



Nouveaux potentiels du noyau imidazole en chimie de coordination de ligands phospho-carbonés : effets de charge et versions chirales

Amelle Mankou Makaya

► To cite this version:

Amelle Mankou Makaya. Nouveaux potentiels du noyau imidazole en chimie de coordination de ligands phospho-carbonés : effets de charge et versions chirales. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30258 . tel-01591569

HAL Id: tel-01591569

<https://theses.hal.science/tel-01591569>

Submitted on 21 Sep 2017

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.



THÈSE

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

Amelle Amandine MANKOU MAKAYA

Le 12 Juillet 2016

Titre :

**NOUVEAUX POTENTIELS DU NOYAU IMIDAZOLE EN CHIMIE DE
COORDINATION DE LIGANDS PHOSPHO-CARBONES : EFFETS DE
CHARGE ET VERSIONS CHIRALES.**

JURY

Mr. Yves GENISSON	<i>Directeur de Recherche, SPCMIB, Toulouse</i>	Examineur
Mr. Sylvain JUGE	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Rapporteur
Mr. Michael KNORR	<i>Professeur à l'Université de Franche-Comté</i>	Rapporteur
Mr. Remi CHAUVIN	<i>Professeur à l'Université de Toulouse</i>	Directeur

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)

Directeur(s) de Thèse : Mr. Remi CHAUVIN, Mr. Yves CANAC (Co-Directeur).

***Nouveaux potentiels du noyau imidazole en chimie
de coordination de ligands phospho-carbonés :
effets de charge et versions chirales.***

A Cléo...

Remerciements

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire de Chimie de Coordination (*UPR 8241*).

Mes plus grands remerciements vont aux deux personnes qui ont accepté de me guider tout au long de cette thèse Pr. Remi Chauvin et au Dr. Yves Canac. Ils m'ont permis de réaliser une thèse dans les meilleures conditions qui soient. Ils m'ont apporté leur soutien et leur aide. Je les remercie de m'avoir enseigné la rigueur et la chimie du phosphore. Je tiens également à les remercier pour leurs multiples qualités humaines, leur générosité et leur enthousiasme. Leur accompagnement aura été sans faille, et je ne saurais suffisamment les remercier.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Pr. Sylvain Juge et Pr. Michael Knorr qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail, et également pour leur extrême gentillesse et leurs remarques instructives au cours de nos quelques courriels. Je tiens à remercier tout particulièrement Dr. Yves Genisson pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie également le Dr. Emmanuel Gras d'avoir disposé de son temps pour lire ce manuscrit et participé à ce jury en tant que membre invité.

Je remercie chaleureusement le Dr David Madec pour son accompagnement en tant que parrain.

Je remercie tous les membres de l'équipe D pour leur bonne humeur, leur gentillesse et leurs contributions quelconques ayant permis la réalisation de ces travaux ; personnellement aux Dr. Christine Lepetit pour les études théoriques et Dr. Valérie Maraval pour les moyens financiers mis à disposition tout au long de cette thèse.

Merci à Cécile Barthes pour le temps partagé ainsi qu'à mes compères : Corentin Poidevin, Kevin Coq, Dimitri Listunov, Raphael Nogue et Chongwei Zhu.

Je tiens à remercier tous les personnels techniques du LCC, en particulier le Dr. Christian Bijani pour la RMN et le Dr. Carine Duhayon pour la diffraction des rayons X, encore merci pour votre disponibilité et votre patience.

Un grand merci à tous les membres du LCC, particulièrement à Patricia Fouquereau et Nataly Aulier.

Merci à : Caren Cheryl Pembe, Charyle Simostina Ayingone Mezui, Laetitia Ayang Nzame Ayang et Mouwanga Dionzou, hier collègues de promo aujourd'hui amies. Merci de me supporter.

Merci également à : Beranger Moussirou, Brandet Lissambou, Cyndra Gera, Gemaël Taty Taty, Grace Matondo, Steph Mombo et Laurena Malonga pour tous les moments partagés.

Un grand merci à mes grands parents qui ont toujours été là pour moi, qui ont toujours accepté et encouragé mes choix. Merci à ma maman et ma tante Béatrice pour votre soutien continu et sans faille. Merci à mes frères et ma sœur pour tout.

Enfin à toi Clève D. Mboyi, je ne saurais trouver les mots exacts pour exprimer la joie et le bonheur que tu apportes dans ma vie, je te remercie pour ton amour et tout ce qui va avec...

Sommaire

<i>Remerciements.....</i>	<i>7</i>
<i>Résumé.....</i>	<i>13</i>
<i>Abstract.....</i>	<i>15</i>
<i>Conditions générales.....</i>	<i>17</i>
<i>Liste des abréviations.....</i>	<i>19</i>
INTRODUCTION GENERALE.....	23
<i>Introduction générale.....</i>	<i>25</i>
CHAPITRE I : PHOSPHINES α- DICATIONIQUES (DICARBÉNIOPHOSPHINES)..	31
I. Etude bibliographique et objectifs.....	33
<i>I.1. Ligands phosphanes pauvres en électrons neutres.....</i>	<i>33</i>
<i>I.1.1. Les ligands phosphites.....</i>	<i>33</i>
<i>I.1.2. Les ligands phosphoramidites.....</i>	<i>35</i>
<i>I.1.3. Les ligands fluorophosphines.....</i>	<i>38</i>
<i>I.1.4. Les ligands imidazolophosphines.....</i>	<i>40</i>
<i>I.2. Les ligands phosphanes α-cationiques (carbénio-phosphanes).....</i>	<i>41</i>
<i>I.2.1. Phosphines cationiques : généralités et définitions.....</i>	<i>41</i>
<i>I.2.2 Les imidazoliophosphines et leurs complexes.....</i>	<i>43</i>
<i>I.2.2.1. Méthodes de synthèse des imidazoliophosphines.....</i>	<i>43</i>
<i>I.2.2.2. Évaluation du caractère donneur d'imidazoliophosphines.....</i>	<i>45</i>
<i>I.2.2.3. Exemples d'utilisation en catalyse de ligands imidazoliophosphines.....</i>	<i>47</i>
<i>I.2.3. Les diimidazoliophosphines.....</i>	<i>49</i>
<i>I.2.4. Les imidazoliophosphonites.....</i>	<i>50</i>
<i>I.2.4.1. Synthèse des imidazoliophosphonites.....</i>	<i>50</i>
<i>I.2.4.2. Comparaison du caractère donneur d'imidazoliophosphonites et d'imidazoliophosphines.....</i>	<i>51</i>
<i>I.2.5. Les hydroxy-imidazoliophosphines.....</i>	<i>53</i>
<i>I.2.6. Les cyclopropénio-phosphines.....</i>	<i>54</i>
<i>I.2.6.1. Synthèse de mono-cyclopropénio-phosphines.....</i>	<i>54</i>
<i>I.2.6.2. Evaluation du caractère donneur de mono-cyclopropénio-phosphines.....</i>	<i>55</i>
<i>I.2.6.3. Applications en catalyse de mono-cyclopropénio-phosphines.....</i>	<i>56</i>
<i>I.2.7. Les hydroxy-cyclopropénio-phosphines.....</i>	<i>56</i>

<i>I.2.8. Les dicyclopropénylphosphines</i>	<i>57</i>
<i>I.2.8.1. Synthèse de dicyclopropénylphosphines.....</i>	<i>57</i>
<i>I.2.8.2. Réactivité de dicyclopropénylphosphines.....</i>	<i>58</i>
<i>I.2.8.3. Applications en catalyse de dicyclopropénylphosphines.....</i>	<i>59</i>
<i>I.2.9. Les tricyclopropénylphosphines</i>	<i>60</i>
<i>I.2.10. Les pyridinylphosphines</i>	<i>61</i>
<i>I.2.10.1. Méthode de synthèse de pyridinylphosphines.....</i>	<i>61</i>
<i>I.2.10.2. Évaluation du caractère donneur de pyridinylphosphines.....</i>	<i>62</i>
<i>I.2.10.3. Utilisation en catalyse de pyridinylphosphines</i>	<i>63</i>
<i>I.3. Bilan bibliographique sur les phosphanes pauvres en électrons cationiques</i>	<i>64</i>
RESULTATS ET DISCUSSION.....	67
II. Résultats et discussion.....	69
<i>II.1. Contexte</i>	<i>69</i>
<i>II.2. Travaux antérieurs de l'équipe sur les diimidazo- et diimidazoliophosphines cycliques</i>	<i>70</i>
<i>II.3. Synthèse et caractérisation de diimidazo- et diimidazo-diazaphosphépines : généralisation en série aminophosphine.....</i>	<i>72</i>
<i>II.4. Chimie de coordination de benzodiimidazophosphépines neutres (BODIMOP)</i>	<i>74</i>
<i>II.4.1. Coordination vis-à-vis d'un centre de rhodium(I)</i>	<i>74</i>
<i>II.4.2. Coordination vis-à-vis d'un atome d'oxygène 'promu'</i>	<i>76</i>
<i>II.5. Chimie de coordination de benzodiimidazophosphépines dicationiques (BODIMIOP).....</i>	<i>86</i>
<i>II.5.1. Coordination de BODIMIOP sur un centre métallique</i>	<i>86</i>
<i>II.5.2. Oxydation des BODIMIOP.....</i>	<i>89</i>
<i>II.6. Annexe du § II.3 : analyse conformationnelle théorique des BODIMOP, BODIMIOP et leurs oxydes en série P-NiPr₂.</i>	<i>92</i>
Conclusion.....	97
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DEDOUBLEMENT DE PHOSPHINES α-CATIONIQUES CHIRALES.....	99
I. Introduction bibliographique et objectif.....	101
<i>I.1. Les monophosphines chirales</i>	<i>102</i>
<i>I.1.1. Les monophosphines P-chirogènes.....</i>	<i>103</i>

I.1.2. Les monophosphines C-chirogènes à chiralité axiale	104
I.1.3. Les monophosphines C-chirogènes à chiralité planaire	105
I.2. Les phosphines (α -) cationiques chirales	106
I.2.1. Les phosphines α -cationiques P-chirogènes (racémiques)	106
I.2.2 Phosphines α -cationiques C-chirogènes	107
I.3. Objectif du travail	108
RESULTATS ET DISCUSSION.....	111
II. Résultats et discussion.....	113
II.1. Phosphines α -cationiques à chiralité électrostatique.....	113
II.1.1. Synthèse des BODIMOnIOP racémiques	113
II.1.1.1 Mono-méthylation racémique des BODIMOP	114
II.1.1.2. Mono-protonation des BODIMOP	116
II.1.2. Résolution de BODIMOnIOP scalémiques : stratégies de dédoublement optique via des acides de Bronsted chiraux et de synthèse asymétrique	117
II.1.2.1. Tentative de dédoublement du cation 10a par un anion chiral.....	117
II.1.2.2. Tentatives de synthèse asymétrique de phosphines α -cationique.....	117
II.1.2.3. Tentatives de dédoublement de BODIMOnIOP via des H,Me-BODIMIOP hydrides chirales	121
II.1.2.4. Dédoublement de BODIMOnIOP à chiralité électrostatique via des complexes de palladium chiraux.	124
II.1.2.5. Synthèse asymétrique de BODIMOnIOP à chiralité électrostatique par méthylation stéréosélective de BODIMOP achirales coordonnées à un centre Pd(II) chiral	130
II.1.3 Libération du BODIMOnIOP 10a dédoublé par décomplexation de (S)-trans- 23a.	136
II.2. Phosphines α -cationiques à chiralité « électro-stérique »	137
II.2.1. Contexte : chimie des cyclopropénio- et dicyclopropénio-phosphines	138
II.2.2. La tert-butylphényl-cyclopropénio-phosphine (TPCP), une phosphine α - cationique à chiralité électro-stérique	140
II.2.2.1. Synthèse du tétrafluoroborate de TPCP 32	140
II.2.2.2. Tentatives de dédoublement de la TPCP	141
II.2.2.3. Chimie de coordination de la TPCP racémique par réaction avec [PdCl ₂ (MeCN) ₂].....	142

II.2.2.4. Généralisation de la chimie de coordination du ligand (rac)-TPCP	144
II.2.2.5. Utilisation du ligand (rac)-TPCP en catalyse de cycloisomérisation	146
Conclusion	149
CHAPITRE III : LIGANDS C-DONNEURS IMIDAZOLYLES : DIAMINOCARBYLES VS DIAMINOCARBENES.....	151
I. Introduction	153
I.1. Ligands donneurs.....	153
I.1.1. Caractéristiques des complexes NHCs	154
I.1.1.1. Propriétés électroniques des NHCs	155
I.1.1.2. Propriétés stériques des NHCs	156
I.2. Complexes à ligands phospho-carbonés hybrides « riches-pauvres »	157
I.3. Travaux antérieurs et nouveaux objectifs	158
RESULTATS ET DISCUSSION.....	161
II. Résultats et discussion.....	163
III. Conclusion	169
CHAPITRE IV (PERSPECTIVES) : LES YLURES DE PHOSPHONIUM.....	171
CONCLUSION GENERALE	177
Conclusion générale.....	179
PARTIE EXPERIMENTALE	181
ANNEXES	211
REFERENCES	331

Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont centrés sur la synthèse et la réactivité de ligands phosphorés à caractère faiblement σ -donneur et fortement π -accepteur. Il s'agit de ligands phosphines présentant une charge cationique en position α de l'atome de phosphore. Cette charge positive est amenée alternativement par un fragment amidinium ou bien cyclopropénium, conduisant respectivement aux amidinio- et cyclopropéniophosphines. Ces travaux sont présentés en trois chapitres. Dans le premier chapitre, après une partie bibliographique, nous avons décrit la synthèse de di-imidazo- et di-imidazoliophosphines diversement P-substituées par des groupements aryle, alkyle et di(alkyl)amino. L'étude de la réactivité de ces ligands vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques ou non a permis de démontrer que la nature du substituant porté par l'atome de phosphore influençait de façon critique les propriétés de coordination. Divers complexes métalliques et oxydes de phosphines ont été ainsi obtenus et entièrement caractérisés. Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation de phosphines α -cationiques chirales. Deux cas distincts ont été ainsi considérés : des phosphines cationiques à chiralité électrostatique dans lesquelles l'effet électrostatique prime sur l'effet stérique et des phosphines cationiques à chiralité stérique dans lesquelles l'effet stérique est cette fois-ci prédominant. Il a été démontré qu'en dépit des effets électroniques et stériques présents, ces phosphines étaient capables de se coordonner à un centre métallique. Divers complexes de métaux de transition de ces phosphines P-chirogènes ont été ainsi préparés et entièrement caractérisés. Dans le cas des phosphines à chiralité électrostatique, une version énantiopure a été isolée grâce à l'utilisation d'un complexe de palladium(II) orthométallé optiquement actif comme agent de dédoublement. Le troisième chapitre est axé sur le développement de ligands carbonés anioniques fortement donneurs de type imidazolyle et de leurs complexes. Afin de contre-balancer l'extrémité carbonée donneuse, une partie phosphorée acceptrice de type imidazolophosphine a été introduite. En série rhodium(I), deux complexes de ces ligands chélatants hybrides phospho-carbonés ont été ainsi isolés et caractérisés.

Mots – Clefs : *dicarbényiophosphines, phosphines cationiques chirales, diaminocarbyles, diaminocarbenes, ylure de phosphonium, coordination.*

Abstract

The project developed during this PhD thesis aims at the synthesis and reactivity of phosphorus ligands with weak σ -donor and strong π -acceptor properties. They correspond to phosphine ligands featuring a cationic charge in α position of the phosphorus atom. The cationic charge can be introduced alternatively through an amidinium or a cyclopropenium moiety affording amidinio- and cyclopropeniophosphines, respectively.

In the first chapter, after a bibliographical section, the synthesis of di-imidazolo- and di-imidazoliophosphines with aryl, alkyl and dialkylamino P-substituents is described. The study of the reactivity of these phosphine ligands towards metallic (or not) Lewis acids demonstrates that the nature of the P-substituent influences dramatically the corresponding coordination properties. Various cationic metal complexes and phosphine oxides are obtained and fully characterized.

The second chapter of the thesis is focused on the development of chiral α -cationic phosphines. Two different cases are considered: cationic phosphines with electrostatic chirality where steric effects may be neglected and cationic phosphines with predominant steric chirality. In both cases, despite electron-poor character, these phosphines were shown to coordinate various transition metal centers. In the case of phosphines featuring electrostatic chirality, a representative was isolated in an optically pure form through the use of chiral orthometallated palladium(II) complexes as resolving agents.

Finally, the third chapter concerns the development of imidazolyl carbon ligands and the corresponding complexes. In order to balance the electron-richness of the anionic imidazolyl donor extremity, an electron-poor phosphorus coordinating end, namely an imidazolophosphine is introduced. In the rhodium(I) series, two chelating complexes of these hybrid ‘rich-poor’ carbon-phosphorus ligands have been isolated and characterized.

Keywords: *dicarbeniophosphines, chiral cationic phosphines, diaminocarbyles, diaminocarbenes, phosphonium ylide, coordination.*

Conditions générales

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 et l'acétonitrile 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

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

RMN en solution : Bruker DPX 300, Av300 passeur, 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 ^1H , l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P et le complexe $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ (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.

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été réalisées par Christine Lepetit, avec le logiciel de calcul ADF.

Liste des abréviations

Å : angström
Ar : aromatique
ACS : acide camphorsulfonique
Alk : alkyle
APTS : acide paratoluènesulfonique
Ar : aryle
BAC : bis(diisopropylamino)cyclopropénylidène
BIMINAP : 2-(diphénylphosphanyl)-*N*-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl)-1*H*benzimidazole
BIMIONAP : 2-(diphénylphosphanyl)-*N*-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl)-*N'*-méthyl-1*H*-benzimidazolium
BINAP: 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BODIMIOP : benzodiimidazophosphépines
BODIMOP : benzodiimidazophosphépines
BODIMOPO : oxydes de BODIMOP
BODIMOniOP : benzoimidazoimidaziophosphépines
Bu : butyle
CCM : chromatographie sur couche mince
CHCl₃ : chloroforme
COD : cyclooctadiène
DCM : dichlorométhane
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité
DMSO : diméthylsulfoxyde
DRX : diffraction des rayons X
ee : excès énantiomérique
éq. : équivalent
ES : électrospray
Et : éthyl
Et₂O : diéthyl éther
Et₃N : triéthylamine
H₂O : eau
H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
g : gramme

h : heure
HCl : acide chlorhydrique
HMBC : Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HO : Plus haute orbitale moléculaire occupée
HOP : hydroxyphosphines
HMDS : bis(triméthylsilyl)amine
H-MIOP : N-méthyl-N'-(2-diphénylphosphino)naphthy-1-yl benzimidazolium
HSAB : acides et bases durs et mous
HSQC : Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz : hertz
i-Pr : iso-propyle
IR : infrarouge
J : constante de couplage nucléaire spin-spin
LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante
L : ligand
m-CPBA : acide méta-chloroperbenzoïque
Me : méthyl
MeCN : acétonitrile
MeOH : méthanol
MeOTf : méthyle triflate
MeCS : méthyle camphorsulfonique
MHz : mégahertz
mmol : millimole
MP : melting point (point de fusion)
MS : mass spectrometry (spectrométrie de masse)
m/z : rapport masse-sur-charge
NHC : carbène *N*-hétérocyclique
OM : orbitale moléculaire
OMF : orbitale moléculaire frontière
OPS : oxydes de phosphine secondaire
OTf : triflate
ppm : partie par million
Ph : phényle
i-Pr : *iso*-propyle

Liste des abréviations

R : groupement organique

RMN : résonance magnétique nucléaire

RX : rayons X

TA : température ambiante

t-Bu : *tert*-butyle

THF : tétrahydrofurane

TPCP : *tert*-butyl,phényl-cyclopropéniophosphine

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les travaux décrits dans ce mémoire relèvent de l'*hétérochimie* d'une part, et de la *chimie organométallique* d'autre part, ces spécialités interférant dans le domaine de la *chimie de coordination*. Les objets d'études de cette discipline sont les « complexes » au sens large, à savoir des systèmes impliquant des composantes de natures bien distinctes en interaction relativement faible, mais de type essentiellement covalent, datif ou non ($\neq$ *chimie supra-moléculaire*). Les complexes entre un acide de Lewis, un métal de transition par exemple, et des ligands organiques peuvent être soit isolés dans une approche chimie de coordination « préparative », soit générés *in situ* pour la *catalyse*. Ceci est illustré dans la **Figure 1** pour des métaux des groupes 8-11 et des ligands à atomes coordinants des groupes 14-17. Tandis que la chimie de coordination préparative vise à exploiter la stabilité thermodynamique de matériaux organométalliques présentant des propriétés physico-chimiques particulières (optiques, électriques, mécaniques,...), la catalyse vise à canaliser la dynamique cinétique de complexes pour la synthèse de produits organiques, si possible à haute valeur ajoutée (« chimie fine »). Dans tous les cas, pour un centre métallique donné, il est primordial de sélectionner le ligand approprié pour la propriété recherchée.

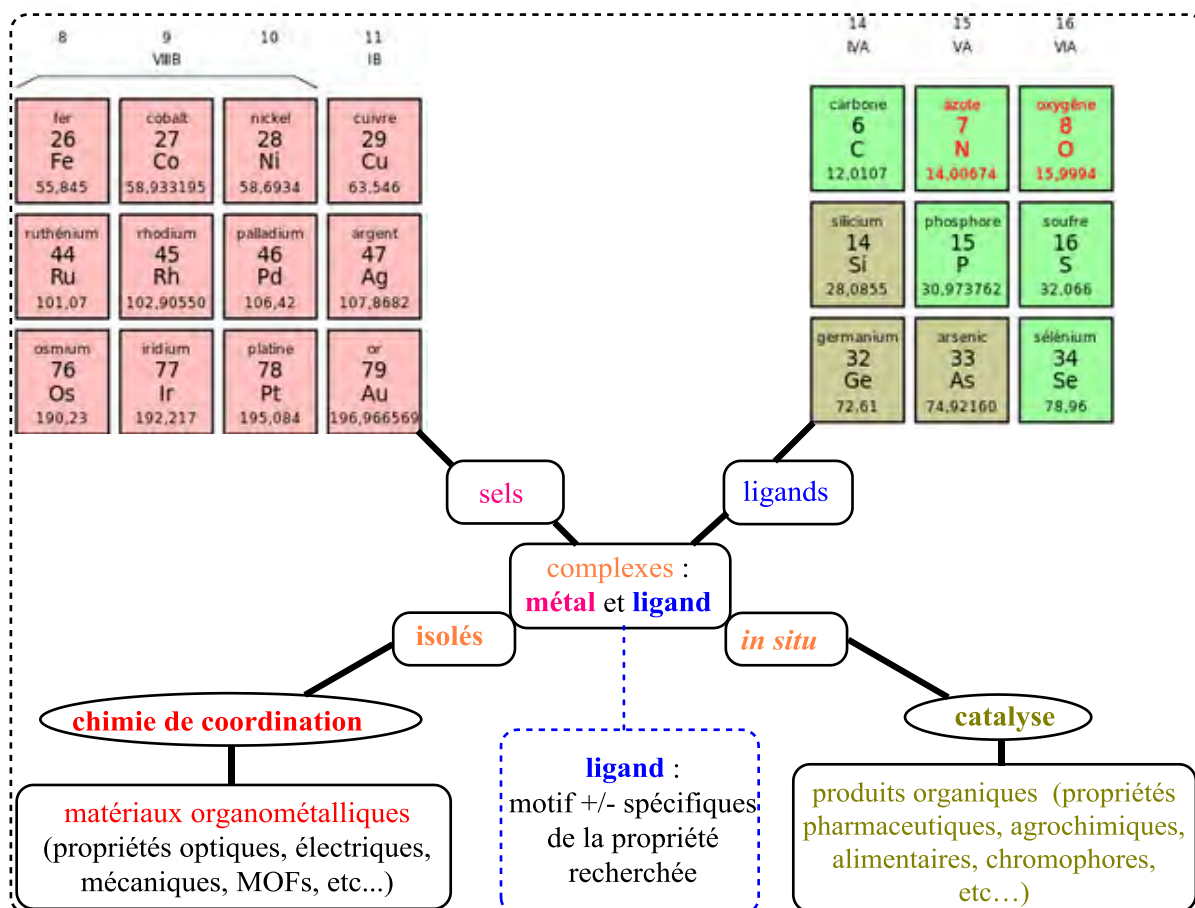


Figure 1 : principes de l'association 'métal-ligand' en chimie de coordination et en catalyse.

Dans le groupe principal p, deux type d'atomes coordinants peuvent être distingués : les « atomes durs » d'une part (N et O, de dures de Pearson respectives $\eta = 7.2$ et 6.1 eV),¹ les « atomes mous » d'autre part (pour lesquels $\eta \leq 5.0$ eV). Parmi ces derniers, C et P ont des dures quasi-identiques ($\eta = 5.0$ et 4.9 eV, respectivement), et constituent une paire de « copies chimiques » au sens large reconnue de longue date.²

Les ligands sont souvent comparés en fonction de leur « richesse en électron ». La notion de « richesse en électron » d'un atome coordonnant peut-être définie en se référant à une situation de « pré-coordination » où l'atome est porteur d'un doublet non-liant (pré-liant) tout en satisfaisant la règle de l'octet :³ un atome de carbone dans une telle configuration portant nécessairement une charge formelle négative (carbanion, aminocarbène,...), est plus « riche en électron » (relativement à sa charge nucléaire) que ne l'est un atome de phosphore (qui

¹ R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

² K. B. Dillon, F. Mathew, J. F. Nixon, "Phosphorus: the carbon copy", Wiley, Chichester, **1998**.

³ R. Chauvin, communication privée et résultats non-publiés.

reste formellement neutre dans cette même configuration). La « richesse en électron » d'un atome coordinant et bien sûr relative (certains phosphanes sont plus riches que d'autres par exemple) : elle peut même être quantifiée continûment en passant de la charge formelle (entière) à la charge partielle calculée selon différents principes (charge de Mulliken ou charge naturelle, charges de Bader ou AIM, charges CHELPG ou de Stewart-Gill, etc.).⁴

La *richesse en électron* étant définie comme un excès de charge, elle est corrélée au « caractère donneur » du ligand (gouvernant le transfert de charge métal-ligand), *via* l'électronégativité de l'atome coordinant : un ligand riche est d'autant moins donneur qu'il est électronégatif. Ainsi parmi les ligands riches, les ligands halogène ou alkoxy (F, Cl, RO,...) sont *a priori* moins donneurs que les ligands carbonés.

Etant ainsi démontrées auto-cohérentes et complémentaires, les perspectives des ligands « phosphorés pauvres et peu donneurs » et des ligands « carbonés riches et donneurs » sont proposées comme sources de cohérence des travaux rapportés ci-après, sous l'angle des « ligands extrêmes », très pauvres ou très riches. Elles sont abordées dans deux parties successives, chacune constituée de deux chapitres.

La première partie concerne des ligands « phosphorés pauvres » de type phosphane (σ^3, λ^3) chargés positivement et l'influence des facteurs électrostatiques sur leur chimie de coordination. D'une façon générale, les phosphanes agissent comme ligands « neutres » (de type L en terminologie de Green) et offrent une grande variabilité des propriétés coordinantes en raison tout d'abord d'un nombre maximum des substituants X du centre sp^3 -P (trois); leurs propriétés électroniques et stériques sont ensuite largement modulables par la compatibilité de nature de ces substituants, pouvant être tous carbonés (tri-alkyl/aryl/alkényl/alkynyl-phosphines), tous oxygénés (phosphites, X = OR), tous azotés (triaminophosphines, X = NR₂), ou hybrides (phosphinites, phosphonites, phosphoramidites, etc.). A titre d'exemples :

- les phosphines encombrées permettent de stabiliser les centres métalliques de bas degré de coordination;⁵

- les phosphanes les plus riches en électrons tels que les trialkylphosphines, stabilisent les bas degrés d'oxydation, et facilitent les étapes d'addition oxydante en catalyse;⁶

⁴ a) A. E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 735; b) R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier, T.A. Keith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 620 ; c) P.M.W. Gill, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15421.

⁵ U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 366.

⁶ a) Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1936; b) T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12003.

- les phosphanes pauvres en électrons, tels que les phosphites ou les fluoroarylphosphines, sont compatibles avec une acidité de Lewis significative des centres métalliques, et favorisent ainsi la coordination de substrats et/ou de co-ligands.

Une version « extrême » des ligands phosphorés « pauvres » récemment mise en lumière est celle des phosphines α -cationiques, ou « carbénio-phosphines ». On s'intéressera ici particulièrement au cas des amidinio-phosphines où la charge positive est formellement portée par un substituant imidazolium (imidazoliophosphines : **Schéma 1**).

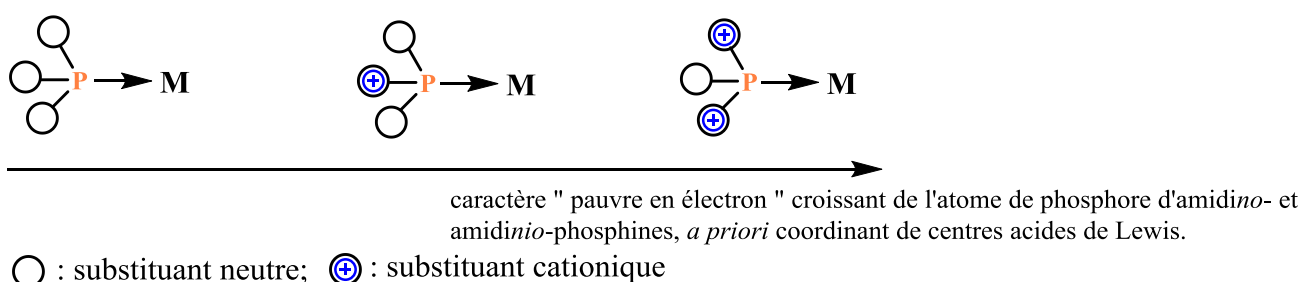


Schéma 1 : caractère « pauvre en électron » accru de l'atome de phosphore de mono- et di-imidazoliophosphines par rapport à l'imidazoliophosphine parente.

Dans le **Chapitre I** sont décrits la synthèse et la chimie de coordination de di-imidazolo- et diimidazolio-phosphines rigides où les deux noyaux imidazoles sont reliés par un pont *ortho*-phénylène définissant un cycle à sept chaînons de type diazaphosphépine triplement annellé (BODIMOP et BODIMIOP dérivées du 1,2-di(imidazol-1-yl)benzène). De telles benzodiazaphosphépines - ou phosphabenzodiazépines neutres (BODIMOP) ou dicationiques (BODIMIOP)P-substituées par des groupements aryle, alkyle et dialkylamino sont décrites et leur coordination vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques et non métalliques (tels que l'oxygène promu O*) est étudiée de façon systématique. Les versions mono-cationiques (BODIMOniOP) sont plus particulièrement envisagées dans le **Chapitre II** où est proposé le concept de « chiralité électrostatique » (cas particulier de chiralité électronique en référence à la chiralité géométrique) :⁷ la mono-N-quaternisation du BODIMOP parent induit en effet un caractère P-chirogène où l'influence stérique est *a priori* minime (en position γ de P). Le dédoublement des énantiomères de ces mono-carbénio-phosphanes, préparés en série racémique, est envisagé par diverses méthodes, en particulier par coordination avec un centre Pd(II) lié à un co-ligand 1-diméthylaminoéthylbenzène *ortho*-métallé.

⁷ L. Bellarosa, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1975.

La deuxième partie du mémoire concerne des ligands « carboné riches » de type carbyle, apparenté à des diaminocarbènes. Contrairement aux carbènes de type Fisher agissant comme ligands neutres (de type L ou XZ), les carbyles agissent comme ligands « anioniques » (de type X). Un pouvoir donneur élevé peut cependant se révéler globalement déstabilisant en forçant l'accroissement de la densité électronique sur un centre métallique *a priori* électropositif, à la limite conduisant à des métallates dont la frustration est éventuellement compensable par appariement électrostatique intramoléculaire avec une charge positive.⁸ Plus généralement, le pouvoir donneur d'un carbyle vis-à-vis d'un centre métallique est cependant tempéré par une électronégativité croissante en sens inverse du degré d'hybridation ($sp > sp^2 > sp^3$) et avec l'électronégativité ou l'insaturation π -conjugante des substituants.⁹

Le caractère *a priori* extrêmement donneur de carbyles sp^3 $E-CH_2^-$ est ainsi particulièrement modéré dans le cas des ligands benzyle ($E = Ph$), allyle ($E = RCH=CH$) et phosphoniométhyle ou ylure de phosphonium ($E = R_3P^+$). La stabilisation peut aussi être accentuée par augmentation de la coordinence, fortement η^3 dans le cas des allyles, très légèrement η^2 dans le cas des ylures.¹⁰

Le caractère donneur *a priori* moindre de carbyles sp^2 est en particulier atténué dans le cas des ligands aryales, dont la stabilisation peut encore être accentuée par chélation, dans des complexes *ortho*-métallés ou « pincer » par exemple.

Dans cette série, le **Chapitre III** présente l'étude de ligands carbonés hétéroaryles à noyau imidazol-2-yle, iso-structural du noyau imidazol-2-ylidène des carbènes N-hétérocycliques (NHC) d'Arduengo.¹¹ La comparaison est envisagée en série C,P-chélatante à pont *o*-phénylène, où C représente l'imidazolyle ou le méthyl-NHC correspondant, et P un motif imidazolo-phosphine, vis-à-vis d'un centre métallique Pd(II) ou Rh(I). La méthylation de l'imidazol-2-yle en NHC pouvant avoir lieu de façon compétitive sur l'azote disubstitué de l'imidazolo-phosphine, le ligand NHC/imidazolo-phosphine pourrait être comparé au ligand isomère imidazolyle/imidazoliophosphine, dont le caractère zwitterionique correspond à un caractère hybride riche-pauvre extrême. Le ligand N,N'-diméthylé NHC/imidazoliophosphine, non-zwitterionique, a un caractère riche-pauvre moindre, mais son caractère donneur/accepteur au travers d'un centre $PdCl_2$ a été récemment montré induire un transfert

⁸ R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 577.

⁹ C. Lepetit, V. Maraval, Y. Canac, R. Chauvin, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 308 II, 59.

¹⁰ R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron Asymmetry*, **2010**, 21, 1777.

¹¹ A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.

de charge $C \rightarrow Pd \rightarrow P \rightarrow C$ ternaire dans des états excités du complexe.¹² Le transfert de charge au travers d'un centre Rh^+ sera ici envisagé dans un complexe globalement dicationique.

Le mémoire se termine par la présentation de perspectives sur des ligands carbonés riches chiraux (**Chapitre IV**) d'un type encore non étudié, à savoir des ylures de phosphonium chiraux P-chirogènes. Tous les complexes d'ylures de phosphoniums chiraux décrits à ce jour sont en effet soit à chiralité axiale portée par une liaison biaryle à rotation contrainte (atropochiralité),¹³ soit à chiralité centrale portée par un atome de soufre et/ou de carbone asymétriques (y compris le carbone coordonnant de l'ylure).^{10,14} Quelques résultats préliminaires sur des phosphino-triarylméthylphosphoniums P^+ -chirogènes seront présentés.

¹² L. Dubrulle, C. Poidevin, C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 313.

¹³ a) T. Ohta, T. Fujii, N. Kurahashi, H. Sasayama, I. Furukawa, *Sci. Eng. Rev. Doshisha University*, **1998**, 39, 133; *Chem. Abstr.*, **1998**, 130, 139441r; b) L. Viau, C. Lepetit, G. Commenges, R. Chauvin, *Organometallics*, **2001**, 20, 808; c) Y. Canac, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 16, 2325.

¹⁴ R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810.

***CHAPITRE I : PHOSPHINES α - DICATIONIQUES
(DICARBÉNIOPHOSPHINES)***

Dans ce chapitre, après un rappel bibliographique sur la chimie des phosphines α -cationiques, sont consignés des résultats concernant la synthèse et à la chimie de coordination de phosphines α -dicationiques et plus précisément de diimidazolophosphines, en comparaison de celles de leurs précurseurs neutres, les diimidazo/ophosphines.

I. Etude bibliographique et objectifs

I.1. Ligands phosphanes pauvres en électrons neutres

Parmi les phosphanes ‘pauvres en électrons’, les phosphites (P(OR)_3) et les phosphines fluorées (PR_3) sont les représentants emblématiques. L’importance de ces molécules est tout particulièrement illustrée ci-après par des exemples de leur utilisation en tant que ligands de métaux de transition en catalyse homogène.

I.1.1. Les ligands phosphites

Le caractère pauvre en électrons est ici dû à la présence de trois substituants de l’atome P(III) de types alkyl- ou aryloxy ($-\text{OR}$). En 1969, Pruet et Smith ont aussi utilisé des phosphites peu encombrés [$\text{P(O(2-R-C}_6\text{H}_4))}_3$, $\text{R} = \text{H, Me, Cl}$] comme ligands dans des catalyseurs d’hydroformylation. Les phosphites ont ainsi montré leur efficacité, mais un mélange des régioisomères linéaire et branché est ici obtenu en raison du faible encombrement de ces ligands (**Schéma 2**).¹⁵

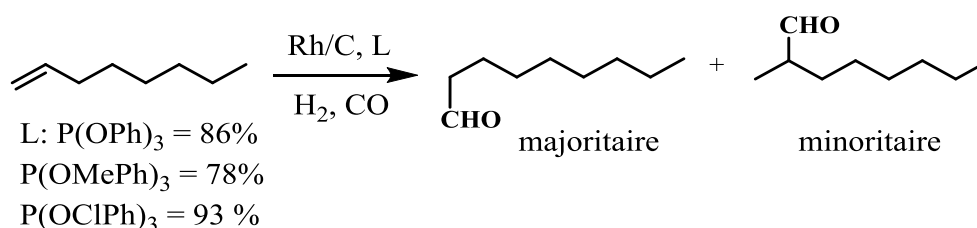


Schéma 2 : utilisation de ligands phosphites en catalyse d’hydroformylation d’alcènes.

En 1983, Van Leeuwen et Roobek ont montré que l’utilisation de phosphites plus encombrés de type [$\text{P(O(2-R-C}_6\text{H}_4))}_3$, $\text{R} = i\text{Pr, } t\text{Bu}$] permettait d’améliorer la régiosélectivité de la réaction d’hydroformylation d’alcènes.¹⁶

Des ligands phosphites ont été également utilisés en version bidente, en particulier avec une extrémité plus donneuse de type phosphine. Un exemple de ce type de ligands chélatants est celui reporté par Nozaki *et coll.*, le ligand atropochiral à squelette binaphtyle nommé

¹⁵ R. L. Pruet, J. A. Smith, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 327.

¹⁶ P.W. N. M. Van Leeuwen, F. C. Roobek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 343.

“BINAPHOS” **1**. Ce dernier s’est avéré très actif et stéréosélectif pour la réaction d’hydroformylation énantiosélective d’alcènes en aldéhydes branchés (**Schéma 3**).¹⁷

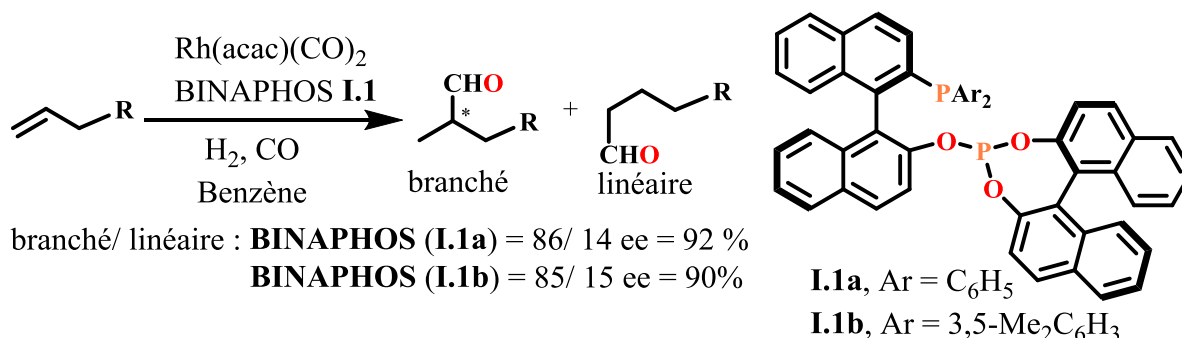


Schéma 3 : catalyse d’hydroformylation d’alcènes avec les ligands chélatants de type BINAPHOS.

Parmi les nombreux exemples d’utilisation de ligands phosphites chélatants, on peut citer les travaux de J. Li *et coll.* en 2010 qui ont décrit la synthèse de complexes de palladium(II) à ligand phosphite bidente (complexe **I.2**) ou tridente (complexe **I.3**) (**Schéma 4**).¹⁸ Ces complexes ont été utilisés en catalyse de couplage croisé entre des phosphine-boranes et des iodures d’aryles pour la formation de liaisons C-P dans des conditions douces. Les auteurs ont proposé que le complexe pince **I.3** correspond au pré-catalyseur qui se décompose pour donner des nanoparticules catalytiquement actives (catalyse non-homogène à proprement parler).

¹⁷ F. Shibahara, K. Nozaki, T. Matsuo, T. Hiyama, *bioorg Med Chem Lett.*, **2002**, 12, 1825.

¹⁸ 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.

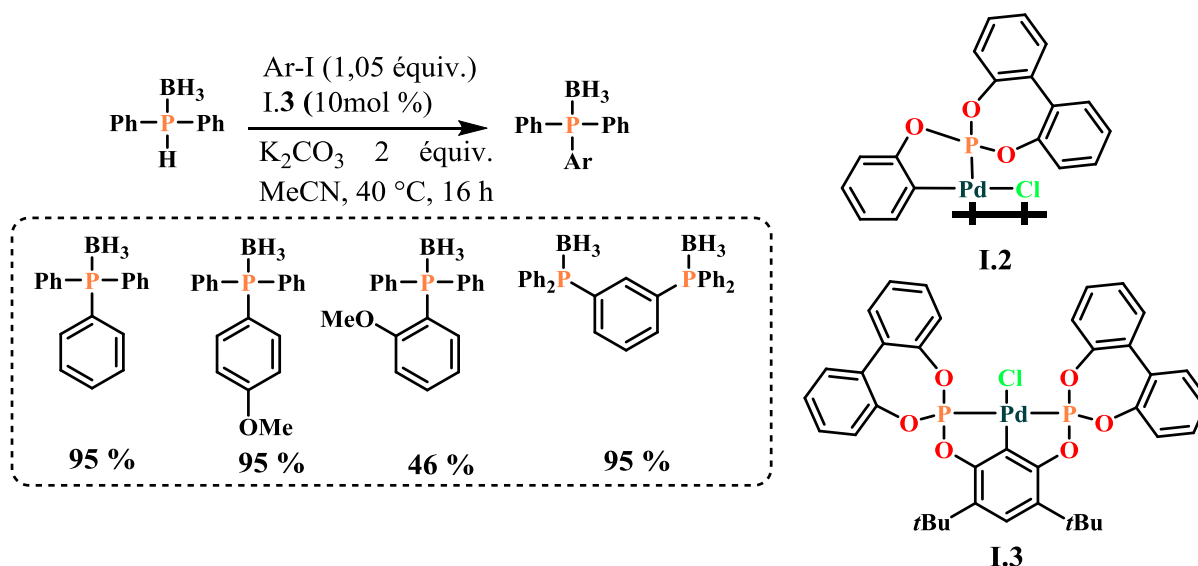


Schéma 4 : utilisation de complexes de palladium pinces à ligand phosphite pour la catalyse de réactions de couplage croisé C-P.

