N2	C7	N20	2.75(3)°		C8	C7	H71	105.582°
C9	C7	H71	106.699°		N2	C7	H71	108.444°

N20	C7	H71	107.476°		C7	C8	H81	108.332°
C7	C8	H83	109.163°		H81	C8	H83	110.405°
C7	C8	H82	108.128°		H81	C8	H82	110.360°
H83	C8	H82	110.388°		C7	C9	H91	109.940°
C7	C9	H92	108.202°		H91	C9	H92	109.995°
C7	C9	H93	109.027°		H91	C9	H93	108.962°
H92	C9	H93	110.701°		C11	C10	C12	128(2)°
C11	C10	C100	83(4)°		C12	C10	C100	88(2)°
C11	C10	C110	23.8(16)°		C12	C10	C110	110(2)°
C100	C10	C110	64(5)°		C11	C10	N1	109.5(10)°
C12	C10	N1	110.8(10)°		C100	C10	N1	63(4)°
C110	C10	N1	109.3(14)°		C11	C10	N10	108.6(10)°
C12	C10	N10	111.2(10)°		C100	C10	N10	62(4)°
C110	C10	N10	108.3(13)°		N1	C10	N10	1.02(6)°
C11	C10	H101	99.496°		C12	C10	H101	102.785°
C100	C10	H101	164.021°		C110	C10	H101	121.559°
N1	C10	H101	102.158°		N10	C10	H101	102.939°
C10	C11	C100	25.7(17)°		C10	C11	C110	104(5)°
C100	C11	C110	83(5)°		C10	C11	H1101	125.818°
C100	C11	H1101	101.515°		C110	C11	H1101	56.102°
C10	C11	H1103	123.769°		C100	C11	H1103	131.227°
C110	C11	H1103	73.793°		H1101	C11	H1103	99.930°
C10	C11	H111	112.973°		C100	C11	H111	114.591°
C110	C11	H111	123.096°		H1101	C11	H111	67.216°
H1103	C11	H111	114.055°		C10	C11	H112	105.769°
C100	C11	H112	81.555°		C110	C11	H112	15.549°
H1101	C11	H112	42.374°		H1103	C11	H112	85.792°
C10	C11	H113	109.575°		C100	C11	H113	127.416°
C110	C11	H113	96.247°		H1101	C11	H113	121.439°
H1103	C11	H113	24.401°		H111	C11	H112	109.477°
H111	C11	H113	109.476°		H112	C11	H113	109.477°
C10	C12	C100	23.8(13)°		C10	C12	H121	104.174°
C100	C12	H121	106.083°		C10	C12	H122	133.135°
C100	C12	H122	113.056°		H121	C12	H122	109.475°
C10	C12	H123	88.184°		C100	C12	H123	109.187°
H121	C12	H123	109.476°		H122	C12	H123	109.476°
C10	C12	H124	110.018°		C100	C12	H124	113.838°
H121	C12	H124	8.252°		H122	C12	H124	107.457°
H123	C12	H124	103.337°		C10	C12	H125	109.179°
C100	C12	H125	86.283°		H121	C12	H125	107.033°
H122	C12	H125	29.763°		H123	C12	H125	133.863°
C10	C12	H126	109.203°		C100	C12	H126	125.070°
H121	C12	H126	117.462°		H122	C12	H126	83.049°

H123	C12	H126	26.625°		H124	C12	H125	109.475°
H124	C12	H126	109.475°		H125	C12	H126	109.476°
C14	C13	C15	114.5(12)°		C14	C13	C130	42(4)°
C15	C13	C130	92(3)°		C14	C13	N1	107.9(11)°
C15	C13	N1	122(3)°		C130	C13	N1	95(3)°
C14	C13	N10	105.9(12)°		C15	C13	N10	122(3)°
C130	C13	N10	91(3)°		N1	C13	N10	3.65(5)°
C14	C13	H131	103.739°		C15	C13	H131	102.807°
C130	C13	H131	144.989°		N1	C13	H131	103.031°
N10	C13	H131	106.584°		C13	C14	C130	21.9(19)°
C13	C14	H141	114.493°		C130	C14	H141	109.567°
C13	C14	H142	123.957°		C130	C14	H142	110.429°
H141	C14	H142	109.476°		C13	C14	H143	86.943°
C130	C14	H143	108.396°		H141	C14	H143	109.476°
H142	C14	H143	109.475°		C13	C14	H144	108.745°
C130	C14	H144	112.247°		H141	C14	H144	136.515°
H142	C14	H144	43.752°		H143	C14	H144	67.717°
C13	C14	H145	109.158°		C130	C14	H145	124.348°
H141	C14	H145	51.807°		H142	C14	H145	125.157°
H143	C14	H145	57.669°		C13	C14	H146	110.492°
C130	C14	H146	89.454°		H141	C14	H146	59.255°
H142	C14	H146	65.729°		H143	C14	H146	161.788°
H144	C14	H145	109.476°		H144	C14	H146	109.476°
H145	C14	H146	109.476°		C13	C15	C130	26.6(11)°
C13	C15	H151	102.283°		C130	C15	H151	108.265°
C13	C15	H152	134.749°		C130	C15	H152	110.412°
H151	C15	H152	109.475°		C13	C15	H153	88.441°
C130	C15	H153	109.716°		H151	C15	H153	109.476°
H152	C15	H153	109.476°		C13	C15	H154	108.947°
C130	C15	H154	128.734°		H151	C15	H154	35.323°
H152	C15	H154	115.681°		H153	C15	H154	74.957°
C13	C15	H155	109.875°		C130	C15	H155	111.088°
H151	C15	H155	140.107°		H152	C15	H155	62.008°
H153	C15	H155	50.295°		C13	C15	H156	109.578°
C130	C15	H156	84.904°		H151	C15	H156	80.043°
H152	C15	H156	48.559°		H153	C15	H156	157.795°
H154	C15	H155	109.475°		H154	C15	H156	109.476°
H155	C15	H156	109.476°		P1	C16	C17	108.8(8)°
P1	C16	C18	107.7(7)°		C17	C16	C18	108.7(10)°
P1	C16	C19	109.0(8)°		C17	C16	C19	112.2(9)°
C18	C16	C19	110.3(10)°		C16	C17	H171	110.099°
C16	C17	H172	109.108°		H171	C17	H172	109.969°
C16	C17	H173	106.653°		H171	C17	H173	110.613°

H172	C17	H173	110.335°		C16	C18	H182	110.126°
C16	C18	H181	109.249°		H182	C18	H181	109.335°
C16	C18	H183	106.807°		H182	C18	H183	110.871°
H181	C18	H183	110.415°		C16	C19	H192	109.609°
C16	C19	H191	109.007°		H192	C19	H191	109.234°
C16	C19	H193	109.582°		H192	C19	H193	110.040°
H191	C19	H193	109.350°		P1	C20	C21	123.2(11)°
P1	C20	C25	124.2(8)°		C21	C20	C25	112.2(15)°
C20	C21	C22	121.5(13)°		C20	C21	H211	119.158°
C22	C21	H211	119.311°		C21	C22	C23	121.9(10)°
C21	C22	H221	118.580°		C23	C22	H221	119.505°
C22	C23	C24	117.4(17)°		C22	C23	H231	121.916°
C24	C23	H231	120.709°		C23	C24	C25	123.9(15)°
C23	C24	H241	119.382°		C25	C24	H241	116.675°
C20	C25	C24	122.9(10)°		C20	C25	H251	118.835°
C24	C25	H251	118.245°		Pd1	C26	C27	69.2(5)°
Pd1	C26	C28	73.1(5)°		C27	C26	C28	119.6(10)°
Pd1	C26	H261	129.989°		C27	C26	H261	119.817°
C28	C26	H261	120.615°		Pd1	C27	C26	72.3(8)°
Pd1	C27	H271	70.871°		C26	C27	H271	119.348°
Pd1	C27	H272	129.009°		C26	C27	H272	120.651°
H271	C27	H272	120.000°		Pd1	C28	C26	70.2(5)°
Pd1	C28	H281	71.408°		C26	C28	H281	120.146°
Pd1	C28	H282	130.889°		C26	C28	H282	119.852°
H281	C28	H282	120.001°		C4	C40	C5	115(5)°
C4	C40	C6	71(4)°		C5	C40	C6	142(2)°
C4	C40	C50	80(4)°		C5	C40	C50	36.6(14)°
C6	C40	C50	121.4(13)°		C4	C40	N2	58(3)°
C5	C40	N2	114(3)°		C6	C40	N2	100.3(11)°
C50	C40	N2	105(3)°		C4	C40	N20	62(3)°
C5	C40	N20	113(3)°		C6	C40	N20	102.7(10)°
C50	C40	N20	106(3)°		N2	C40	N20	4.25(10)°
C4	C40	H401	167.686°		C5	C40	H401	74.185°
C6	C40	H401	107.349°		C50	C40	H401	110.297°
N2	C40	H401	112.032°		N20	C40	H401	107.853°
C4	C50	C5	67.6(16)°		C4	C50	C40	21.8(13)°
C5	C50	C40	46.6(16)°		C4	C50	H51	93.996°
C5	C50	H51	50.749°		C40	C50	H51	75.426°
C4	C50	H53	103.627°		C5	C50	H53	62.484°
C40	C50	H53	93.892°		H51	C50	H53	95.383°
C4	C50	H501	118.703°		C5	C50	H501	89.515°
C40	C50	H501	107.427°		H51	C50	H501	39.132°
H53	C50	H501	114.680°		C4	C50	H502	88.555°