I.1.2. Les ligands phosphoramidites

Les phosphoramidites sont des phosphanes comportant deux liaisons P-O et une liaison P-N, éventuellement incluses dans un cycle. (**Schéma 5**).

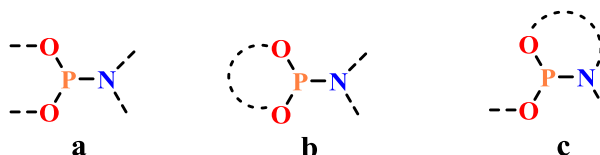


Schéma 5 : typologie des phosphoramidites.

En dépit de la présence d'une liaison P-N, les phosphoramidites sont considérés comme des ligands faiblement σ -donneurs et fortement π -accepteurs, au même titre que les phosphites. Les phosphoramidites sont généralement préparés en deux étapes à partir de PCl₃, d'alcools et d'amines (**Schéma 6**).¹⁹ Il est également possible d'obtenir des phosphoramidites en une seule étape par réaction directe de diols avec des triaminophosphines (voie c).²⁰

¹⁹ Y. Kawabata, M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1976**, 1213.

²⁰ I. Joedicke, H. V. Studer, J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1352.

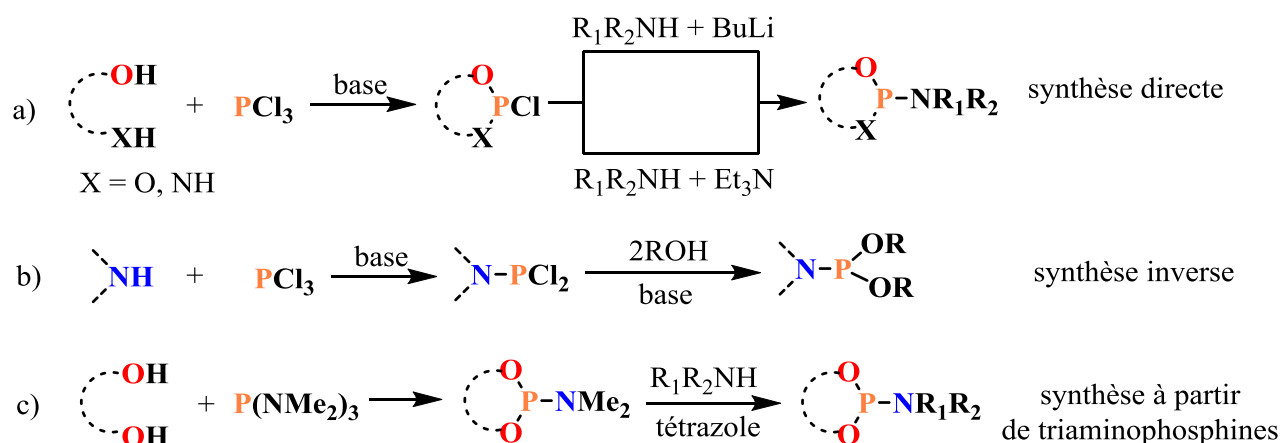


Schéma 6 : voies de synthèse des phosphoramidites.

En version monodente, on distingue les phosphoramidites acycliques²¹ comportant deux substituants d'atome de phosphore identiques ou différents (**Schéma 7a**).²² La version monodente cyclique est représentée par des ligands phosphoramidites à squelette de type BINAPHTOL ou TADDOL pour une utilisation en catalyse asymétrique (**Schéma 7b**).²³ D'autres phosphoramidites peuvent contenir un motif amino-alcool. Par exemple, Gavrilov *et coll.* ont synthétisé des phosphoramidites monodentes à partir de la proline et divers alcools ou phénols (**Schéma 7c**).²⁴ Des bis-phosphoramidites dérivés de diamines²⁵ et de diols²⁶ on aussi été décrits, ainsi que des versions mixtes phosphoramidite-phosphines.

²¹ T. V. Rajan Babu, A. L. Casalnuova, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6265.

²² E. J. Lukosius, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1922.

²³ a) J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2486; b) A. J. Minnaard, B. L. Feringa, L. Lefort, J. G. de Vries, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1267.

²⁴ a) A. I. Polusukhin, O. G. Bondarev, S. E. Lyubimov, A. A. Shiryaev, P. V. Petrovskii, K. A. Lysenko, K. N. Gavrilov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2001**, *27*, 591; b) S. D. Pastor, J. L. Hyun, P. A. Odorisio, R. K. Rodebaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6547; c) E. B. Benetsky, S. V. Zheglov, T. B. Grishina, F. Z. Macaev, L. P. Bet, V. A. Davankov, K. N. Gavrilov, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8326.

²⁵ O. Huttenloch, J. Spieler, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 671.

²⁶ a) E. N. Rasadkina, P. V. Slitkov, M. S. Mel'nik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2004**, *74*, 1080; E. E. Nifant'ev, E. N. Rasadkina, S. V. Suvorkin, D. V. Gusev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2001**, *71*, 1325.

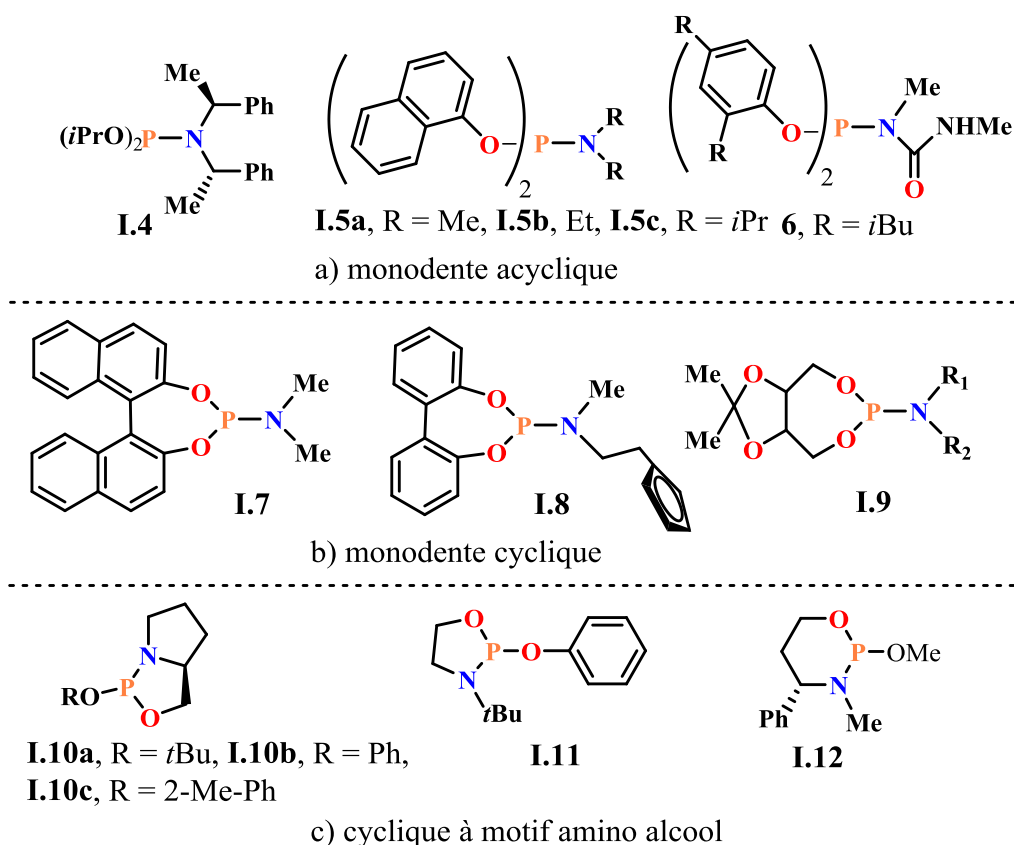


Schéma 7 : quelques exemples de phosphoramidites, utilisées comme ligands, en catalyse asymétrique en particulier.

En 2006 V. E. Albrow *et coll.* ont décrit la synthèse du phosphoramidite **I.13** et son utilisation en catalyse asymétrique. L'addition d' AlMe_3 sur le benzaldéhyde en présence de Ni(II) et de **I.3** procède ainsi avec un *ee* de 92 %. Le même ligand **I.13** permet l'addition de Michael énantiosélective d'organo-aluminiques (trialkylaluminiums) sur des énonés en présence de cuivre avec des *ee* pouvant atteindre 88 % (**Schéma 8**).²⁷

²⁷ V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2549.

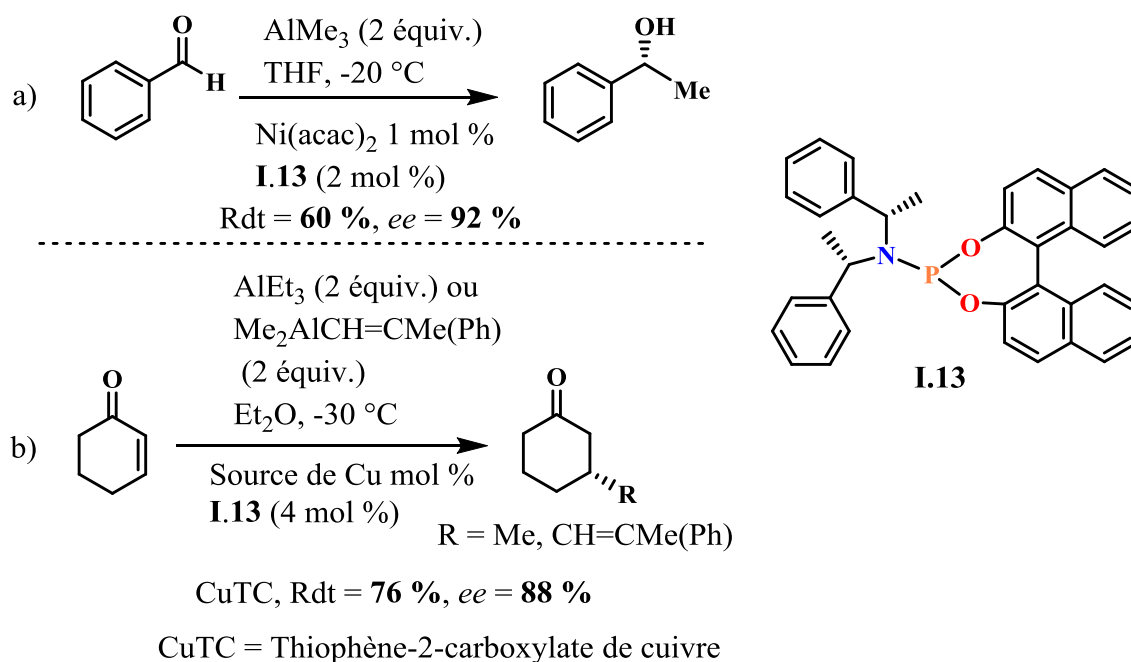


Schéma 8 : utilisation du ligand phosphoramidite **I.13** en catalyse d'addition asymétrique de trialkylaluminiums sur des dérivés carbonylés.

I.1.3. Les ligands fluorophosphines

La chimie de coordination des fluoro-phosphines les plus simples PF_3 , $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ et PCl_3 est délicate; en effet, PF_3 est un gaz très toxique difficile à préparer et à manipuler, $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ est un liquide à bas point d'ébullition (17,3 °C ; 760 mm) qui s'enflamme au contact de l'air, et PCl_3 est un liquide irritant sensible à l'hydrolyse.²⁸ Les liaisons C-F étant beaucoup stables que les liaisons P-X (X = F, Cl), les phosphines fluorées les plus utilisées en catalyse sont les fluoroarylphosphines. L'atténuation de l'effet – I à plus longue distance est compensée par un nombre de liaisons C–F plus important (jusqu'à 5 par substituant : C_6F_5).

Depuis la synthèse de la tris(pentafluorophényl)phosphine **I.14** $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ rapportée par Pummer en 1960, différents ligands fluorés ont été synthétisés et utilisés en catalyse,²⁹ notamment d'hydroformylation. Il a aussi été montré que dans l'hydroformylation du 1-hexène rhodo-catalysée à 60 °C sous 20 bars de gaz de synthèse, les fluoroarylphosphines volumineuses de type **I.14** $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ et **I.15** $\text{P}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ étaient moins efficaces que les

²⁸ a) Bennet, F. ; Brandt, G. R. A.; Emeléus, H. J.; Haszeldine, R. N. *Nature*, **1950**, 166, 225; b) Drews, T.; Rusch, D.; Siedel, S.; Willemsen, S.; Seppelt, K. *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 4280.

²⁹ L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4846.

phosphines moins encombrées **I.16** $P(3,4,5-F_3-C_6H_2-)_3$ et **I.17** $P\{3,5-(CF_3)_2-C_6H_3\}_3$ (Schéma 9).³⁰

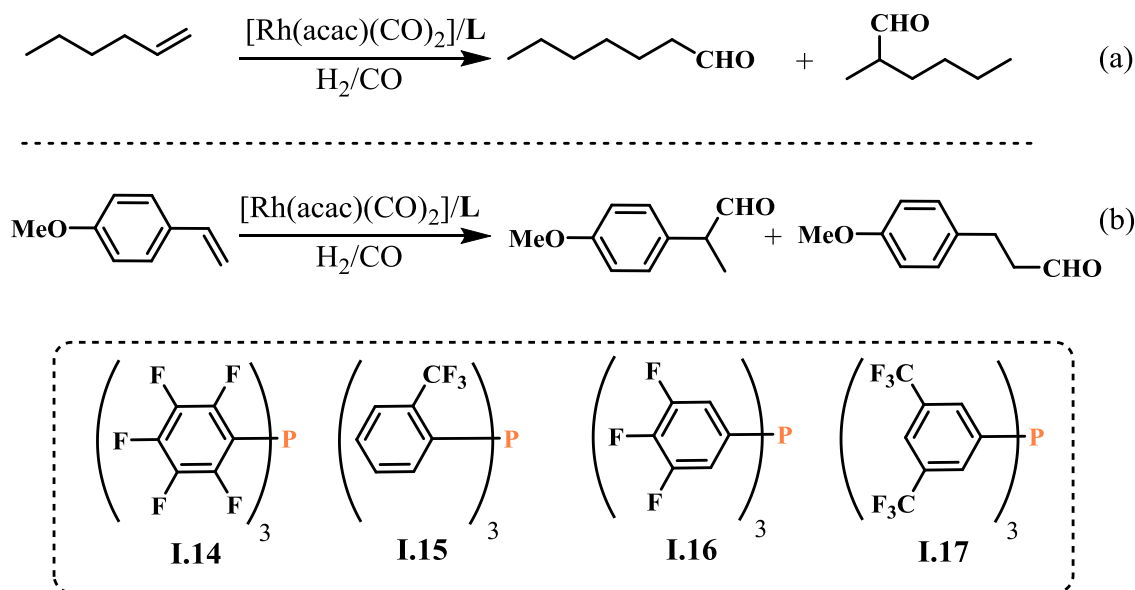


Schéma 9 : utilisation de ligands fluoroarylphosphines en catalyse d'hydroformylation.

L'activité des catalyseurs à ligands **I.14** $(C_6F_5)_3P$ et **I.15** $P(2-CF_3-C_6H_4)_3$ est faible, probablement en raison d'une coordination incomplète, tandis que les activités et sélectivités des catalyseurs à ligands moins encombrés **I.16** $P(3,4,5-F_3-C_6H_2-)_3$ et **I.17** $P\{3,5-(CF_3)_2-C_6H_3\}_3$ sont similaires à celles obtenues avec des catalyseurs à ligand PPh_3 modérément donneur (Schéma 9a). Le catalyseur à ligand **I.17** présente une faible activité et une faible sélectivité en catalyse d'hydroformylation du 4-méthoxy-styrène (Schéma 9b).

Une étude de l'effet du ligand chélatant **I.18** en catalyse d'hydroformylation du 2-octène (à 120 °C sous 10 bars) a montré une augmentation de l'activité et de la sélectivité pour la production de l'aldéhyde linéaire (Schéma 10a).³¹

Des complexes de rhodium à ligands **I.19** $P(3,5-F_2-C_6H_3)$ et **I.20** $P(3,4,5-F_3-C_6H_2)$ ont également été utilisés en catalyse d'hydrofomylation du styrène. L'aldéhyde linéaire a été obtenu avec une sélectivité élevée à 120 °C sous 10 bars de CO/H_2 (Schéma 10b).³²

³⁰ 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.

³¹ 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.

³² H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3408.

Les fluoroarylphosphines ont été utilisées dans d'autres processus catalytiques comme des réactions d'hydrocyanation,³³ de carbonylation,³⁴ de polymérisation d'alcènes,³⁵ d'oxydation de type Baeyer-Villiger,³⁶ ou encore d'hydrogénation.³⁷

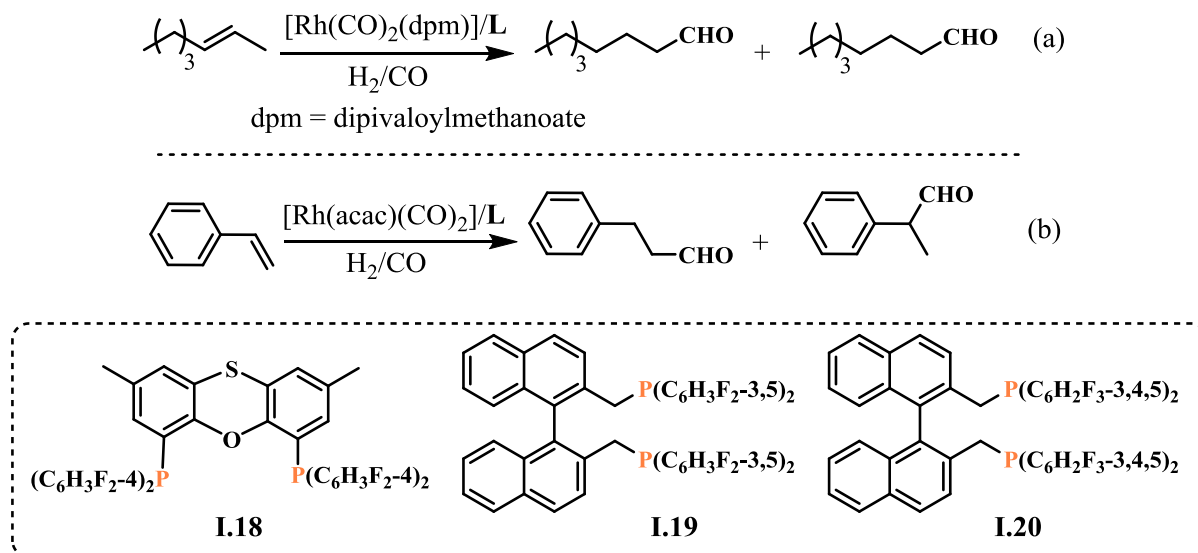


Schéma 10 : utilisation de fluoroarylphosphines chélatantes en catalyse d'hydroformylation.

I.1.4. Les ligands imidazo/phosphines

Les phosphines à substituants imidazol-2-yles, ou imidazolophosphines, telle que le 2-(diphénylphosphanyl)-1-phényl-1*H*-imidazole **I.26** (voir **Schéma 14**), doivent *a priori* se comporter comme des ligands P-coordinant faiblement donneurs vis-à-vis d'acides de Lewis, ceci en raison des effets combinés –I et –M de chacun des atomes d'azote, respectivement tri- et di-coordinés, en position β de l'atome de phosphore. L'aptitude P-coordinante est bien sûr aussi amoindrie de fait par la N-coordination compétitive du noyau imidazole, en principe vis-à-vis d'acides de Lewis plus durs. Les imidazolophosphines sont certes des P-ligands *a priori* « moins pauvres » que les phosphites, mais comme l'avaient souligné Sannicò et coll. en 1996,³⁸ ce caractère pauvre est remarquable pour des phosphanes neutres de type phosphine

³³ D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, 7, 936.

³⁴ M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, **1993**, 18, 325.

³⁵ R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 9, 2063.

³⁶ R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics*, **2005**, 24, 1012.

³⁷ K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2004**, 15, 2621.

³⁸ a) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicò, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6244; b) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicò, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti,

non-fluoré. Il est par ailleurs notoire que les phosphites $P(OR)_3$ ne sont directement comparables qu'avec des triimidazolophosphines PIm_3 , dont l'aptitude à la N-coordination exclusive a été rapportée par Enders *et coll.*³⁹

Les imidazolophosphine servent de références neutres, pratiquement isostères au niveau de l'atome de phosphore, aux versions cationiques que sont les imidazoliophosphines faisant l'objet d'une mise au point bibliographique au paragraphe I.2.2. Par extension, les diimidazolophosphines servent de référence isostères neutres aux diimidazoliophosphines qui font l'objet des résultats consignés au paragraphe II de ce chapitre.

I.2. Les ligands phosphanes α -cationiques (carbénylphosphanes)

I.2.1. Phosphines cationiques : généralités et définitions

Les phosphines cationiques peuvent être classées en deux sous-catégories : les phosphines ω -cationiques, "à charge distale", où un espaceur plus ou moins long et saturé sépare l'atome porteur de la charge formelle (N^+ , P^+ , ...) de l'atome de phosphore, et les phosphines α -cationiques, à charge proximale, où la charge formelle est « conjuguée » à l'atome de phosphore.

Dans le cas des phosphines ω -cationiques, l'éloignement de la charge permet d'éviter toute perturbation avec l'atome de phosphore, conduisant à des composés organométalliques ω -zwitterioniques et permettant des la catalyse en milieu polaire sans altérer les propriétés électroniques du centre métallique (Schéma 11).⁴⁰

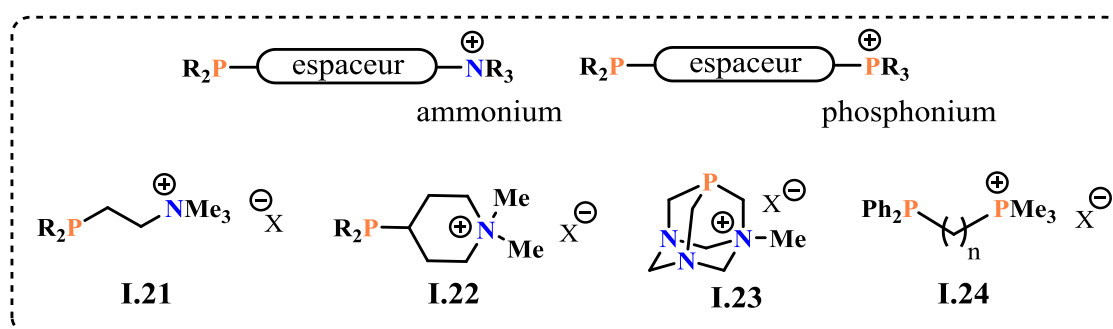


Schéma 11 : phosphines cationiques à charge distale (type ammonium et phosphonium).

F. Demartin, T. Pilati, G. Zotti, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 529, 445; c) G. Celentano, T. Benincori, S. Radaelli, M. Sada, F. Sannicolò, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 643.

³⁹ M. Enders, O. Fritz and H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1501

⁴⁰ D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 42.

Dans le cas des phosphines α -cationiques, aussi appelées « carbényiophosphines », la proximité de la charge induit une perturbation des propriétés électroniques de l'atome de phosphore et influe donc sur les propriétés des complexes correspondants. Le métal est ici plongé dans un champ électrostatique pouvant influencer l'approche et la réactivité de substrats polaires lors d'étapes de catalyse.

En dépit de leur pauvreté en électron, de nombreux phosphanes α -cationiques présentent une aptitude coordinante conduisant à des complexes stables où le centre métallique reste cependant assez pauvre en électrons (**Schéma 12**). Une liaison C^+-P est formellement présente dans les amidiniophosphines, dont la forme diaminocarbénium N_2C^+ est en résonance mésomère avec deux formes amidinium où la charge formelle est éloignée en position β de l'atome de phosphore : $N_2C^+-PR_2 \leftrightarrow ^+N=C(N)-PR_2$. Si le substituant amidinio portant la charge positive est celui d'un cycle imidazolium, on parlera d'imidazoliophosphines. Bien que le motif imidazolium ait été tôt identifié au motif NHC imidazol-2-ylidene, ce n'est que récemment que la structure dative $NHC \rightarrow$ phosphénium des imidazoliophosphines a été établie sur la base d'observations expérimentales et de calculs théoriques DFT.⁴¹ Le motif classique de coordination binaire de la forme amidiniophosphine avec un centre métallique [M] correspond donc à un motif de coordination « ternaire » de l'adduit NHC-phosphénium avec [M], où deux liaisons de coordination s'enchaînent dans le même sens au niveau de l'atome P (**Schéma 12a**).

Il est à noter que le centre carbénium peut n'être lié à aucun atome d'azote en direct mais être stabilisé par délocalisation aromatique dans un noyau cyclopropénium : on parlera alors de cyclopropényiophosphines, dont la stabilisation peut être renforcée par délocalisation vinylogue avec une forme iminium dans un motif bisaminocyclopropyle (BAC; **Schéma 12b**).

⁴¹ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7705.

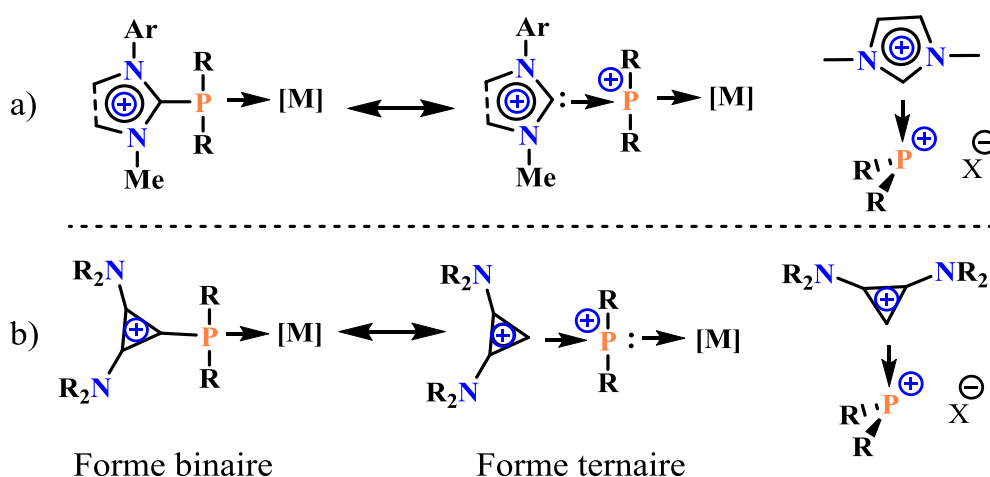


Schéma 12 : mésomé entre les motifs de coordination binaire et ternaire de complexes métalliques de phosphine α -cationique. a) ligands imidazoliophosphines vs NHC-phosphéniums ; b) ligands cyclopropénylphosphines vs cyclopropénylidène (BAC)-phosphéniums.

I.2.2 Les imidazoliophosphines et leurs complexes

I.2.2.1. Méthodes de synthèse des imidazoliophosphines

Les imidazoliophosphines constituent les premiers exemples décrits d'amidiniophosphines. Mentionnées pour la première fois par U. Zoller en 1988,^{42a} les imidazoliophosphines n'ont été caractérisées à l'état libre qu'en 1999 par Kuhn et coll., mais leur premier complexe a été décrit par Komarov *et coll.* en 1995.^{40b} La bibliographie antérieure ou parallèle aux travaux de l'équipe fait état de cinq méthodes générales pour accéder à ces composés : i) addition de ClPPh₂ sur un carbène libre (**Schéma 13a**);⁴³ ii) réaction entre un adduit NHC-CO₂ et une chlorophosphine ClPR₂ (R = alkyle, aryle); (**Schéma 13b**);⁴⁴ iii) réaction de PCl₃ avec un sel d'imidazolium silylé (**Schéma 13c**);⁴⁵ iv) quaternisation d'un atome d'azote du noyau imidazole d'un précurseur imidazolophosphine (**Schéma 13d**);⁴⁶ et enfin, v) addition d'une phosphine secondaire R₂PH sur un imidazolium chloré (**Schéma 13e**).⁴⁷

⁴² a) U. Zoller, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 7413 ; b) Komarov, I. V.; Kornilov, M. Y.; Tolmachev, A. A.; Yurchenko, A. A.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 11271.

⁴³ a) N. Kuhn, J. Fahl, D. Blaser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 729; b) N. Kuhn, M. Gohner, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1415.

⁴⁴ S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 1621.

⁴⁵ J. J. Weigand, K. O. Feldmann and F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16321.

⁴⁶ A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Mergulov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov et A. M. Pinchuk, *Heteroat. Chem.*, **1999**, 10, 585.

⁴⁷ M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 7868.

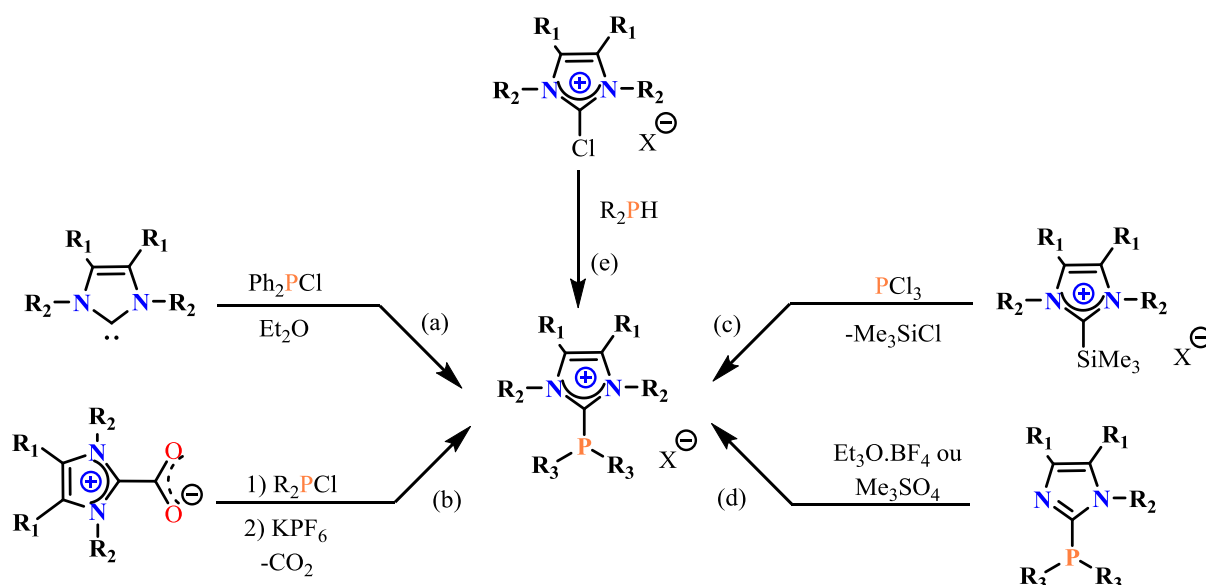


Schéma 13 : méthodes de synthèse des imidazoliophosphines.

La méthode de synthèse principalement utilisée dans l'équipe est inspirée de la méthode de Yurchenko et coll (**Schéma 13d**).⁴⁴ Le ligand imidazoliophosphine monodente **I.27** à squelette phényl-imidazole a ainsi été préparé par addition de *n*-BuLi sur le 1*H*-phénylimidazole **I.25**, suivi de chlorodiphénylphosphine. La charge positive est ensuite régiosélectivement introduite par quaternisation de l'intermédiaire imidazoliophosphine neutre **I.26** avec du triflate de méthyle, MeOTf (**Schéma 14**).⁴⁸

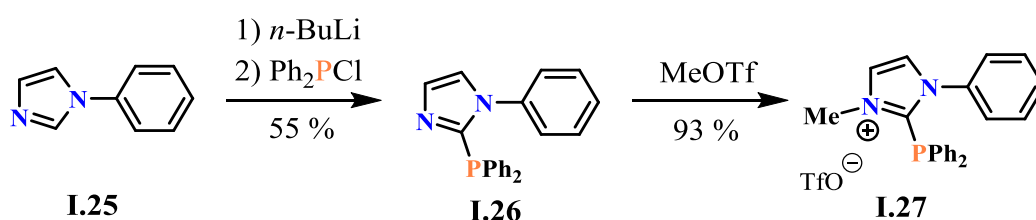


Schéma 14 : synthèse de l'imidazoliophosphine **I.27** à partir du 1*H*-phénylimidazole.

Cette même méthode a été appliquée pour la préparation de ligands imidazoliophosphines bidentes à squelette phénylimidazole et naphtyl-benzimidazole. Dans ce cas, deux équivalents du *n*-BuLi sont nécessaires pour effectuer la double déprotonation du précurseur, suivis de deux équivalents de chlorodiphénylphosphine pour former les

⁴⁸ C. Maaliki, C. Lepetit, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 16153.

intermédiaires neutres BIPHIMIP⁴⁹ **I.28** et BIMINAP⁵⁰ **I.31** (Schéma 15). Les homologues cationiques sont également obtenus par méthylation de l'atome d'azote des intermédiaires neutres avec MeOTf. Les imidazoliophosphines correspondantes BIPHIMIOP **I.29** et BIMIONAP **I.32** sont ainsi isolées avec 96 % de rendement. Dans tous les cas, la réaction d'alkylation a lieu sélectivement sur l'atome d'azote sp^2 de l'hétérocycle, le caractère ionique des imidazoliophosphines **I.29** et **I.32** étant corrélé à leur insolubilité dans les milieux non polaires.

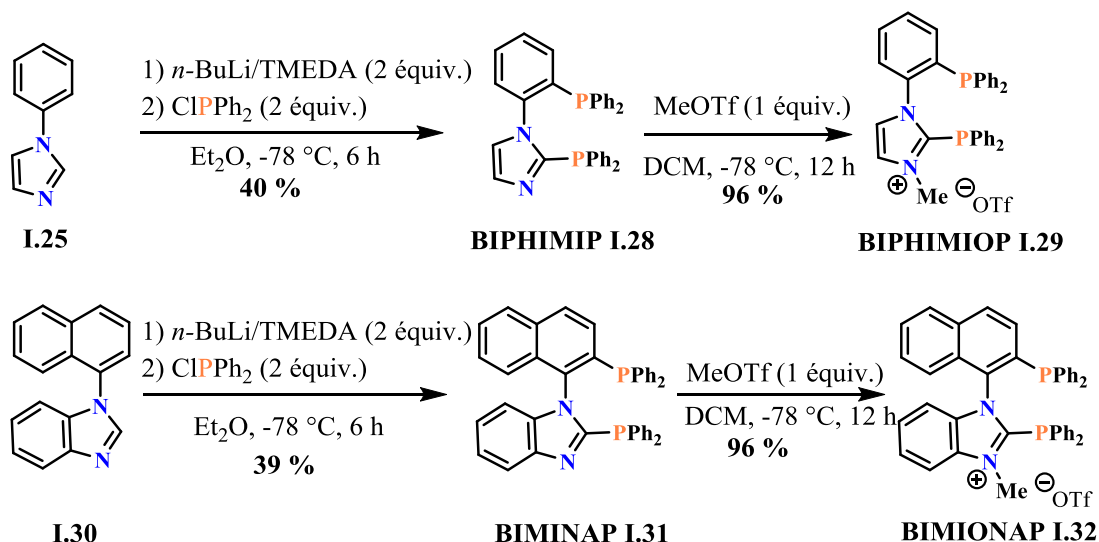


Schéma 15 : préparation des amidiniophosphines, BIPHIMIOP et BIMIONAP à partir de leurs analogues neutres BIPHIMIP et BIMINAP.

I.2.2.2. Évaluation du caractère donneur d'imidazoliophosphines

Une étude cristallographique de l'imidazoliophosphine **I.29** a montré que la rétro-donation d'électrons de l'atome de phosphore vers le substituant imidazolium est négligeable (**Tableau 1**). En effet, la liaison C1-P1 dans **I.29** est nettement plus longue ($\approx 1,839\text{\AA}$) qu'une double liaison $\text{C}=\text{P}$ classique : il est en effet par exemple rapporté que la longueur de la liaison $\text{C}-\text{P}$ dans l'ylure de phosphonium non stabilisé $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ est de $1,662\text{\AA}$.⁵¹ Cette liaison C1-P1 est aussi légèrement plus longue, donc plus faible, que les deux autres liaisons simples autour de

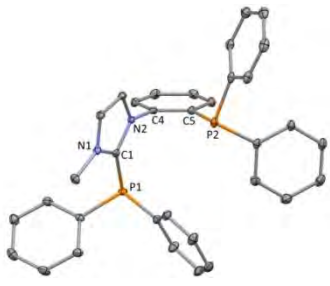
⁴⁹ a) C. D. Mboyi, I. Abdellah, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin; *ChemCatChem.*, **2013**, 5, 3014; b) N. V. Artemova, M. N. Chevykalova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 10365; c) I. Abdellah, Y. Canac, C. D. Mboyi, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 776, 149.

⁵⁰ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.

⁵¹ 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.

l'atome de phosphore (C22-P1 $\approx$ 1,822 Å et C28-P1 $\approx$ 1,830 Å) ce qui est un indice du caractère datif de la liaison $N_2C \rightarrow ^+PR_2$.

Tableau 1 : structure cristallographique et paramètres géométriques de l'imidazoliophosphine **I.29**.

Structure	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 I.29	C1-P1 = 1,8393(10) C22-P1 = 1,8224(11) C28-P1 = 1,8298(11) N1-C1-P1 = 132,78(8) N1-C1-N2 = 106,48(8) N2-C4-C5 = 119,91(9)	formule : C₃₅H₂₉F₃N₂O₃ P₂S système : monoclinique groupe d'espace <i>P</i> 1 2₁/c1

Comme pour les ligands phosphines et carbènes, la mesure ou le calcul de la fréquence d'élongation ν_{CO} en spectroscopie IR dans des complexes de nickel ou de rhodium a été employée pour estimer le caractère donneur des ligands imidazoliophosphines.⁵²

Les valeurs des fréquences d'élongation ν_{CO} pour les complexes de rhodium(I) **I.34** et **I.36** mesurées à 2003 et 2007 cm⁻¹ respectivement, sont ainsi à rapprocher de celle du complexe de Rh(I) à ligand phosphite **I.37** (ν_{CO} = 2011 cm⁻¹) (**Schéma 16**).^{53, 54} La similitude de ces valeurs suggère que les amidiniophosphines peuvent *a priori* constituer une alternative aux ligands phosphites dans leurs applications, par exemple dans des procédés catalytiques nécessitant des ligands pauvres. Notons, également que la présence du pont *ortho*-phénylène du complexe **I.36** n'influe pas sur le caractère donneur de l'atome de phosphore (valeur similaire à celle du complexe **I.34**).

⁵² M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4877.

⁵³ M. L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 679.

⁵⁴ Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5562.

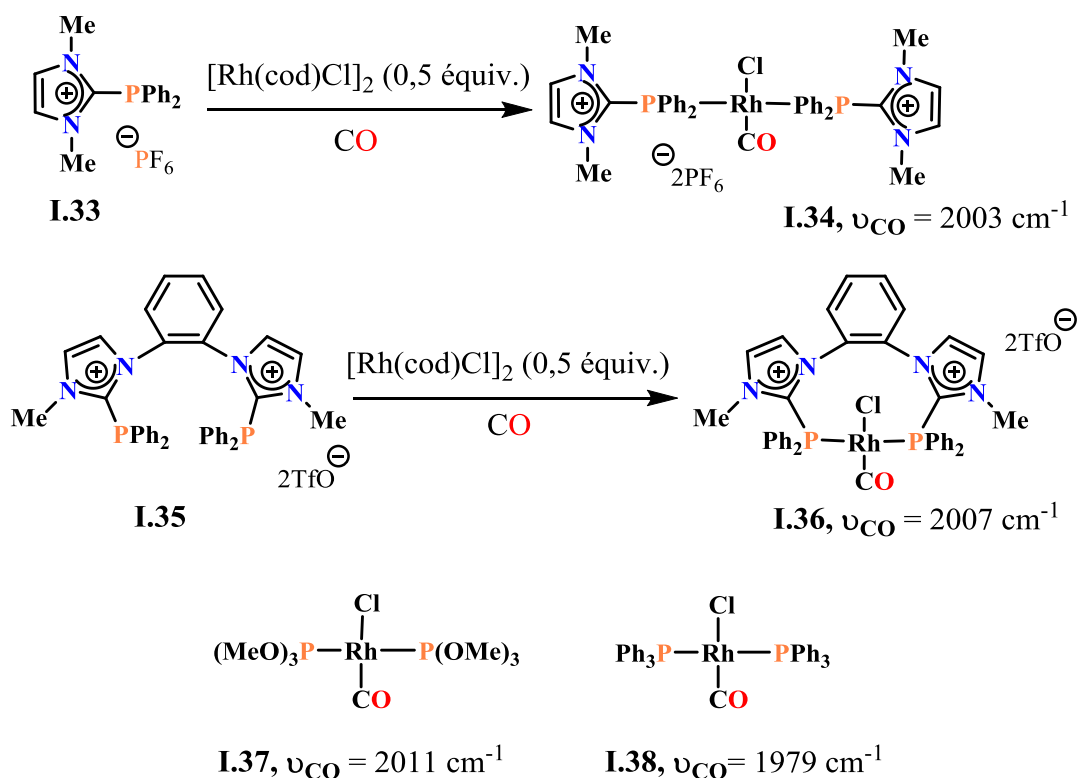


Schéma 16 : synthèse des complexes Rh(I)-carbonyle à ligands amidiniophosphines et valeurs des fréquences IR d'élongation ν_{CO} .

I.2.2.3. Exemples d'utilisation en catalyse de ligands imidazoliophosphines

Quelques exemples représentatifs d'utilisation de ligands carbénylphosphines en catalyse et développés dans l'équipe sont décrits ci-après.

I.2.2.3.1. Couplages de type pseudo-Sonogashira et de Suzuki-Miyaura

Le ligand mono-cationique BIMIONAP **I.32** (racémique) a été démontré plus efficace que le ligand neutre BIMINAP **I.31** (racémique aussi) pour la réaction de couplage C-C pallado-catalysée (de type Sonogashira) entre le chlorure de benzoyle et le phénylacétylène (**Schéma 17a**).⁵⁵ Il a été proposé que le ligand BIMIONAP augmente l'électrophilie du complexe de palladium, accélérant ainsi la vitesse de l'attaque nucléophile de l'acétylure de cuivre supposée être l'étape limitante du cycle catalytique.

⁵⁵ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.