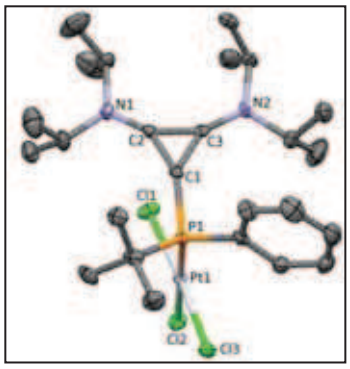
C5	C50	H502	154.988°		C40	C50	H502	110.239°
H51	C50	H502	143.427°		H53	C50	H502	119.454°
C4	C50	H503	118.611°		C5	C50	H503	77.548°
C40	C50	H503	110.714°		H51	C50	H503	101.189°
H53	C50	H503	16.947°		H501	C50	H502	109.475°
H501	C50	H503	109.477°		H502	C50	H503	109.475°
C10	C100	C11	72(3)°		C10	C100	C12	68(2)°
C11	C100	C12	115.8(17)°		C10	C100	C110	94(4)°
C11	C100	C110	27(2)°		C12	C100	C110	113(2)°
C10	C100	N1	93(6)°		C11	C100	N1	116.0(19)°
C12	C100	N1	114(3)°		C110	C100	N1	131.5(18)°
C10	C100	N10	95(6)°		C11	C100	N10	116.2(18)°
C12	C100	N10	116(3)°		C110	C100	N10	130.4(18)°
N1	C100	N10	2.66(7)°		C10	C100	H1001	158.603°
C11	C100	H1001	124.843°		C12	C100	H1001	90.955°
C110	C100	H1001	98.972°		N1	C100	H1001	90.889°
N10	C100	H1001	88.727°		C10	C110	C11	52(5)°
C10	C110	C100	21.9(14)°		C11	C110	C100	70(6)°
C10	C110	H1101	113.970°		C11	C110	H1101	86.579°
C100	C110	H1101	106.538°		C10	C110	H1102	118.826°
C11	C110	H1102	163.861°		C100	C110	H1102	105.706°
H1101	C110	H1102	109.476°		C10	C110	H1103	94.341°
C11	C110	H1103	61.672°		C100	C110	H1103	115.973°
H1101	C110	H1103	109.475°		H1102	C110	H1103	109.477°
C10	C110	H112	119.578°		C11	C110	H112	130.999°
C100	C110	H112	98.651°		H1101	C110	H112	49.985°
H1102	C110	H112	64.384°		C10	C110	H113	80.355°
C11	C110	H113	49.828°		C100	C110	H113	102.123°
H1101	C110	H113	112.803°		H1102	C110	H113	118.953°
H1103	C110	H112	144.678°		H1103	C110	H113	14.258°
H112	C110	H113	156.623°		C13	C130	C14	117(5)°
C13	C130	C15	61(2)°		C14	C130	C15	132.1(17)°
C13	C130	N1	61(3)°		C14	C130	N1	120.4(12)°
C15	C130	N1	100.6(10)°		C13	C130	N10	63(3)°
C14	C130	N10	120.7(12)°		C15	C130	N10	101.2(11)°
N1	C130	N10	2.28(4)°		C13	C130	H1301	145.947°
C14	C130	H1301	97.402°		C15	C130	H1301	98.579°
N1	C130	H1301	100.363°		N10	C130	H1301	98.094°
C2	N1	C10	118.5(10)°		C2	N1	C13	129.8(17)°
C10	N1	C13	111.1(18)°		C2	N1	C100	142.8(15)°
C10	N1	C100	24.5(17)°		C13	N1	C100	87(2)°
C2	N1	C130	110.3(11)°		C10	N1	C130	130.8(16)°
C13	N1	C130	24.0(10)°		C100	N1	C130	106.3(20)°

C2	N1	N10	73.5(4)°		C10	N1	N10	164.3(10)°
C13	N1	N10	59.6(13)°		C100	N1	N10	141.7(16)°
C130	N1	N10	37.1(10)°		C3	N2	C4	118.5(14)°
C3	N2	C7	122.3(8)°		C4	N2	C7	119.0(10)°
C3	N2	C40	100.9(13)°		C4	N2	C40	19.7(9)°
C7	N2	C40	136.6(12)°		C3	N2	N20	50.1(4)°
C4	N2	N20	78.8(7)°		C7	N2	N20	149.7(5)°
C40	N2	N20	59.1(7)°		C2	N10	C10	113.3(10)°
C2	N10	C13	137.3(18)°		C10	N10	C13	108.2(18)°
C2	N10	C100	135.9(15)°		C10	N10	C100	22.8(17)°
C13	N10	C100	86(2)°		C2	N10	C130	117.1(12)°
C10	N10	C130	129.4(16)°		C13	N10	C130	25.4(10)°
C100	N10	C130	106.6(19)°		C2	N10	N1	102.0(4)°
C10	N10	N1	14.6(10)°		C13	N10	N1	116.8(13)°
C100	N10	N1	35.7(16)°		C130	N10	N1	140.6(10)°
C3	N20	C4	126.5(15)°		C3	N20	C7	119.3(9)°
C4	N20	C7	112.6(10)°		C3	N20	C40	108.6(15)°
C4	N20	C40	20.9(10)°		C7	N20	C40	132.0(12)°
C3	N20	N2	125.0(5)°		C4	N20	N2	95.8(7)°
C7	N20	N2	27.6(5)°		C40	N20	N2	116.7(8)°
F1	B1	F2	121.4(13)°		F1	B1	F3	103.7(11)°
F2	B1	F3	123.6(16)°		F1	B1	F4	97.9(13)°
F2	B1	F4	96.3(8)°		F3	B1	F4	110.0(16)°
C13	H131	H1001	105.600°		C14	H141	H145	64.097°
C14	H142	H144	68.124°		C14	H144	H142	68.124°
C14	H145	H141	64.096°		C15	H151	H154	72.340°
C15	H152	H156	65.720°		C15	H153	H155	64.852°
C15	H154	H151	72.338°		C15	H155	H153	64.853°
C15	H156	H152	65.721°		C100	H1001	H131	152.180°
C11	H1101	C110	37.319°		C11	H1101	H112	55.463°
C110	H1101	H112	19.420°		C11	H1103	C110	44.535°
C11	H1103	H113	89.167°		C110	H1103	H113	129.149°
C11	H112	C110	33.451°		C11	H112	H1101	82.163°
C110	H112	H1101	110.595°		C11	H113	C110	33.924°
C11	H113	H1103	66.433°		C110	H113	H1103	36.593°
C12	H121	H124	85.876°		C12	H122	H125	75.118°
C12	H123	H126	76.688°		C12	H124	H121	85.872°
C12	H125	H122	75.119°		C12	H126	H123	76.687°
C5	H401	C40	60.376°		C5	H51	C50	50.906°
C5	H51	H501	102.663°		C50	H51	H501	52.229°
C5	H53	C50	62.727°		C5	H53	H503	145.856°
C50	H53	H503	96.911°		C50	H501	H51	88.640°
C5	H503	C50	51.304°		C5	H503	H53	26.592°

C50	H503	H53	66.142°		C6	H61	H65	68.104°
C6	H62	H66	76.188°		C6	H63	H64	67.925°
C6	H64	H63	67.927°		C6	H65	H61	68.104°
C6	H66	H62	76.186°		Pd1	H281	C28	83.125°
Pd1	H271	C27	82.692°					

Composé 75

avec contribution solvant squeezé



a = 10.9453(2) Å α = 90°
b = 18.3157(4) Å β = 90°
c = 21.3750(4) Å γ = 90°

Volume	4285.06(16) Å³	Crystal Class	orthorhombic
Space group	P 2_1 2_1 2_1	Z =	4
Formula	C_{25} H_{41} Cl_3 N_2 P_1 Pt_1	M_r	1000.48
Cell determined from	24230 reflections	Cell θ range =	3 - 28°
Temperature	173K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.06 × 0.12 × 0.12 mm
D_x	1.55	F000	1976.000
μ	3.99 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.66	T_{max}	0.81

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	92381
Independent reflections	10794
Rint	0.0514
θ_{max}	29.2322
h =	-15 → 14
k =	0 → 24
l =	0 → 28

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-1.02 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	2.01 e $Å^{-3}$
Reflections used	9291
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	290
S =	1.08

R-factor	0.052
weighted R-factor	0.061
Δ/σ_{max}	0.0014
Flack parameter	0.028(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	20.1 -16.2 14.3

Distances

Pt1	P1	2.2286(18)Å		Pt1	Cl1	2.292(2)Å
Pt1	Cl2	2.3650(19)Å		Pt1	Cl3	2.3087(19)Å
P1	C1	1.816(7)Å		P1	C16	1.883(8)Å
P1	C20	1.827(8)Å		C1	C2	1.380(11)Å
C1	C3	1.371(10)Å		C2	C3	1.396(11)Å
C2	N1	1.310(10)Å		C3	N2	1.325(10)Å
C4	C5	1.512(16)Å		C4	C6	1.516(18)Å
C4	N2	1.491(11)Å		C4	H41	0.982Å
C5	H53	0.961Å		C5	H51	0.966Å
C5	H52	0.957Å		C6	H61	0.962Å
C6	H62	0.962Å		C6	H63	0.960Å
C7	C8	1.497(16)Å		C7	C9	1.55(2)Å
C7	N2	1.499(11)Å		C7	H71	0.973Å
C8	H82	0.960Å		C8	H81	0.960Å
C8	H83	0.958Å		C9	H93	0.961Å
C9	H91	0.960Å		C9	H92	0.961Å
C10	C11	1.492(18)Å		C10	C12	1.527(16)Å
C10	N1	1.457(12)Å		C11	H111	0.958Å
C11	H112	0.960Å		C11	H113	0.962Å
C12	H122	0.960Å		C12	H123	0.957Å
C12	H121	0.960Å		C13	C14	1.49(2)Å
C13	C15	1.496(19)Å		C13	N1	1.511(12)Å
C13	H131	0.979Å		C14	H143	0.960Å
C14	H141	0.961Å		C14	H142	0.963Å
C15	H151	0.960Å		C15	H152	0.963Å
C15	H153	0.958Å		C16	C17	1.518(11)Å
C16	C18	1.549(15)Å		C16	C19	1.539(14)Å
C17	H172	0.959Å		C17	H173	0.962Å
C17	H171	0.961Å		C18	H181	0.965Å
C18	H183	0.958Å		C18	H182	0.962Å
C19	H192	0.960Å		C19	H191	0.960Å
C19	H193	0.957Å		C20	C21	1.402(13)Å
C20	C25	1.364(12)Å		C21	C22	1.385(14)Å
C21	H211	0.933Å		C22	C23	1.347(18)Å

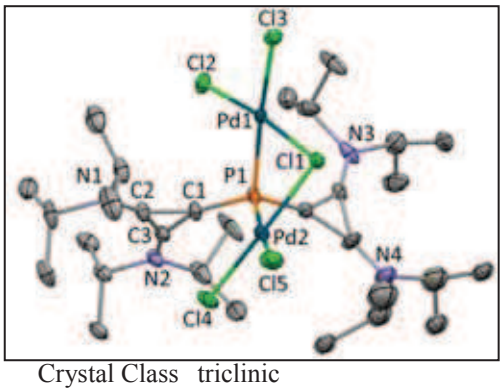
C22	H221	0.929Å		C23	C24	1.38(2)Å
C23	H231	0.929Å		C24	C25	1.375(16)Å
C24	H241	0.932Å		C25	H251	0.925Å

Angles

P1	Pt1	Cl1	92.63(7)°		P1	Pt1	Cl2	179.53(8)°
Cl1	Pt1	Cl2	87.70(7)°		P1	Pt1	Cl3	91.52(7)°
Cl1	Pt1	Cl3	174.84(8)°		Cl2	Pt1	Cl3	88.14(7)°
Pt1	P1	C1	109.8(2)°		Pt1	P1	C16	114.5(3)°
C1	P1	C16	108.2(4)°		Pt1	P1	C20	117.3(3)°
C1	P1	C20	99.1(3)°		C16	P1	C20	106.5(4)°
P1	C1	C2	151.0(6)°		P1	C1	C3	143.0(6)°
C2	C1	C3	61.0(5)°		C1	C2	C3	59.2(5)°
C1	C2	N1	148.7(7)°		C3	C2	N1	152.1(7)°
C1	C3	C2	59.8(5)°		C1	C3	N2	147.6(7)°
C2	C3	N2	152.5(7)°		C5	C4	C6	115.9(9)°
C5	C4	N2	111.0(9)°		C6	C4	N2	110.9(8)°
C5	C4	H41	105.955°		C6	C4	H41	106.016°
N2	C4	H41	106.307°		C4	C5	H53	110.077°
C4	C5	H51	109.619°		H53	C5	H51	109.106°
C4	C5	H52	109.988°		H53	C5	H52	109.071°
H51	C5	H52	108.956°		C4	C6	H61	109.688°
C4	C6	H62	110.046°		H61	C6	H62	109.871°
C4	C6	H63	108.697°		H61	C6	H63	109.173°
H62	C6	H63	109.344°		C8	C7	C9	113.6(11)°
C8	C7	N2	110.2(8)°		C9	C7	N2	110.0(10)°
C8	C7	H71	108.152°		C9	C7	H71	106.866°
N2	C7	H71	107.782°		C7	C8	H82	109.444°
C7	C8	H81	108.891°		H82	C8	H81	109.827°
C7	C8	H83	109.178°		H82	C8	H83	110.176°
H81	C8	H83	109.301°		C7	C9	H93	110.410°
C7	C9	H91	109.010°		H93	C9	H91	109.351°
C7	C9	H92	109.619°		H93	C9	H92	109.015°
H91	C9	H92	109.420°		C11	C10	C12	111.3(10)°
C11	C10	N1	115.7(11)°		C12	C10	N1	115.0(9)°
C10	C11	H111	109.184°		C10	C11	H112	110.156°
H111	C11	H112	109.451°		C10	C11	H113	109.088°
H111	C11	H113	109.518°		H112	C11	H113	109.429°
C10	C12	H122	109.376°		C10	C12	H123	110.098°
H122	C12	H123	109.063°		C10	C12	H121	109.282°
H122	C12	H121	109.524°		H123	C12	H121	109.484°
C14	C13	C15	113.1(13)°		C14	C13	N1	113.0(11)°
C15	C13	N1	111.1(10)°		C14	C13	H131	106.906°
C15	C13	H131	106.161°		N1	C13	H131	106.057°

C13	C14	H143	109.402°		C13	C14	H141	109.392°
H143	C14	H141	109.365°		C13	C14	H142	109.646°
H143	C14	H142	109.384°		H141	C14	H142	109.638°
C13	C15	H151	110.368°		C13	C15	H152	109.283°
H151	C15	H152	109.177°		C13	C15	H153	108.996°
H151	C15	H153	109.325°		H152	C15	H153	109.678°
P1	C16	C17	114.3(6)°		P1	C16	C18	107.4(6)°
C17	C16	C18	109.7(9)°		P1	C16	C19	107.8(7)°
C17	C16	C19	108.5(8)°		C18	C16	C19	109.0(9)°
C16	C17	H172	109.932°		C16	C17	H173	109.622°
H172	C17	H173	109.232°		C16	C17	H171	109.809°
H172	C17	H171	109.109°		H173	C17	H171	109.117°
C16	C18	H181	109.814°		C16	C18	H183	109.924°
H181	C18	H183	108.766°		C16	C18	H182	109.730°
H181	C18	H182	109.728°		H183	C18	H182	108.857°
C16	C19	H192	109.956°		C16	C19	H191	109.073°
H192	C19	H191	109.021°		C16	C19	H193	109.955°
H192	C19	H193	109.646°		H191	C19	H193	109.168°
P1	C20	C21	119.2(7)°		P1	C20	C25	121.9(7)°
C21	C20	C25	118.8(8)°		C20	C21	C22	119.4(10)°
C20	C21	H211	120.236°		C22	C21	H211	120.380°
C21	C22	C23	120.8(11)°		C21	C22	H221	119.880°
C23	C22	H221	119.275°		C22	C23	C24	120.1(10)°
C22	C23	H231	120.285°		C24	C23	H231	119.642°
C23	C24	C25	119.6(12)°		C23	C24	H241	119.916°
C25	C24	H241	120.498°		C20	C25	C24	121.1(11)°
C20	C25	H251	119.543°		C24	C25	H251	119.380°
C2	N1	C10	117.4(7)°		C2	N1	C13	119.0(7)°
C10	N1	C13	123.6(7)°		C3	N2	C4	122.5(7)°
C3	N2	C7	118.6(7)°		C4	N2	C7	118.8(7)°