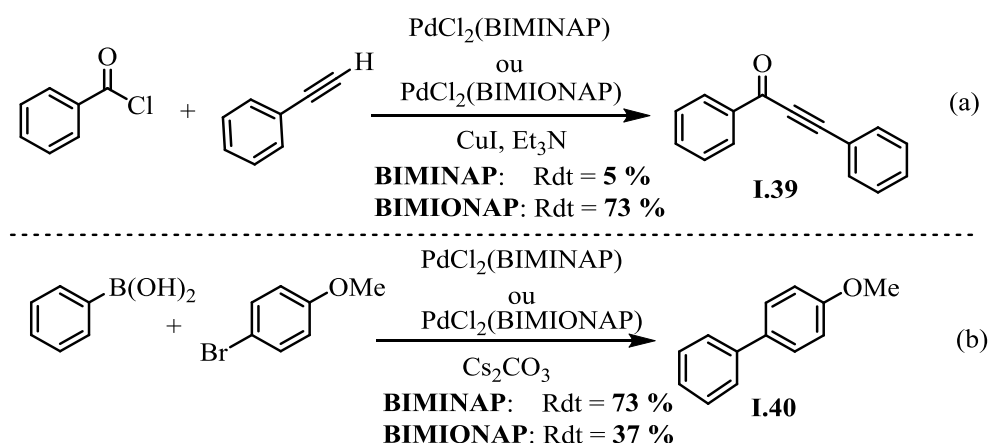


Schéma 17 : couplages de type Sonogashira (a) et de Suzuki-Miyaura (b) catalysés par des complexes de palladium à ligand amidiniophosphine (BIMIONAP) ou amidinophosphine (BIMINAP).

De façon opposée, pour la réaction de couplage C-C de Suzuki entre l'acide phénylboronique et le *para*-bromoanisole, il a été montré que le ligand mono-cationique BIMIONAP **I.32** était moins efficace que le ligand neutre BIMINAP **I.31** (**Schéma 17b**). Ce résultat est en accord avec le fait que le couplage de Suzuki est connu pour être favorisé par des ligands fortement donneurs accélérant l'étape limitante de l'addition oxydante de la liaison C–Br.

I.2.2.3.2. Catalyse de *N*-allylation vs *N*-alkénylation intramoléculaire C-H oxydante

La synthèse d'hétérocycles à motifs azo (N₂) à 5 et 6 chaînons, respectivement de types pyrazoline et tétrahydropyridazine, a été récemment développée dans l'équipe via une étape clef de cyclisation C-H oxydante pallado-catalysée. Ces deux familles d'hétérocycles sont sélectivement accessibles à partir de précurseurs communs, à savoir des hydrazones *C*-homo-allyliques en utilisant le système catalytique suivant : Pd(OAc)₂/BIPHIMIP (ou BIMINAP)/benzoquinone.⁵⁶ Lorsque les phosphines neutres BIPHIMIP **I.28** ou BIMINAP **I.31** sont utilisées, la tétrahydropyridazine **I.40** est l'unique produit de la réaction (*N*-alkénylation). Pour inverser la sélectivité en pyrazoline **I.43** (issue d'une réaction de *N*-allylation) il suffit d'ajouter 10 % d'APTS dans le milieu réactionnel en gardant le même système catalytique par ailleurs. Avec l'amidiniophosphine BIPHIMIOP **I.29**, la tétrahydropyridazine **I.42** est obtenue avec un rendement de 21 % seulement (**Schéma 18**). Et

⁵⁶ a) T-T. Dang, I. Abdellah, Y. Canac, R. Chauvin, *ChemCatChem.*, **2011**, 3, 1491; b) C. D. Mboyi, I. Abdellah, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *ChemCatChem.*, **2013**, 5, 3014.

l'addition d'APTS ne permet pas d'obtenir la pyrazoline **I.43**. Ces résultats peuvent être attribués à la dégradation du BIPHIMIOP **I.29**, dont la liaison N_2C-P est intrinsèquement fragile en raison de son caractère datif. La sensibilité de la liaison N_2C-P vis-à-vis de nucléophiles (Cl^- , OH^- , $n-BuLi...$) à des températures supérieures à $50^\circ C$ a en effet été étudiée de façon systématique, les espèces *a priori* basiques présentant ici étant les ions acétate et les motifs hydrazone. La difficulté de mise en œuvre de ligands imidazoliophosphines telles que le BIMIONAP en catalyse a été précédemment constatée pour des réactions de C-allylation du malonate de diméthyle (réaction de Tsuji-Trost) ou d'hydroamination de nitriles en amidines.

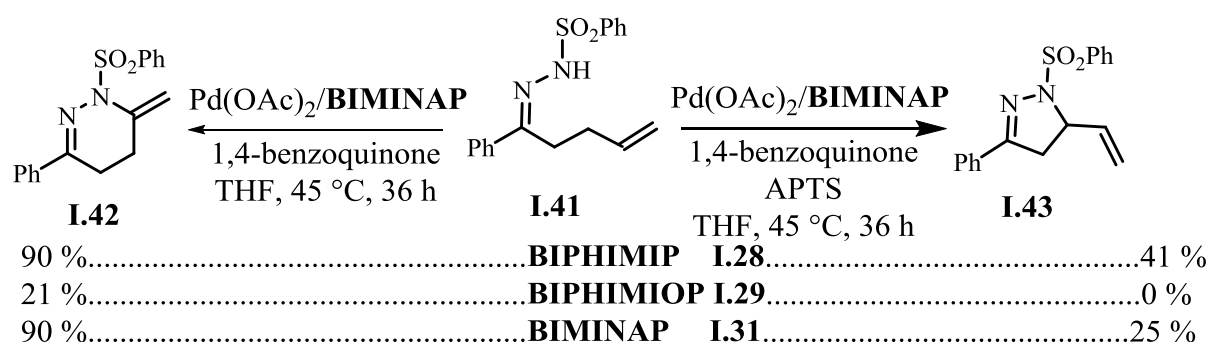


Schéma 18 : synthèse d'hétérocycles diazotés par *N*-alkénylation ou *N*-allylation intramoléculaire C-H-oxydantes à partir d'hydrazones C-homoallyliques.

I.2.3. Les diimidazoliophosphines

Les diimidazoliophosphines sont caractérisées par un atome de phosphore lié à deux cycles imidazoliums. Le premier exemple de telles phosphines α -dicationiques a été décrit par J. Andrieu et *coll.* en 2009 : la diimidazoliophosphine **I.45** a ainsi été préparée par réaction de deux équivalents de l'imidazolium carboxylate **I.44** avec un équivalent de dichlorophénylphosphine (**Schéma 19**).⁵⁷ Des diimidazoliophosphines où les deux noyaux imidazoliums sont reliés par un pont *ortho*-phénylène ont été rapportées par l'équipe peu de temps après ; ces résultats seront repris et développés dans le paragraphe 'résultats et discussion' de ce chapitre.

⁵⁷ M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg Chem.*, **2009**, 48, 1236.

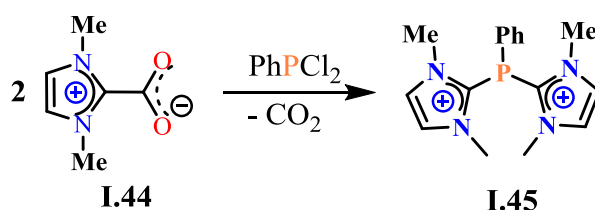


Schéma 19 : synthèse d'une di-imidazoliophosphine à partir de l'adduit NHC-CO₂.

I.2.4. Les imidazoliophosphonites

I.2.4.1. Synthèse des imidazoliophosphonites

Une stratégie alternative à la « dicationisation » pour diminuer plus encore le caractère faiblement donneur d'imidazoliophosphanes consiste à remplacer les substituants « neutres » (ici des phényles) de l'atome de phosphore par des groupements alkoxy pour donner des imidazoliophosphonites.

Les imidazoliophosphonites **I.46** et **I.49** ont été ainsi préparés à partir du 1-phényl-1*H*-imidazole **I.25** ou du 1-(2-diphénylphosphinophényl)-1*H*-imidazole **I.48** par traitement avec le *n*-BuLi suivie de l'addition de chlorodiéthylphosphite (Schéma 20). Comme en série imidazoliophosphine, la quaternisation MeOTf conduit sélectivement aux imidazoliophosphonites **I.47** et **I.50**.⁵⁸

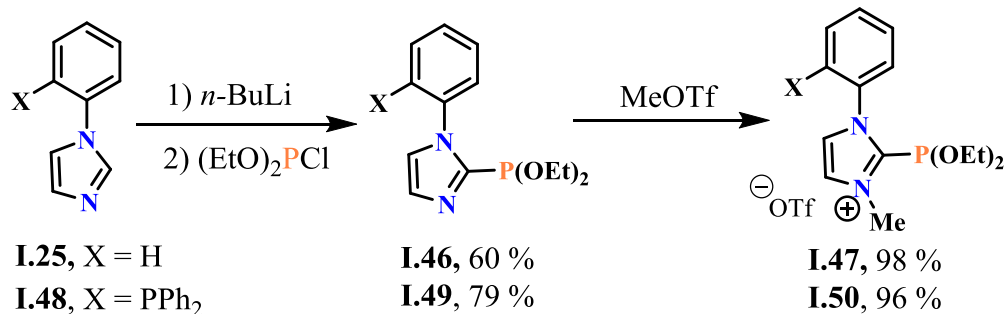
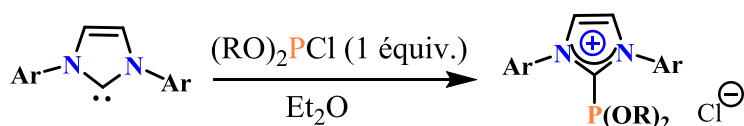


Schéma 20 : synthèse d'imidazoliophosphonites à partir de de N-arylimidazoles.

Les amidiniophosphonites **I.52a-b** ont été préparés par une autre méthode, à savoir par réaction de (ArO)₂PCl avec les NHC libres **I.51a-b**, générés par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants (Schéma 21).

⁵⁸ 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.



51a = IMes; Ar = 2,4,6-Me₃-(C₆H₂) **52a = IMes**; Ar = 2,4,6-Me₃-(C₆H₂), OR = OEt, 70 %
51b = IPr; Ar = 2,6-*i*Pr₂-(C₆H₃) **52b = IPr**; Ar = 2,6-*i*Pr₂-(C₆H₃), OR = OEt = 89 %

Schéma 21 : synthèse d'imidazoliophosphonites à partir de diaminocarbènes libres.

Les amidiniophosphonites sont plus instables en solution que les amidiniophosphines parentes : leur décomposition s'effectue également par rupture de la liaison N₂C-P, par exemple par hydrolyse pour donner le sel d'imidazolium et le H-phosphonate correspondant (diester de l'acide phosphoreux).

I.2.4.2. Comparaison du caractère donneur d'imidazoliophosphonites et d'imidazoliophosphines

Des calculs DFT effectués par le Dr. Christine Lepetit ont permis de déterminer les orbitales moléculaires frontières (OMFs) de systèmes cationiques [NHC→PR¹R²]⁺, avec R = Ph ou OEt (**Figure 2**). Le remplacement d'un substituant phényle par un substituant éthoxy provoque ainsi une diminution des énergies de la HOMO (orbitale moléculaire occupée de plus haute en énergie, fortement polarisée sur l'atome de phosphore) et de la LUMO (orbitale vacante de plus basse en énergie, correspondant à l'orbitale anti-liante π^* du fragment NHCse mélangeant avec les orbitales σ^*_{P-C} ou σ^*_{P-O} du fragment phosphénium). Ces résultats indiquent que l'atome de phosphore de l'imidazoliophosphonite (R₁ = R₂ = OEt) est moins σ -donneur et plus π -accepteur que celui de l'imidazoliophosphinite (R₁ = Ph, R₂ = OEt) et de l'imidazoliophosphine (R₁ = R₂ = Ph).

Le même phénomène est observé dans les cas de la di-imidazoliophosphine avec R = Ph.

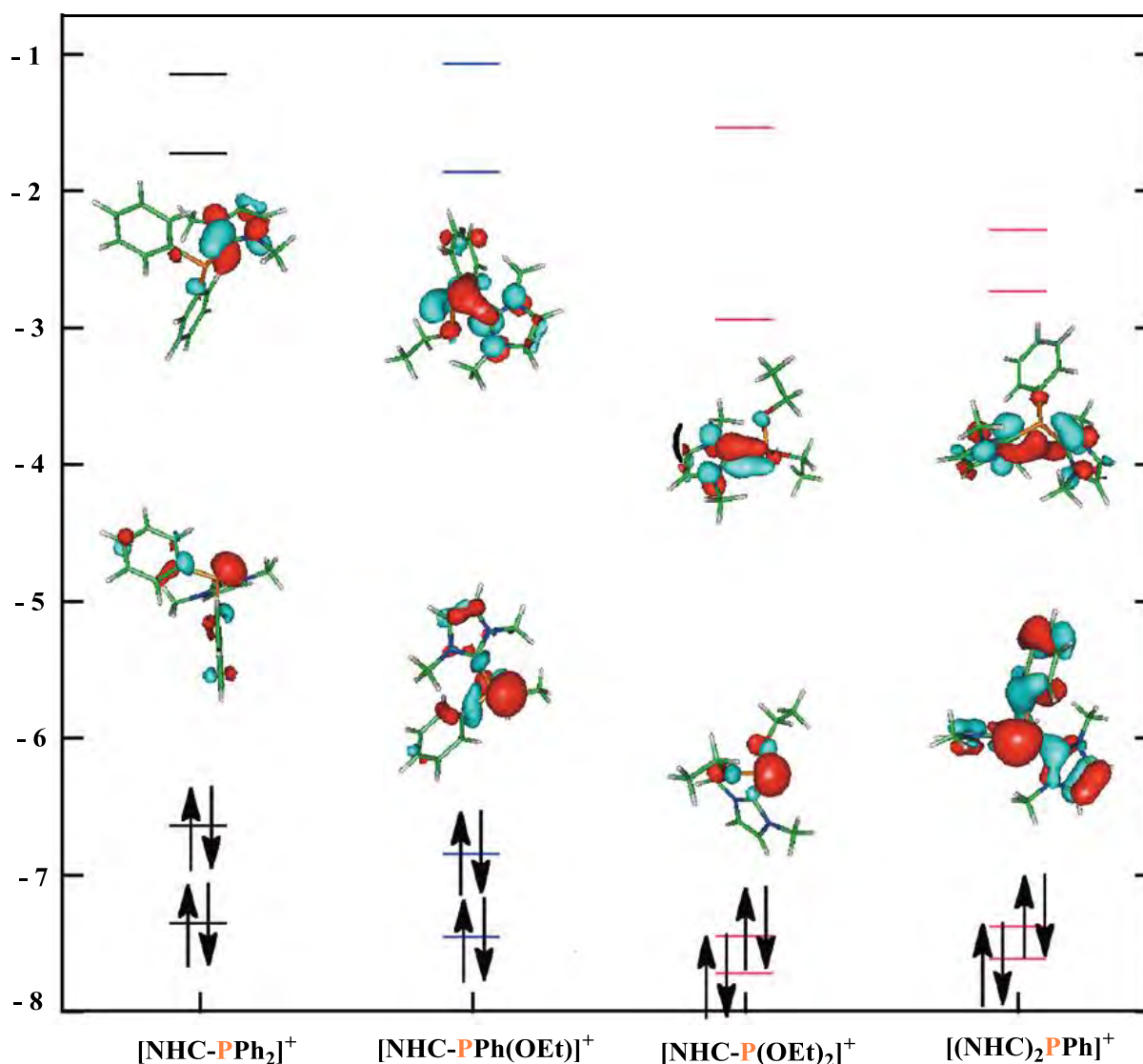


Figure 2 : OMFs d'adduits NHC→phosphéniums calculées au niveau PCM-B3PW91/6-31G** en milieu acétonitrile ($\epsilon = 35,688$).

Des calculs de fréquences d'élongation ν_{CO} au niveau PBEPBE/6 31G**/LANL2DZ*(Rh) ont permis de quantifier le caractère donneur de ligands L amidiniophosphines $[\text{NHC-PR}_1\text{R}_2]^+$ dans les complexes de $[\text{RhLCl(CO)}_2]$. Les valeurs de ν_{CO} ainsi calculées varient de $2071,6 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$, à $2075,9 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OEt}$, confirmant de façon générale un caractère donneur faible, plus faible encore et comparable à celui de la trifluorophosphine ($\nu_{\text{CO}} = 2077,9 \text{ cm}^{-1}$) pour l'imidazoliophosphonite.

I.2.5. Les hydroxy-imidazoliophosphines

Les hydroxyphosphines (HOP), ou acides phosphineux, sont en équilibre tautomère avec les oxydes de phosphine secondaire (OPS), ces derniers étant majoritaires.⁵⁹ Les facteurs gouvernant cet équilibre ne sont pas bien connus mais la présence d'un substituant électro-attracteur sur l'atome de phosphore déplacerait l'équilibre vers la forme HOP suggérant que les HOP pourraient alors agir comme des ligands de type L dans les complexes métalliques (Schéma 22).⁶⁰

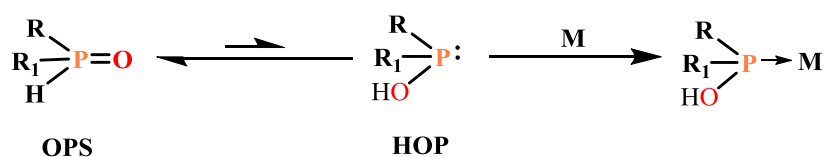


Schéma 22 : équilibre tautomère acide phosphineux-oxyde de phosphine, et chimie de coordination associée.

Des travaux récemment entrepris dans l'équipe visaient à introduire une charge positive en position α de l'atome de phosphore afin d'augmenter l'acidité du proton de HOP. Le premier exemple d'oxyde de phosphine secondaire cationique à motif imidazolium, **I.54**, a été préparé à partir de l'oxyde de phosphine secondaire neutre **I.53**,⁶¹ décrit par Hong *et coll.* en 2011 avoir été synthétisé à partir du 1*H*-phénylimidazole **I.25**.⁶² L'oxyde de phosphine secondaire cationique **I.54** a ensuite été obtenu par quaternisation avec MeOTf (Schéma 23). En présence d'un centre métallique Rh(I), l'HOP cationique **I.54** conduit au complexe monodente **I.56**. En version neutre, un complexe dinucléaire de Rh(I) **I.55** mettant en jeu simultanément une N- et une P-coordination a été isolé. La faible stabilité de ces complexes en solution rend leur valorisation en catalyse *a priori* difficile.

⁵⁹ a) J. Chatt, B. Heaton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2745; b) T. Achard, L. Giordano, A. Tenaglia, Y. Gimbert, G. Buono, *Organometallics*, **2010**, 29, 3936.

⁶⁰ 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. Börner *et coll.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2733.

⁶¹ Résultats non publiés

⁶² D. Hu, C. Weng, et F. Hong, *Organometallics*, **2011**, 30, 1139.

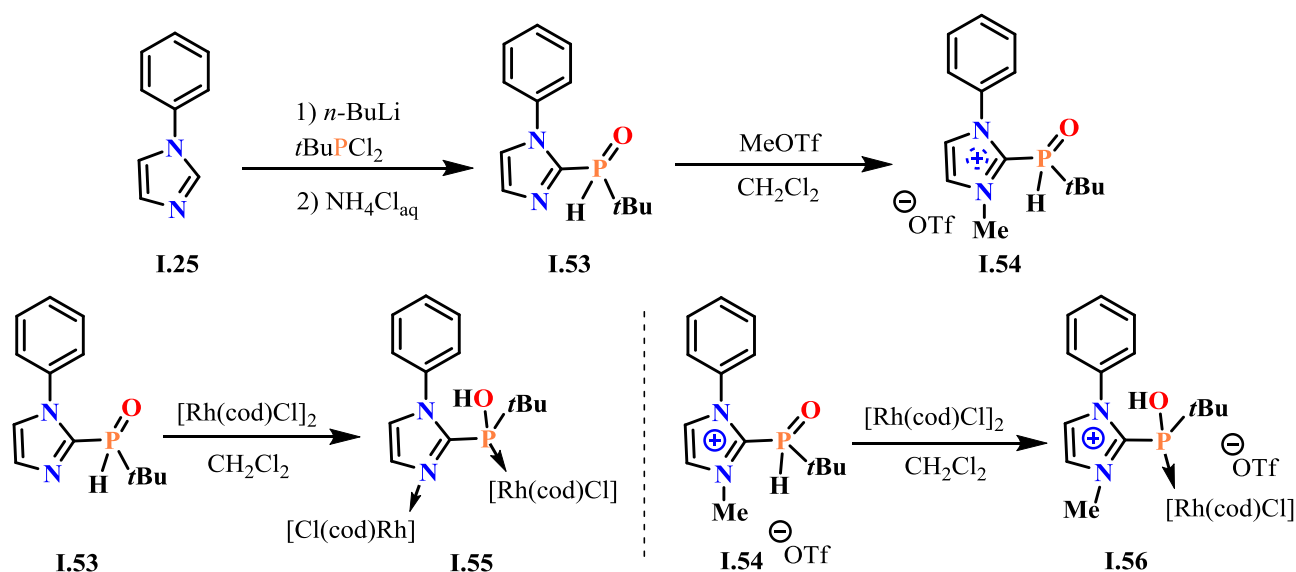


Schéma 23 : synthèse de l'imidazolio-OPS I.54 et de complexes de son tautomère HOP.

I.2.6. Les cyclopropénylphosphines

Tout comme les carbènes NHC, les carbènes singulets stables de type bis(diisopropylamino)-cyclopropénylidène (BAC) sont susceptibles de stabiliser les cations phosphéniums $[\text{R}_2\text{P}]^+$ par σ -donation.⁶³ Dans cette série, la méthode généralement utilisée et développée par Alcarazo et *coll.* consiste à faire réagir une phosphine secondaire sur un sel de chlorocyclopropényl obtenu à partir du tétrachlorocyclopropène en présence d'un excès de diisopropylamine.⁶⁴ Plus récemment dans l'équipe, les cyclopropénylphosphines ont été synthétisées selon la stratégie mise au point en série NHC, qui consiste à additionner directement une chlorophosphine sur un carbène libre.

I.2.6.1. Synthèse de mono-cyclopropénylphosphines

En partant du sel de chlorocyclopropényl I.58 obtenu à partir du tétrachlorocyclopropène I.57 et d'un excès de diisopropylamine,⁶⁵ l'addition de phosphines secondaires aromatiques et aliphatiques, suivie d'un échange d'anion permet d'obtenir les cyclopropénylphosphines (adduit BAC-phosphénium) correspondantes, tel que le représentant I.59 (Schéma 24a).⁶⁶ Dans l'équipe, la synthèse de cyclopropénylphosphines, tel que le représentant I.62 a été

⁶³ a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 367; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 163, 71.

⁶⁴ J. Petuskova, H. Bruns and M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3799.

⁶⁵ a) R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4491; b) N. H. T. Huy, B. Donnadiou, G. Bertrand, F. Mathey, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 1225.

⁶⁶ Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. ille, J. Petuskova, J. Rust, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 2208.

réalisée à partir du carbène libre BAC **I.61**, généré à partir du sel de cyclopropénium correspondant **I.60** (Schéma 24b).

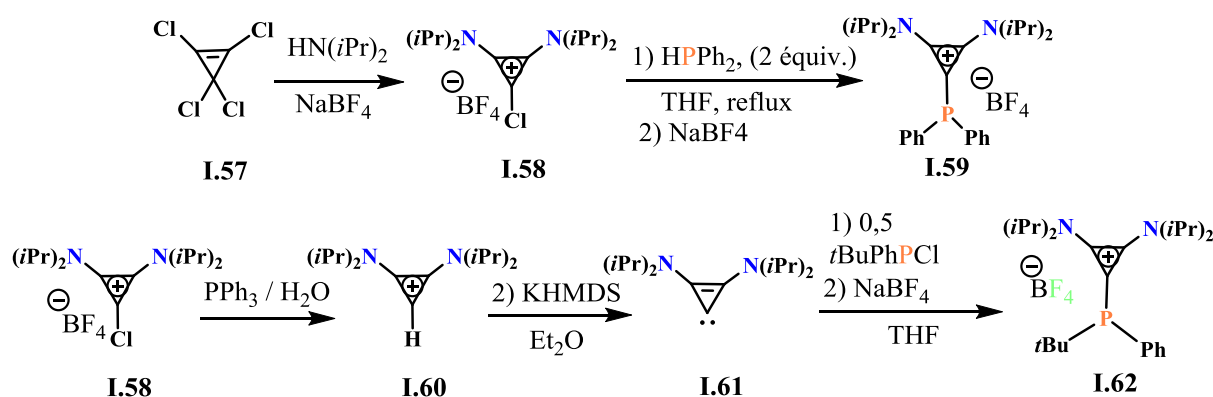


Schéma 24 : synthèse des mono-cyclopropénylphosphines **I.59** et **I.62** en deux étapes à partir du tétrachlorocyclopropène **I.57** et du sel de cyclopropénium **I.58**, respectivement.

I.2.6.2. Evaluation du caractère donneur de mono-cyclopropénylphosphines

D'un point de vue orbitalaire, des calculs théoriques effectués au niveau RI-BP86/TZVP ont permis de déterminer que l'OM (HOMO) des BACs est légèrement plus haute en énergie que celle des NHC indiquant un plus fort caractère donneur. De même, il a été calculé que la LUMO des BACs est légèrement plus basse en énergie que celle des NHCs, en accord avec un caractère π -accepteur plus marqué. Au bilan, les cyclopropénylphosphines sont donc des ligands cationiques plus donneurs que les imidazoliophosphines, résultat à relier directement avec le caractère σ -donneur du carbène BAC connu pour être supérieur à celui du carbène NHC.⁶⁶

Le caractère donneur de la cyclopropénylphosphine **I.59** a été évalué par la mesure IR de la valeur de la fréquence d'élongation ν_{CO} du ligand carbonyle dans le complexe de Rh(I) **I.63** ($\nu_{\text{CO}} = 1971 \text{ cm}^{-1}$) (Schéma 25). Par comparaison, il a été ainsi confirmé que les cyclopropénylphosphines sont effectivement plus donneuses que les imidazoliophosphines : $\nu_{\text{CO}}(\text{I.36}) = 2007 \text{ cm}^{-1} > \nu_{\text{CO}}(\text{I.34}) = 2003 \text{ cm}^{-1} > \nu_{\text{CO}}(\text{I.63}) = 1971 \text{ cm}^{-1}$.

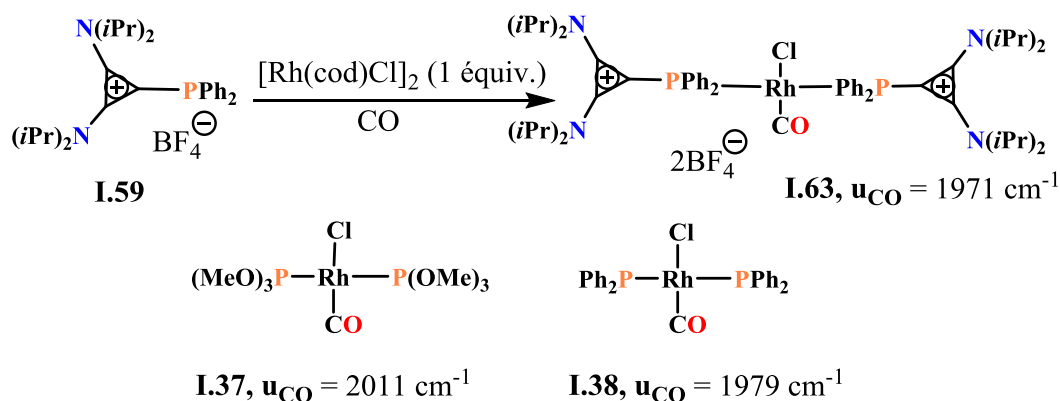


Schéma 25 : synthèse du complexe de Rh(I) carbonyle **I.63** et comparaison des valeurs de fréquences d'élongation IR ν_{CO} avec les complexes analogues **I.37** et **I.38**.

I.2.6.3. Applications en catalyse de mono-cyclopropénylphosphines

Le complexe d'or **I.64** à ligand cyclopropénylphosphine a été récemment testé en réaction de cyclo-isomérisation d'alcynes. Ce complexe cationique a conduit à de bons rendements (76-98 %) pouvant dans certains cas dépasser ceux obtenus avec des complexes similaires de triphénylphosphine. Par ailleurs, tirant avantage de la nature cationique du ligand, les auteurs ont démontré qu'il était possible de recycler le complexe d'Au(I) **I.64** (**Schéma 26**).

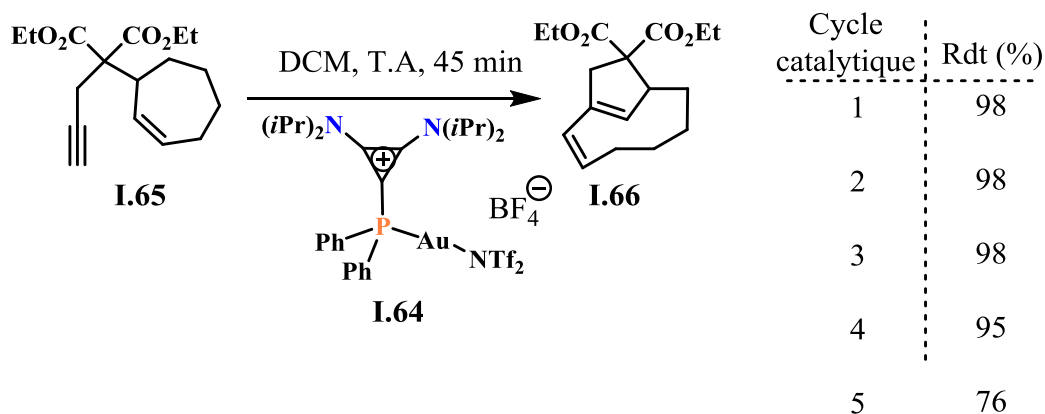


Schéma 26 : catalyse de cyclo-isomérisation d'alcynes par le complexe d'Au(I) **I.64** à ligand cyclopropénylphosphine.

I.2.7. Les hydroxy-cyclopropénylphosphines

Suite à l'instabilité observée de la liaison P-C dans le cas des hydroxyphosphines cationiques en série NHC, la synthèse des OPS cationiques a été envisagée en série BAC.

La stratégie adoptée ici consiste à hydrolyser la liaison P-Cl de chloro(cyclopropényl)phosphines intermédiaires formées à partir du carbène libre BAC **I.61**

(Schéma 27). Les OPS cationiques **I.67** et **I.69** ont pu être ainsi isolées après addition respective de dichlorophénylphosphine et de dichloro*tert*butylphosphine sur le carbène puis hydrolyse par traitement avec une solution aqueuse de NaBF₄. Dans les deux cas, la formation des OPS cationiques **I.64** et **I.66** s'accompagne de celle des dicyclopropénylphosphines **I.68** et **I.70**.

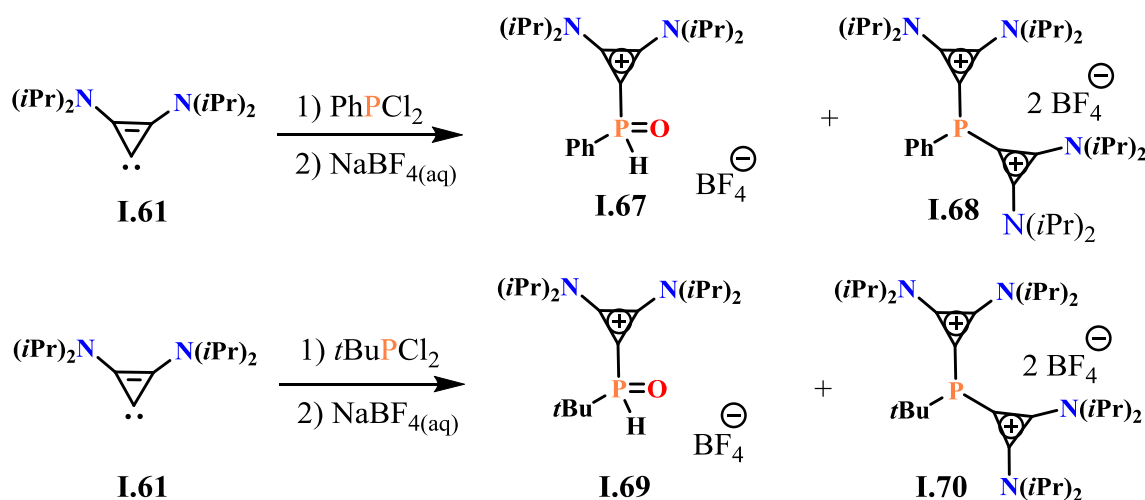


Schéma 27 : synthèse des OPS cationiques **I.67** et **I.69** par hydrolyse d'une liaison P-Cl.

I.2.8. Les dicyclopropénylphosphines

I.2.8.1. Synthèse de dicyclopropénylphosphines

En utilisant le même principe de synthèse qu'en version mono-cationique, M. Alcarazo et *coll.* ont préparé des dicyclopropénylphosphines en série P-alkylée et arylée par une réaction entre le sel de chlorocyclopropénium **I.58** et une phosphine primaire.⁶⁷ Par exemple, en série P-phénylée, l'arylphosphine PhPH₂ est dans un premier temps mise en réaction avec le sel de cyclopropénium **I.58** au reflux du THF. L'intermédiaire mono-cationique **I.71** obtenu est ensuite déprotoné avec la base KHMDS puis traité avec un deuxième équivalent du sel de chlorocyclopropénium **I.58** pour conduire à la dicyclopropénylphosphine P-phénylée **I.68** (Schéma 28). Dans l'équipe, la dicyclopropénylphosphine P-phénylée **I.68** et son équivalent P-*tert*-butylée **I.70** ont été directement préparées à partir du carbène libre **I.61** et de la dichlorophosphine correspondante.

⁶⁷ J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuškova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18815.

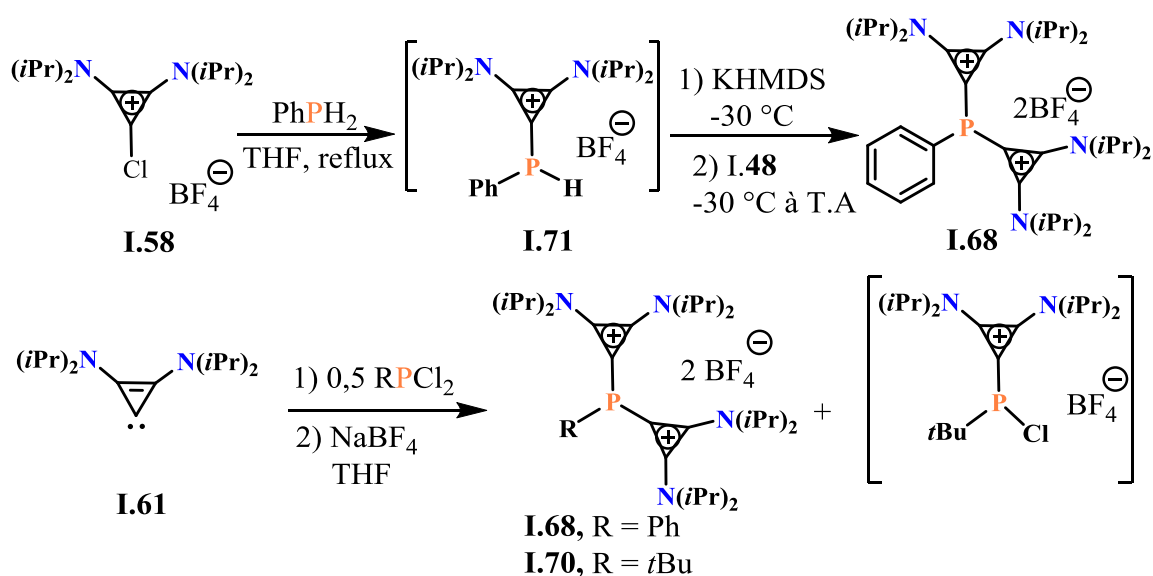


Schéma 28 : synthèse de dicyclopropénylphosphines selon deux stratégies distinctes.

I.2.8.2. Réactivité de dicyclopropénylphosphines

Le comportement des dicyclopropénylphosphines a été évalué vis-à-vis d'acide de Lewis non métalliques, et notamment vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi, l'addition d'un équiv. de *m*-CPBA dans CH_2Cl_2 sur ces phosphines a permis d'obtenir les oxydes de phosphine dicationiques **I.72** et **I.73** correspondants (**Schéma 29**). Par comparaison, il a été démontré qu'en version di-imidazolio, la réaction d'oxydation ne se produisait que si l'atome de phosphore était substitué par un groupement *tert*-butyle électro-donneur. En présence d'un substituant phényle, le caractère donneur de la di-imidazolio phosphine correspondante n'est pas assez important. Nous verrons dans la partie 'résultats et discussion', le comportement des di-imidazolio phosphines présentant un substituant di-alkylamino vis-à-vis de l'oxydation.

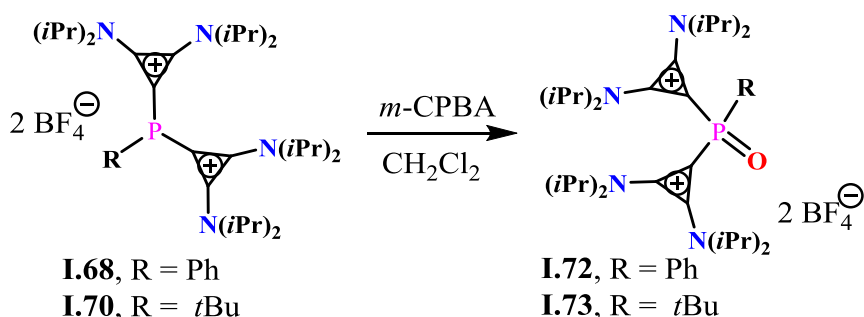


Schéma 29 : préparation des oxydes de phosphine dicationiques **I.72** et **I.73** en série dicyclopropénylphosphine.

Vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques, l'addition d'un complexe d'or(I) $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ et de palladium(II) K_2PdCl_4 sur la dicyclopropénylphosphine *P-tert*-butylée **I.70** conduit aux

complexes **I.74** et **I.75**, respectivement (Schéma 30).⁶⁸ Il est à noter que la même réactivité est observée avec la dicyclopropénylphosphine P-phénylée.⁷⁰

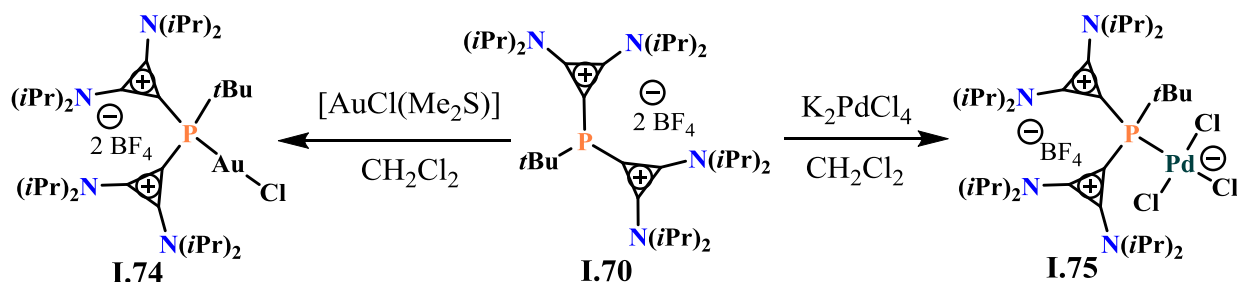


Schéma 30 : synthèse des complexes d'Au(I) **I.74** et de Pd(II) **I.75** à partir du ligand dicyclopropénylphosphine **I.70**.

I.2.8.3. Applications en catalyse de dicyclopropénylphosphines

Le complexe d'or **I.76** synthétisé à partir de la dicyclopropénylphosphine **I.68** s'est révélé être un catalyseur efficace pour la formation des phénanthrènes par cyclisation de dérivés de type biphenyle-2-éthynyle. Le phénanthrène **I.78** est en effet obtenu avec un rendement de 97 % avec une conversion totale du réactif de départ au bout d'une dizaine de minute, alors que dans les mêmes conditions, les complexes d'or à ligand triphénylphosphite et triphénylphosphine donnent seulement des conversions de 30 et 3 % du réactif de départ, respectivement (Schéma 31a).

Par contre, en utilisant le réactif de départ **I.79**, la réaction de cyclisation n'est pas sélective. Deux produits sont en effet obtenus : le composé **I.80** résultant d'une cyclisation 6-endo-dig et le composé **I.81** d'une cyclisation 7-exo-dig. Quand la réaction est catalysée par le complexe d'or **I.76**, le composé **I.80** est formé sélectivement, tandis que l'utilisation du complexe d'or à ligand triméthylphosphine favorise la cyclisation 7-exo-dig (schéma 31b).⁶⁹

⁶⁸ Publication en préparation.

⁶⁹ J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuškova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18815.

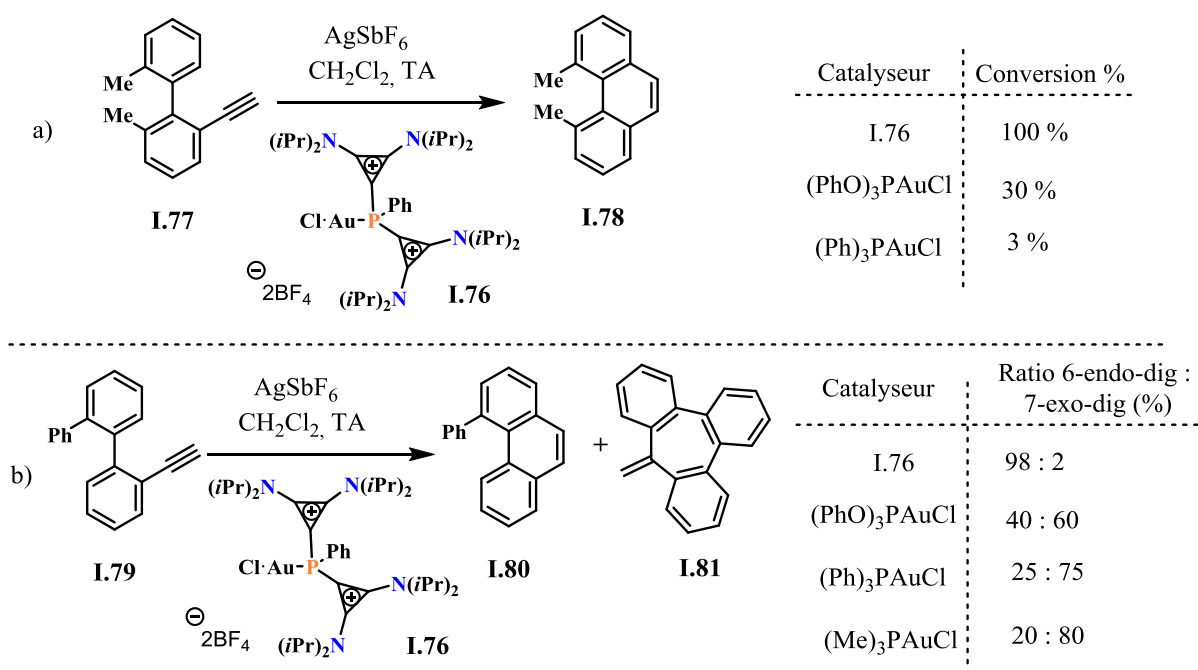


Schéma 31 : influence du complexe d'Au(I) **I.76** lors de la cyclisation catalysée des biphényles **I.77** et **I.79**.

I.2.9. Les tricyclopropénylphosphines

Encouragé par les résultats obtenus en version mono- et dicationique, M. Alcarazo *et coll.* ont décidé d'introduire une troisième charge cationique autour de l'atome de phosphore. En effet, compte tenu du faible encombrement du carbène BAC, il semblait possible de substituer l'atome de phosphore par trois groupements cyclopropénium. Il est à noter que l'analogue tricationique en série imidazolium n'a pas été isolé à ce jour, certainement pour des raisons stériques.