Composé 76



a = 11.1830(4) Å α = 67.5830(10)°
b = 11.2218(4) Å β = 74.7270(10)°
c = 11.6073(4) Å γ = 76.5760(10)°

Volume	1284.76(8) Å³	Crystal Class	triclinic
Space group	P 1	Z =	1
Formula	C_{30} H_{56} Cl_5 N_4 P_1 Pd_2	M_r	893.84
Cell determined from	9166 reflections	Cell θ range =	2 - 32°

Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	orange	Size	0.12 × 0.12 × 0.16 mm
D_x	1.16	F000	456.000
μ	1.010 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.69	T_{max}	0.89

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	48759
Independent reflections	16906
Rint	0.0181
θ_{max}	32.7425
h =	-16 → 16
k =	-17 → 17
l =	-17 → 17

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.77 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	1.36 e $Å^{-3}$
Reflections used	15028
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	338
S =	1.05
R-factor	0.036
weighted R-factor	0.039
Δ/σ_{max}	0.0008
Flack parameter	-0.036(3)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	0.238 0.175 0.872E-01 0.299E-01

Distances

Pd1	Pd2	3.2322(2)Å		Pd1	P1	2.2133(8)Å
Pd1	Cl1	2.3631(7)Å		Pd1	Cl2	2.2808(7)Å
Pd1	Cl3	2.3586(9)Å		Pd2	P1	2.2106(8)Å
Pd2	Cl1	2.3630(7)Å		Pd2	Cl4	2.2908(8)Å
Pd2	Cl5	2.3665(9)Å		P1	C1	1.779(3)Å
P1	C16	1.780(3)Å		C1	C2	1.374(4)Å
C1	C3	1.383(4)Å		C2	C3	1.403(4)Å
C2	N1	1.322(4)Å		C3	N2	1.297(4)Å
C4	C5	1.493(7)Å		C4	C6	1.493(7)Å
C4	N1	1.492(4)Å		C4	H41	0.989Å
C5	H52	0.971Å		C5	H51	0.946Å
C5	H53	0.954Å		C6	H62	0.973Å

C6	H61	0.962Å		C6	H63	0.972Å
C7	C8	1.544(7)Å		C7	C9	1.471(7)Å
C7	N1	1.490(4)Å		C7	H71	0.976Å
C8	H81	0.980Å		C8	H83	0.961Å
C8	H82	0.961Å		C9	H91	0.942Å
C9	H93	0.952Å		C9	H92	0.958Å
C10	C11	1.517(5)Å		C10	C12	1.516(5)Å
C10	N2	1.490(4)Å		C10	H101	0.984Å
C11	H113	0.935Å		C11	H112	0.960Å
C11	H111	0.955Å		C12	H123	0.956Å
C12	H122	0.961Å		C12	H121	0.963Å
C13	C14	1.476(6)Å		C13	C15	1.533(9)Å
C13	N2	1.480(4)Å		C13	H131	0.973Å
C14	H142	0.978Å		C14	H141	0.974Å
C14	H143	0.964Å		C15	H152	0.959Å
C15	H151	0.950Å		C15	H153	0.954Å
C16	C17	1.385(3)Å		C16	C18	1.479(5)Å
C16	C180	1.291(5)Å		C17	C18	1.414(4)Å
C17	N3	1.323(4)Å		C17	C180	1.400(4)Å
C18	N4	1.284(6)Å		C18	N40	1.342(5)Å
C18	C180	0.223Å		C19	C20	1.568(9)Å
C19	C21	1.462(7)Å		C19	N3	1.433(5)Å
C19	H191	1.009Å		C20	H201	0.965Å
C20	H203	0.971Å		C20	H202	0.975Å
C21	H211	0.969Å		C21	H213	0.957Å
C21	H212	0.972Å		C22	C23	1.545(6)Å
C22	C24	1.443(8)Å		C22	N3	1.566(6)Å
C22	H221	0.995Å		C23	H233	0.976Å
C23	H232	0.971Å		C23	H231	0.968Å
C24	H241	0.950Å		C24	H242	0.950Å
C24	H243	0.950Å		C25	C26	1.511(16)Å
C25	N4	1.461(9)Å		C25	N40	1.225(10)Å
C25	C250	1.178Å		C25	C280	1.639(13)Å
C25	C260	1.354(14)Å		C25	C27	1.609(12)Å
C25	H251	0.963Å		C26	C260	0.659Å
C26	H2601	0.470Å		C26	H2602	1.107Å
C26	H261	1.025Å		C26	H262	0.889Å
C26	H263	0.913Å		C28	C29	1.438(13)Å
C28	N4	1.485(10)Å		C28	C280	1.174Å
C28	C30	1.579(14)Å		C28	C300	0.968(12)Å
C28	H281	0.959Å		C28	H3003	0.995Å
C29	C280	1.422(12)Å		C29	C290	0.909Å
C29	H291	0.962Å		C29	H292	0.954Å

C29	H293	0.966Å		C29	H2901	0.842Å
N4	N40	0.768Å		N4	C280	1.214(10)Å
N4	C180	1.437(6)Å		N40	C250	1.527(9)Å
N40	C280	1.506(10)Å		N40	C180	1.387(5)Å
C250	C270	1.567(10)Å		C250	C260	1.309(17)Å
C250	C27	0.917(12)Å		C250	H2501	0.962Å
C250	H273	1.110Å		C270	C27	0.864Å
C270	H2701	1.014Å		C270	H2702	0.912Å
C270	H2703	0.965Å		C270	H272	0.332Å
C280	C290	1.586(14)Å		C280	C300	1.508(14)Å
C280	H2801	0.953Å		C260	H2601	0.858Å
C260	H2602	0.969Å		C260	H2603	1.005Å
C260	H261	0.829Å		C260	H263	1.111Å
C30	C300	0.784Å		C30	H301	0.966Å
C30	H302	0.957Å		C30	H303	0.978Å
C30	H3001	0.840Å		C30	H3002	1.151Å
C30	H3003	0.980Å		C27	H2701	1.240Å
C27	H271	0.988Å		C27	H272	0.956Å
C27	H273	0.983Å		C290	H293	0.346Å
C290	H2901	0.965Å		C290	H2902	0.968Å
C290	H2903	0.947Å		C300	H302	1.180Å
C300	H3001	0.974Å		C300	H3002	0.972Å
C300	H3003	0.955Å		H302	H3001	0.808Å
H293	H2903	0.732Å		H2501	H273	0.791Å
H2601	H263	0.456Å		H2603	H261	0.739Å
H2703	H272	0.731Å				

Angles

Pd2	Pd1	P1	43.03(2)°		Pd2	Pd1	Cl1	46.849(18)°
P1	Pd1	Cl1	79.81(3)°		Pd2	Pd1	Cl2	126.11(2)°
P1	Pd1	Cl2	92.79(3)°		Cl1	Pd1	Cl2	172.48(3)°
Pd2	Pd1	Cl3	129.36(2)°		P1	Pd1	Cl3	171.96(3)°
Cl1	Pd1	Cl3	92.39(3)°		Cl2	Pd1	Cl3	94.95(3)°
Pd1	Pd2	P1	43.09(2)°		Pd1	Pd2	Cl1	46.851(18)°
P1	Pd2	Cl1	79.87(3)°		Pd1	Pd2	Cl4	127.22(3)°
P1	Pd2	Cl4	92.42(3)°		Cl1	Pd2	Cl4	172.13(3)°
Pd1	Pd2	Cl5	128.15(3)°		P1	Pd2	Cl5	171.24(3)°
Cl1	Pd2	Cl5	92.65(3)°		Cl4	Pd2	Cl5	95.16(3)°
Pd1	P1	Pd2	93.88(3)°		Pd1	P1	C1	116.75(11)°
Pd2	P1	C1	114.01(10)°		Pd1	P1	C16	111.97(10)°
Pd2	P1	C16	114.13(10)°		C1	P1	C16	106.15(14)°
Pd1	Cl1	Pd2	86.30(2)°		P1	C1	C2	138.1(2)°
P1	C1	C3	159.2(2)°		C2	C1	C3	61.2(2)°
C1	C2	C3	59.7(2)°		C1	C2	N1	145.4(3)°