A partir d'un sel de chlorocyclopropénium **I.58**, l'addition de la tris(triméthylsilyl)phosphine P(SiMe₃)₃ permet ainsi d'obtenir la tricyclopropénylphosphine **I.82** après élimination de trois équivalents de Me₃SiCl (**Schéma 32**).⁷⁰ Le changement de l'anion tétrafluoroborate (BF₄⁻) par l'anion triflate (OTf) conduit à une amélioration du rendement de formation du trication (**I.63a** : 22 % ; **I.63b** : 45 %). Les faibles rendements ont été attribués ici à l'encombrement stérique important des groupements N-*i*Pr₂. En utilisant des groupements N-Me, le trication **I.63c** est en effet obtenu avec un rendement supérieur de 68 %.

⁷⁰ a) Á. Kozma, J. Petuškova, C. . 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.

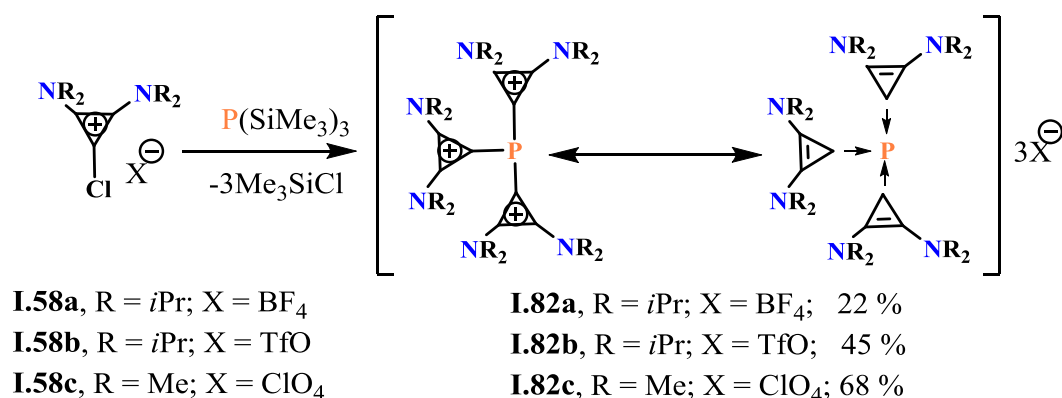


Schéma 32 : synthèse des tri-cyclopropénylphosphines **I.82a-c** à partir des sels de chlorocyclopropénium **I.58a-c**.

I.2.10. Les pyridiniophosphines

I.2.10.1. Méthode de synthèse de pyridiniophosphines

Tout récemment, M. Alcarazo et *coll.* ont synthétisé une nouvelle famille de phosphines cationiques, à savoir des pyridiniophosphines *via* une méthode simple et modulable.⁷¹ Ce nouveau type de phosphines α -cationiques présente deux avantages principaux : i) les orbitales π^* relativement basses du motif pyridinium devraient interagir efficacement avec la paire libre de l'atome de phosphore et rendre le ligand encore plus pauvre en électrons; ii) le choix et l'ajustement des groupements portés par l'atome de phosphore et le cycle pyridinium devrait permettre un ajustement plus fin des propriétés électroniques (**Figure 3**).

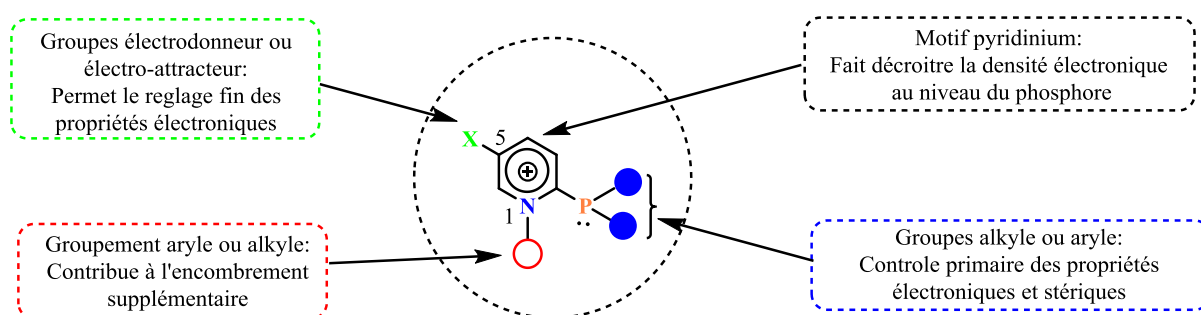


Figure 3 : caractéristiques structurales des pyridiniophosphines et possible impact sur les propriétés électroniques.

⁷¹ H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 8732.

Les pyridiniophosphines diversement substituées ont été synthétisées avec d'excellents rendements via une séquence réactionnelle à deux étapes. La première étape est une réaction de N-alkylation de la 2-chloropyridine avec le triméthyl- ou triéthylxonium tétrafluoroborate pour conduire au sel de pyridinium **I.84** correspondant. Par la suite, la réaction des sels de 2-chloropyridinium avec une gamme variée de phosphines secondaires permet un accès efficace aux pyridiniophosphines **I.85** diversement substituées (Schéma 33).

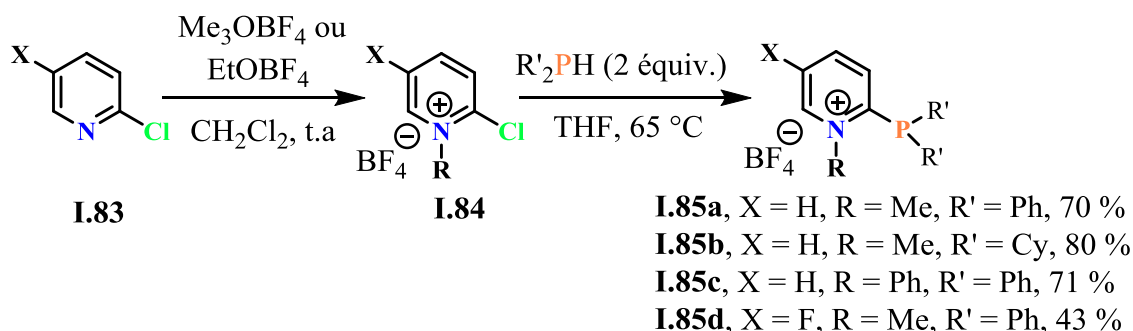


Schéma 33 : synthèse des pyridiniophosphines **85** diversement substituées à partir de la 2-chloropyridine.

L'analyse à l'état solide de la pyridiniophosphine **I.85a** indique que la longueur de la liaison P-C (1,8551(7) Å) entre l'atome de phosphore et l'atome de carbone du noyau pyridinium est légèrement plus longue que les liaisons entre l'atome de phosphore et les deux groupements phényle (1,8260(7) Å et 1,8244(7) Å). Ceci peut-être dû à l'encombrement stérique plus important du groupement N-méthylpyridinium par rapport aux deux noyaux phényles, ou bien au caractère partiellement datif de la liaison C-P comme observé dans les imidazolio- et cyclopropénylphosphines.⁷² De plus, le degré de pyramidalisation autour de l'atome de phosphore (61,3 %) est légèrement plus important que celui observé pour PPh₃ (56,7 %),⁷³ indiquant une certaine rétention du doublet libre par l'atome de phosphore.

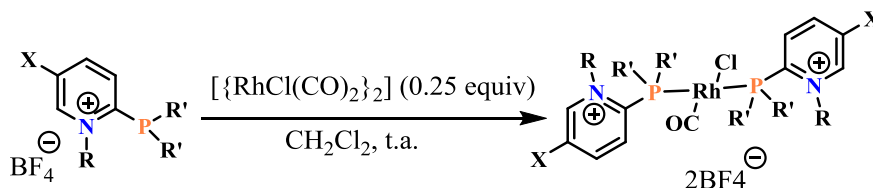
I.2.10.2. Évaluation du caractère donneur de pyridiniophosphines

Le caractère donneur de cette nouvelle famille de phosphines cationiques a été évalué de façon classique par l'analyse des fréquences d'élongation ν_{CO} dans les complexes *trans*-[RhCl(CO)L₂]. Les valeurs mesurées de ν_{CO} sont ainsi situées dans la zone des ligands

⁷² G. A. Bowmaker, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, R. I. Papasergio, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3533.

⁷³ Z. B. Maksic', B. Kovac'evic', *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, **1999**, 2623.

phosphorés pauvres en électrons, telles que les phosphites. Par contre, les auteurs n'ont pas pu établir une véritable classification en raison de données contradictoires (Schéma 34).



I.86a , X = H, R = Me, R' = Ph, 99 %;	$n_{\text{co}} = 1996$; $E_p(\text{ox}) = 1.398$
I.86d , X = F, R = Me, R' = Ph, 77 %;	$n_{\text{co}} = 1994$; $E_p(\text{ox}) = 1.355$
I.86e , X = CF ₃ , R = Me, R' = Ph, 57 %;	$n_{\text{co}} = 2004$; $E_p(\text{ox}) = 1.436$
I.86f , X = F, R = Me, R' = Cy,	$n_{\text{co}} = 1982$; $E_p(\text{ox}) = 1.297$
I.86g , X = OMe, R = Me, R' = Cy, 74 %;	$n_{\text{co}} = 1974$; $E_p(\text{ox}) = 1.269$
I.86h , X = CF ₃ , R = Et, R' = 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ ;	$n_{\text{co}} = 2001$; $E_p(\text{ox}) = 1.578$
(MeO) ₃ P,	$n_{\text{co}} = 2011$; $E_p(\text{ox}) = 1.287$

Schéma 34 : synthèse des complexes de Rh(I) carbonyle **I.86a-h** à ligand pyridiniophosphine.

Par exemple, dans le complexe **I.86h**, le ligand comportant au total cinq groupements CF₃ semble être plus donneur que le ligand du complexe **I.86e** qui a le même squelette mais qui ne présente qu'un seul substituant CF₃ (Schéma 34). Ce résultat semble indiquer que dans les complexes de Rh(I) **I.86a-h**, les fréquences d'élongation ν_{CO} sont influencées non seulement par les propriétés électroniques des ligands, mais aussi par des facteurs stériques.⁷⁴ Pour cette raison, le potentiel d'oxydation $E_p(\text{ox})$ déterminé par voltamétrie cyclique a été utilisé pour classer de façon plus précise les pyridiniophosphines en fonction de leurs propriétés électroniques.⁷⁵ Les résultats se sont avérés concordants et la classification a été ainsi réalisée. Les ligands des complexes **I.86f** et **I.86g**, tous deux comportant un groupement cyclohexyle présentent un caractère donneur semblable à celui de (MeO)₃P, alors que les ligands des complexes **I.86a**, **I.86d**, **I.86e**, et **I.86h** sont plus faiblement donneurs (Schéma 34).

I.2.10.3. Utilisation en catalyse de pyridiniophosphines

Les pyridiniophosphines ont ensuite été testées en catalyse. Dans ce but, les complexes de Pt(II) **I.87** et d' Au(I) **I.88** ont été préparés par addition des précurseurs métalliques K₂PtCl₄ et (Me₂S)AuCl sur les ligands pyridiniophosphines correspondants (Schéma 35).

⁷⁴ a) A. Ferstner, M. Alcarazo, H. Krause, C.W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12676; b) V. Cesar, L. C. M. Castro, T. Dombay, J. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2013**, 32, 4643.

⁷⁵ a) C. Palau, Y. Berchadsky, F. Chalier, J. P. Finet, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 158; b) J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11205.

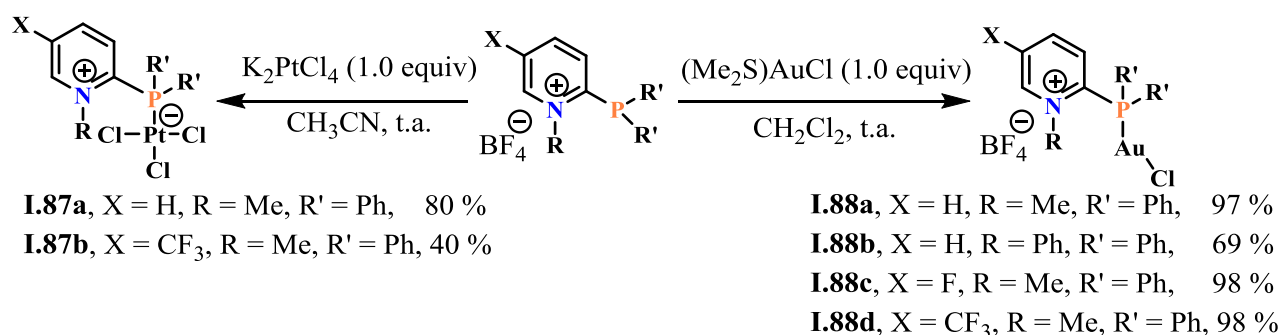


Schéma 35 : synthèse des complexes de Pt(II) **I.87a-b** et d' Au(I) **I.88a-d** à ligand pyridiniophosphine.

Les performances catalytiques des complexes de Pt **I.87a-b** ont été démontrées dans une réaction de cyclisation électrophile d'un éther d'aryle propargylique **I.89** pour la formation du chromène **I.90**. Notez que ces complexes s'avèrent plus efficaces que des complexes similaires de Pt présentant comme ligand des aryl-fluorophosphines (**Schéma 36**). Ces résultats confirment que les ligands pyridinophosphines du fait de leur faible caractère donneur contribuent à l'augmentation de l'acidité du centre métallique. Ces complexes de Pt(II) **I.87a-b** sont également de bons catalyseurs dans la réaction de cyclo-isomérisation de l'ényne **I.91** en cyclobutène **I.92** (**Schéma 36**).

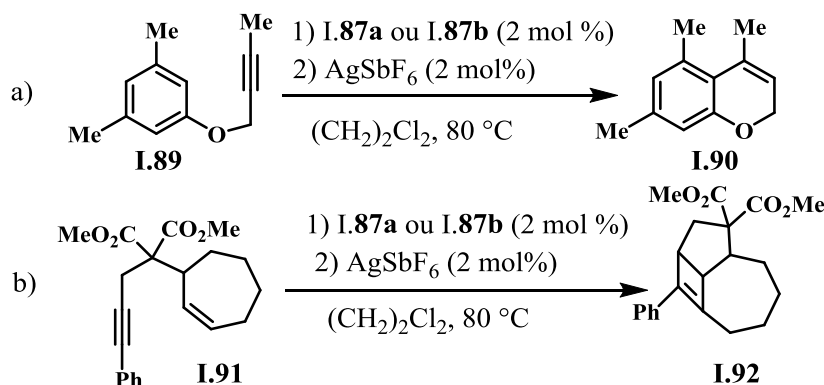


Schéma 36 : effets des ligands pyridiniophosphines dans des complexes de Pt(II) **I.9a-b** pour des réactions de cyclisation électrophile et de cyclo-isomérisation.

I.3. Bilan bibliographique sur les phosphanes pauvres en électrons cationiques

Les ligands carbénylphosphines (L) ont été classés en fonction de leur caractère donneur par l'intermédiaire de la mesure expérimentale des fréquences d'élongation ν_{CO} dans des complexes de rhodium carbonyle de formule générale [RhCl(CO)L] (**Figure 4**). Il est à retenir

que les carbénylphosphines les plus donneuses sont les cyclopropénylphosphines, les moins donneuses sont les imidazolylphosphines, et les pyridinylphosphines étant intermédiaires entre ces deux catégories. Les imidazolylphosphines représentent donc les phosphines α -cationiques qui se rapprochent le plus des ligands de référence que sont les phosphites. L'introduction d'une (ou de deux) charge(s) positive(s) supplémentaire(s) ou de substituants oxy- permet cependant d'accéder à des phosphines moins donneuses que les phosphites. Dans certains cas, la limite de coordination vis-à-vis d'acide de Lewis peut-être même atteinte, comme par exemple l'oxydation des diimidazolylphosphines en série P-phénylée qui n'est pas possible.

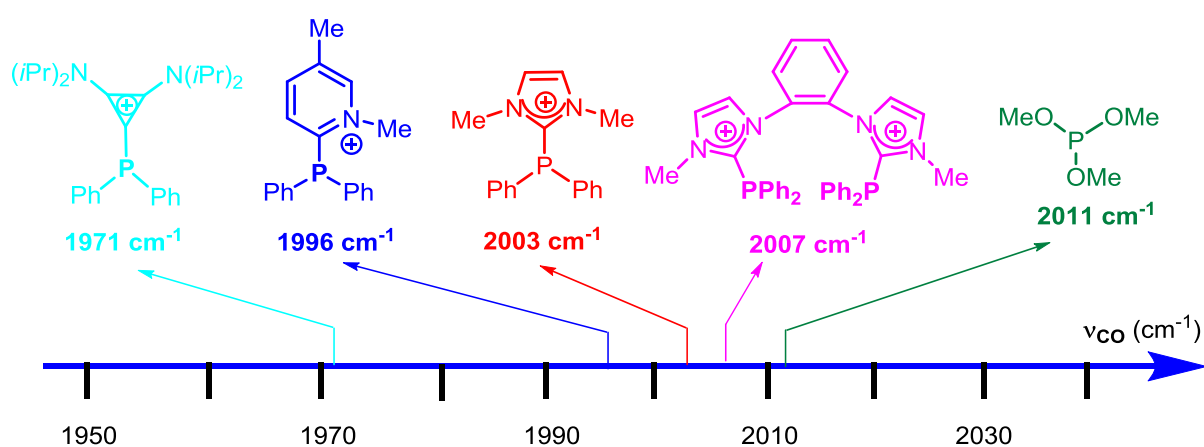


Figure 4 : échelle des fréquences d'élongation (ν_{CO} en cm^{-1}) de ligands phosphanes L dans les complexes $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$.

Bien que la stabilité des carbénylphosphines (rupture possible de la liaison C-P) constitue *a priori* une limite au développement de cette classe de ligands cationiques en catalyse, de nombreux complexes de métaux de transition ont déjà été isolés et caractérisés. Les complexes de ces ligands α -cationiques ont été démontrés néanmoins comme catalysant un certain nombre de processus comme des réactions de cyclo-isomérisation, d'hydro-arylation, de fonctionnalisation C-H ou encore de couplage C-C. De plus, les problèmes de stabilité peuvent être minimisés, notamment dans le cas des cyclopropénylphosphines dans lesquelles le carbène BAC fortement σ -donneur contribue à renforcer le lien C-P. La modification des substituants de l'atome de phosphore et donc formellement de l'accepteur phosphénium devrait permettre également d'ajuster la stabilité de ces systèmes donneurs-accepteurs 'carbène $\rightarrow$ phosphénium'.

RESULTATS ET DISCUSSION

II. Résultats et discussion

II.1. Contexte

Le projet envisage des phosphines α -dicationiques où le centre P(III) est conjugué à deux charges positives dans un environnement contraint stériquement (voir partie II.1.5). Cet objectif fait suite à des résultats de l'équipe concernant des diimidazolophosphines rigidifiées par un pont 1,2-phénylène entre les noyaux imidazoles, dont l'étude est donc approfondie ci-après, en comparaison de leur précurseurs neutres imidazolophosphines (**Schéma 38a**).^{76,77}

La rigidité de ces phosphines est imposée par un hétérocyclique à sept chaînons benzannellé, les faisant entrer dans la catégorie des benzodiazaphosphépines, ou encore des phosphabenzodiazépines dont on peut souligner l'analogie avec les benzodiazépines aux propriétés anxiolytiques largement exploitées, en particulier en série azobenzodiazépine, avec le loprazolan^{®78} et l'alprazolam^{®79} (**Schéma 37**).

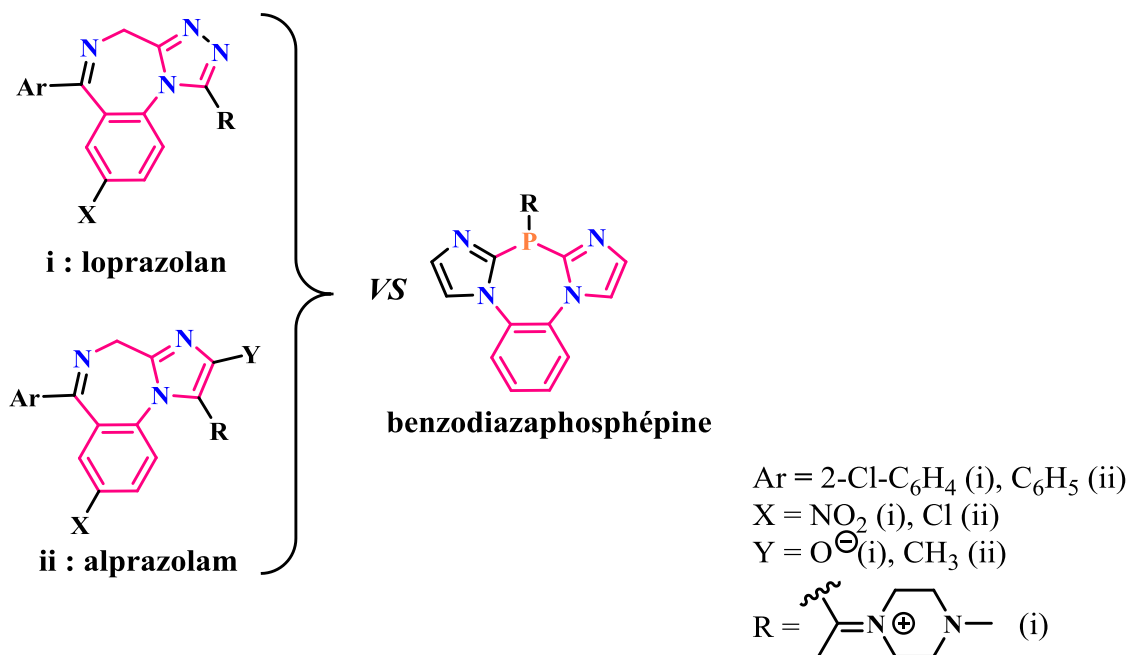


Schéma 37 : analogie entre des azobenzodiazépines aux propriétés anxiolytiques (à gauche) et les imidazobenzodiazaphosphépines (à droite).

Le substituant P-exocyclique s'est avéré avoir une influence déterminante sur les propriétés coordinantes de ces benzodiazaphosphépines. Si ce substituant est un phényle (**Schéma 38 a-**

⁷⁶ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.

⁷⁷ C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 20391.

⁷⁸ J. Bourgeois; M. Elseviers, M. Azermi, L. Bortel, M. Petrovic, R. Stichele, *Eur. J. of Clin. Pharma.*, **2012**, 68(5), 833.

⁷⁹ I. Odsbu, S. Skurtveit, R. Selmer, C. Roth, S. Hernandez-Diaz, M. Handal, *Eur. J. of Clin. Pharma.*, **2015**, 71(3), 283.

b),^{76, 77} aucune coordination vis-à-vis de divers acides de Lewis (métal ou chalcogène promus : O*, S*) n'a pu être observée. Si le substituant est un *tert*-butyle, par contre, son effet inductif électrodonneur (+I) induit la possibilité d'oxydation de l'atome de phosphore (**Schéma 38b**). Il était alors naturel d'envisager d'introduire un substituant dialkylamino, électro-donneur par effet mésomère (+M). La préparation et la réactivité des diimidazo- et diimidazolio-phosphines P-substituées par des groupements NMe₂ et N⁺iPr₂, ainsi ont donc été considérées.⁸⁰ L'effet du substituant P-exocyclique neutre (Ph vs *t*Bu vs NR₂) sur la chimie de coordination a été examiné.

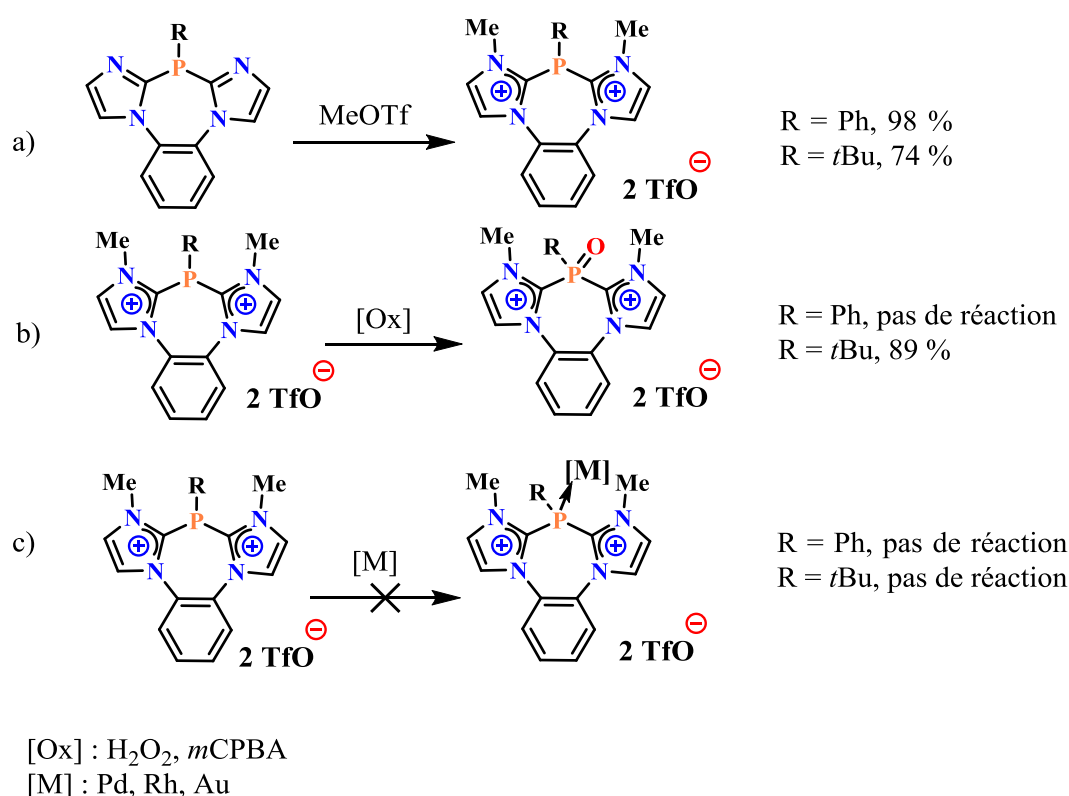


Schéma 38 : synthèse et coordination de diimidazolio-phosphines diversement P-substituées.

II.2. Travaux antérieurs de l'équipe sur les diimidazo- et diimidazolio-phosphines cycliques

Les résultats du travail de thèse de Carine Maaliki (Université de Toulouse, 22 novembre 2012) sur les bisimidazodiazaphosphépines à P-substituant exocyclique aryle ou alkyle sont résumés ci après.

⁸⁰ A. Mankou, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2015**, 190, 789.

Les di-imidazolophosphines **2a**, **2b** ont été obtenues avec des rendements modestes à partir du 1,2-di(*N*-imidazolyl)benzène après double déprotonation par 2 équivalents de *n*-BuLi, suivie de l'addition d'un équivalent de dichlorophosphine (Cl_2PR , R = Ph, *t*Bu) (**Schéma 39**). La phénylphosphine **2a**, stable à l'air, a été purifiée par chromatographie sur gel de silice sous forme d'une poudre blanche, dont des monocristaux ont été obtenus à partir d'un mélange de solvants $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -20°C . La *tert*-butyl phosphine **2b**, plus sensible à l'oxydation, a été purifiée quant à elle par recristallisation dans un mélange chloroforme/pentane à -20°C . En RMN ^{31}P , **2b** résonne à champ beaucoup plus faible ($\delta_{\text{P}} = -19,7$ ppm) que son analogue P-phénylé **2a** ($\delta_{\text{P}} = -60,8$ ppm).

L'addition de deux équivalents de MeOTf sur les diimidazolophosphines **2a**, **2b** dans le DCM a conduit aux diimidazoliophosphines **3a**, **3b** avec des rendements élevés (**Schéma 39**). Les signaux RMN ^{31}P de **3a** ($\delta_{\text{P}} = -76,2$ ppm) et **3b** ($\delta_{\text{P}} = -48,6$ ppm) se sont avérés plus blindés que ceux de leurs précurseurs neutres **2a** ($\delta_{\text{P}} = -60,8$ ppm) et **2b** ($\delta_{\text{P}} = -19,7$ ppm). La structure exacte de ces phosphines a été déterminée par diffractométrie des rayons X de monocristaux obtenus à -20°C dans un mélange MeCN/ Et_2O pour **3a**, et THF/ Et_2O pour **3b**.

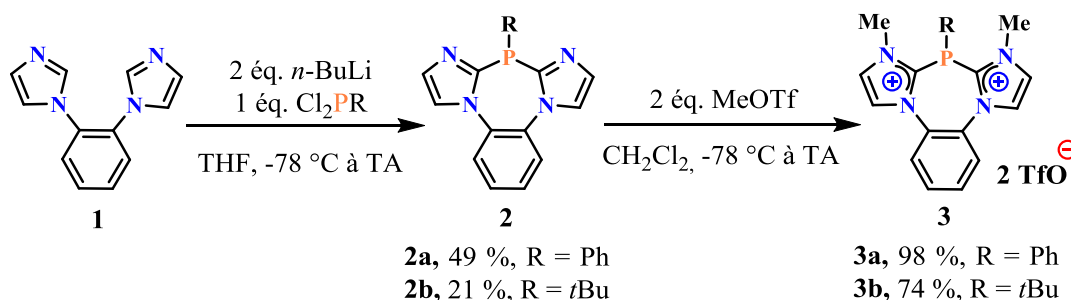
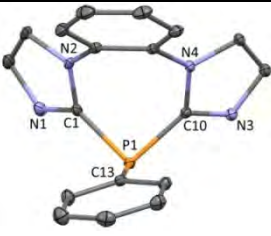
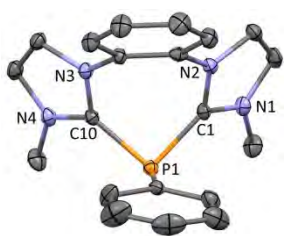
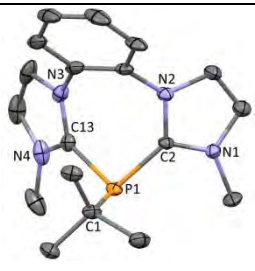


Schéma 39 : synthèse de diimidazolo- et diimidazoliophosphines.

Les liaisons endocycliques C1-P1 et C10-P1 de **2a** et **2b** sont de longueurs similaires tandis que la liaison exocyclique C13-P1 est plus longue dans **2b** (1,8696(15) Å) que dans **2a** (1,8279(12) Å). Par rapport à leurs précurseurs neutres les phosphines dicationiques **3a** et **3b** présentent un allongement des liaisons N1-C1 (**3a** : N1-C1 = 1,339(3) vs 1,3229(16) Å pour **2a** et **3b** : N1-C1 = 1,334(8) vs 1,3215(12) Å pour **2b**), et un raccourcissement des liaisons N2-C1 (**3a** : N2-C1 = 1,352(4) vs 1,3818(14) Å pour **2a** et **3b** : N2-C1 = 1,357(7) vs 1,3838(11) Å pour **2b**), indiquant ainsi une délocalisation de la charge positive sur les fragments N-C-N de **3a** et **3b**. Dans tous les cas, l'atome de phosphore a un degré de pyramidalisation important ($\Sigma^\circ = 300,2^\circ$ (**2a**); $313,6^\circ$ (**2b**); $312,0^\circ$ (**3a**); $295,5^\circ$ (**3b**) contre $\Sigma^\circ = 3 \times 109,5 = 328,5^\circ$ pour un quartier de tétraèdre régulier ; **Tableau 2**). Le cycle

diazaphosphépine de conformation « bateau » et le substituant P-exocyclique R (Ph ou *t*Bu) est orienté *endo* par rapport au noyau phénylène.

Tableau 2 : structures et paramètres cristallographiques des phosphines **2a**, **2b**, **3a** et **3b**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 2a	C1-P1 = 1.8084(12) C13-P1 = 1.8279(12) N1-C1 = 1.3229(16) N2-C1 = 1.3818(14) C1-P1-C10 = 95.75(5) C1-P1-C13 = 101.02(5) C10-P1-C13 = 103.40(6)	formule : C₁₈H₁₃N₄P système : monoclinique groupe d'espace : <i>C 1 c 1</i>
 2b	C1-P1 = 1.8055(9) C13-P1 = 1.8696(15) N1-C1 = 1.3215(12) N2-C1 = 1.3838(11) C1-P1-C10 = 99.43(6) C1-P1-C13 = 107.11(4) C10-P1-C13 = 107.11(4)	formule : C₁₆H₁₇N₄P système : orthorhombique groupe d'espace : <i>P n m a</i>
 3a	C1-P1 = 1.818(3) C13-P1 = 1.825(3) N1-C1 = 1.339(3) N2-C1 = 1.352(4) N1-C19 = 1.468(4) C1-P1-C10 = 92.61(12) C1-P1-C13 = 100.59(13) C10-P1-C13 = 102.29(13)	formule : C₂₄H₂₂F₆N₅O₆PS₂ système : orthorhombique groupe d'espace : <i>P b c a</i>
 3b	C1-P1 = 1.830(6) C13-P1 = 1.862(7) N1-C1 = 1.334(8) N2-C1 = 1.357(7) N1-C17 = 1.477(8) C1-P1-C10 = 95.5(3) C1-P1-C13 = 109.1(3) C10-P1-C13 = 108.7(3)	formule : C₂₀H₂₃F₆N₄O₆PS₂ système : monoclinique groupe d'espace : <i>P 1 21/n 1</i>

II.3. Synthèse et caractérisation de diimidazo- et diimidazio-diazaphosphépines : généralisation en série aminophosphine

La synthèse des diimidazolo- et diimidazoliophosphines cycliques benzannellées en série aminophosphine a été donc réalisée selon le même mode opératoire que celui mis au point

dans les séries P-phényle et P-alkyle (**Schéma 40**). Les diimidazo/phosphines **2c** et **2d**, obtenues avec des rendements respectifs de 56 et 40 %, se caractérisent en RMN ^{31}P par un important déblindage à $\delta_{\text{P}} = +30,2$ ppm et $\delta_{\text{P}} = +15,1$ ppm par rapport à leurs analogues P-carbyle (**2a** : $\delta_{\text{P}} = -60,8$ ppm; **2b** : $\delta_{\text{P}} = -19,7$ ppm). L'addition de deux équivalents de MeOTf sur **2c** et **2d** dans CH_2Cl_2 à -78°C conduit à un précipité blanc après 3 h de réaction. Après traitement, les aminophosphines dicationiques **3c** et **3d**, obtenues avec des rendements respectifs de 82 et 65 %, ont été caractérisées par RMN multi-noyaux. Les diisopropylaminophosphines **2d** et **3d** ont été caractérisées par diffraction des rayons X de monocristaux formés dans un mélange THF/ Et_2O à -20°C pour **2d**, MeCN/ Et_2O à TA pour **3d**.

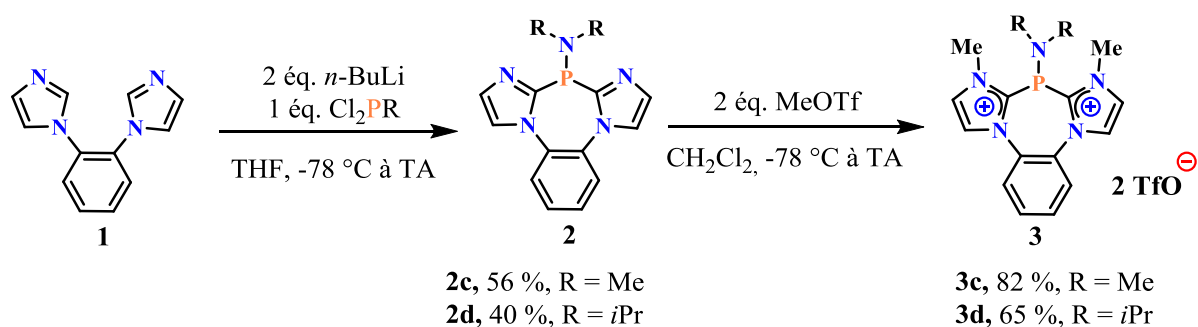
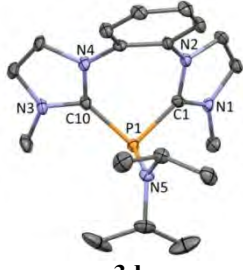


Schéma 40 : synthèse de diimidazo- et diimidazolio-aminophosphines.

Dans les deux séries neutre et cationiques, l'atome de phosphore est fortement pyramidalisé à l'état cristallin (**2d** : $\Sigma^\circ = 306,2^\circ$; **3d** : $\Sigma^\circ = 313,3^\circ$). Comme pour les alkyl- et aryl-phosphines dicationiques **3a**, **3b**, la double N-méthylation de **2d** entraîne une élongation de la liaison N1-C1 (**3d** : 1,339(6) vs 1,3229(16) Å pour **2d**) et un raccourcissement de la liaison N2-C1 (**3d** : 1,3847(18) vs 1,320(6) Å pour **2d**), ce qui reflète la délocalisation de la charge positive sur le fragment N-C-N. Comme dans les versions P-alkyle et P-aryle précédentes, le cycle diazaphosphépine de **2d** et **3d** présente une conformation de type bateau, la proue étant occupée par l'atome de phosphore et la poupe par le noyau *ortho*-phénylène. Dans la phosphine neutre **2d**, le substituant NiPr_2 est en position *exo* par rapport au pont *o*-phénylène, alors qu'il est orienté *endo* dans la phosphine dicationique **3d** comme l'est le substituant P-exocyclique *endo* en versions P-alkyles et P-aryles *endo*. Afin de rationaliser ces différences de géométrie qui semblent *a priori* résulter de facteurs stériques, une étude théorique au niveau DFT a été réalisée par Christine Lepetit : les résultats obtenus sont présentés en annexe de ce chapitre au paragraphe **II.5**.

Tableau 3 : structures et paramètres cristallographiques des P-amino-phosphines **2d** et **3d**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 2d	C1-P1 = 1.8329(14) C10-P1 = 1.8302(14) N5-P1 = 1.6490(12) N1-C1 = 1.3229(16) N2-C1 = 1.3847(18) C1-P1-C10 = 93.97(6) C1-P1-N5 = 105.97(6) C10-P1-N5 = 106.29(6)	formule : C₁₈H₂₂N₅P système : monoclinique groupe d'espace : <i>P 1 21/c 1</i>
 3d	C1-P1 = 1.808(4) C10-P1 = 1.848(5) N5-P1 = 1.676(4) N1-C1 = 1.339(6) N2-C1 = 1.320(6) C1-P1-C10 = 92.55(6) C1-P1-N5 = 109.27(6) C10-P1-N5 = 111.13(6)	formule : C₂₂H₂₈F₆N₅O₆PS₂ système : monoclinique groupe d'espace : <i>P 1 21/n 1</i>

II.4. Chimie de coordination de benzodiimidazophosphépines neutres (BODIMOP)

II.4.1. Coordination vis-à-vis d'un centre de rhodium(I)

Pour raison de commodité comme il est d'usage en chimie de coordination, une nomenclature d'acronymes est dorénavant adoptée : les acronymes « BODIMOP » et « BODIMIOP » sont ainsi respectivement construits pour désigner les benzodiimidazophosphépines neutres (telles que **2a-d**) et les benzodiimidaziophosphépines dicationiques (telles que **3a-d**). L'acronyme BODIMOP est choisi pour se distinguer du DIMOP, ligand diphosphinite dérivé du (*D*)-manitol utilisé par Chan.⁸¹ Les BODIMOP possèdent *a priori* trois sites de coordination potentiels, à savoir les trois doublets libres de l'atome de phosphore et des deux atomes d'azote dicoordinés (AX₂E) (les doublets des atomes d'azote tricoordinés (AX₃E) sont en effet difficilement accessibles car impliqués dans la délocalisation π des noyaux imidazoles).

L'ajout d'un demi-équivalent de [Rh(COD)Cl]₂ sur les BODIMOP **2a-d** dans le DCM à température ambiante conduit aux complexes **4a-d** qui ont été isolés avec des rendements de 75-98 %, sous forme de poudres orange (**Schéma 41**).

⁸¹ Y. Chen, X. Li, K. S. Tong, M. C. K. Choi, ASC. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 973.

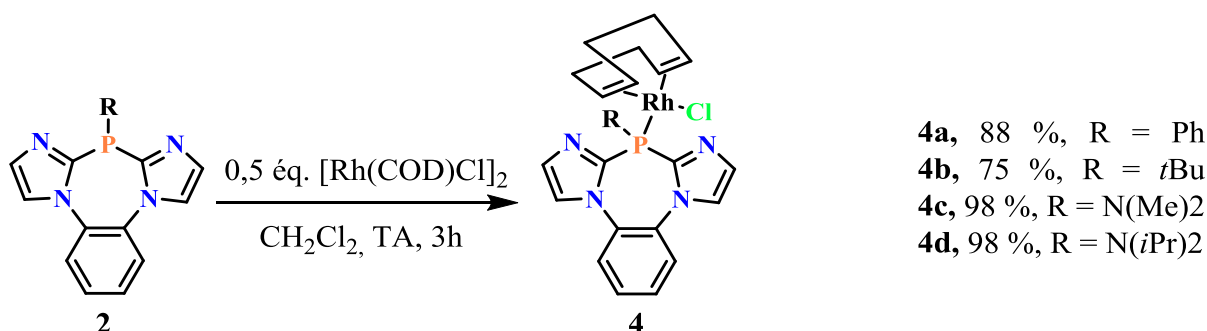


Schéma 41 : synthèse des complexes de Rh(I) à ligands BODIMOP.

Chaque complexe est caractérisé par un signal RMN ^{31}P à champ faible sous forme de doublet, avec une constante de couplage $^1J_{\text{PRh}}$ de l'ordre de 160 Hz (**4a** : $\delta = +7,7$ ppm; **4b** : $\delta = +14,5$ ppm; **4c** : $\delta = +53,2$ ppm; **4d** : $\delta = +58,5$ ppm) (**Tableau 4**). Le complexes **4c** présente une constantes d couplage $^1J_{\text{PRh}}$ plus élevées de 20-30 Hz que celles des autres.

Trois de ces complexes, **4a**, **4b** et **4d** ont été également caractérisés par diffraction des rayons X de monocristaux obtenus à -20 °C dans des mélanges DCM/Et₂O (**Tableau 4**)

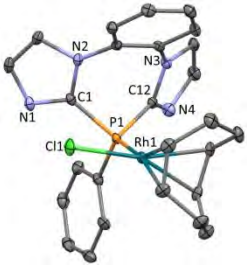
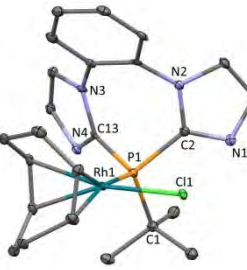
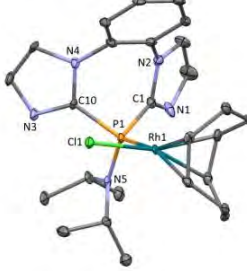
Tableau 4 : caractéristiques structurales et spectroscopiques des BODIMOP (**2a-d**) et leurs complexes (**4a-d**).