C3	C2	N1	154.8(3)°		C1	C3	C2	59.1(2)°
C1	C3	N2	149.8(3)°		C2	C3	N2	151.1(3)°
C5	C4	C6	113.1(4)°		C5	C4	N1	110.3(4)°
C6	C4	N1	110.6(3)°		C5	C4	H41	105.794°
C6	C4	H41	108.052°		N1	C4	H41	108.799°
C4	C5	H52	110.542°		C4	C5	H51	109.872°
H52	C5	H51	108.695°		C4	C5	H53	112.611°
H52	C5	H53	108.199°		H51	C5	H53	106.777°
C4	C6	H62	107.765°		C4	C6	H61	110.092°
H62	C6	H61	109.895°		C4	C6	H63	108.180°
H62	C6	H63	108.935°		H61	C6	H63	111.867°
C8	C7	C9	115.1(3)°		C8	C7	N1	109.4(4)°
C9	C7	N1	111.8(4)°		C8	C7	H71	109.999°
C9	C7	H71	105.345°		N1	C7	H71	104.518°
C7	C8	H81	105.962°		C7	C8	H83	111.582°
H81	C8	H83	108.476°		C7	C8	H82	108.716°
H81	C8	H82	110.634°		H83	C8	H82	111.345°
C7	C9	H91	98.461°		C7	C9	H93	110.123°
H91	C9	H93	115.079°		C7	C9	H92	105.640°
H91	C9	H92	111.958°		H93	C9	H92	114.006°
C11	C10	C12	113.4(3)°		C11	C10	N2	110.8(3)°
C12	C10	N2	110.9(3)°		C11	C10	H101	108.421°
C12	C10	H101	108.006°		N2	C10	H101	104.971°
C10	C11	H113	110.017°		C10	C11	H112	110.035°
H113	C11	H112	108.336°		C10	C11	H111	111.241°
H113	C11	H111	109.588°		H112	C11	H111	107.547°
C10	C12	H123	109.563°		C10	C12	H122	109.126°
H123	C12	H122	110.656°		C10	C12	H121	107.121°
H123	C12	H121	110.944°		H122	C12	H121	109.348°
C14	C13	C15	110.1(5)°		C14	C13	N2	111.7(4)°
C15	C13	N2	110.8(4)°		C14	C13	H131	108.854°
C15	C13	H131	107.622°		N2	C13	H131	107.573°
C13	C14	H142	102.759°		C13	C14	H141	109.985°
H142	C14	H141	109.614°		C13	C14	H143	114.630°
H142	C14	H143	109.541°		H141	C14	H143	110.032°
C13	C15	H152	110.195°		C13	C15	H151	113.010°
H152	C15	H151	111.781°		C13	C15	H153	104.592°
H152	C15	H153	108.983°		H151	C15	H153	107.937°
P1	C16	C17	147.1(2)°		P1	C16	C18	151.4(2)°
C17	C16	C18	59.0(2)°		P1	C16	C180	148.5(3)°
C17	C16	C180	63.0(2)°		C18	C16	C180	4.95(3)°
C16	C17	C18	63.8(2)°		C16	C17	N3	144.2(3)°
C18	C17	N3	152.0(3)°		C16	C17	C180	55.2(2)°

C18	C17	C180	9.08(3)°		N3	C17	C180	160.4(3)°
C16	C18	C17	57.2(2)°		C16	C18	N4	151.8(4)°
C17	C18	N4	148.2(4)°		C16	C18	N40	124.2(4)°
C17	C18	N40	170.9(6)°		N4	C18	N40	33.89(13)°
C16	C18	C180	29.9(2)°		C17	C18	C180	82.0(2)°
N4	C18	C180	129.8(3)°		N40	C18	C180	96.9(3)°
C20	C19	C21	114.8(5)°		C20	C19	N3	107.0(4)°
C21	C19	N3	116.2(5)°		C20	C19	H191	106.061°
C21	C19	H191	106.800°		N3	C19	H191	105.040°
C19	C20	H201	107.215°		C19	C20	H203	107.310°
H201	C20	H203	112.782°		C19	C20	H202	105.153°
H201	C20	H202	111.194°		H203	C20	H202	112.659°
C19	C21	H211	108.974°		C19	C21	H213	110.764°
H211	C21	H213	111.340°		C19	C21	H212	107.318°
H211	C21	H212	108.734°		H213	C21	H212	109.604°
C23	C22	C24	118.0(4)°		C23	C22	N3	106.0(4)°
C24	C22	N3	112.5(4)°		C23	C22	H221	107.880°
C24	C22	H221	106.925°		N3	C22	H221	104.746°
C22	C23	H233	105.286°		C22	C23	H232	107.549°
H233	C23	H232	110.310°		C22	C23	H231	107.846°
H233	C23	H231	113.708°		H232	C23	H231	111.723°
C22	C24	H241	109.795°		C22	C24	H242	110.179°
H241	C24	H242	109.474°		C22	C24	H243	108.421°
H241	C24	H243	109.476°		H242	C24	H243	109.477°
C26	C25	N4	116.1(8)°		C26	C25	N40	123.5(8)°
N4	C25	N40	31.7(2)°		C26	C25	C250	82.3(6)°
N4	C25	C250	108.4(4)°		N40	C25	C250	78.8(5)°
C26	C25	C280	143.0(9)°		N4	C25	C280	45.7(4)°
N40	C25	C280	61.4(5)°		C250	C25	C280	131.0(5)°
C26	C25	C260	25.8(3)°		N4	C25	C260	134.9(8)°
N40	C25	C260	126.9(8)°		C250	C25	C260	61.8(7)°
C280	C25	C260	167.2(10)°		C26	C25	C27	112.5(8)°
N4	C25	C27	106.4(7)°		N40	C25	C27	75.7(7)°
C250	C25	C27	34.2(4)°		C280	C25	C27	104.2(8)°
C26	C25	H251	110.773°		N4	C25	H251	108.685°
N40	C25	H251	122.603°		C250	C25	H251	128.751°
C280	C25	H251	64.361°		C260	C25	C27	88.0(9)°
C260	C25	H251	109.913°		C27	C25	H251	101.118°
C25	C26	C260	63.6(6)°		C25	C26	H2601	112.106°
C260	C26	H2601	97.523°		C25	C26	H2602	56.741°
C260	C26	H2602	60.452°		H2601	C26	H2602	157.659°
C25	C26	H261	104.865°		C260	C26	H261	53.835°
H2601	C26	H261	113.043°		H2602	C26	H261	58.592°

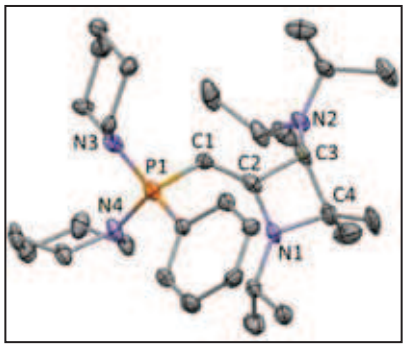
C25	C26	H262	108.547°		C260	C26	H262	152.048°
H2601	C26	H262	109.935°		H2602	C26	H262	92.360°
H261	C26	H262	108.102°		C25	C26	H263	109.386°
C260	C26	H263	88.395°		H2601	C26	H263	9.273°
H2602	C26	H263	148.766°		H261	C26	H263	106.198°
H262	C26	H263	118.847°		C29	C28	N4	111.9(8)°
C29	C28	C280	65.0(4)°		N4	C28	C280	52.8(4)°
C29	C28	C30	114.9(7)°		N4	C28	C30	110.4(7)°
C280	C28	C30	110.3(4)°		C29	C28	C300	98.8(9)°
N4	C28	C300	104.7(9)°		C280	C28	C300	89.0(7)°
C30	C28	C300	22.9(4)°		C29	C28	H281	103.062°
N4	C28	H281	107.734°		C280	C28	H281	140.980°
C30	C28	H281	108.362°		C300	C28	H281	130.053°
C29	C28	H3003	120.350°		N4	C28	H3003	126.512°
C280	C28	H3003	146.861°		C30	C28	H3003	36.605°
C300	C28	H3003	58.223°		H281	C28	H3003	71.979°
C28	C29	C280	48.5(4)°		C28	C29	C290	107.6(5)°
C280	C29	C290	82.6(6)°		C28	C29	H291	111.510°
C280	C29	H291	151.528°		C290	C29	H291	125.652°
C28	C29	H292	110.847°		C280	C29	H292	70.487°
C290	C29	H292	90.932°		H291	C29	H292	108.129°
C28	C29	H293	111.295°		C280	C29	H293	100.024°
C290	C29	H293	20.987°		H291	C29	H293	107.115°
H292	C29	H293	107.768°		C28	C29	H2901	164.921°
C280	C29	H2901	139.554°		C290	C29	H2901	66.798°
H291	C29	H2901	65.566°		H292	C29	H2901	83.671°
H293	C29	H2901	58.292°		C2	N1	C4	118.4(3)°
C2	N1	C7	121.9(3)°		C4	N1	C7	119.6(3)°
C3	N2	C10	121.9(2)°		C3	N2	C13	119.7(3)°
C10	N2	C13	118.3(3)°		C17	N3	C19	128.1(4)°
C17	N3	C22	115.4(3)°		C19	N3	C22	116.0(3)°
C18	N4	C25	122.7(5)°		C18	N4	C28	121.8(5)°
C25	N4	C28	115.5(5)°		C18	N4	N40	77.2(3)°
C25	N4	N40	56.9(5)°		C28	N4	N40	143.5(5)°
C18	N4	C280	148.4(8)°		C25	N4	C280	74.9(6)°
C28	N4	C280	50.3(4)°		N40	N4	C280	96.3(6)°
C18	N4	C180	6.85(5)°		C25	N4	C180	116.2(5)°
C28	N4	C180	128.3(5)°		N40	N4	C180	70.6(3)°
C280	N4	C180	148.7(8)°		C18	N40	C25	139.7(7)°
C18	N40	N4	68.9(3)°		C25	N40	N4	91.4(5)°
C18	N40	C250	126.2(5)°		C25	N40	C250	49.2(3)°
N4	N40	C250	136.3(5)°		C18	N40	C280	115.0(5)°
C25	N40	C280	73.0(6)°		N4	N40	C280	53.3(4)°

C250	N40	C280	115.9(5)°		C18	N40	C180	9.19(4)°
C25	N40	C180	140.7(7)°		N4	N40	C180	77.9(3)°
C250	N40	C180	118.5(5)°		C280	N40	C180	123.9(5)°
C25	C250	N40	51.9(4)°		C25	C250	C270	100.7(4)°
N40	C250	C270	111.3(7)°		C25	C250	C260	65.7(6)°
N40	C250	C260	108.7(9)°		C270	C250	C260	110.7(8)°
C25	C250	C27	99.6(7)°		N40	C250	C27	88.8(8)°
C270	C250	C27	27.5(3)°		C260	C250	C27	135.6(10)°
C25	C250	H2501	153.362°		N40	C250	H2501	110.417°
C270	C250	H2501	104.937°		C260	C250	H2501	110.785°
C27	C250	H2501	99.728°		C25	C250	H273	143.536°
N40	C250	H273	96.561°		C270	C250	H273	71.636°
C260	C250	H273	150.754°		C27	C250	H273	57.044°
H2501	C250	H273	44.173°		C250	C270	C27	29.4(5)°
C250	C270	H2701	109.295°		C27	C270	H2701	82.224°
C250	C270	H2702	113.538°		C27	C270	H2702	113.184°
H2701	C270	H2702	107.196°		C250	C270	H2703	111.573°
C27	C270	H2703	130.946°		H2701	C270	H2703	103.193°
H2702	C270	H2703	111.414°		C250	C270	H272	73.922°
C27	C270	H272	95.846°		H2701	C270	H272	116.468°
H2702	C270	H272	130.212°		H2703	C270	H272	37.654°
C25	C280	C28	123.9(5)°		C25	C280	C29	167.1(7)°
C28	C280	C29	66.5(5)°		C25	C280	N4	59.4(5)°
C28	C280	N4	76.9(5)°		C29	C280	N4	133.4(8)°
C25	C280	N40	45.6(4)°		C28	C280	N40	106.1(4)°
C29	C280	N40	143.4(9)°		N4	C280	N40	30.4(2)°
C25	C280	C290	143.9(9)°		C28	C280	C290	86.8(4)°
C29	C280	C290	34.6(3)°		N4	C280	C290	119.6(8)°
N40	C280	C290	112.7(8)°		C25	C280	C300	104.8(8)°
C28	C280	C300	39.9(4)°		C29	C280	C300	78.4(7)°
N4	C280	C300	91.9(8)°		N40	C280	C300	120.2(8)°
C25	C280	H2801	68.134°		C28	C280	H2801	142.170°
C29	C280	H2801	99.021°		N4	C280	H2801	127.442°
N40	C280	H2801	105.122°		C290	C280	C300	111.2(7)°
C290	C280	H2801	100.321°		C300	C280	H2801	104.688°
C25	C260	C26	90.6(8)°		C25	C260	C250	52.5(6)°
C26	C260	C250	127.3(7)°		C25	C260	H2601	101.709°
C26	C260	H2601	32.876°		C250	C260	H2601	111.281°
C25	C260	H2602	65.280°		C26	C260	H2602	83.299°
C250	C260	H2602	106.590°		H2601	C260	H2602	116.092°
C25	C260	H2603	145.055°		C26	C260	H2603	122.077°
C250	C260	H2603	105.992°		H2601	C260	H2603	112.535°
H2602	C260	H2603	103.559°		C25	C260	H261	135.821°

C26	C260	H261	86.268°		C250	C260	H261	146.292°
H2601	C260	H261	99.088°		H2602	C260	H261	70.590°
C25	C260	H263	108.774°		C26	C260	H263	55.246°
C250	C260	H263	98.169°		H2601	C260	H263	22.397°
H2602	C260	H263	138.485°		H2603	C260	H261	46.326°
H2603	C260	H263	100.844°		H261	C260	H263	105.253°
C16	C180	C17	61.8(2)°		C16	C180	C18	145.1(2)°
C17	C180	C18	89.0(2)°		C16	C180	N4	158.5(5)°
C17	C180	N4	132.3(4)°		C18	C180	N4	43.3(3)°
C16	C180	N40	137.3(4)°		C17	C180	N40	160.6(4)°
C18	C180	N40	73.9(3)°		N4	C180	N40	31.47(12)°
C28	C30	C300	28.7(4)°		C28	C30	H301	110.970°
C300	C30	H301	128.321°		C28	C30	H302	112.851°
C300	C30	H302	84.712°		H301	C30	H302	107.563°
C28	C30	H303	112.640°		C300	C30	H303	118.560°
H301	C30	H303	105.866°		H302	C30	H303	106.538°
C28	C30	H3001	87.299°		C300	C30	H3001	73.599°
H301	C30	H3001	75.346°		H302	C30	H3001	52.982°
H303	C30	H3001	157.068°		C28	C30	H3002	76.425°
C300	C30	H3002	56.565°		H301	C30	H3002	171.399°
H302	C30	H3002	64.664°		H303	C30	H3002	74.157°
C28	C30	H3003	37.273°		C300	C30	H3003	64.460°
H301	C30	H3003	95.522°		H302	C30	H3003	148.896°
H303	C30	H3003	86.108°		H3001	C30	H3002	101.207°
H3001	C30	H3003	116.749°		H3002	C30	H3003	93.062°
C25	C27	C250	46.2(5)°		C25	C27	C270	115.4(3)°
C250	C27	C270	123.2(7)°		C25	C27	H2701	152.123°
C250	C27	H2701	161.228°		C270	C27	H2701	54.132°
C25	C27	H271	113.078°		C250	C27	H271	146.439°
C270	C27	H271	88.316°		H2701	C27	H271	47.083°
C25	C27	H272	115.143°		C250	C27	H272	107.269°
C270	C27	H272	20.192°		H2701	C27	H272	64.701°
H271	C27	H272	105.907°		C25	C27	H273	111.704°
C250	C27	H273	71.407°		C270	C27	H273	121.190°
H2701	C27	H273	93.961°		H271	C27	H273	103.866°
H272	C27	H273	106.261°		C29	C290	C280	62.7(5)°
C29	C290	H293	88.886°		C280	C290	H293	136.512°
C29	C290	H2901	53.255°		C280	C290	H2901	111.088°
H293	C290	H2901	66.699°		C29	C290	H2902	144.324°
C280	C290	H2902	110.731°		H293	C290	H2902	111.154°
H2901	C290	H2902	106.732°		C29	C290	H2903	106.435°
C280	C290	H2903	111.434°		H293	C290	H2903	42.903°
H2901	C290	H2903	108.454°		H2902	C290	H2903	108.232°