Complexes (ligands)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ^a	$^1J_{\text{PRh}}$ (Hz)	distances P-Rh (Å) ^b
4a (2a)	+7,7 (−60,8)	160,0	2,2854(6)
4b (2b)	+14,5 (−19,7)	151,9	2,2905(14)
4c (2c)	+58,5 (+30,2)	183,7	-
4d (2d)	+53,2 (+15,1)	167,6	2,2626(17)

a) 202,53 MHz, CD₂Cl₂. b) Déterminées par cristallographie.

Dans tous les cas, les atomes de rhodium et de phosphore se situent respectivement dans des environnements quasi plan-carrés et tétraédriques (**Tableau 5**). La coordination de l'atome de phosphore modifie peu les distances des liaisons C-P internes au cycle à 7 chaînons, et il en est de même pour les liaisons C-P ou C-N exocycliques. Enfin, les longueurs de liaison P1-Rh1 sont sensiblement équivalentes dans les trois versions et dans la gamme attendue (**4a** : $\approx 2,285$ Å; **4b** : $\approx 2,290$ Å; **4d** : $\approx 2,263$ Å).

Tableau 5 : données cristallographiques des complexes de Rh(I) **4a**, **4b** et **4d**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 4a	C1-P1 = 1.815(3) C13-P1 = 1.811(2) P1-Rh1 = 2.2854(6) C1-P1-C10 = 95.80(11) C1-P1-C13 = 105.26(11) C10-P1-C13 = 103.70(11) C1-P1-Rh1 = 110.93(8) C13-P1-Rh1 = 121.72(8)	formule : C₂₆H₂₅ClN₄PRh système : triclinique groupe d'espace : <i>P</i> -1
 4b	C1-P1 = 1.812(5) C13-P1 = 1.873(5) P1-Rh1 = 2.2905(14) C1-P1-C10 = 96.1(2) C1-P1-C13 = 105.2(2) C10-P1-C13 = 115.65(18) C1-P1-Rh1 = 111.71(17) C13-P1-Rh1 = 118.88(18)	formule : C₂₈H₃₉ClN₄PRh système : monoclinique groupe d'espace : <i>P</i> 1 2₁/n 1
 4d	C1-P1 = 1.827(7) N5-P1 = 1.654(5) P1-Rh1 = 2.2626(17) C1-P1-C10 = 95.6(3) C1-P1-N5 = 107.8(3) C10-P1-N5 = 107.7(3) C1-P1-Rh1 = 112.5(2) N5-P1-Rh1 = 115.6(2)	formule : C₂₆H₃₄ClN₅PRh système : monoclinique groupe d'espace : <i>P</i> 2₁/c

L'obtention exclusive de ces trois complexes montrent que la P-coordination est favorisée par rapport à la N-coordination vis-à-vis du centre Rh(I), qui est de relativement bas degré d'oxydation (+I vs +III) et formellement neutre, donc de caractère HSAB très mou, effectivement plus affiné de l'atome P que des atomes N.

II.4.2. Coordination vis-à-vis d'un atome d'oxygène 'promu'

La réactivité des BODIMOP **2a-d** a également été évaluée vis-à-vis d'un acide de Lewis non métallique : un atome d'oxygènes promu O* (les éléments du groupe 16 peuvent en effet être considérés comme des acides de Lewis formels dans leur état excité anti-Hund O*, S*). Le traitement de **2a-d** avec du *m*-CPBA dans le DCM à 0°C permet ainsi d'accéder aux oxydes de BODIMOP **5a**, **5b** et **5d** (Schéma 42). L'utilisation d'un autre oxydant tel que l'eau oxygénée (H₂O₂) conduit à des résultats similaires.

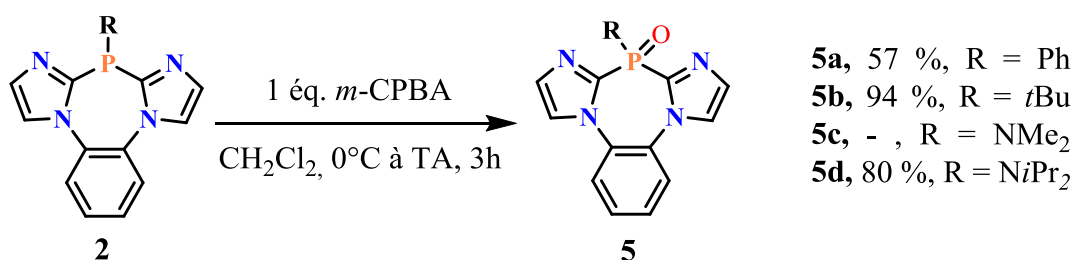
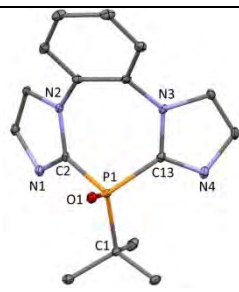


Schéma 42 : oxydation des BODIMOP **2a-d** et formation des « BODIMOPO » correspondants.

✓ Oxydation en versions *P*-phénylée (**5a**) et *P*-*tert*-butylée (**5b**)

Les oxydes de BODIMOP (« BODIMOPO ») **5a** et **5b**, obtenus avec des rendements respectifs de 57 et 94 %, ont été caractérisés par RMN multi-noyaux. En RMN ³¹P, ils résonnent chacun sous forme d'un singulet, respectivement à $\delta_P = -0,7$ ppm et $\delta_P = +18,0$ ppm. La structure cristallographique du BODIMOPO **5b** a pu être déterminée par diffraction des rayons X par un monocristal obtenu dans un mélange chloroforme/pentane à TA.

Tableau 6 : données cristallographiques de l'oxyde de BODIMOP **5b**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 5b	C1-P1 = 1.8071(9) C10-P1 = 1.8033(11) C13-P1 = 1.8289(10) C1-N1 = 1.3178(13) C1-N2 = 1.3754(13) P1=O = 1.4848(7) C1-P1-C10 = 98.70(4) C1-P1-C13 = 108.07(5) C10-P1-C13 = 108.34(5)	formule : C₁₆H₁₇N₄O₁P₁ système : orthorhombique groupe d'espace : <i>P b c a</i>

Comme pour son précurseur réduit **2b**, le phosphacycle de **5b** présente une conformation de type bateau (pour comparaison, voir **Tableau 2**, Paragraphe II.2). Le substituant *tert*butyle se positionne en *exo* par rapport au pont *o*-phénylène dans **5b** alors qu'il était en position *endo* dans le précurseur **2b**. La longueur de la liaison P=O (1,4848(7) Å) est dans la gamme attendue.

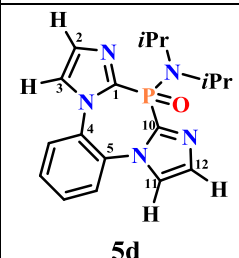
✓ Oxydation en version *P*-diméthylamino (**5c**)

Le traitement de la phosphine **2c** par *m*-CPBA conduit à l'oxyde de BODIMOP **5c** (Schéma 42), mais ce dernier s'est avéré instable à température ambiante, ce qui n'a permis qu'une caractérisation partielle, en particulier par un signal RMN ^{31}P d'un singulet à $\delta_{\text{P}} = +2,9$ ppm. L'instabilité de cet oxyde pourrait s'expliquer par le faible encombrement stérique du groupement NMe_2 et la sensibilité cinétique de la liaison $(\text{O})\text{P}-\text{NMe}_2$

✓ Oxydation en version *P*-diisopropylamino (**5d**)

L'oxydation du BODIMOP **2d** conduit à un mélange de deux isomères de l'oxyde attendu **5d** mis en évidence par deux signaux RMN ^{31}P singulets à $\delta_{\text{P}} = +3,2$ ppm et $\delta_{\text{P}} = -8,7$ ppm dans un rapport 1 : 3. La spectrométrie de masse indique en effet la présence d'un unique pic à m/z : 356,1640, en accord avec la structure développée plane attendue. Les spectres RMN présente la même symétrie que ceux de **2d**, et en RMN ^{13}C les deux atomes de carbone liés à l'atome de phosphore résonnent respectivement à $\delta_{\text{C}} = +147,7$ ppm et $\delta_{\text{C}} = +143,5$ ppm avec des constantes de couplage J_{CP} de 177,0 et 186,0 Hz pour chacun des isomères de **5d** (Tableau 7). Ces deux isomères obtenus avec un rendement global de 80 %, n'ont pas pu être séparés par chromatographie sur gel de silice.

Tableau 7 : données RMN de l'oxyde d'amino-BODIMOP **5d** (version NiPr_2).

		RMN ^{31}P (ppm) ^a	RMN ^{13}C (ppm) ^b	$^1J_{\text{C1-P}}$ (Hz)
 5d	isomère majoritaire	-8,7	+143,47	186,0
	isomère minoritaire	+3,2	+147,73	177,0

a) 202,53 MHz, CD_2Cl_2 b) 125,80 MHz, CD_2Cl_2

En vue d'interpréter l'obtention de deux isomères de **5d**, alors qu'un seul est observé dans les trois autres cas (**5a-c**) des expériences RMN ^1H , ^{31}P , 1D-2D et à température variable ont été conduites. Ces deux isomères ont été supposés et démontrés correspondre aux stéréo-conformères **5d-endo**, où NiPr_2 est orienté *syn* vis-à-vis du pont *o*-phénylène, et **5d-exo** où NiPr_2 est orienté *anti* vis-à-vis du pont *o*-phénylène, (Schéma 43) qui diffèrent par l'orientation du groupement NiPr_2 par rapport au pont *o*-phénylène vis-à-vis du cycle phosphépine dont la configuration bateau a été supposée maintenue en solution.

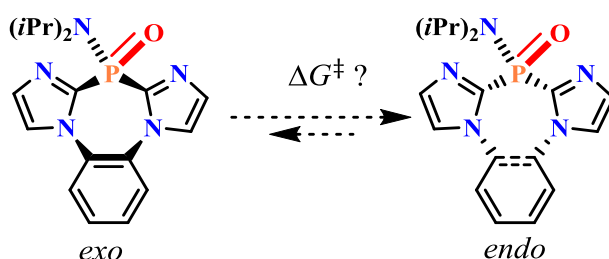


Schéma 43 : interconversion des isomères *endo* et *exo* de l'oxyde de BODIMOP **5d**.

Des monocristaux du stéréoisomère **5d-endo** ont été obtenus à partir d'une solution dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à -20°C (**Tableau 8**), et une étude diffractométrique a été réalisée.

Comme dans les cas des BODIMOP, le phosphacycle de **5d** présente une conformation bateau avec la proue occupée par l'atome de phosphore, la poupe par le phénylène benzannellé, et le substituant NiPr_2 se situe donc du même côté que le phénylène. Pour rappel, un seul isomère du précurseur **2d** avait été observé avec le substituant NiPr_2 localisé en *anti* (*exo*) du noyau phénylène.

A l'état solide, les oxydes **5b** (P-*tert*-butylé) et **5d** présentent des distances des liaisons quasi-similaires, et notamment celle de la liaison $\text{P}=\text{O}$ (1,4848(7) Å pour **5b** et 1,4785(13) Å pour **5d**).

Tableau 8 : données cristallographiques de l'oxyde de BODIMOP **5d-endo**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Distances (Å) et angles ($^\circ$)	Paramètres cristallins
5d-endo	$\text{C1-P1} = 1.7976(18)$ $\text{C10-P1} = 1.8001(18)$ $\text{N5-P1} = 1.6512(15)$ $\text{C1-N1} = 1.316(2)$ $\text{C1-N2} = 1.376(2)$ $\text{P1-O} = 1.4785(13)$ $\text{C1-P1-C10} = 100.58(8)$ $\text{C1-P1-N5} = 105.81(8)$ $\text{C10-P1-N5} = 103.89(8)$	formule : $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_1\text{P}_1$ système : hexagonal groupe d'espace : $P 6_5$

- *Etude de l'interconversion des stéréoisomères endo et exo de 5d*

Une étude RMN ^1H à température variable entre 298 et 373 K a été réalisée sur le mélange d'isomères de **5d** en solution dans le $\text{DMSO}-d^6$. Un élargissement réversible des signaux des protons aromatiques et leur coalescence à une température de l'ordre de 333 K ont été

observés (**Figure 5**), démontrant ainsi un processus d'échange dynamique entre les formes *endo* et *exo* de **5d**.

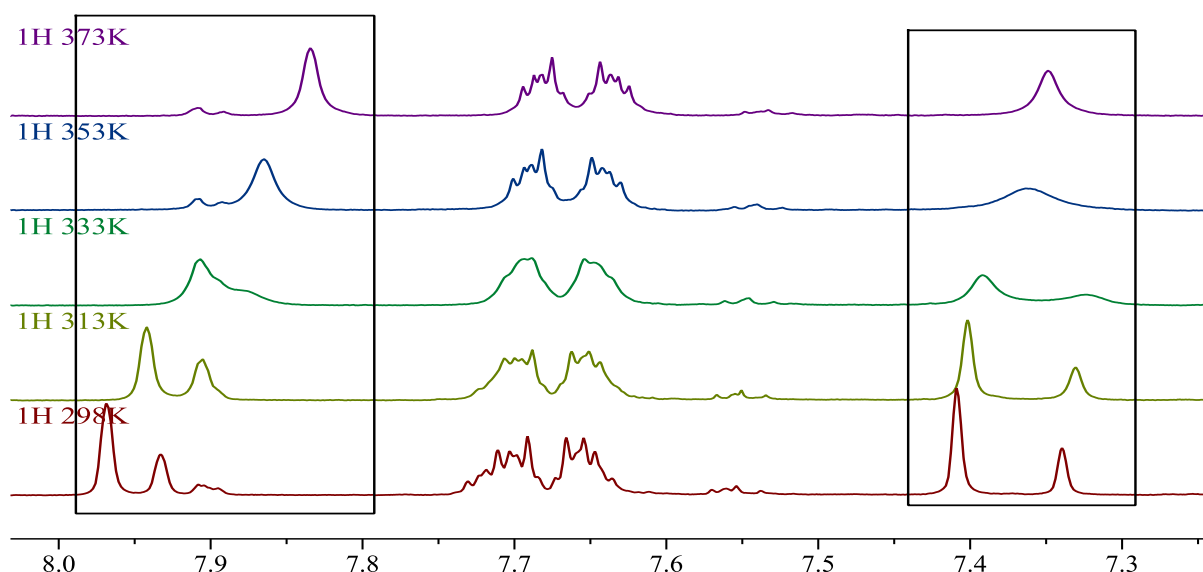


Figure 5 : spectre RMN ^1H à température variable (298-373 K) des oxydes de phosphine **5d-endo** et **5d-exo** enregistré dans le $\text{DMSO}-d_6$ à 500 MHz.

Dans une expérience RMN ^{31}P à température variable entre 298 et 373 K, un début d'élargissement des signaux a été observé vers 373 K (**Figure 6**). Pour des raisons techniques (compatibilité entre le solvant deutéré à haute température et le spectromètre RMN), il n'a pas été possible d'atteindre de façon expérimentale la température de coalescence ^{31}P . L'élargissement observé indique donc que la température de coalescence ^{31}P est supérieure à 373 K. Une expérience EXSY 2D $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ a cependant été également effectuée, mettant en évidence un phénomène d'échange dynamique entre les deux espèces phosphorées à une température de 333 K, en accord avec les résultats de RMN ^1H (**Figure 7**).

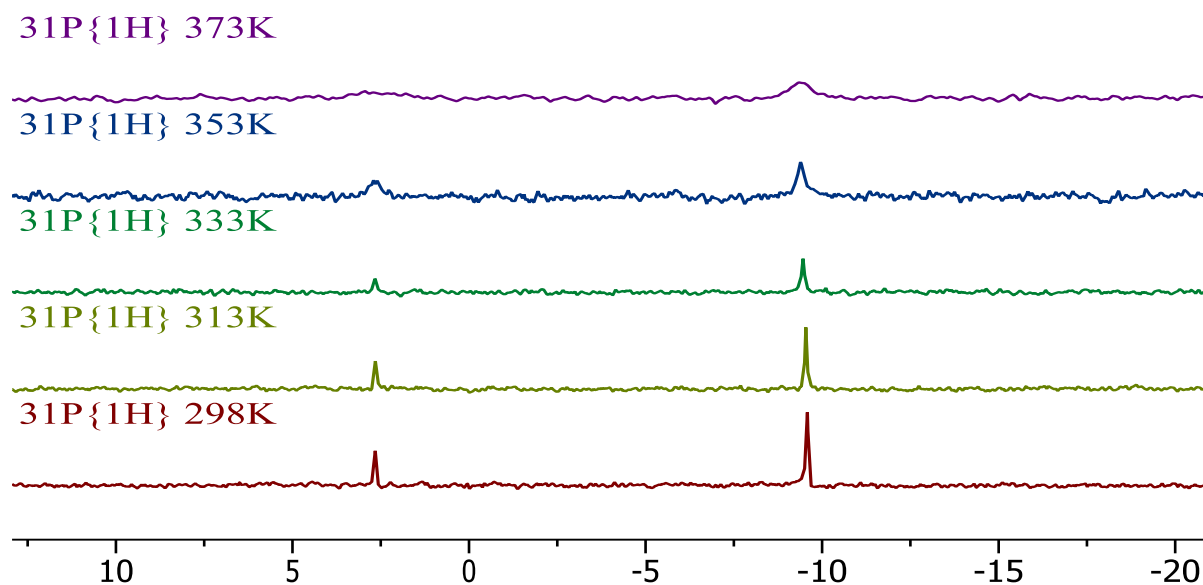


Figure 6 : spectre RMN ^{31}P à température variable (298-373 K) des oxydes de BODIMOP **5d-endo** et **5d-exo** enregistré dans le DMSO- d^6 à 202,53 MHz.

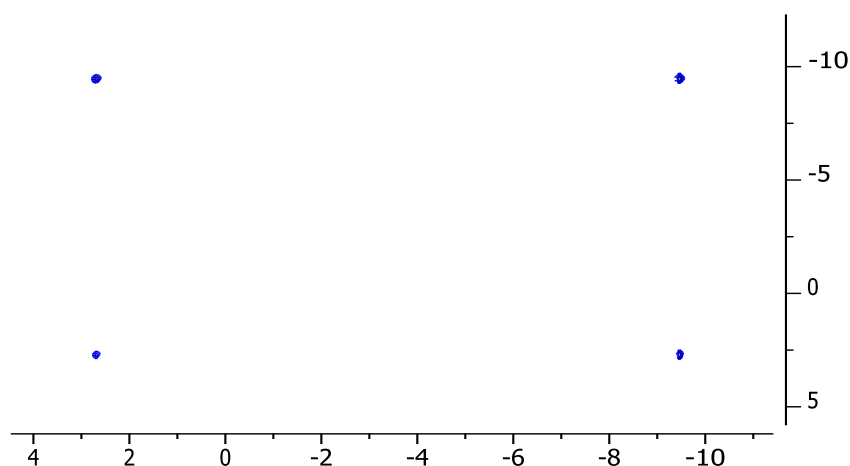


Figure 7 : spectre EXSY $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 333 K dans le DMSO- d^6 indiquant un échange dynamique entre les oxydes de BODIMOP **5d-endo** et **5d-exo** enregistré à 202,53 MHz.

- *Détermination de la barrière d'interconversion des isomères **5d-endo** et **5d-exo***

La détermination de l'enthalpie d'activation de l'interconversion **5d-endo/5d-exo** est ici fondée sur l'équation d'Eyring (1).

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1)$$

Avec :

k = constante de vitesse

T = température

$\Delta H^\ddagger$ = enthalpie d'activation

R = constante universelle des gaz parfaits

k_B = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

$\Delta S^\ddagger$ = entropie d'activation

La relation entre l'énergie d'activation $\Delta G^\ddagger$, l'enthalpie d'activation $\Delta H^\ddagger$ et l'entropie d'activation $\Delta S^\ddagger$ est donnée par la relation (2) :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (2)$$

En injectant cette équation dans l'expression d'Eyring (1) et en prenant le logarithme (de base 10), on obtient l'équation (3) :

$$\log \frac{k}{T} = 10,32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{4,58 T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4,58} \quad (3)$$

La détermination de la constante de vitesse k à différentes températures a été réalisée à l'aide du logiciel DNMR de Topspin. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : constantes de vitesse k et paramètres d'activation thermochimiques de la stéréo-conversion **5d-endo** $\rightarrow$ **5d-exo** ou **5d-exo** $\rightarrow$ **5d-endo**. Analyse à partir du spectre RMN ^1H à température variable du mélange **5d** (DMSO- d^6 , 500,33 MHz).

T (K)	k (s^{-1})
313	5
333	58 (coalescence)
353	280
373	560

Le tracé et la régression linéaire de l'équation $\log(k/T) = f(1/T)$ (**Figure 7**) permet d'accéder aux valeurs des enthalpies et entropies d'activation en supposant qu'elles ne dépendent pas de T dans la gamme de température étudiée.

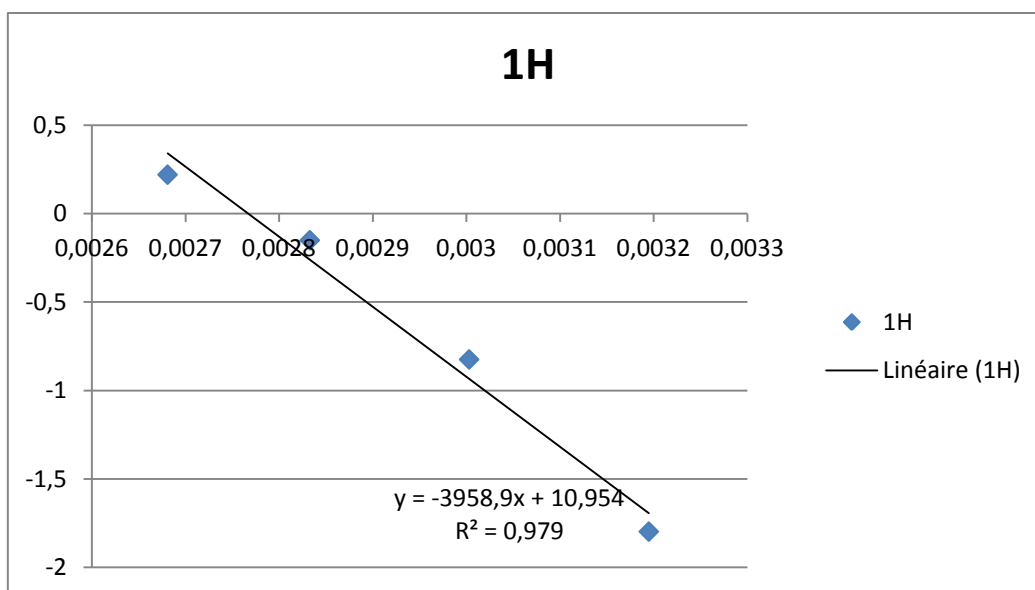


Figure 8 : graphe d'Eyring de la stéréo-conversion entre les oxydes de phosphine **5d-endo** et **5d-exo** à partir du spectre RMN ^1H à température variable dans $\text{DMSO-}d^6$ (500,33 MHz).

On obtient ainsi :

$$-\frac{\Delta H^\ddagger}{4,58} = -3982,3$$

Soit :

$$\Delta H^\ddagger = 18238 \text{ cal/mol}$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4,58} + 10,32 = 11,01$$

Soit

$$\Delta S^\ddagger = 3,16 \text{ cal/mol}$$

A 298 K, l'enthalpie libre d'activation est donc

$$\underline{\Delta G^\ddagger} = 18238 - 298 (3,16) = \underline{\underline{17 \text{ kcal/mol}}}$$

Le graphe d'Eyring $\log(k/T) = f(1/T)$ a également été réalisé (**Figure 9**) en déterminant la constante d'échange k à différentes températures à partir des spectres RMN ^{31}P (**Tableau 10**), et la même valeur d'enthalpie a été obtenue.

Tableau 10 : Constantes de vitesse k et paramètres d'activation thermochimiques de la stéréo-conversion des isomères **5d-endo** et **5d-exo**. Analyse à partir du spectre RMN ^{31}P à température variable du mélange d'isomères de **5d**.

T (K)	k (s ⁻¹)
313	10
333	60
353	420
373	1600

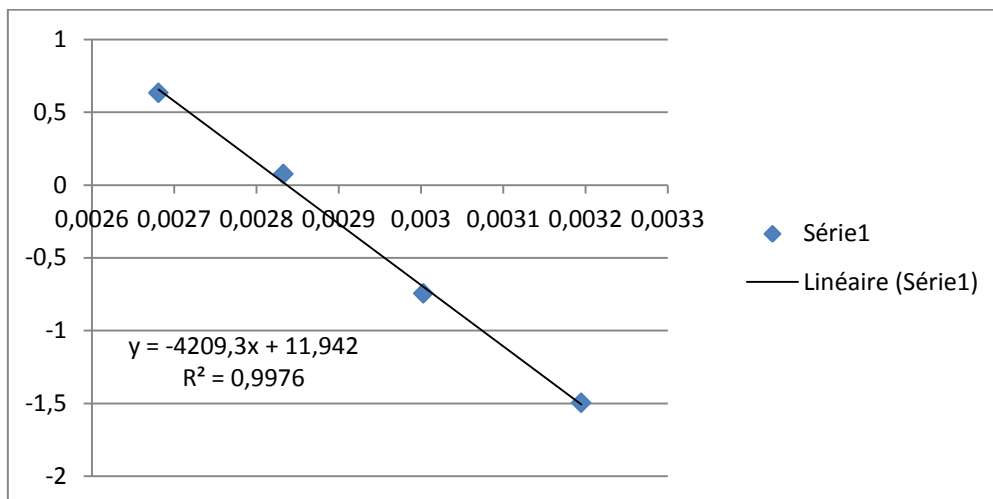


Figure 9 : graphe d'Eyring de la stéréo-conversion entre les oxydes de BODIMOP **5d-endo** et **5d-exo** à partir du spectre RMN ³¹P à température variable dans DMSO-*d*⁶ (500,33 MHz).

Les valeurs exactes obtenues sont :

$$\Delta H = 19282 \text{ cal/mol}, \Delta S = 7,7 \text{ cal/mol et } \Delta G^\ddagger = 19282 - 298 (7.7) = \mathbf{17 \text{ kcal/mol}}$$

À l'aide du logiciel DNMR de Topspin, la constante d'échange a été estimée de 15000 s⁻¹ ce qui correspond à une température de coalescence extrapolée à $T_c = 403 \text{ K}$.

Tableau 11 : température de coalescence en RMN ³¹P théorique.

T (K)	k (s ⁻¹)
313	10
333	60
353	420
373	1600
403	15000 (coalescence extrapolée)

- Attribution des isomères **5d-endo** et **5d-exo** de l'oxyde de phosphine **5d**.

Il a été possible d'attribuer les isomères *endo* et *exo* de l'oxyde de BODIMOP **5d** en réalisant des expériences ROESY 1D à 253 K et en supposant que les protons des groupements CH_3 du fragment NiPr_2 sont corrélés avec ceux du phénylène benzannellé seulement s'ils sont situés du même côté que ce dernier (cas de l'isomère **5d-endo**).

L'irradiation à la fréquence de résonance des protons des méthyles des isopropyles majoritaires révèle une corrélation avec les protons du noyau phénylène majoritaire. L'irradiation à la fréquence de résonance du CH secondaire du fragment NiPr_2 montre aussi une corrélation avec les protons du noyau phénylène. On en déduit donc que l'oxyde de BODIMOP majoritaire correspond à l'isomère **5d-endo** caractérisé par cristallographie (Figure 10).

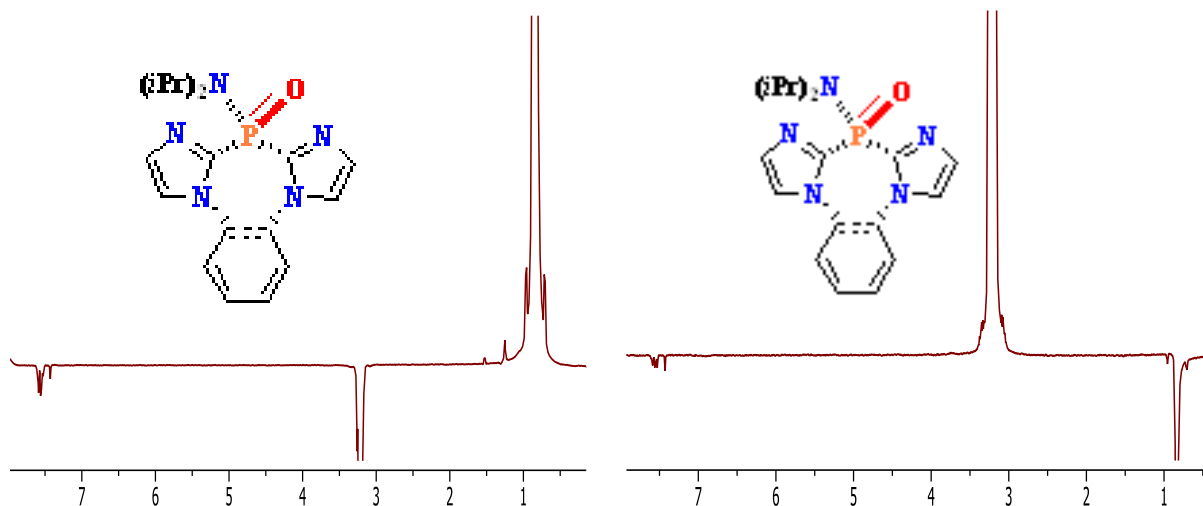


Figure 10 : spectres RMN ROESY ^1H 1D avec irradiation à +0,8 ppm (à gauche) et +3,2 ppm (à droite) à 253 K, montrant que l'isomère majoritaire est **5d-endo**. ($\text{DMSO-}d^6$, 500,33 MHz).

De façon complémentaire, l'irradiation à la fréquence de résonance des protons des méthyles des isopropyles minoritaires ne révèle aucune corrélation avec les protons du noyau phénylène minoritaire. Ceci confirme qu'il s'agit bien de l'isomère **5d-exo** (Figure 11).

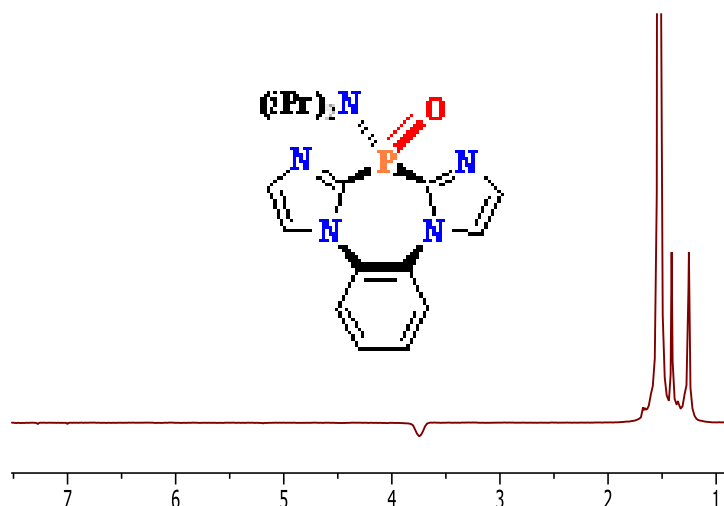


Figure 11 : spectre RMN ROESY ^1H 1D avec irradiation à +1,49 ppm à 253 K : l'isomère minoritaire est **5d-exo** (DMSO- d^6 , 500,33 MHz).

L'ensemble des caractérisations spectroscopiques permet donc de préciser la nature de la stéréoconversion (**Schéma 44**).

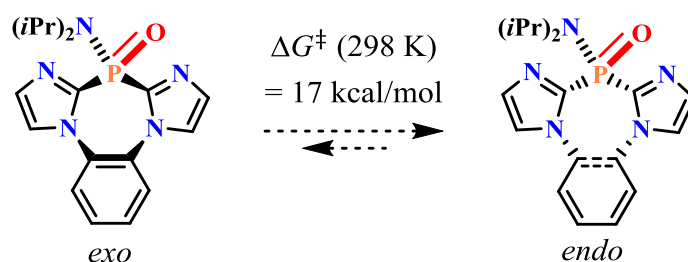


Schéma 44 : équilibre entre les isomères *endo* et *exo* de l'oxyde de BODIMOP **5d**, le stéréoisomère **5d-endo** étant majoritaire.

II.5. Chimie de coordination de benzodiimidazophosphépines dicationiques (BODIMIOP)

II.5.1. Coordination de BODIMIOP sur un centre métallique

L'addition des précurseurs métalliques de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ et $(\text{Me})_2\text{SAuCl}$ sur les BODIMIOP **3a-d** ne provoque aucune réaction de complexation quelque soit les conditions utilisées (température, solvant, stœchiométrie) : l'atome de phosphore P(III) n'est plus suffisamment électro-donneur pour coordonner les centres métalliques Rh(I) et Au(I). Cependant, l'addition de 3 équivalents de K_2PdCl_4 sur la diimidazoliophosphine P-phénylée **3a** en solution dans MeCN conduit au complexe **9a** avec une conversion partielle (**3a/9a** :

3/1), avec la possibilité d'un équilibre entre le ligand libre et son complexe (**Schéma 45**). Ce résultat suggère que le BODIMIOP **3a** présente des capacités tout juste limite vis-à-vis d'un centre Pd(II) anionique (palladate).

En RMN ^{31}P , le complexe **9a** résonne sous la forme d'un singulet à $\delta_{\text{P}} = +6,81$ ppm, soit comme attendu à champ plus faible que le BODIMIOP libre **3a** ($\delta_{\text{P}} = -76,2$ ppm). La spectrométrie de masse (m/z : 556,94) indique que le complexe **9a** est de type palladate ($\text{R}_2\text{P-PdCl}_3^-$). La charge négative sur le centre métallique compense l'une des deux charges positives des noyaux imidazoliums. En série P-*tert*butylée et P-dialkylamino, aucune réaction de K_2PdCl_4 avec les BODIMIOP **3b** et **3d** n'est observée, l'encombrement stérique de l'atome P(III) pouvant expliquer ces résultats.

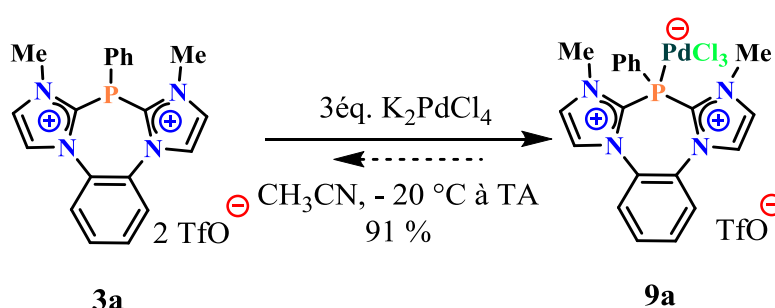


Schéma 45 : formation du complexe de Pd(II) **9a** à partir de la diimidazoliophosphine **3a**.

De même, aucune réactivité des BODIMIOP **3a-d** avec le complexe neutre $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ n'a été observée. A titre comparatif, la coordination de phosphine α -dicationique d'un autre type (des dicyclopropénylphosphines) et la coordination de versions isostructurales monocationiques des BODIMIOP (« BODIMOnIOP ») sont ci-après évoquées en remarques.

Remarque 1 : chimie de coordination de dicyclopropénylphosphines.

Les dicyclopropénylphosphines **I.68** et **I.70**, dont l'atome P(III) est plus riche en électrons que celui des BODIMIOP (voir paragraphe **II.2.3**), réagissent avec 1,5 équiv. de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$:⁸² conduisant respectivement aux complexes dinucléaires **I.90** et **I.91**, (**Schéma 46**). En série P-*tert*-butyle, une réactivité différente est observée avec un excès de 4 équivalents de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$: le complexe tétranucléaire **I.92** possédant deux ligands

⁸² C. D. Mboyi, thèse, Université de Toulouse, 7 mai 2015

‘phosphures cationiques’ issus du départ d’un substituant *t*Bu est ici isolé. Cette réactivité n’est pas observée en série P-phényle.

La flexibilité de coordination des centres Pd(II) permet donc une relaxation de la contrainte électrostatiques des ligands dicyclopropénylphosphines, soit par le positionnement d’un ligand anionique (Cl^-) entre deux centres Pd(II), soit par le départ d’un cation $t\text{Bu}^+$ (équivalent à une déprotonation : $\text{CH}_3\text{-Me}_2\text{C}^+ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CMe}_2 + \text{H}^+$).

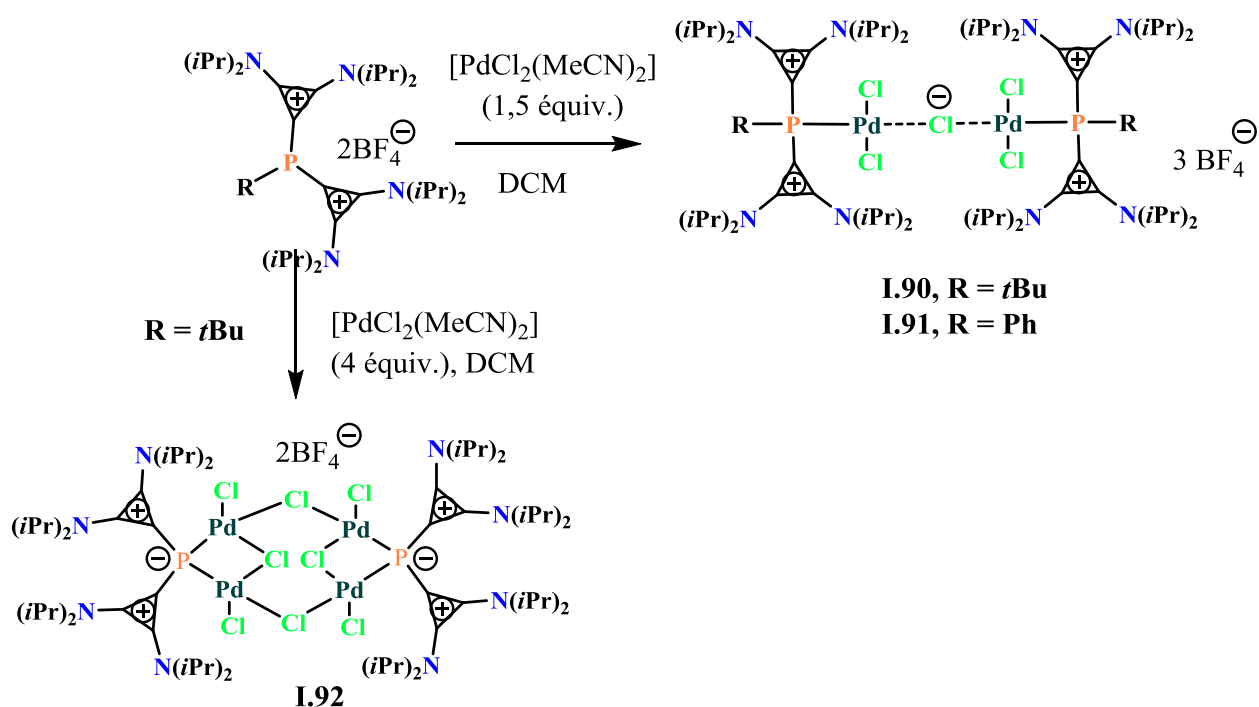


Schéma 46 : réactivité de dicyclopropénylphosphine avec $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.

Remarque 2 : chimie de coordination de benzoimidazoimidazophosphépines monocationiques (BODIMOnIOP)

En série monocationique, la réaction de l’imidazo-*lo*-imidazolo phosphine **10a** obtenue par mono-quaternisation (1 equiv. de MeOTf) du BODIMOP **2a**, avec $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ conduit un mélange de deux complexes isomères.

L’imidazo-*lo*-imidazolo phosphine monocationique **10a**(BODIMOnIOP), obtenue par mono-N-méthylation (1 equiv. de MeOTf) du BODIMOP **2a**, réagit avec le $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ pour conduire à un mélange de deux complexes isomères **11a** et **11a'** dans un rapport 1 : 1

avec un rendement global de 73 %. Tandis que **11a** provient d'une réaction de P-coordination, **11a'** provient d'une N-coordination (Schéma 47).⁸³

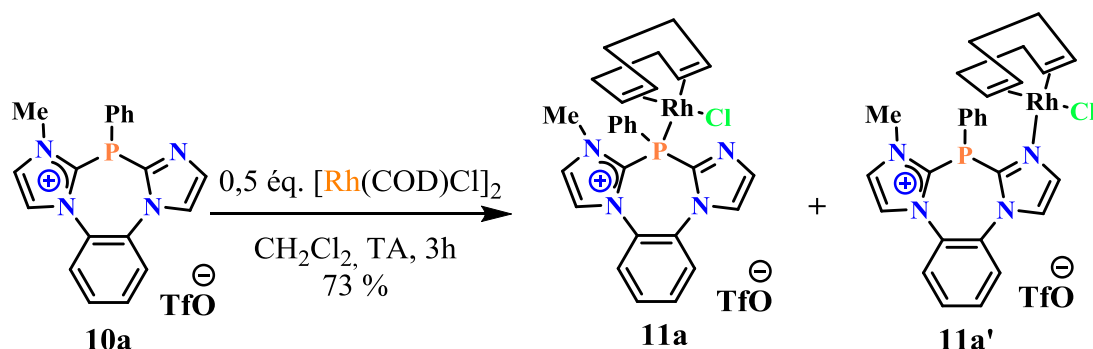


Schéma 47 : réactivité de l'imidazo-imidazolo phosphine **10a** avec un complexe de Rh(I) et formation des deux complexes isomères **11a** et **11a'** correspondants.

La présence d'une seule charge positive en α de l'atome P(III) de **10a** permet donc de restaurer le pouvoir coordinant de cet atome. Cependant, atteignant la limite de la P-coordination dans **11a**, la N-coordination entre en compétition dans **11a'**. Dans le Chapitre 2, sera détaillée la chimie de coordination de la phosphine monocationique « électrostatiquement chirale » **10a** avec des centres Pd(II).

II.5.2. Oxydation des BODIMIOP

Les oxydes des BODIMIOP ont été envisagés par deux méthodes : par oxydation directe du BODIMIOP, et par N-diméthylation de l'oxyde du BODIMOP parent.

L'oxydation des BODIMIOP n'est possible que lorsque l'atome de phosphore est substitué par un groupement électro-donneur, tel un *tert*-butyle dans **3b** : l'oxyde **6b** a été précédemment décrit pouvoir être obtenu par deux voies alternatives envisagées ici en série P-amino (Schéma 49).⁷⁶ Rappelons aussi que dans le cas des dicyclopropénylphosphines, l'oxydation est possible même si l'atome de phosphore est substitué par un groupement phényle, ceci en raison du caractère σ -donneur intrinsèquement plus élevé des bis aminocyclopropylidènes (BAC) par rapport aux imidazolylidènes (NHC), ici vis-à-vis d'un centre phosphénium.

⁸³ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18(25), 7705.

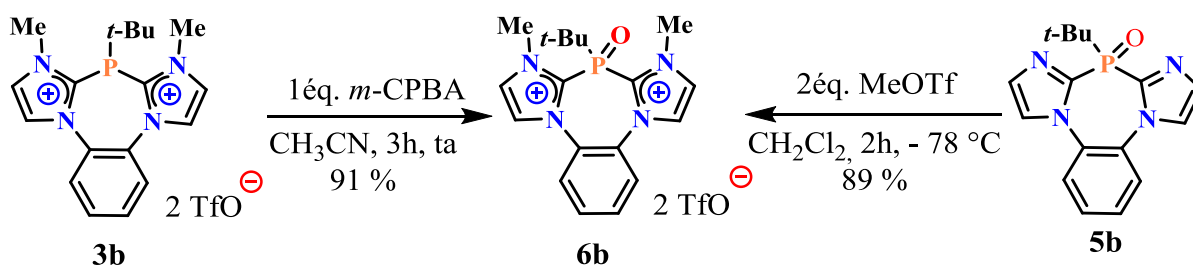


Schéma 48 : synthèse de l'oxyde de phosphine dicationique **6b** selon deux méthodes.⁷⁶

• Oxydation de la diméthylamino-BODIMIOP

La BODIMIOP **3c** réagit avec un équivalent de *m*-CPBA dans le DCM pour conduire à l'oxyde dicationique **6c** (**Schéma 49**), qui n'a cependant pu être caractérisé que par spectroscopie RMM ³¹P ($\delta_P = -11,0$ ppm) en raison de son instabilité en solution, rappelant celle de l'oxyde neutre **5c**. Le centre P(V) est extrêmement pauvre en électron, et l'acidité résultante des groupements méthyle (CH en β du centre P⁺) pourrait ouvrir une voie de décomposition.

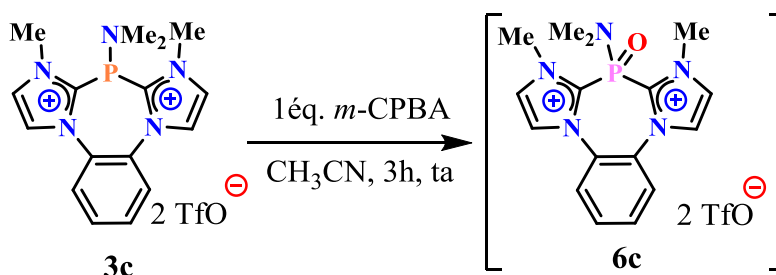


Schéma 49 : oxydation de la BODIMIOP **3c** en BODIMIOPO **6c** instable.

• Oxydation de la diisopropylamino-BODIMIOP

- Voie 1 : oxydation directe.

La réaction de la BODIMIOP **3d** avec un équivalent de *m*-CPBA dans l'acétonitrile conduit au phosphinamide **6d** avec un rendement de 90 %, caractérisé par un signal RMN ³¹P singulet à champ particulièrement fort ($\delta_P = -13,4$ ppm). Lors du traitement aqueux, la rupture d'une des deux liaisons C-P conduit à l'acide phosphinique **7d** ($\delta_P = -5,9$ ppm) (**Schéma 50**).

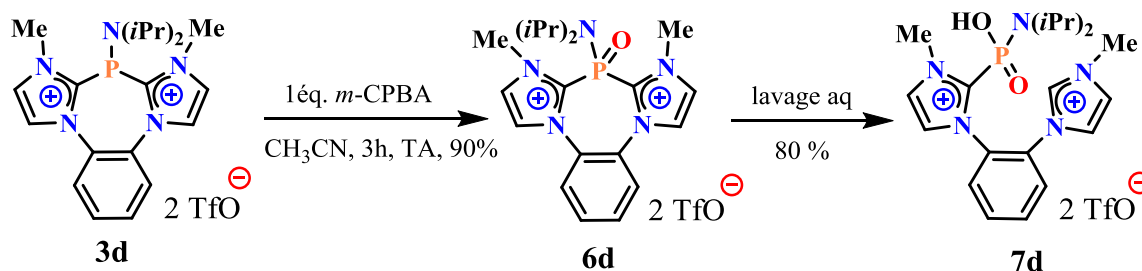


Schéma 50 : synthèse et hydrolyse de l'oxyde de BODIMIOP **6d**.

- Voie 2 : N-méthylation de l'oxyde de BODIMOP

La réaction du mélange des oxydes de BODIMOP neutres **5d** avec deux équivalents de MeOTf dans le DCM conduit au phosphinamide **6d** avec un rendement quasi-quantitatif de 99 % (Schéma 51).

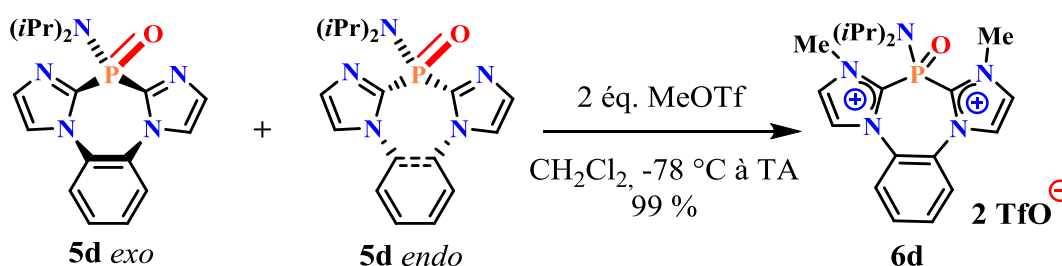
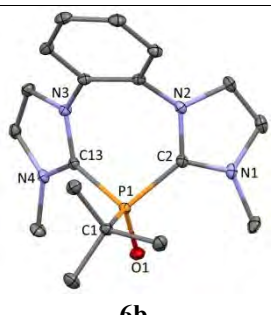
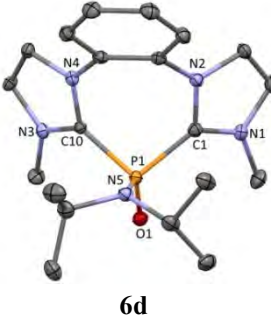


Schéma 51 : synthèse de l'oxyde de BODIMIOP **6d** à partir de l'oxyde de BODIMOP **5d**.

L'oxyde **6d** a été caractérisé par diffractométrie X de monocristaux obtenus dans un mélange MeCN/Et₂O -20 °C. Le cycle phosphépine de **6d** adopte la conformation de type bateau classique des BODIMOP et BODIMIOP, et le substituant NiPr₂ est orienté du même côté (*endo*) que le pont *o*-phénylène (pour l'oxyde neutre **5d**, les deux isomères *endo* et *exo* sont observés en solution, mais seul l'isomère *endo* est observé à l'état cristallin). Dans le **Tableau 12**, la structure cristallographique de **6d** est comparée à celle publiée de **6b**,⁷⁶ dont le P-substituant *t*Bu a des effets stérique et électronique donneur comparables à ceux de NiPr₂.

Tableau 12 : données cristallographiques des oxydes de BODIMIOP **6d** et **6b**.⁷⁶ Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 6b	C1-P1 = 1.8260(19) C10-P1 = 1.8274(19) C13-P1 = 1.818(2) C1-N1 = 1.339(3) C1-N2 = 1.351(2) P1-O = 1.4768(15) C1-P1-C10 = 98.58(8) C1-P1-C13 = 111.36(9) C10-P1-C13 = 112.18(9)	formule : C₂₂H₂₆F₆N₅O₇P₁S₂ système : triclinique groupe d'espace : <i>P</i> - <i>I</i>
 6d	C1-P1 = 1.811(3) C10-P1 = 1.811(3) N5-P1 = 1.621(2) C1-N1 = 1.340(4) C1-N2 = 1.353(4) P1-O = 1.465(2) C1-P1-C10 = 98.56(12) C1-P1-N5 = 106.21(12) C10-P1-N5 = 103.64(12)	formule : C₂₁H₂₉F₆N₅O₇P₁S₂ système : triclinique groupe d'espace : <i>P</i> - <i>I</i>

La quaternisation des atomes d'azotes **N1** et **N3** des oxydes de BODIMOP **5b** et **5d** entraîne plusieurs modifications géométriques. La N-diméthylation induit en particulier le raccourcissement de la liaison C1-N1 et l'élongation des liaisons C1-N2 et C1-P1. Un raccourcissement des liaisons P-exocycliques est aussi observé : P1-C13 dans **6b** (1,818(2) Å vs 1,8289(10) Å), P1-N5 dans **6d** (1,621(2) Å vs 1,6512(15) Å). Enfin la liaison P=O est raccourcie dans les deux cas : 1,4768(15) Å vs 1,4848(7) Å pour **6b**, 1,465(2) Å vs 1,4785(13) Å pour **6d**. Ce raccourcissement de la liaison P=O peut s'expliquer par une dépolarisation de cette liaison $P^+-O^- \leftrightarrow P=O$, induite par les charges positives formelles P^+ et deux noyaux imidazoliums.

II.6. Annexe du § II.3 : analyse conformationnelle théorique des BODIMOP, BODIMIOP et leurs oxydes en série P-NiPr₂.

Afin de rationaliser les résultats expérimentaux décrits au paragraphe II.3, et en particulier la stéréoconversion lente *endo/exo* de l'oxyde de BODIMOP **5d** (§ II.3, Schéma 44), une étude théorique a été entreprise sur la série P-NiPr₂ (série **d**). Les calculs ont été réalisés dans l'équipe par Christine Lepetit. Les énergies des isomères *endo/exo* de la BODIMOP **2**, de la BODIMIOP **3** et de leurs oxydes respectifs **5** et **6** ont été calculées dans le vide au niveau DFT B3PW91/6-31G**. Dans le cas des espèces dicationiques **3** et **6**, les énergies ont été

également déterminées en tenant compte du solvant, au niveau PCM-B3PW91/6-31G** (MeCN, $\epsilon = 35,688$).

Pour rappel, la BODIMOP **2d**, la BODIMIOP **3d** et son oxyde **6d** ont été obtenus expérimentalement sous forme de stéréoisomères uniques : **2d-exo**, **3d-endo**, et **6d-endo** respectivement. L'oxyde de BODIMOP **5d** a lui été obtenu sous forme d'un mélange de deux stéréoisomères **5d-endo**/**5d-exo** dans un rapport 3/1. L'attribution stéréochimique de **2d-exo**, **3d-endo**, **5d-endo** et **6d-endo** (selon la position du substituant NiPr_2 par rapport au pont *o*-phénylène) a été faite sur la base d'études cristallographiques (**Tableaux 3, 8 et 12**). Les résultats indiquent que le groupement NiPr_2 peut adopter deux orientations par rotation autour de la liaison P–N. Notons que dans les structures cristallines de **2d** et **3d**, la configuration des atomes d'azotes des groupements NiPr_2 n'est que très légèrement pyramidalisée, les deux liaisons N–*i*Pr étant orientées quasi parallèlement au plan contenant la liaison P–N et passant par le milieu du noyau *o*-phénylène, alors que dans les oxydes **5d-6d**, ces liaisons N–*i*Pr sont orientées quasi-perpendiculairement à ce plan (contenant aussi l'atome d'oxygène et dénoté $\perp$ NPO ; **Schéma 52**). Les deux orientations ont cependant été considérées par le calcul pour **5d** et **6d** :

- une liaison N–*i*Pr quasi-parallèles au plan $\perp$ NPO correspond à un rotamère de type *clinal* (plutôt *gauche*) vis-à-vis de la liaison P=O, indiqué par le suffixe *clin* (**5d-clin**, **6d-clin**) ;
- une liaison N–*i*Pr quasi-perpendiculaire au plan $\perp$ NPO correspond à un rotamère de type (*syn*-) *périplanaire* vis-à-vis de la liaison P=O, indiqué par le suffixe *peri* (**5d-peri**, **6d-peri**).

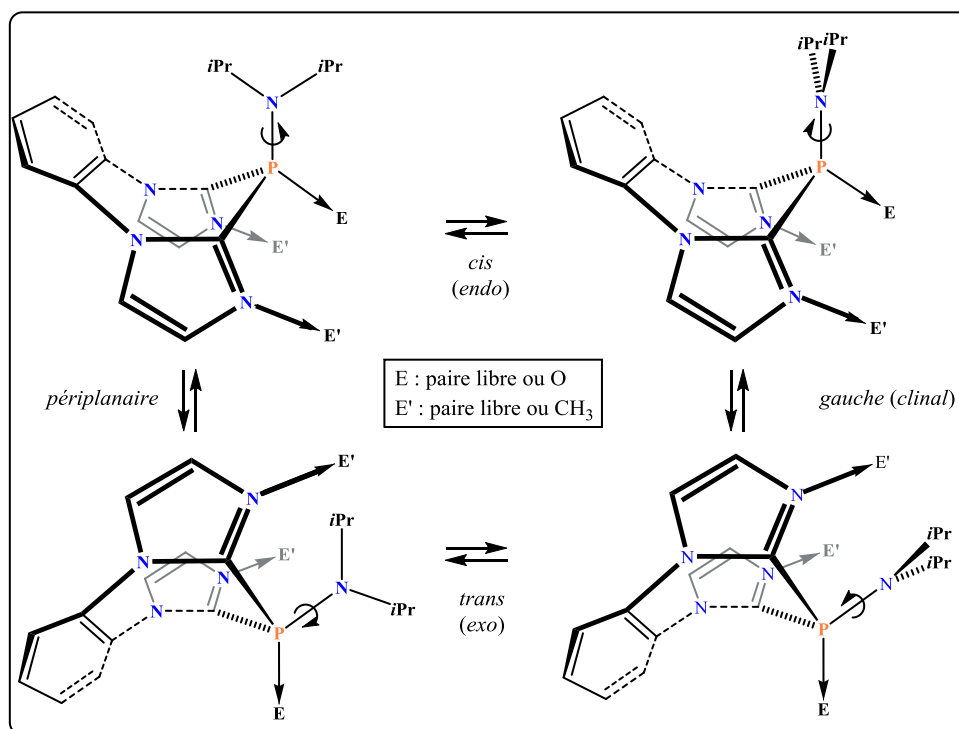
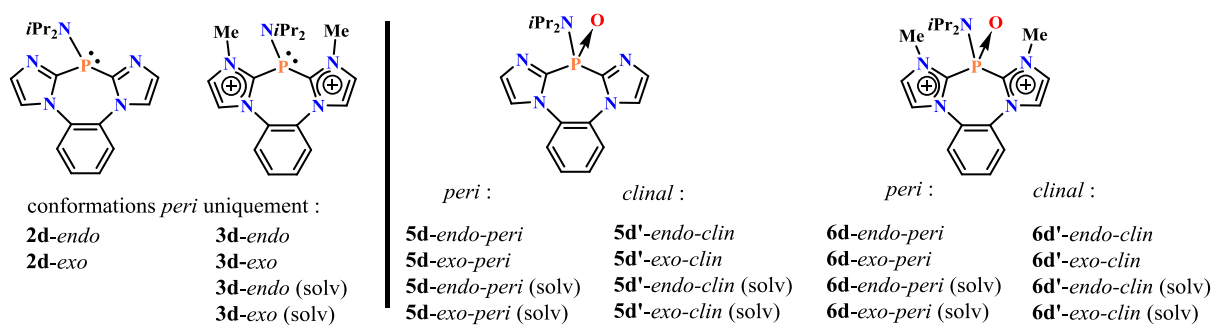


Schéma 52 : conformations des dérivés BODIMOP **2d-3d**, **5d-6d** et **5d'-6d'** dont les stabilités relatives ont été comparées par le calcul.

Les énergies calculées relatives des différentes conformations (**Schéma 52**) sont rassemblées dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : calculs de conformations de dérivés BODIMOP en série P-NiPr₂ (**Schéma 52**).

structures optimisées	énergies (kcal/mol)	descripteur rotamère de la liaison P–N (P=O vs N–iPr)
2d-exo	0,0	<i>peri</i>
2d-endo	+5,4	<i>peri</i>
3-exo	+13,4	<i>peri</i>
3d-endo	0,0	<i>peri</i>
3d-exo (solv)	+13,4	<i>peri</i>
3d-endo (solv)	0,0	<i>peri</i>

5d-exo-<i>peri</i>	0,0	CNC dans le plan
5d-endo-<i>peri</i>	-	<i>peri</i> → <i>clin</i>
5d-exo-<i>clin</i>	+5,3	CNC perpendiculaire au plan
5d-endo-<i>clin</i>	+7,1	CNC perpendiculaire au plan
5d-exo-<i>peri</i> (solv)	0,0	<i>peri</i>
5d-endo-<i>peri</i> (solv)	-	<i>peri</i> → <i>clin</i>
5d-exo-<i>clin</i> (solv)	+4,0	<i>peri</i>
5d-endo-<i>clin</i> (solv)	+0,7	<i>clin</i>
6d-exo-<i>peri</i>	+22,8	<i>peri</i>
6d-endo-<i>clin</i>	0,0	<i>clin</i>
6d-exo-<i>peri</i> (solv)	+20,1	<i>peri</i>
6d-endo-<i>peri</i> (solv)	-	<i>peri</i> → <i>clin</i>
6d-exo-<i>clin</i> (solv)	+16,9	<i>clin</i>
6d-endo-<i>clin</i> (solv)	0,0	<i>clin</i>

Calculs au niveau B3PW91/6-31G** dans le vide en absence d'indication contraire ; « solv » indique un calcul au niveau PCM-B3PW91/6-31G** en milieu acétonitrile ($\epsilon = 35,688$).

Les énergies calculées relatives sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas de la BODIMOP **2d**, le stéréo-conformère **2d-exo** observé à l'état cristallin correspond au stéréoisomère de plus basse énergie en phase gazeuse. Dans le cas de la BODIMIOP **3d**, le stéréo-conformère **3d-endo** observé expérimentalement correspond au stéréoisomère de plus basse énergie (en phase gazeuse et en milieu solvant), avec des liaisons N – *i*Pr quasi parallèle au plan < NPE.

Dans le cas de l'oxyde neutre **5d** dans le vide, **5d-exo** est calculé légèrement plus stable de 7 kcal/mol que **5d-endo** observé majoritairement à l'état cristallin et en solution. En solution dans l'acétonitrile, ces isomères sont cependant calculés quasi-dégénérés, **5d-exo-*peri*(solv)** étant seulement +0.7 kcal/mol plus stable que **5d-endo-*clin*(solv)**. Ceci est qualitativement en accord avec l'observation expérimentale d'un mélange *endo/exo* en solution. Il est à noter que le stéréo-conformère **5d-endo-*peri*** ne correspond pas à un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Dans le cas de l'oxyde de dicationique **6d**, l'isomère **6d-endo-*clin*** calculé dans le vide et en milieu solvant et observé expérimentalement, est le stéréo-conformère de plus basse

énergie. Ici encore, le stéréo-conformère **6d-endo-peri** ne correspond pas à un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Les résultats de l'étude théorique montrent que la conformation des phosphacycles de dérivés de l'amino-BODIMOP **2d** dépend notablement de la présence ou non des substituants N-méthylium des noyaux imidazoles. En effet, en série neutre (cas de **2d** et **5d**), le substituant NiPr₂ est calculé pouvoir se positionner presque librement en *exo* du pont *o*-phénylène, alors qu'en série dicationique (cas de **3d** et **6d**), le substituant NiPr₂ se positionne préférentiellement *endo* par rapport au pont *o*-phénylène, en accord avec l'expérience (rapport *endo/exo* estimé par RMN ³¹P en solution : 3/1).

L'effet des motifs N⁺-CH₃ est de nature stérique, comme l'illustre la structure optimisée du stéréoisomère **6d-exo-clin**, non observé expérimentalement et plus haut en énergie de +16.9 kcal/mol que l'isomère d'énergie minimale **6d-endo-clin** : montrant des tensions de contact de Van Der Waals entre les groupements méthyles des fragments NiPr₂ et des N⁺-Me ($d_{C...C} \approx 3,29 \text{ \AA} \leq 2 r_{vdw}(C) = 3.40 \text{ \AA}$).

Conclusion

Dans la catégorie des phosphines α -dicationiques, et plus particulièrement des diimidazolophosphines, les BODIMIOP et leurs précurseurs BODIMOP neutres, présentent des caractéristiques conformationnelles et coordinantes sans précédent ont été préparées à partir du précurseur dépendant du P – substituant exocyclique de type aryle (Ph), alkyle (*t*Bu) ou amino (NiPr_2 , NMe_2). Il a ainsi été démontré que la BODIMIOP P-phénylée conserve un caractère coordonnant vis-à-vis d'un centre de Pd(II) anionique, la force motrice (cinétique et/ou thermodynamique) étant *a priori* de nature électrostatique. En perspective, on peut envisager l'étude du pouvoir coordonnant de BODIMIOP vis-à-vis de centres métalliques dont le caractère acide de Lewis a des applications en catalyse, comme des centres Au(I) ou même des centres Pt(II) qui sont plus mous que leurs analogues Pd(II).

Les BODIMOP et BODIMIOP P-substituées par des groupements dialkylamino (NMe_2 , NiPr_2), et plus particulièrement la version NiPr_2 , manifestent un comportement inédit vis à vis de l'oxydation (par *m*CPBA ou H_2O_2), deux stéréoisomères conformationnels étant observés dans un rapport 1/3. Une étude RMN détaillée (RMN 1D-2D, ^1H , ^{31}P , VTP, EXSY) a permis de démontrer que l'isomère conformationnel majoritaire correspondait à l'oxyde de phosphine où le P – substituant amino se situait du même côté que le pont phénylène (isomère *cis*). Une stéréosélectivité dont l'origine stérique a été démontrée par une étude théorique sur la base de calculs DFT. A titre de perspective, on peut naturellement envisager la généralisation de l'étude aux thiophosphines analogue dont les propriétés de S – coordination pourraient être étudiées.

***CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET DEDOUBLEMENT DE
PHOSPHINES α -CATIONIQUES CHIRALES***

I. Introduction bibliographique et objectif

Depuis les années 1970, la catalyse organométallique homogène asymétrique reste un outil incontournable pour l'élaboration de produits chiraux à haute valeur ajoutée. Le complexe de métal de transition utilisé contient un ligand chiral conditionnant à la fois l'activité et l'énantiosélectivité de la transformation. En catalyse d'hydrogénation asymétrique, après l'« âge d'or » des ligands diphosphines chirales (de symétrie C_2 en particulier : DIOP, DIPAMP, BINAP, DUPHOS...),⁸⁴ les ligands phosphines monodentes s'avèrent aujourd'hui souvent supérieures en termes de réactivité et de régio- ou énantio-sélectivité.⁸⁵ C'est ainsi que l'activité d'un complexe de rhodium à ligand dppe (bis(diphénylphosphino)éthane) a été reconnu de longue date être 70 fois inférieure à celle du complexe à ligand monodente PPh_3 .⁸⁶ La même tendance a été rapportée en hydrogénation de diènes-1,3 catalysées par des complexes de palladium.⁸⁷ Ce constat montre ainsi la nécessité de concevoir de nouveaux ligands monophosphines chiraux.

Indépendamment de la chiralité, les phosphanes sont généralement classés en fonction de leur pouvoir donneur conditionnant leurs propriétés coordinantes (à effets stériques équivalents), soit par ordre décroissant : les trialkylphosphines, les triarylphosphines, les phosphoramidites, les phosphinites, les phosphonites, les phosphites, les halogénophosphines, et les phosphines α -cationiques (ou carbéniophosphines ; voir Chapitre 1). Tous ces phosphanes adoptent une géométrie pyramidale (**Schéma 53**), dont la barrière d'inversion ($\sim 30\text{-}35 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les phosphines), leur confère une stabilité configurationnelle à température ambiante (contrairement aux analogues azotés : $\sim 5\text{-}10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les amines).⁸⁸ Dans le cas des phosphines où l'atome de phosphore est substitué par trois groupements différents, il sera donc possible de séparer les énantiomères à température ambiante, l'inversion n'ayant lieu qu'à température plus élevée. Les phosphines « chirales au phosphore », ou « P-chirogènes », sont donc des ligands de choix pour la catalyse

⁸⁴ P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2741.

⁸⁵ a) F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.*, **2000**, 48, 315; b) T. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 50, 259.

⁸⁶ a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.*, **1971**, 481. b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2567.

⁸⁷ a) T. Hayashi, *Acta. Chem. Scand.*, **1996**, 50, 259; b) H. L. Pedersen, M. J. Johanssen, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 2517; T. Hayashi, J. W. Han, A. Takeda, J. Tang, K. Nohmi, K. Mukaide, H. Tsuji, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, 343, 279.

⁸⁸ R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3090.

asymétrique, dont la DIPAMP de Knowles citée plus haut est un exemple historique en version diphosphine.

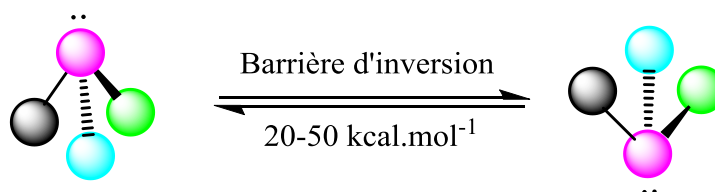


Schéma 53 : interconversion de l'atome de phosphore des phosphanes.

Il a été montré que la barrière d'inversion et la stabilité configurationnelle des phosphanes augmentent avec l'électronégativité relative des substituants, jusqu'à 54 kcal/mol pour $\text{Me}_2\text{P}(\text{OMe})$ et Me_2PF .⁸⁹ Cette tendance laisse donc prévoir une stabilité configurationnelle élevée pour les phosphines α -cationiques (voir Chapitre 1).

Cette brève introduction bibliographique propose donc de faire le point sur deux catégories de phosphines chirales ayant été dédoublées et utilisées comme ligands de métaux de transition : les *monophosphines* chirales d'une part, et les phosphines chirales α -*cationiques*, et plus particulièrement α -*cationiques*, d'autre part. Les premières étant exclusivement neutres ou éventuellement α -anioniques, et les secondes exclusivement des diphosphines, l'objectif du travail apparaîtra naturellement : l'étude de *monophosphine* chirales α -*cationiques*.

I.1. Les monophosphines chirales

Bien que les diphosphines chirales, à commencer par la DIOP, la DIPAMP, la CHIRAPHOS ou le BINAP, se soient avérés les plus efficaces en terme d'énantioselectivité pour de nombreuses réactions (hydrogénation, hydrosilylation, C-allylation...), les monophosphines chirales restent irremplaçables dans les réactions catalytiques où le centre métallique ne peut accueillir qu'un seul ligand, pour des raisons stériques ou de 'saturation électronique'.⁹⁰

Comme leurs homologues diphosphines, les monophosphines chirales peuvent être classées en deux catégories (**Schéma 54**) : celles où l'élément de chiralité central est porté par l'atome de phosphore (phosphines P-chirogènes) et celles où l'élément de chiralité est porté

⁸⁹ K. Mislow *Trans. New York Acad. Sci.*, **1973**, 35, 227.

⁹⁰ A. Togni, L. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 497.

par les substituants de l'atome de phosphore (phosphines 'C-chirogènes').⁹¹ Dans le deuxième cas, on peut distinguer les monophosphines à chiralité centrale, axiale, ou planaire.

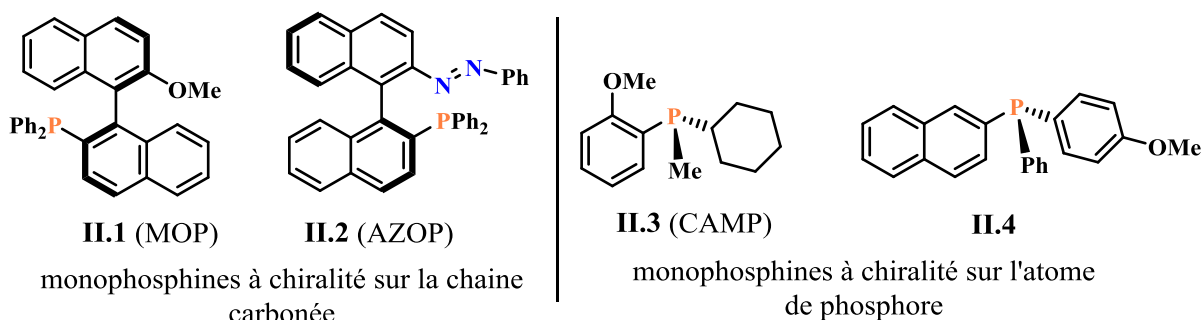


Schéma 54 : exemples de monophosphines C-chirogènes (chiralité axiale, à gauche) et P-chirogènes (chiralité centrale, à droite).

I.1.1. Les monophosphines P-chirogènes

Dans le **Schéma 55**, sont représentés quelques exemples de monophosphines à chiralité centrale, parmi la multitude existant à ce jour.⁹²

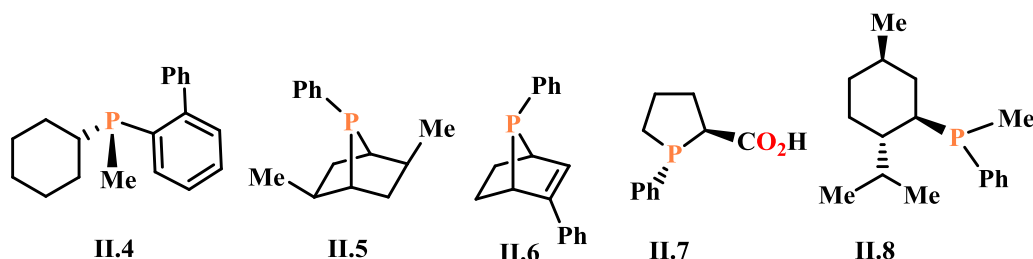


Schéma 55 : exemples de monophosphines à chiralité centrale II.4-8.

Par exemple, l'utilisation de la monophosphine **II.5** comme ligand du Pd(II) en catalyse d'allylation de dérivés maloniques conduit à un excès énantiomérique de 99,5 % (**Schéma 56**).⁹³

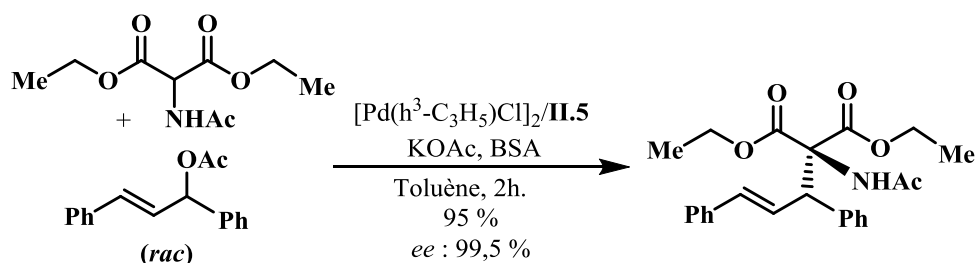


Schéma 56 : allylation asymétrique mettant en jeu la monophosphine **II.5**.

⁹¹ J. Fleming, A. Ficks, P.G. Waddell, R. W. Harrington, L. J. Higham, *Dalton Transactions*, **2016**, 45(5), 1886.

⁹² W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3029.

⁹³ Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4521.

I.1.2. Les monophosphines C-chirogènes à chiralité axiale

La chiralité axiale résultant d'une atropoisomérisation (dûe à une rotation empêchée autour d'une liaison simple) est par exemple rencontrée dans des diposphines à squelettes biphenyles substitués ou binaphtyles comme le 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle (BINAP) décrit par Noyori et Takaya en 1980.⁹⁴ De nombreux exemples de monophosphines atropochirales sont aussi connus (Schéma 57).⁹⁵

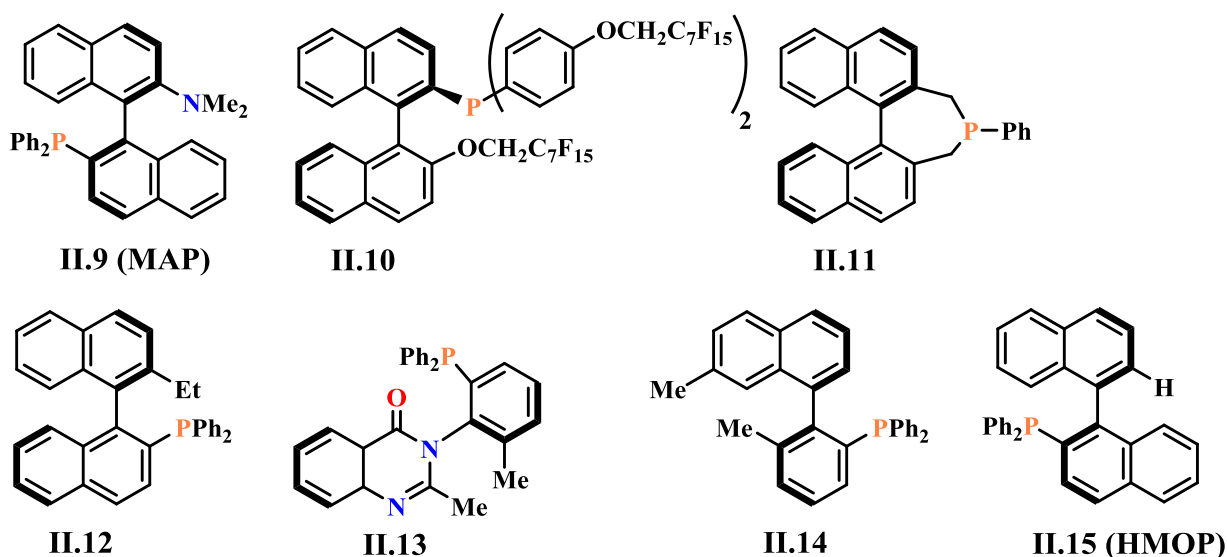


Schéma 57 : ligands monophosphines à chiralité axiale II.9-II.15.

D'autres types de composés à chiralité axiale sont des allènes, des dérivés spiro et plus généralement tous les composés présentant une hélicité comme les hélicènes. Le premier exemple de phosphine monodente hélicénique énantiopure II.16 (Schéma 58) a été rapporté par A. Marinetti *et coll.* en 2007,⁹⁶ mais l'utilisation de ces ligands en catalyse n'a été envisagée qu'en 2014, notamment dans des réactions de cyclo-isomérisation asymétrique auto-catalysée (e.e. jusqu'à 84%).⁹⁷

⁹⁴ A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932.

⁹⁵ a) T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 195; b) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 354; c) S. Vyskocil, M. Smrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7738.

⁹⁶ R. El Abed, F. Aloui, J.-P. Genêt, B. Ben Hassine, A. Marinetti, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1156.

⁹⁷ a) K. Yavari, P. Aillard, Y. Zhang, F. Nuter, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 861; b) P. Aillard, A. Voituriez, D. Dova, S. Cauteruccio, E. Licandro, Dr. A. Marinetti, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 12373.

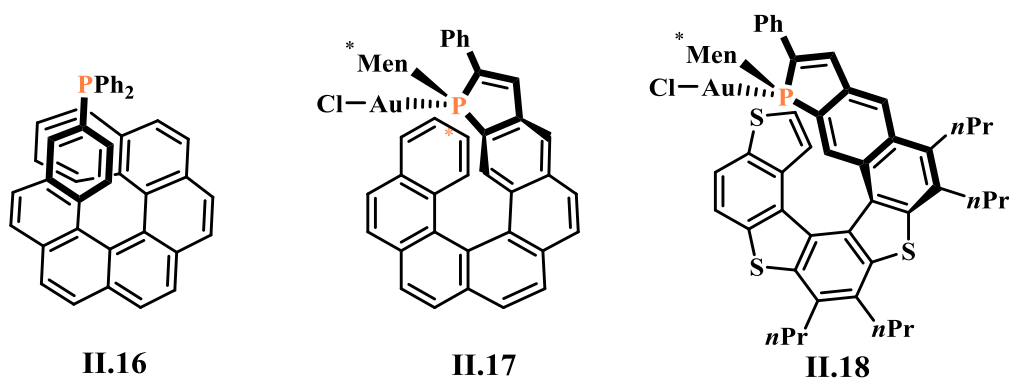


Schéma 58 : monophosphines hélicéniques et leur complexes d'Au(I).

I.1.3. Les monophosphines C-chirogènes à chiralité planaire

Les ligands phosphanes à chiralité planaire sont représentés principalement par les diphosphines ferrocéniques.^{98,99} Les versions monodentes restent beaucoup moins développées, mais quelques exemples sont connus (Schéma 59). Le complexe de cobalt phosphinylé II-19 décrit par Nelson et *coll.*, par exemple, agit comme ligand du Pd(II) pour la catalyse de réactions de C-allylation asymétriques avec des *ee* élevés.¹⁰⁰ Il en est de même des ligands benzoferrocényles chiraux II-20 décrits par Fang *et coll.* en 2007 (Schéma 59).¹⁰¹ Enfin, la TomPhos II-21, triferrocénylphosphine monodente de symétrie C_3 rapportée par Richards en 2001 (Schéma 59), a été utilisée efficacement en catalyse de couplage croisé C–C de Suzuki-Miyaura.¹⁰²

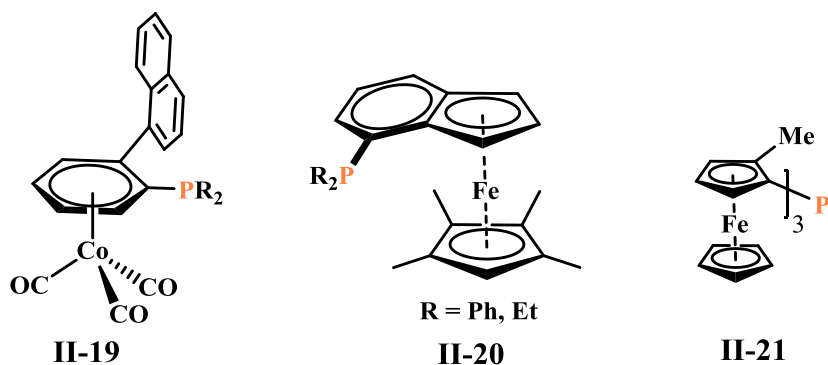


Schéma 59 : exemples de complexes de phosphines monodentes à chiralité planaire.

⁹⁸ L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis, Synthesis and Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

⁹⁹ a) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4062; b) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Topics in catalysis*, **2002**, *19*, 3.

¹⁰⁰ S. G. Nelson, M. A. Hilfiker, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1379.

¹⁰¹ M. Thimmaiah, R. L. Luck, S. Fang, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 1956.

¹⁰² a) T. E. Pickett, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3767; b) T. E. Pickett, F. X. Roca, C. J. Richards, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2592.

I.2. Les phosphines (α -) cationiques chirales

Comme indiqué dans le premier chapitre (§ I.2.1), les phosphines cationiques peuvent être classées en deux catégories : les phosphines ω -cationiques (à charge formelle P-distale), et les phosphines α -cationiques ou carbénio-phosphines (à charge formelle P-proximale). Quelques exemples de phosphines ω -cationiques chirales ont été rapportés (en série diphosphine principalement),^{103a} mais l'effet de la charge positive sur les propriétés P-coordinantes étant négligeable (par rapport à celles de leur analogues neutres), l'accent sera mis ci-après sur les phosphines α -cationiques chirales, présentées de façon générale au Chapitre 1 (§ I.2).

I.2.1. Les phosphines α -cationiques P-chirogènes (racémiques)

L'un des rares exemples et le premier exemple de phosphines α -cationiques chirales a été décrit en série racémique par Tolmachev *et coll.* en 1999 :^{22b} ces phosphines possèdent un centre P-chirogène porteur de deux substituants neutres (phényle et imidazol-2-yle) et un substituant cationique (imidazolio). Les diimidazolo-phosphines neutres **II.22-23** ont tout d'abord été synthétisées à partir de N-alkyl-imidazoles (**Schéma 60**). Ces dernières ont ensuite été N-méthylées en les diimidazoliophosphines cibles.

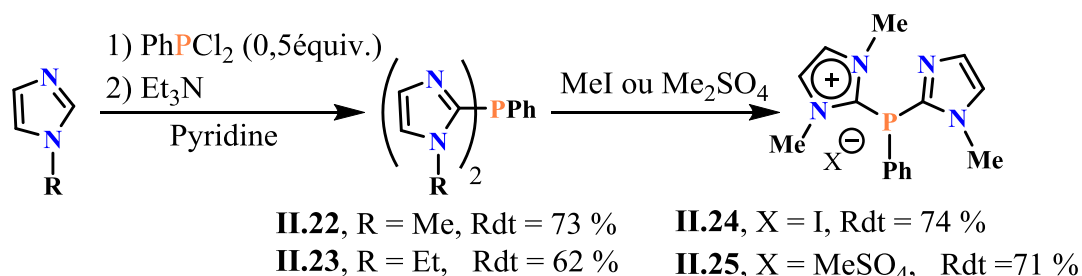


Schéma 60 : synthèse de diimidazolo-phosphines chirales en série racémique.

L'objectif étant d'accéder à des ligands faiblement donneurs plutôt qu'à des ligands optiquement actifs, le dédoublement des énantiomères de ces phosphines α -cationiques n'a pas été envisagé par les auteurs. Ces derniers ont cependant mentionné une certaine instabilité de ces espèces, prévenant ainsi des difficultés que pourraient présenter leur dédoublement.

¹⁰³ a) I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron Asymmetry*, **1990**, *1*, 895 ; b) A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Mergulov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chem.*, **1999**, *10*, 585.

I.2.2 Phosphines α -cationiques C-chirogènes

En 2008 a été proposée une nouvelle famille de ligands diphosphines bidentes neutre (BIMINAP) et cationique (BIMIONAP) à squelette 1-(napht-1-yl)benzimidazole,¹⁰⁴ présentant les caractéristiques suivantes : i) symétrie C_1 , ii) atropochiralité de type biaryle, iii) combinaison d'un groupement modérément donneur PPh_2 et d'un groupement faiblement donneur imidazolophosphine N_2C-PPh_2 ou très faiblement donneur imidazoliophosphine $N_2C^+-PPh_2$.

Ces phosphines sont obtenues de la façon suivante : la BIMINAP (**Schéma 61**) est d'abord synthétisée en série racémique à partir du 1-(napht-1-yl)benzimidazole. Le mélange obtenu a ensuite été dédoublé et les deux atropoisomères (*R*)- et (*S*)-BIMINAP ont été isolés, en utilisant des complexes de palladium(II) à ligand (*R*)- ou (*S*)-aryl-éthylamine ortho-métallé.

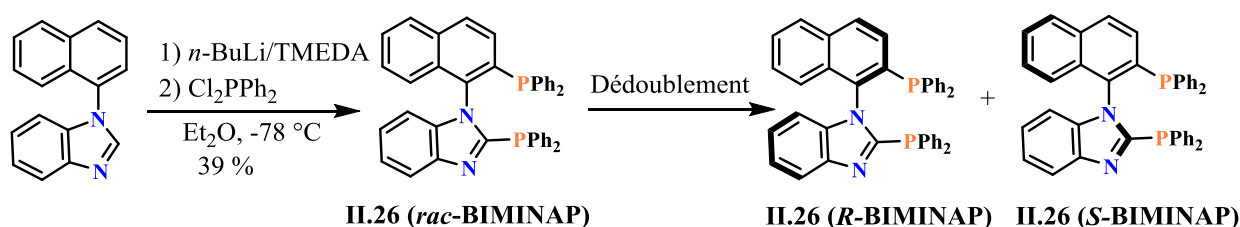


Schéma 61 : synthèse et dédoublement des énantiomères de la BIMINAP.

Le traitement de chacun des énantiomères de la BIMINAP **II.26** par une quantité stœchiométrique de MeOTf conduit aux énantiomères de la BIMIONAP **III.27** (**Schéma 62**).