C28	C300	C280	51.1(6)°		C28	C300	C30	128.4(8)°
C280	C300	C30	163.5(5)°		C28	C300	H302	170.736°
C280	C300	H302	123.628°		C30	C300	H302	53.867°
C28	C300	H3001	129.112°		C280	C300	H3001	110.111°
C30	C300	H3001	55.827°		H302	C300	H3001	42.763°
C28	C300	H3002	125.143°		C280	C300	H3002	113.041°
C30	C300	H3002	81.145°		H302	C300	H3002	63.066°
H3001	C300	H3002	105.715°		C28	C300	H3003	62.341°
C280	C300	H3003	113.295°		C30	C300	H3003	67.764°
H302	C300	H3003	121.492°		H3001	C300	H3003	107.059°
H3002	C300	H3003	107.168°		C30	H302	C300	41.422°
C30	H302	H3001	56.042°		C300	H302	H3001	54.868°
C30	H3001	C300	50.575°		C30	H3001	H302	70.976°
C300	H3001	H302	82.369°		C30	H3002	C300	42.290°
C28	H3003	C30	106.121°		C28	H3003	C300	59.437°
C30	H3003	C300	47.776°		C29	H293	C290	70.127°
C29	H293	H2903	121.514°		C290	H293	H2903	118.319°
C29	H2901	C290	59.947°		C290	H2903	H293	18.778°
C250	H2501	H273	77.931°		C26	H2601	C260	49.601°
C26	H2601	H263	161.173°		C260	H2601	H263	111.811°
C26	H2602	C260	36.249°		C260	H2603	H261	54.211°
C270	H2701	C27	43.644°		C270	H2703	H272	16.086°
C270	H272	C27	63.963°		C270	H272	H2703	126.260°
C27	H272	H2703	160.871°		C250	H273	C27	51.549°
C250	H273	H2501	57.897°		C27	H273	H2501	107.693°
C26	H261	C260	39.897°		C26	H261	H2603	111.282°
C260	H261	H2603	79.463°		C26	H263	C260	36.359°
C26	H263	H2601	9.554°		C260	H263	H2601	45.791°

Composé 81



a = 14.3200(14) Å α = 90°
b = 13.2781(8) Å β = 97.885(8)°
c = 35.403(3) Å γ = 90°

Volume	6667.9(9) Å³	Crystal Class	monoclinic
Space group	C 2/c	Z =	8
Formula	C_{31} H_{54} B_1 F_4 N_4 P_1	M_r	600.57
Cell determined from	3993 reflections	Cell θ range =	5 - 58°
Temperature	110K		
Shape	block		

Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D_x	1.20	F000	2592.000
μ	1.131 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
T_{min}	0.58	T_{max}	0.84

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	37553
Independent reflections	5087
Rint	0.1302
θ_{max}	61.3205
h =	-16 → 15
k =	-14 → 14
l =	-40 → 40

Refinement

$\Delta\rho_{min}$ =	-0.52 e $Å^{-3}$
$\Delta\rho_{max}$ =	0.88 e $Å^{-3}$
Reflections used	3140
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	370
S =	1.13
R-factor	0.106
weighted R-factor	0.092
Δ/σ_{max}	0.0003
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{obs} / 6 \times \Delta F_{est})^2]^2$
w′ =	$[P_0T_0'(x) + P_1T_1'(x) + ...P_{n-1}T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{calc}/F_{calcmax}$.
P_0 - P_{n-1} =	48.9 36.7 37.6 33.1 6.95

Distances

P1	C1	1.741(5)Å		P1	C16	1.804(5)Å
P1	N3	1.624(5)Å		P1	N4	1.629(4)Å
C1	C2	1.359(8)Å		C1	H11	0.944Å
C2	C3	1.535(7)Å		C2	N1	1.326(7)Å
C3	C4	1.563(9)Å		C3	N2	1.438(7)Å
C3	H31	0.992Å		C4	C5	1.471(10)Å
C4	C6	1.525(9)Å		C4	N1	1.501(7)Å
C5	H52	0.966Å		C5	H51	0.964Å
C5	H53	0.963Å		C6	H62	0.961Å
C6	H61	0.960Å		C6	H63	0.961Å
C7	C8	1.524(8)Å		C7	C9	1.505(8)Å
C7	N1	1.471(7)Å		C7	H71	0.991Å
C8	H81	0.966Å		C8	H83	0.961Å
C8	H82	0.966Å		C9	H91	0.964Å
C9	H92	0.960Å		C9	H93	0.963Å

C10	C11	1.540(8)Å		C10	C12	1.528(9)Å
C10	N2	1.440(7)Å		C10	H101	0.989Å
C11	H111	0.957Å		C11	H113	0.964Å
C11	H112	0.962Å		C12	H121	0.968Å
C12	H123	0.961Å		C12	H122	0.968Å
C13	C14	1.516(9)Å		C13	C15	1.535(10)Å
C13	N2	1.453(7)Å		C13	H131	0.985Å
C14	H143	0.968Å		C14	H142	0.970Å
C14	H141	0.965Å		C15	H151	0.965Å
C15	H152	0.955Å		C15	H153	0.970Å
C16	C17	1.371(7)Å		C16	C21	1.400(7)Å
C17	C18	1.387(8)Å		C17	H171	0.950Å
C18	C19	1.394(8)Å		C18	H181	0.944Å
C19	C20	1.380(8)Å		C19	H191	0.929Å
C20	C21	1.378(8)Å		C20	H201	0.937Å
C21	H211	0.942Å		C22	C23	1.525(8)Å
C22	N4	1.466(7)Å		C22	H222	0.974Å
C22	H221	0.978Å		C23	C24	1.515(9)Å
C23	H231	0.976Å		C23	H232	0.986Å
C24	C25	1.521(9)Å		C24	H242	0.972Å
C24	H241	0.973Å		C25	C26	1.535(8)Å
C25	H251	0.973Å		C25	H252	0.975Å
C26	N4	1.482(7)Å		C26	H262	0.971Å
C26	H261	0.971Å		C27	C28	1.527(8)Å
C27	N3	1.476(7)Å		C27	H272	0.967Å
C27	H271	0.980Å		C28	C29	1.518(7)Å
C28	H281	0.972Å		C28	H282	0.975Å
C29	C30	1.526(9)Å		C29	H292	0.986Å
C29	H291	0.974Å		C30	C31	1.504(8)Å
C30	H302	0.973Å		C30	H301	0.976Å
C31	N3	1.475(7)Å		C31	H311	0.971Å
C31	H312	0.982Å		B1	F1	1.303(10)Å
B1	F2	1.334(9)Å		B1	F3	1.416(10)Å
B1	F4	1.341(9)Å				

Angles

C1	P1	C16	108.7(2)°	C1	P1	N3	110.9(3)°
C16	P1	N3	106.6(2)°	C1	P1	N4	109.6(2)°
C16	P1	N4	112.9(2)°	N3	P1	N4	108.1(2)°
P1	C1	C2	130.4(4)°	P1	C1	H11	113.971°
C2	C1	H11	115.609°	C1	C2	C3	130.1(5)°
C1	C2	N1	137.6(5)°	C3	C2	N1	92.4(5)°
C2	C3	C4	85.9(4)°	C2	C3	N2	120.5(4)°
C4	C3	N2	121.0(5)°	C2	C3	H31	109.249°

C4	C3	H31	108.709°		N2	C3	H31	109.263°
C3	C4	C5	116.4(6)°		C3	C4	C6	111.1(6)°
C5	C4	C6	112.1(6)°		C3	C4	N1	85.0(4)°
C5	C4	N1	117.0(6)°		C6	C4	N1	112.7(5)°
C4	C5	H52	109.486°		C4	C5	H51	110.168°
H52	C5	H51	108.685°		C4	C5	H53	109.842°
H52	C5	H53	109.728°		H51	C5	H53	108.912°
C4	C6	H62	110.037°		C4	C6	H61	109.693°
H62	C6	H61	109.565°		C4	C6	H63	108.935°
H62	C6	H63	109.292°		H61	C6	H63	109.302°
C8	C7	C9	112.5(5)°		C8	C7	N1	110.0(5)°
C9	C7	N1	112.7(4)°		C8	C7	H71	107.830°
C9	C7	H71	106.255°		N1	C7	H71	107.174°
C7	C8	H81	109.807°		C7	C8	H83	109.213°
H81	C8	H83	109.442°		C7	C8	H82	108.874°
H81	C8	H82	109.770°		H83	C8	H82	109.720°
C7	C9	H91	110.129°		C7	C9	H92	108.759°
H91	C9	H92	109.467°		C7	C9	H93	110.094°
H91	C9	H93	109.057°		H92	C9	H93	109.319°
C11	C10	C12	110.3(5)°		C11	C10	N2	110.5(5)°
C12	C10	N2	115.1(5)°		C11	C10	H101	107.244°
C12	C10	H101	106.176°		N2	C10	H101	107.054°
C10	C11	H111	111.300°		C10	C11	H113	108.568°
H111	C11	H113	109.173°		C10	C11	H112	109.972°
H111	C11	H112	108.362°		H113	C11	H112	109.446°
C10	C12	H121	106.817°		C10	C12	H123	110.646°
H121	C12	H123	110.871°		C10	C12	H122	108.091°
H121	C12	H122	110.378°		H123	C12	H122	109.957°
C14	C13	C15	109.8(6)°		C14	C13	N2	111.5(5)°
C15	C13	N2	113.5(6)°		C14	C13	H131	109.079°
C15	C13	H131	105.613°		N2	C13	H131	107.040°
C13	C14	H143	111.338°		C13	C14	H142	109.142°
H143	C14	H142	109.113°		C13	C14	H141	109.346°
H143	C14	H141	109.602°		H142	C14	H141	108.241°
C13	C15	H151	111.187°		C13	C15	H152	109.754°
H151	C15	H152	107.891°		C13	C15	H153	110.500°
H151	C15	H153	108.382°		H152	C15	H153	109.058°
P1	C16	C17	122.6(4)°		P1	C16	C21	117.7(4)°
C17	C16	C21	119.6(5)°		C16	C17	C18	119.8(5)°
C16	C17	H171	119.543°		C18	C17	H171	120.695°
C17	C18	C19	120.4(5)°		C17	C18	H181	119.793°
C19	C18	H181	119.789°		C18	C19	C20	119.9(5)°
C18	C19	H191	119.848°		C20	C19	H191	120.250°

C19	C20	C21	119.5(5)°		C19	C20	H201	119.463°
C21	C20	H201	121.082°		C16	C21	C20	120.8(5)°
C16	C21	H211	119.383°		C20	C21	H211	119.802°
C23	C22	N4	110.3(5)°		C23	C22	H222	109.987°
N4	C22	H222	109.148°		C23	C22	H221	110.428°
N4	C22	H221	107.035°		H222	C22	H221	109.841°
C22	C23	C24	110.6(5)°		C22	C23	H231	107.871°
C24	C23	H231	110.064°		C22	C23	H232	109.315°
C24	C23	H232	108.450°		H231	C23	H232	110.499°
C23	C24	C25	110.2(5)°		C23	C24	H242	110.215°
C25	C24	H242	109.190°		C23	C24	H241	108.159°
C25	C24	H241	108.278°		H242	C24	H241	110.773°
C24	C25	C26	111.3(5)°		C24	C25	H251	108.536°
C26	C25	H251	109.787°		C24	C25	H252	109.143°
C26	C25	H252	107.957°		H251	C25	H252	110.111°
C25	C26	N4	110.0(5)°		C25	C26	H262	109.694°
N4	C26	H262	106.716°		C25	C26	H261	111.332°
N4	C26	H261	109.532°		H262	C26	H261	109.429°
C28	C27	N3	111.0(4)°		C28	C27	H272	108.663°
N3	C27	H272	109.094°		C28	C27	H271	109.349°
N3	C27	H271	108.568°		H272	C27	H271	110.148°
C27	C28	C29	110.9(4)°		C27	C28	H281	110.540°
C29	C28	H281	107.809°		C27	C28	H282	107.714°
C29	C28	H282	110.039°		H281	C28	H282	109.834°
C28	C29	C30	110.5(5)°		C28	C29	H292	110.941°
C30	C29	H292	111.215°		C28	C29	H291	108.927°
C30	C29	H291	107.059°		H292	C29	H291	108.109°
C29	C30	C31	111.7(5)°		C29	C30	H302	110.164°
C31	C30	H302	110.023°		C29	C30	H301	109.045°
C31	C30	H301	107.676°		H302	C30	H301	108.109°
C30	C31	N3	112.2(4)°		C30	C31	H311	109.954°
N3	C31	H311	109.275°		C30	C31	H312	108.745°
N3	C31	H312	106.910°		H311	C31	H312	109.644°
C2	N1	C4	96.5(4)°		C2	N1	C7	132.6(4)°
C4	N1	C7	130.7(5)°		C3	N2	C10	117.8(4)°
C3	N2	C13	119.9(4)°		C10	N2	C13	119.4(4)°
P1	N3	C27	128.6(3)°		P1	N3	C31	118.8(4)°
C27	N3	C31	111.9(4)°		P1	N4	C22	125.9(3)°
P1	N4	C26	121.7(4)°		C22	N4	C26	112.4(4)°
F1	B1	F2	115.3(8)°		F1	B1	F3	107.5(7)°
F2	B1	F3	104.0(6)°		F1	B1	F4	112.2(7)°
F2	B1	F4	115.8(7)°		F3	B1	F4	100.0(7)°

RESUME

La première partie des travaux présentés dans ce mémoire concerne la synthèse d'hétérocycles à motifs azo (N_2) fondée sur une étape clef pallado-catalysée. Il a ainsi été démontré que deux familles d'hétérocycles diazotés étaient sélectivement accessibles à partir de précurseurs communs: des hydrazones *C*-homo-allyliques. Des cycles mono-insaturés à cinq chaînons de type pyrazoline ou à six chaînons de type tétrahydropyridazine ont été ainsi préparés par réaction de N-vinylation ou N-allylation CH-oxydante intramoléculaire catalysée par des complexes de palladium(II) à ligands phosphines. Il a été montré que l'issue du processus est fonction de la basicité des ligands ioniques (de type X) du sel de palladium(II) précurseur de l'espèce catalytique. L'utilisation de $Pd(OAc)_2$ favorise ainsi la formation de 6-methylidène-1,4,5,6-tétrahydropyridazines *via* un processus *6-endo/exo trig*, alors qu'un complexe plus électrophile $[Pd(MeCN)_2]X_2$; X = OTs, OTf conduit aux 5-vinylpyrazolines suivant un processus *5-exo trig*. L'efficacité particulière des ligands faiblement donneurs tels que l'imidazolophosphine « BIPHIMIP » a été ici mis en évidence. Les 5-vinylpyrazolines et les 1,4,5,6-tétrahydropyridazines obtenues ont ensuite été sélectivement transformées en leurs dérivés aromatiques respectifs, à savoir des 5-vinylpyrazoles et 6-méthylpyridazines, selon un processus d'isomérisation-élimination séquentiel. L'application de cette méthode de synthèse à des substrats di- et tri-hydrazones *C*-homo-allyliques a permis d'accéder à des systèmes tri- ou tétra-aromatiques, en particulier à des pyridazylbenzènes analogues des terphényles ou triphénylbenzènes dont les propriétés électroniques d'absorption et de fluorescence ont été systématiquement étudiées.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de nouveaux ligands phosphorés à caractère donneur « extrême » tels que des ligands imidazolo- et cyclopropénio-phosphines à caractère donneur particulièrement faible. En série neutre, des ligands mono-, di- et tri-imidazolophosphines ont ainsi été caractérisés et utilisés en catalyse de fonctionnalisation de liaisons CH allyliques pour la préparation d'azo-hétérocycles décrite dans la 1ère partie. En série cationique, des cyclopropéniophosphines de deux types ont été préparées : des bis-diisopropylamino-cyclopropénio(hydroxy)phosphines et des bis-diisopropylamino(dicyclopropénio)phosphines, obtenues par réactions d'une dichloro-phosphine avec un carbène libre de type cyclopropénylidène. La réactivité et la chimie de coordination avec des métaux de transition (Pd, Rh, Au, Cu) de ces ligands cationiques a été ensuite étudiée. En série bis-diisopropylamino(dicyclopropénio)-P-*ter*-butyle, un complexe tétranucléaire de palladium dicationique comportant deux ligands phosphido a été isolé. L'élimination du P-substituant *ter*-butyle a été attribuée à une forte contrainte électrostatique présente au sein du complexe. Enfin, lors de la tentative d'accès à de nouveaux ylures de phosphonium C-substitués par un motif cyclopropényle, un réarrangement original a été observé. Des vinylphosphoniums C-substitués par un hétérocycle à quatre chaînons de type azétidine ont été ainsi obtenus et entièrement caractérisés.

Mots-clefs *: fonctionnalisation C-H allylique, hétérocycle azoté, catalyse, palladium, aromatisation, imidazolophosphine, cyclopropéniophosphine, carbène, ylure de phosphonium.*