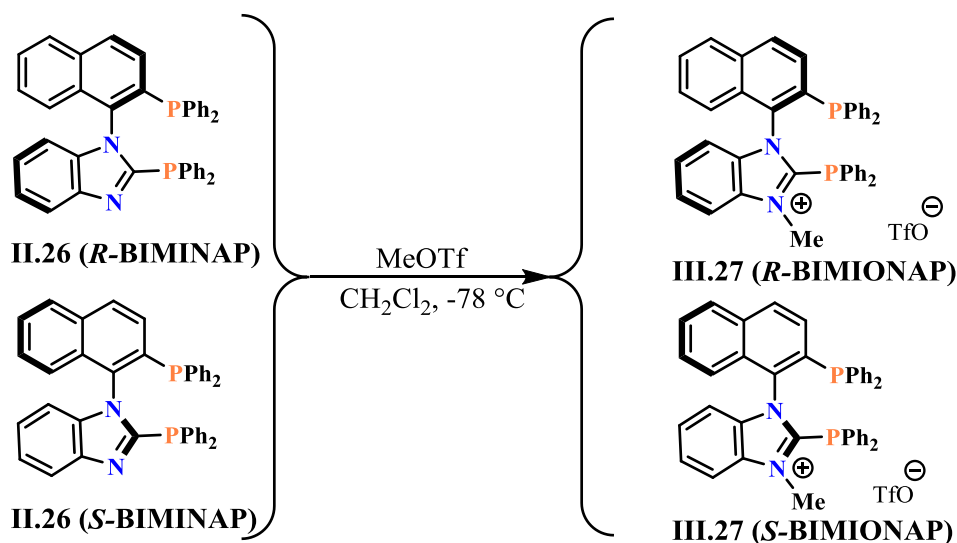


Schéma 62 : synthèse des énantiomères de la BIMIONAP.

¹⁰⁴ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.

Après la version bidente, la monophosphine H-MIOP **II.28** (α -cationique) a également été visée.¹⁰⁵ A partir des énantiomères (*R*) et (*S*) dédoublés de la BIMIONAP, l'addition d'un nucléophile faible tel un ion chlorure ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ dans MeCN à 50°C) permet d'obtenir les énantiomères (*R*) et (*S*) de la H-MIOP. Le nucléophile induit ici la coupure de la liaison C-P, fragile en raison de sa nature dative ($\text{N}_2\text{C}^+-\text{PR}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{C}=\text{P}^+\text{R}_2$), et le fragment NHC libéré est piégé par un proton provenant du solvant (CH_3CN) ou par un centre acide de Lewis, Pd(II) par exemple.¹⁰⁶ La pureté énantiomérique de la H-MIOP, précurseur de ligands bidentes chiraux NHC-phosphine, a été confirmée par réaction avec un complexe de Pd(II) chiral optiquement pur conduisant à deux diastéréoisomères **II.29**.

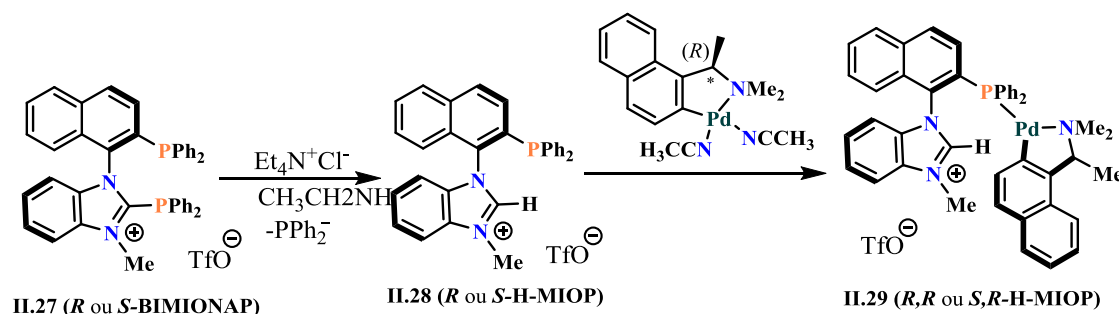


Schéma 63 : synthèse de complexes de palladium de (*R*)- et (*S*)-H-MIOP **II.29** à partir des énantiomères respectifs de la BIMIONAP.

I.3. Objectif du travail

Comme évoqué en fin d'introduction du § I.2.1, la plupart des ligands *monophosphines* chiraux étant neutres et la plupart des phosphines α -cationiques chirales étant des *diphosphines*, l'étude de *monophosphines* chirales α -cationiques apparaît comme un objectif naturel ; ceci pour répondre à la demande de nouveaux types de monophosphanes chiraux en vue d'optimiser simultanément activité et énantiosélectivité en catalyse asymétrique.

Des phosphines α -cationiques chirales de deux types sont considérées (**Schéma 64**) :

(i) des phosphines α -cationiques P-chirogènes à chiralité dite « électrostatique » (notion introduite dans l'Introduction Générale) telles que **II.30**, où le facteur stérique généralisé (constitution atomique) *a priori* une influence négligeable sur le caractère P-chirogène, le substituant cationique ayant des caractéristiques stériques généralisées similaires à celles d'un

¹⁰⁵ I. Abdellah, M. Boggio-Pasqua, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 5110.

¹⁰⁶ I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13095.

des deux substituants neutres (par exemple un imidazol-2-yle et un N-méthylimidazolium-2-yle) ;

(ii) des phosphines α -cationiques à chiralité dite « électro-stérique » telles que **II.31**, où le caractère P-chirogène est exacerbé par une différence électrostatique entre un des substituant, dit « pilote » (α -cationique), et les deux autres (neutres), ces derniers maximisant leur différence en jouant sur les caractéristiques stériques généralisées indépendamment de celles du substituant pilote (par exemple un *tert*-butyle et un phényle, tous deux fondamentalement distincts d'un ligand pilote 1,2-diaminocyclopropénium-3-yle).

L'objectif de développer des ligands phosphorés P-chirogènes α -cationiques, suggère d'appliquer le principe à des ylures de phosphoniums tels que **II.32**, où l'atome de carbone coordinant (un carbyle) est aussi α -cationique, et où le centre P-chirogène est un phosphonium P^+ -chirogène. Ce faisant, on passe du monde des ligands phosphorés pauvres en électrons cationiques, à l'« anti-monde » des ligands carbonés riches en électrons anioniques envisagés dans la deuxième partie de ce mémoire. Des résultats très préliminaires sur les ligands ylures de phosphonium P^+ -chirogènes sont présentés au Chapitre 4 en perspective complémentaire des présents travaux.

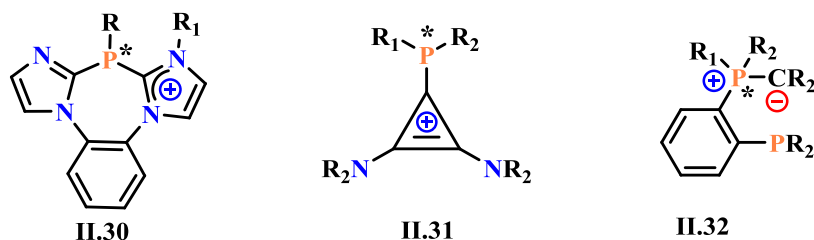


Schéma 64 : phosphines α -cationiques P-chirogènes envisagées, à chiralité « électrostatique » (**II.30**, $R^1 \neq R^2$) ou « électro-stérique » (**II.31**). En illustration de la cohérence formelle ayant présidé aux recherches présentées dans ce mémoire, les ylures de phosphoniums P^+ -chirogènes (**II.32**) envisagés au Chapitre 4 sont aussi représentés.

RESULTATS ET DISCUSSION

II. Résultats et discussion

Les résultats concernant les phosphines cibles, des imidazoliophosphines à chiralité électrostatique d'une part, des diaminocyclopropénio-phosphines à chiralité électro-stérique d'autre part, sont présentés séquentiellement.

II.1. Phosphines α -cationiques à chiralité électrostatique

Les phosphines α -cationiques à chiralité électrostatique choisies pour cible sont des benzoimidazoimidaziophosphépines (BODIMOnIOP), à savoir des versions mono-cationiques des BODIMOP neutres et BODIMIOP dicationiques étudiées au Chapitre 1, le substituant P-exocyclique pouvant encore être un groupement phényle, *tert*-butyle ou dialkylamino.

Afin d'atteindre une chiralité « purement électrostatique », la N-protonation d'un des noyaux imidazoles du BODIMOP achiral parent est *a priori* idéale : le volume occupé par une liaison N^+-H est en effet approximativement le même que celui de la paire libre parente $N:$. Cependant, afin de s'affranchir de l'équilibre d'énantiomérisation tautomère (le proton pouvant *a priori* facilement migrer d'un noyau imidazole à l'autre, inversant ainsi la configuration de l'atome de phosphore), l'effet stérique minimal recherché est aussi envisagé *via* un groupement méthylum conduisant à une liaison N^+-Me , dont l'effet stéréo-électronique vis-à-vis de P(III) n'est que légèrement supérieur à celui de N^+-H ou de $N:$.

II.1.1. Synthèse des BODIMOnIOP racémiques

Les phosphines α -cationiques à chiralité électrostatique cibles ont été envisagées par N-méthylation¹⁰⁷ ou N-protonation des BODIMOP achirales **2a-d** (Schémas 65 et 66).

¹⁰⁷ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.

II.1.1.1 Mono-méthylation racémique des BODIMOP

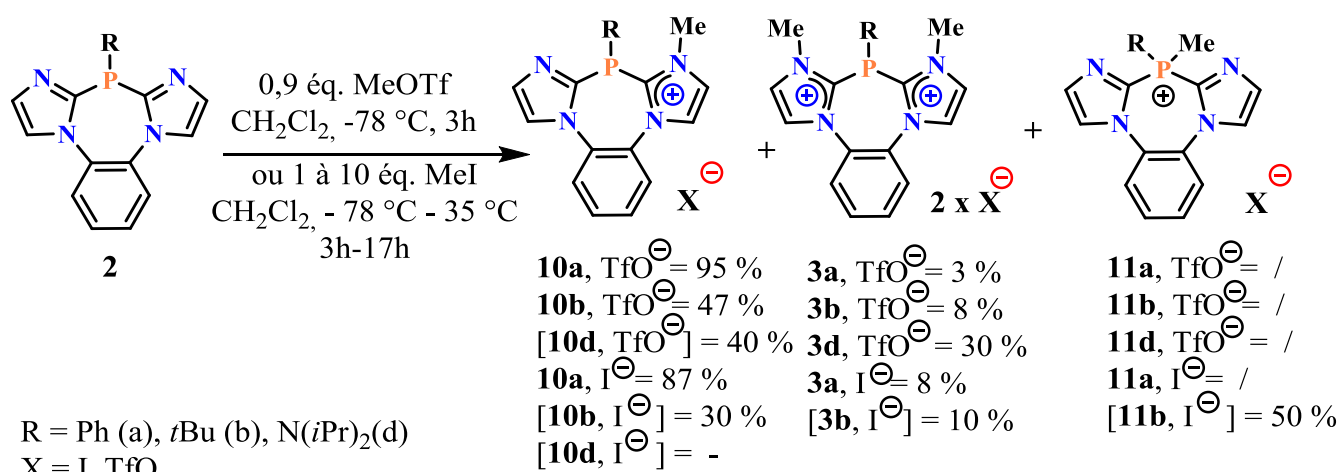


Schéma 65 : préparation des phosphines α -cationiques P-chirogènes racémiques **10a**, **10b**, **10d** à contre-ion iodure ou triflate.

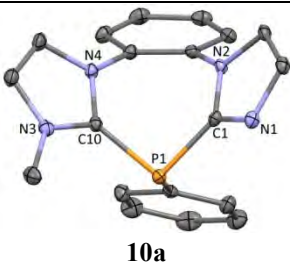
Deux agents de méthylation ont été utilisés : le triflate de méthyle (MeOTf) et l'iodométhane (MeI). Dans le cas de MeOTf, le réactif doit être ajouté en léger défaut par rapport au BODIMOP (0,9 éq.) et à -78°C car en quantité stœchiométrique et à température ambiante, la formation du dication **3** est observée. Dans le cas de MeI, le nombre d'équivalents utilisé varie selon le P-substituant R.

1^{er} cas : mono-méthylation de BODIMOP par MeOTf

La réaction de MeOTf avec les BODIMOP **2a** (P-phénylée) et **2b** (*tert*-butylée) conduit aux BODIMOnIOP **10a** et **10b** avec des rendements respectifs de 95 % et 47 %, et la formation minoritaire des BODIMIOP **3a** et **3b**. En RMN ^{31}P , les triflates des cations **10a** et **10b** (**10a**• TfO^- et **10b**• TfO^-) résonnent sous forme de singulet respectivement à $\delta_{\text{P}} = -68,5$ ppm et $\delta_{\text{P}} = -27,0$ ppm, révélant un blindage d'environ 8 ppm par rapport aux BODIMOP de départ **2a** ($\delta_{\text{P}} = -60,8$ ppm) et **2b** ($\delta_{\text{P}} = -19,7$ ppm) (Chapitre 1, § II.2.).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de cristaux de **10a**• TfO^- , formés dans une solution d'acétonitrile à -20°C , a montré qu'il s'agit d'un racémate (**Tableau 14**).

Tableau 14 : paramètres cristallins du cation du sel racémique **10a**•TfO⁻.

Structure	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 10a	C1-P1 = 1.808(3) C10-P1 = 1.836(3) C13-P1 = 1.834(3) C1-N1 = 1.323(3) C1-N2 = 1.376(3) C10-N3 = 1.333(3) C10-N4 = 1.358(3) C1-P1-C10 = 94.69(12) C1-P1-C13 = 101.43(12) C10-P1-C13 = 100.55(12)	formule: C₂₀H₁₆F₃N₄O₃P₁S₁ système : triclinique groupe d'espace : <i>P</i> -1

Comme dans le cas du passage du BODIMOP **2a** au BODIMIOP **3a** (Chapitre I), une légère élongation de la liaison C10-N3 ($\Delta d = 0,01$ Å) et un raccourcissement de la liaison C10-N4 ($\Delta d = 0,02$ Å) dans le noyau imidazolium par rapport aux liaisons C1-N1 et C1-N2 dans le noyau imidazole neutre.

En version P-diméthylamino, l'ajout de MeOTf sur **2c** conduit à une dégradation en plusieurs produits non identifiés (dont un possible aminophosphonium attribuable à un signal RMN ³¹P à $\delta_p = -140,72$ ppm). L'absence d'encombrement stérique et la basicité intrinsèque du groupement NMe₂ et/ou peuvent permettre d'expliquer ce résultat.

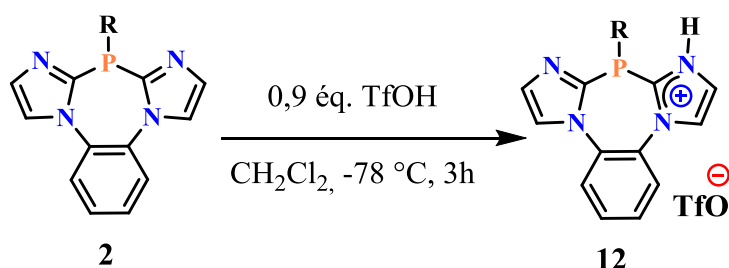
En version plus encombrée P-diisopropylamino, le monocation **10d** a été observé en mélange avec le dication **3d** avec un rendement spectroscopique de 40 %. Ce monocation a néanmoins pu être caractérisé par RMN multi-noyaux et spectroscopie de masse (SM : $m/z = 354,18$). En RMN ³¹P, le déplacement chimique de la BODIMInIOP **10d** ($\delta_p = -21,2$ ppm) est intermédiaire entre ceux de la BODIMOP **2d** ($\delta_p = +15,1$ ppm) et la BODIMIOP **3d** ($\delta_p = -31,2$ ppm). La différence de cinétique de méthylation de **2d** et **10d** et **3d** s'est avérée négligeable (un mélange du mono-cation **10d** et du dication **3d** dans le même rapport a été observé même en utilisant un défaut de 0,25 éq. de MeOTf, l'excès de BODIMOP **2d** étant retrouvé intact).

2^{ème} cas : mono-méthylation de BODIMOP par MeI Les essais de méthylation avec MeI n'ont pas été concluants. Seule la BODIMOP **2a** a pu être convertie en iodure de **10a** (**10a**•I⁻) avec 87 % de rendement, moyennant l'utilisation de dix équivalents de MeI à 35 °C pendant 17 h. Le diiodure du dication **3a** (**3a**•I₂) a été observé comme sous-produit. Le sel **10a**•I⁻ a le même déplacement chimique RMN ³¹P ($\delta_p = -68,5$ ppm) que **10a**•TfO⁻.

Avec le substrat **2b**, un mélange de quatre produits a été obtenu, résultant d'une compétition entre N- et P-méthylation. L'électrophile MeI étant mou, la P-méthylation est en effet favorisée pour peu que la P-nucléophilie soit augmentée par effet +I d'un substituant *t*Bu : les rendements spectroscopiques du phosphonium **11b** et de l'imidazolium **10b** étant respectivement de 50 % et 30 %. Ces produits majoritaires **10b**•I⁻ et **11b**•I⁻ résonnent en RMN ³¹P respectivement à $\delta_P = -21,2$ ppm et $\delta_P = +21,3$ ppm (dans la gamme typique des phosphoniums).

II.1.1.2. Mono-protonation des BODIMOP

La N-protonation des BODIMOP **2** avec un équivalent d'acide triflique (TfOH) dans le DCM a été envisagée conduire aux sels d'imidazoliums **12**•TfO⁻ Schéma 66).



R = Ph (a), *t*Bu (b), N(*i*Pr)₂(d)

Schéma 66 : Protonation de BODIMOP en mono-imidazoliums.

Quand R = Ph, la protonation de **2a** en cation **12a** induit un faible blindage RMN du noyau ³¹P (de $\delta_P = -60,8$ ppm dans **2a** à $\delta_P = -63,1$ ppm dans **12a**). En RMN ¹H, le signal du proton NH⁺ n'est pas directement observé (vraisemblablement en raison d'un échange rapide), mais les deux autres protons de l'imidazolium révèlent la présence du centre NH⁺ résonnant à $\delta_H = 7,03$ ppm et $\delta_H = 7,05$ ppm, respectivement sous forme de pseudo-triplet et de triplet, avec des constantes de couplage $J_{HH} = 2,4$ Hz et $J_{HH} = 7,6$ Hz (dans les noyaux imidazoles non protonés du BODIMOP **2a**, les protons correspondant résonnent sous forme de doublet). En RMN ¹³C, l'inéquivalence des noyaux C1 et C10 indique que la symétrie a été rompue : $\delta_C = 143,7$ ppm ($J_{CP} = 6,6$ Hz), $\delta_C = 143,55$ Hz ($J_{CP} = 6,8$ Hz).

Quand R = *t*Bu, la protonation de **2b** avec un équivalent de TfOH ne conduit pas à l'imidazolium **12b**, mais au di-imidazolium correspondant qui résonne à $\delta_P = -37$ ppm en

RMN ^{31}P . Ce dernier a été caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse.

Quand $\text{R} = \text{NiPr}_2$, le traitement de **2d** avec un équivalent de TfOH ne conduit à aucun produit identifié. La protonation de l'atome d'azote du groupement N induirait la rupture de la liaison $\text{P}-\text{NH}(\text{iPr}_2)^+$, conduisant à un phosphénium de type diazaphosphépénium n'ayant cependant pas pu être isolé.

II.1.2. Résolution de BODIMOnIOP scalémiques : stratégies de dédoublement optique *via* des acides de Bronsted chiraux et de synthèse asymétrique

Bien que la possibilité de formation de cristaux conglomérats n'ait pas été écartée d'emblée, des essais de cristallisation des BODIMInIOP racémiques ont systématiquement conduit à des racémates. Le dédoublement par chromatographie sur phase stationnaire chirale a par contre été écarté en raison de la fragilité de la liaison $\text{N}_2\text{C}^+-\text{P}$. Les stratégies de synthèse asymétrique à l'aide d'un agent électrophile chirale, et de dédoublement à l'aide d'un complexe de palladium chirale, ont donc été étudiées.

II.1.2.1. Tentative de dédoublement du cation **10a** par un anion chirale

L'échange de l'ion iodure du sel racémique **10a**•I $^-$ par un anion (*S*)-mandélate a été essayé en solution dans l'acétonitrile, mais aucune modification du signal RMN ^{31}P n'a été détectée. Cette observation suggère l'absence de différentiel d'appariement de l'iodure et du (*S*)-mandélate avec les deux énantiomères du cation chirale **10a**. La solubilité limitée du (*S*)-mandélate de sodium utilisé dans les solvants non protiques pourrait cependant aussi en être à l'origine (Schéma 67). Pour répondre à ces deux limitations, le recours aux anions chiraux TRISPHAT ou BINPHAT de J. Lacour serait à envisager pour poursuivre dans cette voie.

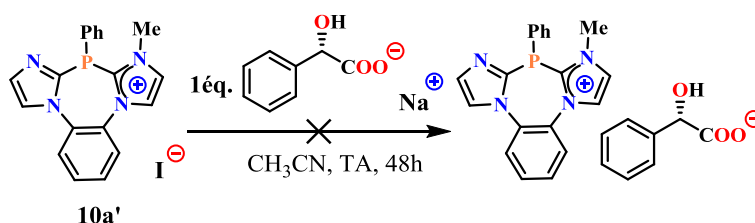


Schéma 67 : tentative de dédoublement du cation **10a** par un anion (*S*)-mandélate.

II.1.2.2. Tentatives de synthèse asymétrique de phosphines α -cationique

Des réactifs de protonation et méthylation chiraux énantio-purs ont été utilisés sur les substrats achiraux BODIMOP **2a** ou **2b**.

II.1.2.2.1. Protonation asymétrique de BODIMOP

Le choix d'un possible agent de dédoublement s'est tout d'abord porté sur l'acide camphosulfonique en série α (α -(D)-ACS) ou β (β -(D)-ACS) (α : lorsque la fonction acide sulfonique se trouve en α de la fonction cétone ; β : lorsque la fonction acide sulfonique se trouve en β de la fonction cétone).

L'ajout d'une quantité stœchiométrique de (+)- α -(D)-ACS ou de (+)- β -(D)-ACS sur le BODIMOP P-phénylée **2a** en solution dans le DCM à température ambiante a permis d'obtenir le sel **12a•(+)- α -CS⁻** ou **12a•(+)- β -CS⁻** avec 98 % de rendement (Schéma 68).

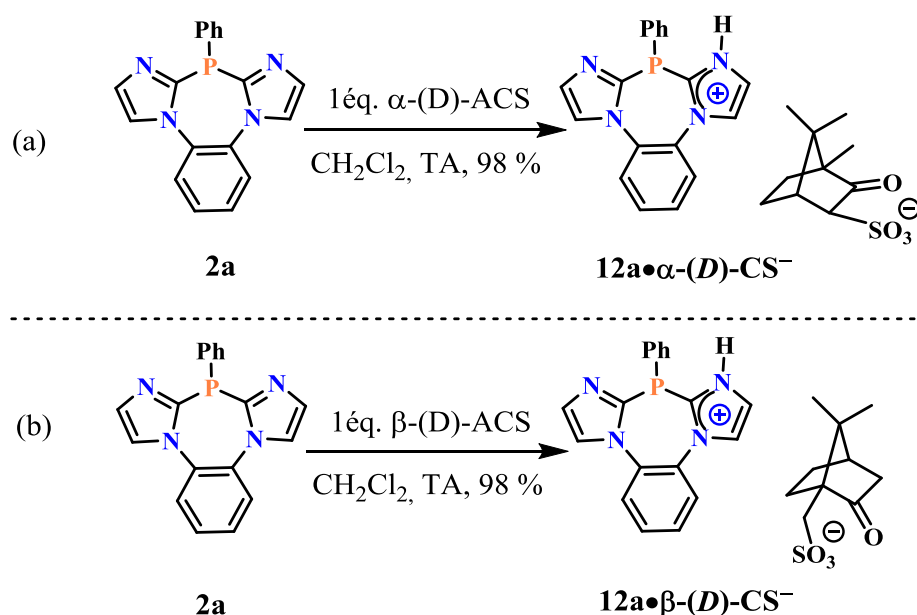


Schéma 68 : synthèse du α -(D)-camphosulfonate (a) et du β -(D)-camphosulfonate (b) de l'imidazolium **12a**.

Des analyses par spectroscopie RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse (MS (ES) : $m/z = 318,10$) ont confirmé la présence du cation **12a**. La structure exacte de **12a• α -(D)-CS⁻** a été déterminée par analyse DRX de monocristaux obtenus d'une solution d'acétonitrile (Tableau 15).

A l'état cristallin, la maille élémentaire et l'unité asymétrique ne contiennent qu'un seul type de cation **12a**, qui est intrinsèquement chiral et dont les deux noyaux imidazoles sont inéquivalents. L'affinement de la structure permet de positionner le proton acide sur un des deux noyaux imidazoles du cation **12a**, conférant la configuration *R* au centre P-chirogène : le cristal n'est donc pas un pseudo-racémate mais contient un unique diastéréoisomère énantio-pur, à savoir (*R*)-**12a• α -(D)-CS⁻** (la série naturelle *D* du camphre correspond en effet à la

configuration *R* du carbone asymétrique quaternaire pilote dans le dérivé α -camphosulfonique).

Tableau 15 : caractéristiques cristallographiques du sel énantiopur **12a• α -(D)-CS⁻**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 12a•α-(D)-CS⁻	C1-P1 = 1.8141(19) C10-P1 = 1.8218(18) C13-P1 = 1.832(2) C1-N1 = 1.314(3) C1-N2 = 1.382(3) C1-P1-C10 = 96.97(8) C1-P1-C13 = 104.84(9) C10-P1-C13 = 99.67(8)	formule : C₂₈ H₂₉ N₄ O₄ P₁ S₁ système : monoclinique groupe d'espace : <i>P</i> 2₁

Qu'en est-il de la stabilité et de l'unicité de la configuration chirale du cation **12a** en solution en présence de l'anion α -(D)-CS⁻ ? Le spectre RMN ³¹P du sel **12a• β -(D)-CS⁻** contient un unique signal singulet, pouvant *a priori* être interprété comme révélateur de la présence d'un unique énantiomère du cation, (*R*)-**12a** ou (*S*)-**12a**. Le déplacement chimique ($\delta_P = -63,6$ ppm) étant identique à celui de **12a•TfO⁻** (§ II.1.1, Schéma 66), un appariement des ions très lâche est cependant à suspecter. Ceci aurait pour conséquence que les deux énantiomères du cation éventuellement présents en solution, ne « ressentiraient pas » de façon diastéréo-discriminante (en RMN) la présence de l'unique énantiomère de l'anion, α -(D)-CS⁻.

Une autre hypothèse serait que l'unique signal ³¹P observé à température ambiante correspondrait à la moyenne, à l'échelle de temps RMN, d'un échange rapide des sites de protonation énantiotopes au sein du cation (sites portés par chacun des deux noyaux imidazoles). Une analyse RMN ³¹P à température variable du sel **12a• α -(D)-CS⁻** a donc été entreprise de 298 à 173 K dans CD₂Cl₂ (Figure 11) : l'élargissement de l'unique signal encore observé à 173 K pouvant être attribué à la viscosité accrue du solvant plus qu'à un début de décoalescence, ce résultat serait compatible avec la présence d'un unique énantiomère du cation **12a** en présence de l'anion α -(D)-CS⁻, en solution comme à l'état cristallin.

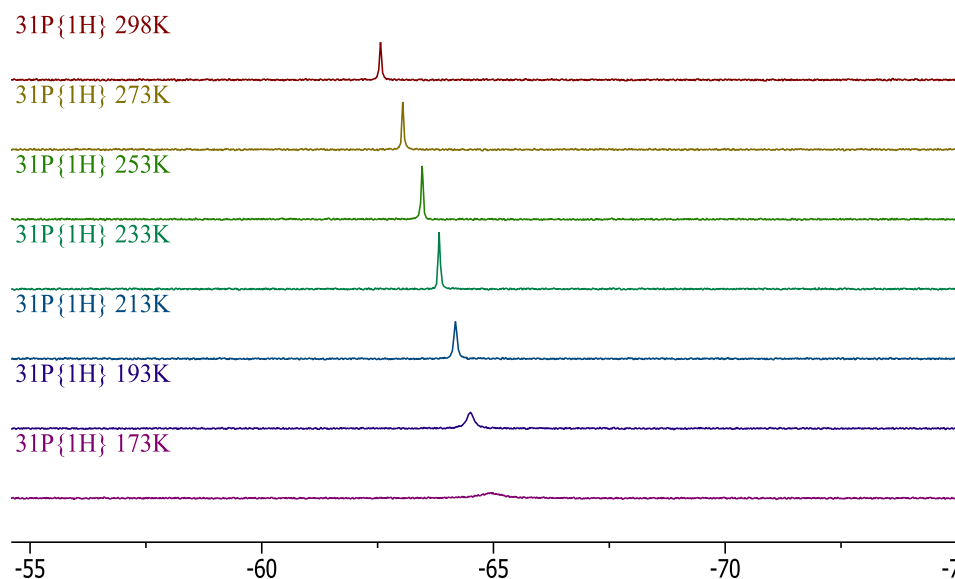


Figure 12 : spectre RMN ^{31}P à température variable (298-173 K) dans CD_2Cl_2 du sel **12a• α -(D)-CS $^-$** à 202,53 MHz.

Pour finir, le pouvoir rotatoire du sel **12a• α -(D)-CS $^-$** a été mesuré à $[\alpha]_{\text{D}} = +40^\circ$ ($c = 3 \text{ g/mL DCM}$).

II.1.2.2.2. Méthylation asymétrique de BODIMOP

Un possible équivalent chiral du MeOTf est le β -(D)-camphosulfonate de méthyle (D)-**14**(β -(D)-MeCS), qui a été préparé à partir de l'acide (S)-(+)-(D)-camphosulfonique (**Schéma 69a**).^{108, 109} La réaction de (D)-**14** avec la BODIMOP P-phénylée **2a** a nécessité une température de 100 °C, atteinte dans le toluène utilisé comme solvant (**Schéma 69b**). Ces conditions sévères conduisent au mélange des cations mono- et diméthylés, **10a** et **3a** respectivement, associés à l'anion camphosulfonate β -(D)-CS $^-$. La séparation de ces espèces cationiques s'est avérée problématique, interdisant l'analyse du contrôle stéréochimique de la mono-méthylation de **2a** par (D)-**14**.

La N-méthylation asymétrique de BODIMOP achirales nécessiterait donc l'emploi d'agents de méthylation « plus chiraux » et plus réactifs. L' α -camphosulfonate α -(D)-MeCS, où le carbone asymétrique le plus proche est en position γ du méthyle électrophile (en position δ dans le régioisomère β -(D)-MeCS (D)-**14**) est une alternative naturellement envisageable.

¹⁰⁸ X. Guo, Q. Yang, J. Xu, L. Zhang, H. Chu, P. Yu, Y. Zhu, J. Wei, W. Chen, Y. Zhang, X. Zhang, H. Sun, Y. Tang, Q. You, *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *21*, 6466.

¹⁰⁹ T. G. Gant, S. Sarshar, *Us. Pat. Appl. Pub.*, 20080194529, **2008**.

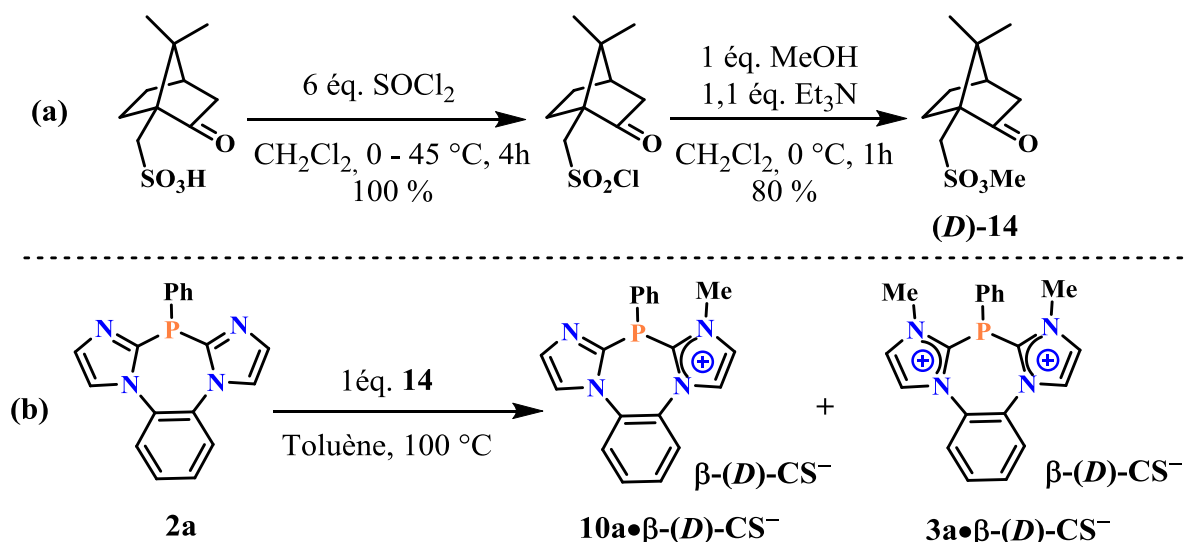


Schéma 69 : formation des β -(*D*)-camphosulfonates du monocation **10a** et du dication **3a**.

II.1.2.3. Tentatives de dédoublement de BODIMOnIOP via des H₂Me-BODIMIOP hydrides chirales

Les « BODIMIOP » telles qu'elles ont été définies au Chapitre 1 sont des dications achiraux où les deux groupements liés aux atomes d'azote, initialement énantiotopes dans les BODIMOP parentes, sont de nature identique, méthyle dans les exemples initialement choisis. Cette définition originale (correspondant donc *a posteriori* aux « Me₂-BODIMIOP ») est naturellement généralisable à la définition des « R,R'-BODIMIOP », où les substituants des atomes d'azote énantiotopes de la BODIMOP achirale parente, sont des groupements R, R' quelconques, éventuellement des protons et éventuellement différents. Si $R \neq R'$, la « R,R'-BODIMIOP » correspondante est donc chirale.

Les H₂-BODIMIOP **15a** et **15b**, achirales, et les H₂Me-BODIMIOP mixtes **16a** et **16b**, chirales, ont donc été envisagées.

II.1.2.3.1. Synthèse et caractérisations de sels de H₂-BODIMIOP

L'ajout de deux équivalents d'acide triflique ou d'acide β -(*D*)-camphosulfonique (β -(*D*)-ACS) sur les BODIMOP **2a** et **2b** conduit respectivement aux sels correspondants des cations **15a** et **15b** avec des rendements de 98 % (Schéma 70).

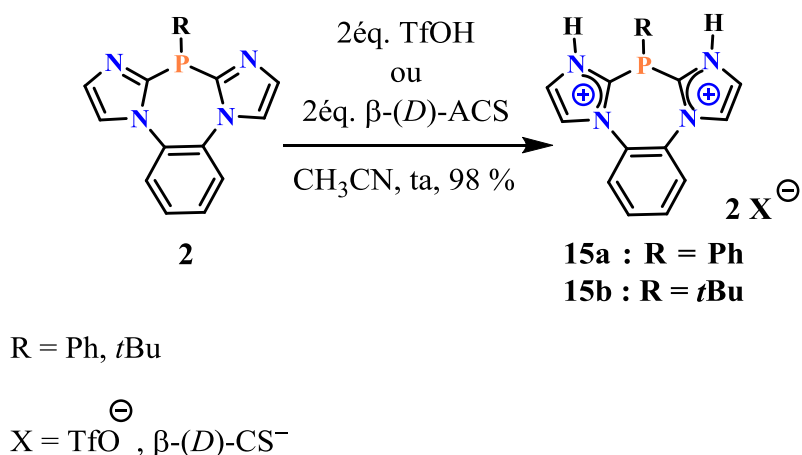


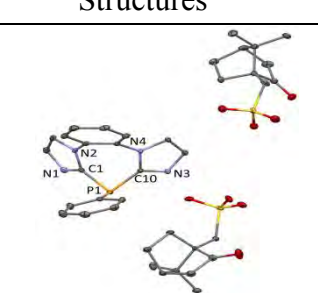
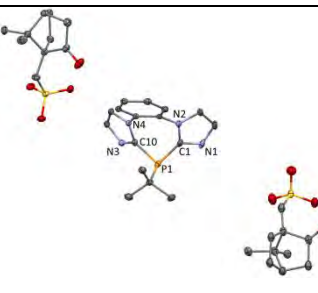
Schéma 70 : synthèse de sels de H₂-BODIMIOP achirales à anions achiraux ou chiraux.

Quelque soit l'anion, chiral ou non, les sels du cation P-phénylé **15a** résonnent en RMN ³¹P sous forme de singulet à $\delta_P = -66,2$ ppm. La spectrométrie de masse confirme leur structure (MS-ES, $m/z = 467,05$ $[\text{M}+\text{TfO}^-]^+$ ou $549,19$ $[\text{M}+\beta\text{-(D)-CS}^-]^+$).

Le sel **15b**•TfO⁻ a également été entièrement caractérisé ; il résonne en RMN ³¹P à $\delta_P = -37,0$ ppm (MS-ES, $m/z = 446,07$ $[\text{M}+\text{TfO}^-]^+$ ou $528,19$ $[\text{M}+\beta\text{-(D)-CS}^-]^+$).

Les sels issus de la protonation par l'acide $\beta\text{-(D)-camphosulfonique}$ ont été cristallisés dans des mélanges acétonitrile-diéthyl éther. Les résultats des analyses cristallographiques des cristaux obtenus sont résumés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : paramètres cristallins des sels **15a**• $\beta\text{-(D)-CS}^-$ et **15b**• $\beta\text{-(D)-CS}^-$.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 15a	$\text{C1-P1} = 1.8230(16)$ $\text{C10-P1} = 1.8302(16)$ $\text{C13-P1} = 1.8285(16)$ $\text{C1-N1} = 1.328(2)$ $\text{C1-N2} = 1.353(2)$ $\text{C1-P1-C10} = 93.24(7)$ $\text{C1-P1-C13} = 100.75(8)$ $\text{C10-P1-C13} = 101.42(7)$	formule: $\text{C}_{38} \text{H}_{47} \text{N}_4 \text{O}_9 \text{P}_1 \text{S}_2$ système : orthorhombique groupe d'espace : $P 2_1 2_1 2_1$
 15b	$\text{C1-P1} = 1.811(4)$ $\text{C10-P1} = 1.820(4)$ $\text{C13-P1} = 1.869(4)$ $\text{C1-N1} = 1.334(5)$ $\text{C1-N2} = 1.376(7)$ $\text{C1-P1-C10} = 95.75(17)$ $\text{C1-P1-C13} = 107.79(18)$ $\text{C10-P1-C13} = 107.51(17)$	formule: $\text{C}_{36} \text{H}_{57} \text{N}_4 \text{O}_{12} \text{P}_1 \text{S}_2$ système : monoclinique groupe d'espace $P 2_1$

II.1.2.3.2. Synthèse et caractérisation de sels de H,Me-BODIMIOP chirales

L'ajout d'un équivalent d'acide β -(D)-camphosulfonique sur les sels racémiques **10a**•TfO⁻ et **10b**•TfO⁻ conduit respectivement aux di-sels **16a**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ et **16b**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ avec des rendements de 98 % (Schéma 71).

Les spectres RMN ³¹P des sels P-phénylé **16a**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ et P-*tert*-butylé **16b**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ présentent chacun deux singulets dans un rapport de 1 : 1 correspondant aux diastéréoisomères formés. Ils résonnent à $\delta_P = -72,17$ ppm et $-72,07$ ppm en version phényle et à $\delta_P = -45,07$ ppm et $-44,98$ ppm en version *tert*-butyle. La séparation des diastéréoisomères n'a pu être effectuée ni par cristallisation, ni par HPLC (en raison du caractère dicationique de **16a** et **16b** qui restent non-élués sur la phase stationnaire).

Les spectres RMN ³¹P à température ambiante des sels ternaires **16a**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ et **16b**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻, dont les énantiomères des cations **16a** et **16b** résonnent à des fréquences différentes, contrastent avec celui du sel binaire **12a**• α -(D)-CS⁻ qui ne présentait qu'un unique signal RMN ³¹P pour un ou deux énantiomères du cation **12a** (§ II.1.2.2.1, Figure 11). Dans le cas où les deux énantiomères de **12a** auraient été présents (ce qui n'a pas été confirmé), cette différence pourrait résulter d'un des phénomènes suivants : (i) une interaction dication-monoanions plus intime et plus stéréo-discriminante qu'une interaction monocation-monoanion, et/ou (ii) une aptitude intrinsèquement plus stéréo-discriminante de l'anion α -(D)-CS⁻ par rapport à son régioisomère β -(D)-CS⁻ (rapprochant alors le premier des anions TRISPHAT et BINPHAT en termes de performances énantio-discriminantes). Des études systématiques méritent d'être entreprises pour expliquer et exploiter plus avant ces observations.

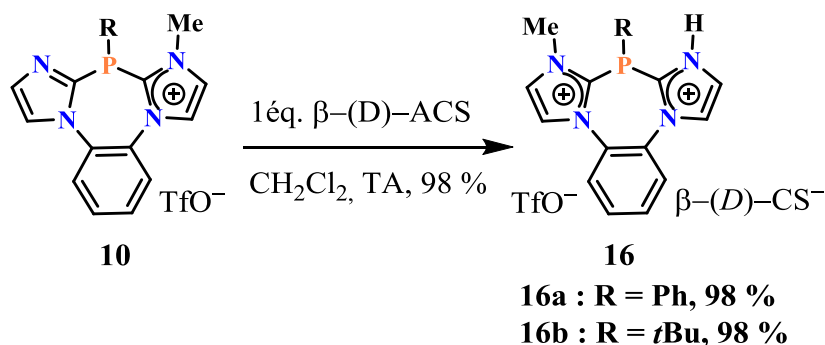


Schéma 71 : synthèse des di-sels de H,Me-BODIMIOP **16a**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻ et **16b**•TfO⁻• β -(D)-CS⁻. (Voie 1).

Une autre approche d'accès énantiosélectif aux énantiomères du dications **16a** a été envisagée en partant du sel supposé diastéréo-pur **12a**• α -(D)-CS⁻ en vue d'obtenir, le cas échéant, un seul diastéréoisomère énantio-pur du sel du dication H₂Me-BODIMIOP **16a**•TfO⁻• α -(D)-CS⁻ (Schéma 72). La réaction de MeOTf avec **12a**• α -(D)-CS⁻ a cependant conduit à un mélange des trois dications **16a**, **15a** et **3a** en interactions non spécifiques avec les anions TfO⁻ et α -(D)-CS⁻ ultimement présents en quantités équivalentes. Ce résultat démontre l'échange rapide du proton NH⁺ en solution et la labilité configurationnelle de **12a** en présence de l'anion α -(D)-CS⁻ (voir discussion § II.1.2.2.1).

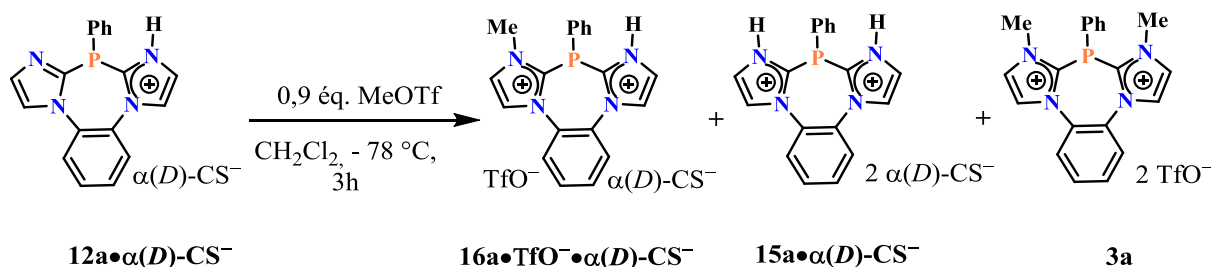


Schéma 72 : synthèse d'un sel de la H₂Me-BODIMIOP **16a** avec les anions TfO⁻ et α -(D)-CS⁻, mettant en évidence la labilité configurationnelle du cation **12a**. (Voie 2).

II.1.2.4. Dédoublement de BODIMONIOP à chiralité électrostatique via des complexes de palladium chiraux.

Suivant une stratégie largement éprouvée pour le dédoublement de diphosphines chirales (atropochirales en particulier),¹¹⁰ la coordination des BODIMONIOP racémiques **10a-b** sur un centre Pd(II) associé à un ligand chiral énantio-pur a été étudiée dans l'objectif de dédoubler les diastéréoisomères formés. Le réactif auxiliaire chiral a été préparé avec un rendement de 80 % par réaction de PdCl₂ avec une amine β -aromatique chirale sous forme énantio-pure : la N,N-diméthyl-1-phényléthylamine conduisant au complexe (R)- ou (S)-**19**, ou la N,N-diméthyl-1-(1'-naphtyl)éthylamine conduisant au complexe (R)- ou (S)-**20** (Schéma 73).¹¹¹

¹¹⁰ a) A. Figge, H. J. Altenbach, D. J. Brauer, R. Tielmann, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2002**, 13, 137 ; b) T. Mino, Y. Tanaka, Y. Hattori, T. Yabusaki, H. Saotome, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7346 ; c) G. He, K. F. Mok, P. H. Leung, *Organometallics*, **1999**, 18, 4027.

¹¹¹ 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.

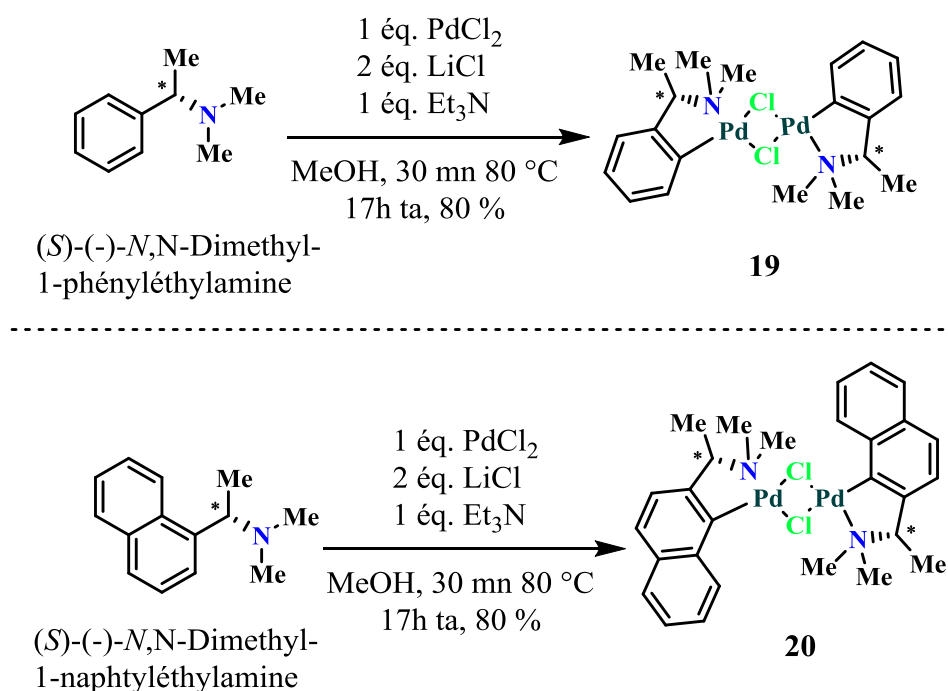
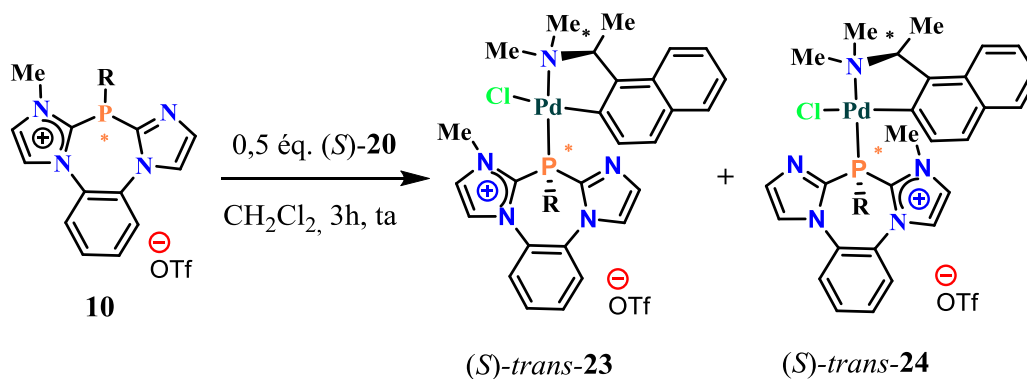
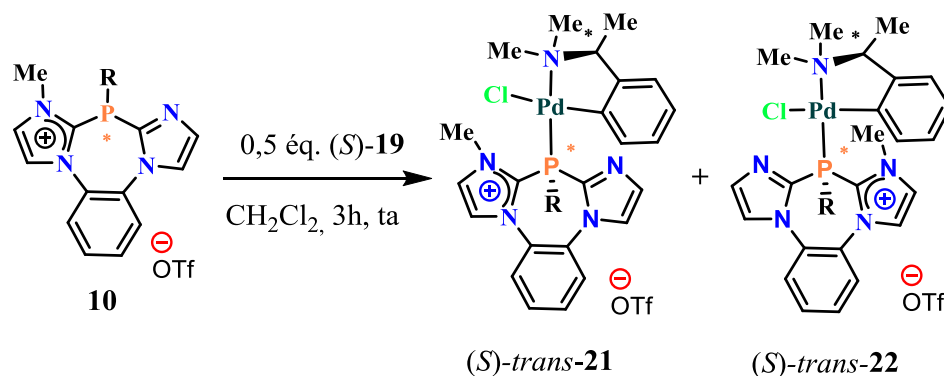


Schéma 73 : préparation des complexes de palladium ortho-métallés (S) -**19** et (S) -**20**.

La réaction des complexes **19** et **20**, de configuration R ou S , avec les BODIMONIOP racémiques **10a** et **10b** conduit de façon quantitative aux complexes diastéoisomères énantio-purs **21a-b** et **22a-b** d'une part, et **23a-b** et **24a-b** d'autre part (**Schéma 74**).^{112, 113} Dans la notation adoptée, les complexes de types **21** et **23** correspondent à la configuration « érythro » (R^*, R^*), les complexes de types **22** et **24** à la configuration « thréo » (R^*, S^*). Il est à souligner que la coordination est effectivement stéréosélective, l'atome de P se positionnant préférentiellement en *trans* de l'atome d'azote (voir détails ci-après).

¹¹² V. V. Dunina, Kuz'mina, M. Kazakova, G. Yu, K. Yu, A. Yu, E. I. Kazakova, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, 8, 2537.

¹¹³ 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.



10a R = Ph

10b R = *t*Bu

Schéma 74 : P-Coordination supposée des cations **10a-b,d** sur un centre Pd(II) par réaction des triflates avec les auxiliaires **(S)-19** et **(S)-20** ; les complexes représentés de configuration *trans*-(P-Pd-N) sont en effet les produits majoritaires (voir détail ci-après).

• Coordination de la BODIMOnIOP P-phénylée **10a**

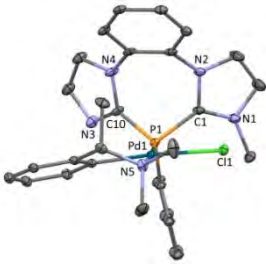
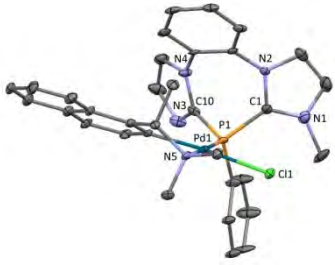
Après réaction de **10a**• TfO^- avec **(S)-19**, les supposés épimères *(S)*-*trans*-**21a** et *(S)*-*trans*-**22a** ont été obtenus dans un rapport différent de 1:1 (3:2 exactement): en RMN ^{31}P , ils résonnent respectivement à $\delta_{\text{P}} = +12,23$ ppm et $\delta_{\text{P}} = +9,86$ ppm. Quatre autres signaux très minoritaires observés à plus haut champ ($\delta_{\text{P}} = -69,18$; $-69,50$; $-70,25$ et $-70,40$ ppm) peuvent être attribués à des complexes où le cation **10a** a subi une N-coordination (l'atome d'azote non-méthylé de **10a** est en effet plus éloigné de la charge positive formelle que l'atome de phosphore, et donc *a priori* plus riche en électron que lui malgré un caractère HSAB *a priori* plus dur : ces signaux se répartissent en deux couples distincts pouvant raisonnablement correspondre aux configurations (R_{P},S) -*trans* et (S_{P},S) -*trans* d'une part, et (R_{P},S) -*cis* et (S_{P},S) -*cis* d'autre part. Il est donc à noter que la P-coordination apparaît totalement stéréosélective en isomère *trans*-(P-Pd-N), aucun autre signal n'étant interprétable

comme des isomères *cis*-(P-Pd-N). En absence du signal de **10a** libre ($\delta_P = -68,5$ ppm, voir § II.1.1.1), la différence d'abondance des diastéréoisomères **21a** et **22a** peut *a priori* s'interpréter des trois façons différentes : (i) par un dédoublement cinétique lors de la coordination et une séparation « malencontreuse » de l'énantiomère n'ayant pas fini de réagir (par précipitation par exemple) ; (ii) par une absence de différenciation des énantiomères de **10a** vis-à-vis de (*S*)-**19** et une ré-interprétation des signaux majoritaires (pouvant aussi par exemple correspondre aux diastéréoisomères *trans*-(P,Pd,N) et *cis*-(P-Pd-N) dont les deux épimères à l'atome de phosphore de chacun seraient isochrones en RMN ^{31}P) ; (iii) par une instabilité configurationnelle de l'atome *a priori* P-chirogène de **10a** (énantiomérisation par inversion parapluie) et dédoublement cinétique dynamique de **10a** lors de la réaction avec (*S*)-**19**.

Le même type de résultats est obtenu à partir de l'auxiliaire (*S*)-**20a**, les composés majoritairement formés dans un rapport de 3:2 résonnant à $\delta_P = +11,80$ ppm et $\delta_P = +10,38$ ppm.

Une cristallisation d'une solution du mélange de **23a** et **24a** dans un mélange DCM/toluène a permis de séparer ces diastéréoisomères respectivement sous formes de cristaux jaunâtres et d'huile jaune. Partant d'une solution dans un même mélange DCM/toluène, les épimères **21a** et **22a** n'ont pas été totalement séparés, mais des cristaux jaunâtres du diastéréoisomère **21a** ont pu être isolés. L'analyse par DRX des cristaux obtenus a permis d'obtenir les structures de **21a** et **23a** (Tableau 17).

Tableau 17 : données cristallographiques des complexes **21a** et **23a** (Schéma 74).

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 (<i>S</i>)-<i>trans</i>-21a	C1-P1 = 1.832(3) C10-P1 = 1.805(3) C13-P1 = 1.800(3) C1-N1 = 1.334(3) C1-N2 = 1.361(3) Pd-P1 = 2.2026(7) Pd-Cl = 2.4077(6) C1-P1-C13 = 105.75(12) C10-P1-C13 = 104.98(12) C1-P1-Pd = 108.91(9) C10-P1-Pd = 119.97(9)	formule: C₃₁H₃₂Cl₃F₃N₅O₃P₁ Pd₁S₁ système : orthorhombique groupe d'espace : <i>P2₁2₁2₁</i>
 (<i>S</i>)-<i>trans</i>-23a	C1-P1 = 1.806(3) C10-P1 = 1.818(3) C13-P1 = 1.811(3) C1-N1 = 1.317(4) C1-N2 = 1.386(4) Pd-P1 = 2.2290(7) Pd-Cl = 2.4044(7) C1-P1-C13 = 107.5(4) C10-P1-C13 = 101.9(4) C1-P1-Pd = 108.9(3) C10-P1-Pd = 121.6(2)	formule: C_{39,25}H₃₈Cl₁F₃N₅O₃ P₁Pd₁S₁ système : triclinique groupe d'espace : <i>P1</i>

Les structures cristallographiques indiquent une géométrie tétraédrique autour de l'atome de phosphore et une géométrie plan-carré autour de l'atome de palladium avec une isomérisie de coordination *trans*-(P,Pd,N).

Afin de pallier à la difficulté de séparation des diastéréoisomères **21a** et **22a**, il a été envisagé d'échanger le ligand chlorure du centre Pd(II) par un anion triflate. L'ajout de AgOTf sur le mélange des diastéréoisomères **21a** et **22a** n'a cependant pas conduit au résultat attendu (Schéma 75) : l'échange s'accompagne en effet de la migration du centre Pd(II), initialement coordonné à l'atome de phosphore (*a priori* mou), vers l'atome d'azote (plus dur), ceci en accord avec le caractère plus dur d'un centre cationique Pd(II)⁺ par rapport à un centre neutre Pd(II)Cl. En RMN ³¹P, les diastéréoisomères formés résonnent à $\delta_P = -65,40$ ppm et $\delta_P = -66,05$ ppm. Une réaction secondaire de *trans*-métallation a aussi été observée, conduisant vraisemblablement à un complexe d'argent qui n'a cependant pas pu être entièrement caractérisé ($\delta_P = -57,08$ ppm).

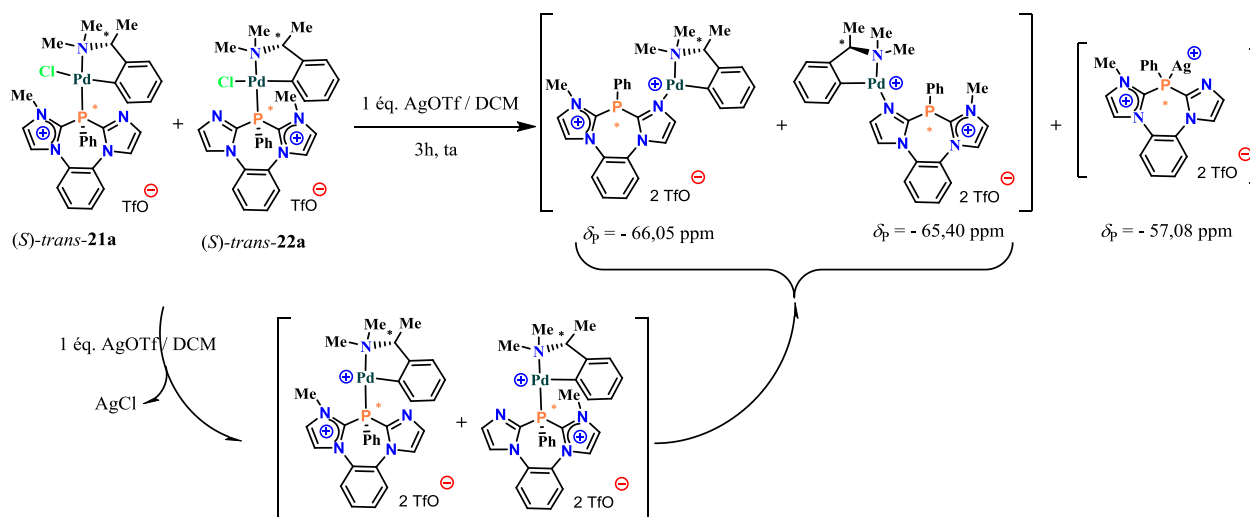


Schéma 75 : échange du ligand chlorure du palladium dans le mélange (S) -*trans*-21a + (S) -*trans*-22a par un anion triflate, et modification induite du mode de coordination du ligand 10a de $\text{P} \rightarrow \text{PdCl}$ à $\text{N} \rightarrow \text{Pd}^+$.

• Coordination de la BODIMOnIOP P-*tert*-butylée 10b

La réaction de l'auxiliaire chiral (S) -19 avec le cation 10b a conduit à un mélange de produits caractérisé par 4 signaux RMN ^{31}P à champ fort ($\delta_P = -47,2$ ppm, $\delta_P = -47,9$ ppm, $\delta_P = -48,3$ ppm et $\delta_P = -49,1$ ppm) suggérant un processus de N-coordination exclusive. L'analyse par spectrométrie de masse (SM : $m/z = 601,13$) du mélange confirme qu'il s'agit d'un mélange d'isomères des complexes attendus. L'absence de complexe où le ligand 10b serait P-coordiné au centre Pd(II) est bien sûr attribuable à l'encombrement stérique du groupement P-*t*Bu.

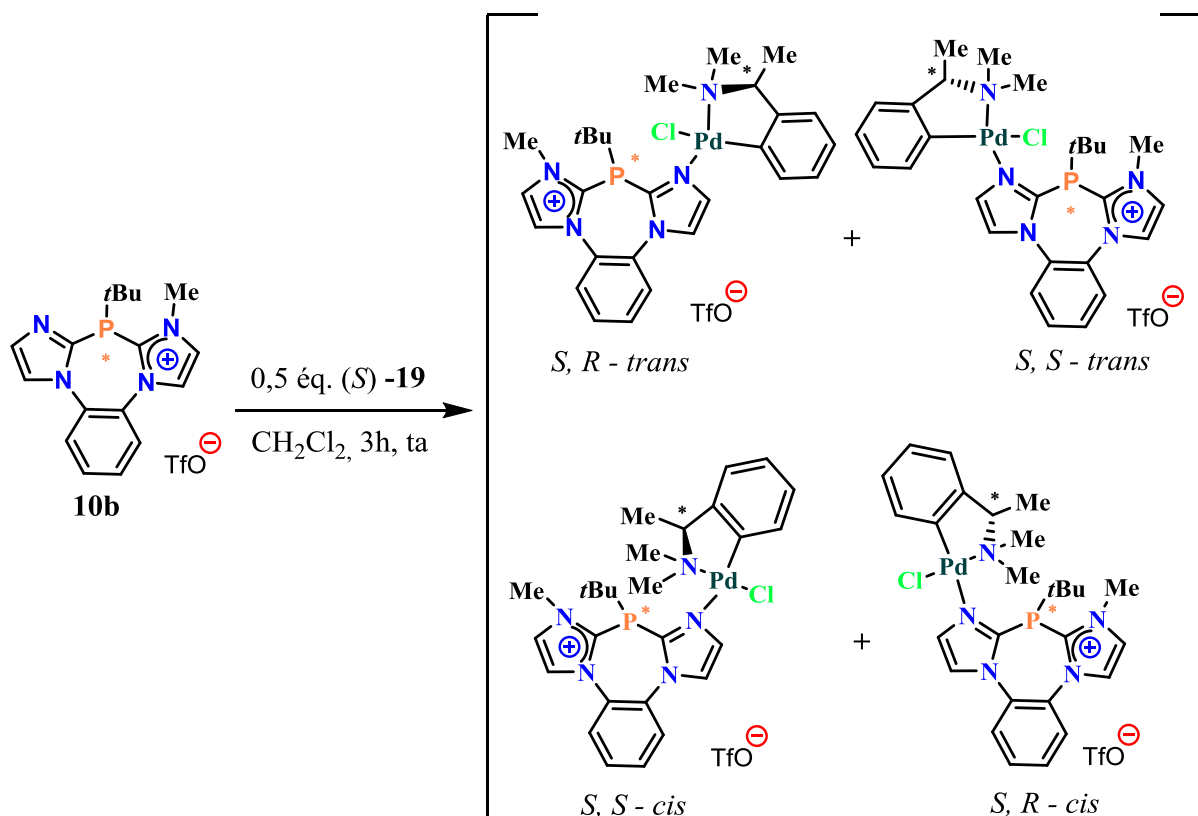


Schéma 76 : réaction du cation P-*tert*-butylé **10b** avec (S)-**19**, et interprétation du résultat par un processus de N-coordination exclusive.

II.1.2.5. Synthèse asymétrique de BODIMOnIOP à chiralité électrostatique par méthylation stéréosélective de BODIMOP achirales coordonnées à un centre Pd(II) chiral

La réaction des BODIMOP neutres **2a** et **2d** avec les auxiliaires chiraux (S)-**19** et (S)-**20** a tout d'abord été envisagée en vue de la N-méthylation stéréosélective des complexes attendus, de types **27** et **28** correspondant respectivement aux isomères *cis*-(P-Pd-N) et *trans*-(P-Pd-N) (Schémas 77-78).

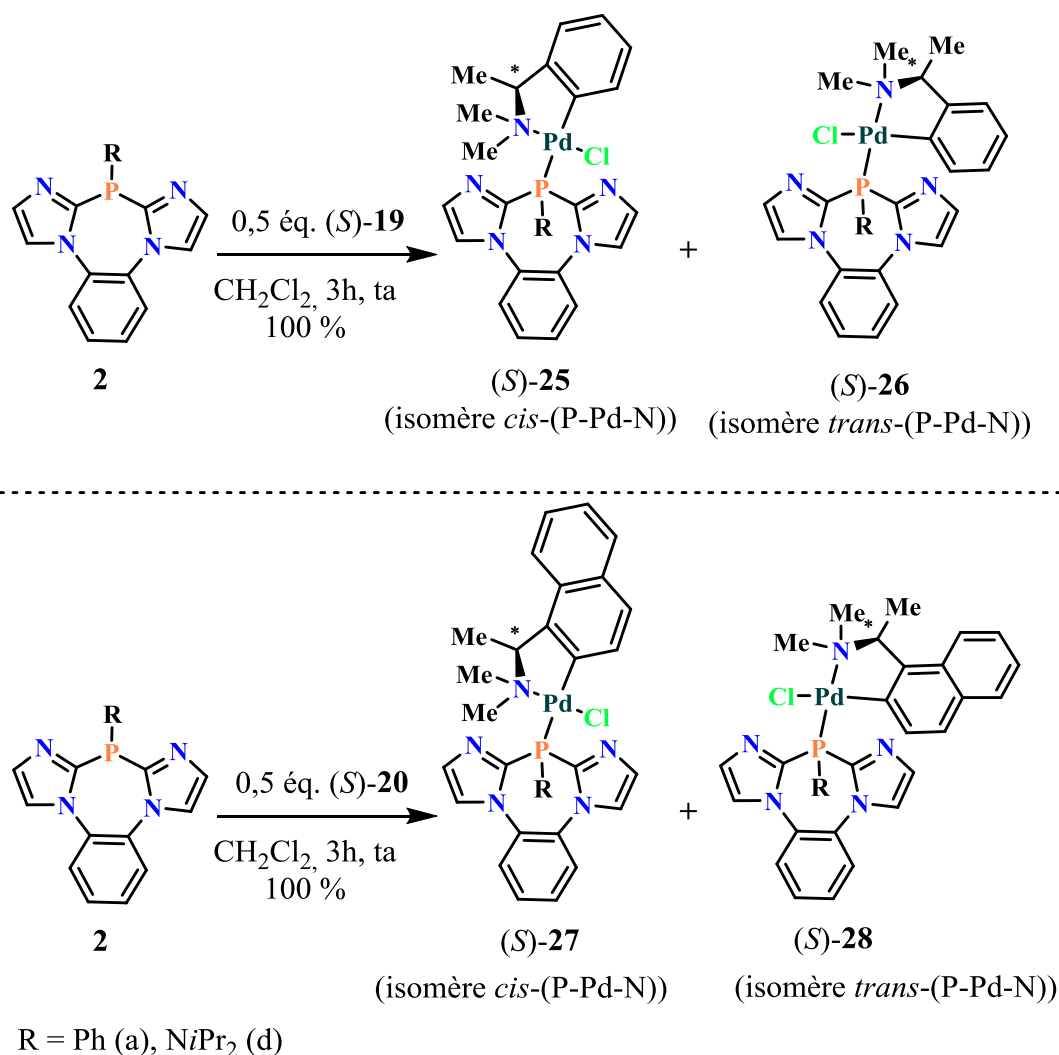


Schéma 77 : P-Coordination des BODIMOP **2a**, **2d** sur un centre Pd(II) à partir des auxiliaires **(S)-19** et **(S)-20**.

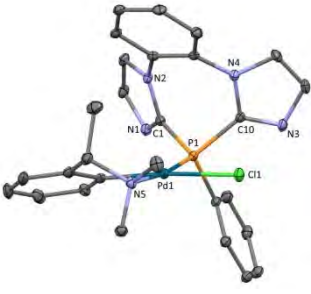
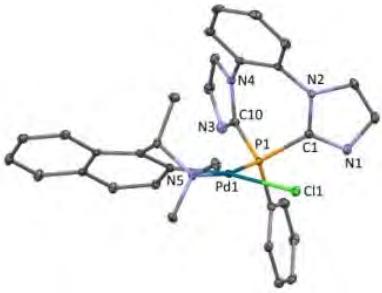
• Coordination de la BODIMOP P-phénylée **2a** à des centres Pd(II) chiraux

La réaction du complexe **(S)-19** avec le BODIMOP **2a** conduit aux isomères **(S)-25a** (*cis*) et **(S)-26a** (*trans*) dans un rapport de 1:1 résonnant sous forme de singulet respectivement à $\delta_{\text{P}} = +5,85$ ppm et $\delta_{\text{P}} = +8,39$ ppm, leur structure étant confirmée par spectrométrie de masse ($m/z = 568,10$). Ces isomères n'ont pas pu être séparés, mais leur cristallisation par évaporation lente d'une solution dans un mélange chloroforme/toluène a permis d'obtenir quelques cristaux dont l'analyse par DRX a permis de confirmer et préciser la structure de l'isomère *trans* **26a** (Tableau 18).

A partir de l'auxiliaire **(S)-20**, les complexes *trans* et *cis*, **28a** et **27a**, résonnant en RMN ^{31}P respectivement à $\delta_{\text{P}} = +8,09$ ppm et $+7,03$ ppm, sont obtenus dans un rapport de 9 : 1. L'isomère *trans* majoritaire, **28a**, a été obtenu pur avec 75 % de rendement par

cristallisation d'une solution dans un mélange CHCl_3 /toluène en évaporation lente. Le complexe (*S*)-**28a** a été caractérisé par RMN multi noyaux et par spectrométrie de masse ($m/z = 620,12$), et son activité optique a été évaluée à $[\alpha]_D \approx +50^\circ$ ($c = 0.3$, CH_2Cl_2). Après quelques efforts, des cristaux non-maclés ont pu être isolés et analysés par DRX (Tableau 18).

Tableau 18 : données cristallographiques des complexes (*S*)-**26a** et (+)-(*S*)-**28a** (Schéma 77).

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 (<i>S</i>)-26a	C1-P1 = 1.8134(19) C10-P1 = 1.8104(18) C13-P1 = 1.8095(17) C1-N1 = 1.316(2) C1-N2 = 1.378(2) Pd-P1 = 2.2311(5) Pd-Cl = 2.3985(4) C1-P1-C13 = 103.67(8) C10-P1-C13 = 103.67(8) C1-P1-Pd = 118.48(6) C10-P1-Pd = 111.03(6)	formule: $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_1\text{N}_5\text{P}_1\text{Pd}_1$ système : orthorhombique groupe d'espace : $P2_12_12_1$
 (+)-(<i>S</i>)-28a	C1-P1 = 1.806(3) C10-P1 = 1.818(3) C13-P1 = 1.811(3) C1-N1 = 1.317(4) C1-N2 = 1.386(4) Pd-P1 = 2.2290(7) Pd-Cl = 2.4044(7) C1-P1-C13 = 104.32(14) C10-P1-C13 = 106.04(15) C1-P1-Pd = 111.28(10) C10-P1-Pd = 118.66(10)	formule: $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_1\text{N}_5\text{P}_1\text{Pd}_1$ système : orthorhombique groupe d'espace : $P2_12_12_1$

• Coordination de la BODIMOP P-aminée **2d** à des centres Pd(II) chiraux

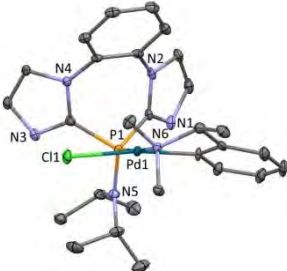
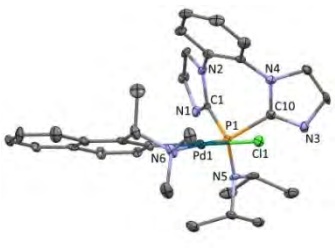
La réaction de la BODIMOP **2d** avec l'auxiliaire (*S*)-**19** conduit à un mélange des isomères (*S*)-**26d** (*trans*) et (*S*)-**25d** (*cis*) dans un rapport 3:1, résonnant en RMN ^{31}P respectivement à $\delta_P = +32,50$ ppm et $\delta_P = +36,81$ ppm.

A partir de l'auxiliaire (*S*)-**20**, les isomères (*S*)-**28d** (*trans*) et (*S*)-**27d** (*cis*) sont aussi obtenus dans un rapport 3:1, résonnant en RMN ^{31}P respectivement à $\delta_P = +37,12$ ppm et $\delta_P = +32,10$ ppm. On notera ici une inversion de blindage relatif des signaux par rapport aux complexes (*S*)-**26d** et (*S*)-**25d**. On note également que la variation des déplacements

chimiques accompagnant la coordination de la BODIMOP P-aminée **10d** est d'environ $\Delta\delta_P \approx +22$ ppm, alors qu'elle était de $\Delta\delta_P \approx 67$ ppm pour la BODIMOP P-phénylée **10a**.

La recristallisation des mélanges **25d** + **26d** et **27d** + **28d** en solution dans des mélanges DCM/Et₂O en évaporation lente a permis d'obtenir des cristaux des isomères *trans* **26d** et **28d**, dont les structures exactes ont été déterminées par analyse cristallographique (**Tableau 19**). Il est notable que dans le complexe **26d** le groupement méthyle porté par le carbone asymétrique est en orientation équatoriale vis-à-vis du métallacycle à cinq chaînons, alors que le méthyle analogue est en orientation axiale dans le complexe **28d**, ainsi que dans les complexes **21a** et **23a** de la BODIMOP P-phénylée (voir **Tableau 18**).

Tableau 19 : données cristallographiques des complexes neutres (*S*)-**26d** et (*S*)-**28d**.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 (S)-26d	C1-P1 = 1.824(4) C10-P1 = 1.817(5) N5-P1 = 1.651(4) C1-N1 = 1.314(6) C1-N2 = 1.368(7) Pd-P1 = 2.2199(12) Pd-Cl = 2.3694(11) C1-P1-N5 = 108.1(2) C10-P1-N5 = 109.3(2) C1-P1-Pd = 88.69(4) C10-P1-Pd = 110.09(15)	formule: C₂₈H₃₆Cl₁N₆P₁Pd₁ système : monoclinique groupe d'espace : <i>P2₁</i>
 (S)-28d	C1-P1 = 1.827(5) C10-P1 = 1.825(5) N5-P1 = 1.640(4) C1-N1 = 1.311(6) C1-N2 = 1.372(6) Pd-P1 = 2.2444(11) Pd-Cl = 2.2582(10) C1-P1-N5 = 105.94(19) C10-P1-N5 = 110.0(2) C1-P1-Pd = 115.45(15) C10-P1-Pd = 108.20(15)	formule: C₆₄H₇₆Cl₂N₁₂P₂Pd₂ système : monoclinique groupe d'espace : <i>C121</i>

La méthylation stéréosélective par un équivalent de MeOTf des complexes de BODIMOP P-phénylée et P-aminée ((*S*)-**25a** + (*S*)-**26a** et (*S*)-**25d** + (*S*)-**26d** (mélange des isomères *cis* et *trans*), (*S*)-**28a** (isomère *trans* pur), a ensuite été étudiée.

- N-méthylation de complexes chiraux à ligand BODIMOP P-phénylé **10a**.

La réaction de MeOTf avec le mélange d'isomères (*S*)-**25a** + (*S*)-**26a**, conduit majoritairement au complexe déjà décrit au **Schéma 74**, (*S*)-*trans*-**21a** (« erythro », $\delta_P = +12,23$ ppm), et à son isomère (*S*)-*cis*-**21a** ($\delta_P = +9,86$ ppm). L'analyse par DRX de cristaux de (*S*)-*trans*-**21a** s'étant formés dans un mélange de solvants DCM/toluène en évaporation lente, révèle les mêmes paramètres structuraux que ceux établis précédemment (**Tableau 17**).

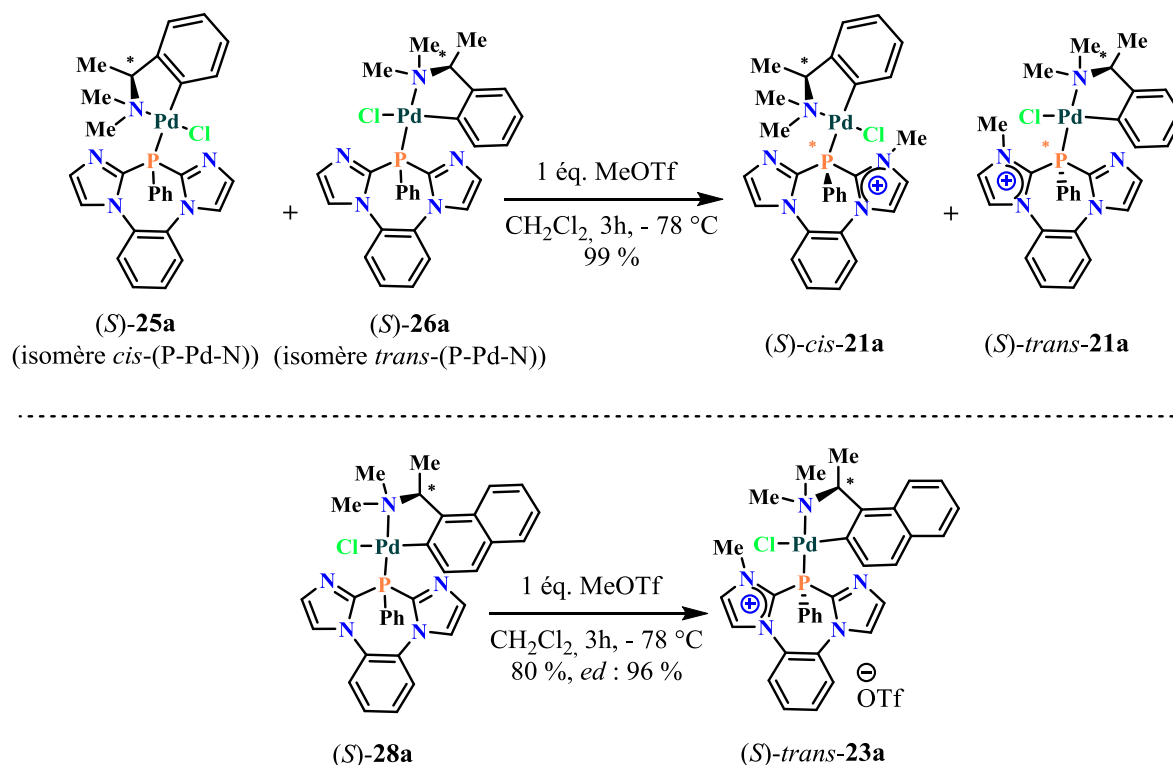


Schéma 78 : méthylation stéréosélective de complexes de BODIMOP chiraux.

La réaction de MeOTf avec (*S*)-**28a** stéréochimiquement pur conduit au complexe « erythro » (*S*)-*trans*-**23a** avec un excès diastéréoisomérique de 96 % par rapport à son épimère « threo » (*S*)-*trans*-**24a** (**Schéma 78**), ces deux complexes ayant déjà été décrits (**Schéma 74**). La formation de (*S*)-*trans*-**23a** s'accompagne d'un faible déblindage à $\delta_P = +11,80$ ppm du noyau ³¹P ($\Delta\delta = 3,63$). L'analyse par DRX de cristaux de (*S*)-*trans*-**23a** obtenus dans les mêmes conditions que précédemment (**Tableau 17**) a permis de confirmer la configuration absolue *S* du ligand BODIMONiOP impliqué, (*S*)-**10d**. Le pouvoir rotatoire de (*S*)-*trans*-**23a** s'est avéré dextrogyre : $[\alpha]_D = +152$ ($c = 0,4$, DCM).

Les mêmes procédures ont été appliquées pour la préparation du complexe énantiomère (*R*)-*trans*-**23a** à partir de l'auxiliaire chiral énantiomère (*R*)-**20**.

- Essais de N-méthylation de complexes chiraux à ligand BODIMOP P-aminé **10d**.

La réaction de MeOTf avec un mélange d'isomères **25d** + **26d** conduit à un mélange de quatre produits caractérisés par des déplacements chimiques RMN ^{31}P à champ fort ($\delta_{\text{P}} = 21,98 \text{ ppm}$, $-22,05 \text{ ppm}$, $-22,30 \text{ ppm}$, $-22,75 \text{ ppm}$), comparables à celui de la BODIMOP libre **10d** ($\delta_{\text{P}} = -21,02 \text{ ppm}$), suggérant une réaction de N-coordination exclusive (**Schéma 79**). Bien que la structure de ces produits n'ait pu être confirmée ni par spectroscopie RMN ^1H ni par spectroscopie de masse, une tentative de cristallisation à partir d'une solution du mélange a été entreprise dans une solution de DCM/Et₂O. Au bout de quelques jours, l'évolution vers un nouveau produit a été mise en évidence par un nouveau signal RMN ^{31}P à $\delta_{\text{P}} = -12,36 \text{ ppm}$. L'analyse de DRX de cristaux de ce composé a permis de montrer qu'il s'agit d'un complexe dinucléaire de Pd(II) à ligands phosphonyles ou « oxydes de phosphures » P,N-pontants, sans ligand chlorure, et groupement méthyle qui aurait pu provenir de MeOTf (**Figure 12**). Ce produit étant par ailleurs toujours en mélange avec d'autres composés, il n'a pas pu être caractérisé par d'autres méthodes que la cristallographie (et la spectroscopie RMN ^{31}P).

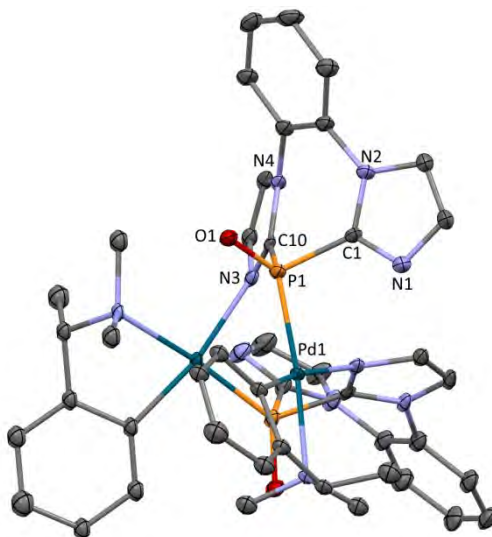


Figure 13 : structure moléculaire cristallographique d'un produit d'évolution du mélange issu de la réaction de MeOTf avec le mélange (*S*)-**25d** + (*S*)-**26d**.

Une hypothèse rendant compte, au moins partiellement, de la formation de ce complexe, serait que le groupement méthylium de MeOTf réagirait, entre autres, par quaternisation de l'atome d'azote du groupement NiPr_2 , et que le produit primaire évoluerait dans les conditions

de cristallisation par rupture hydrolytique de la liaison N^+-P selon la stœchiométrie globale formelle (Schéma 79) :

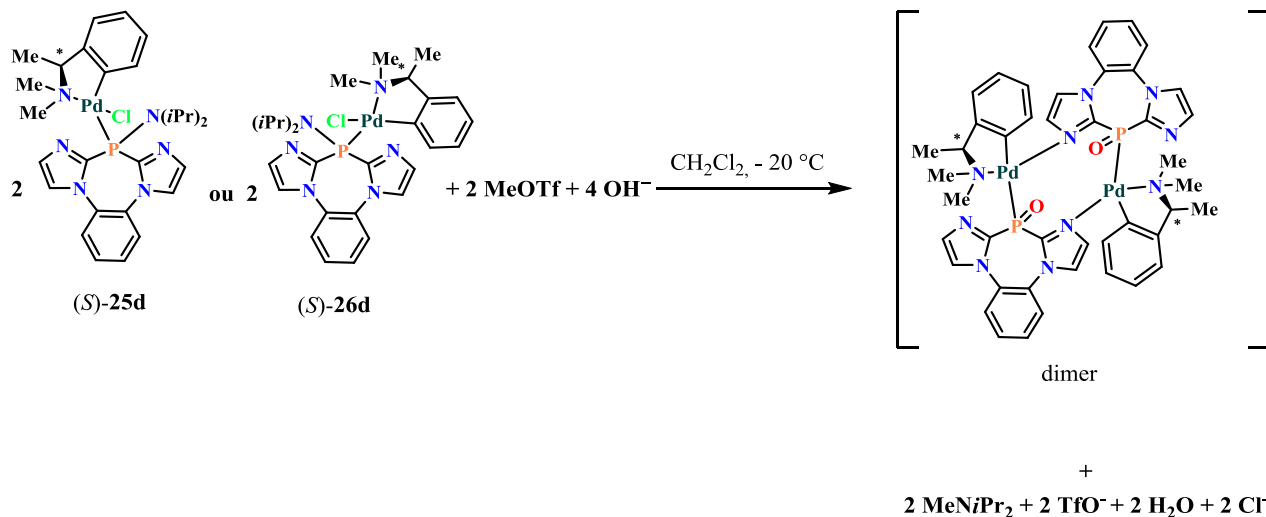
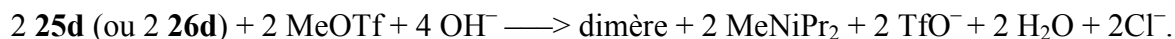


Schéma 79 : Issues de la réaction de MeOTf avec le mélange (S)-25d + (S)-26d.

II.1.3 Libération du BODIMOnIOP 10a dédoublé par décomplexation de (S)-trans-23a.

La décooordination du ligand BODIMOnIOP énantiopur (S)-10a du complexe (S)-trans-23a par ajout d'un équivalent de triphénylphosphine a été observée (Schéma 80), mais la séparation de (S)-10a du complexe triphénylphosphine-Pd(II) simultanément formé s'est avérée impossible.

Le déplacement du ligand (S)-10a a aussi été réalisé par ajout d'un équivalent de tri-*n*-butylphosphine, et dans ce cas, le complexe tri-*n*-butylphosphine-Pd(II) simultanément formé a pu être extrait du brut réactionnel par lavage avec du toluène (Schéma 80).

L'énantiomère de la BODIMOnIOP (R)-10a a de même pu être isolé par déplacement par *n*-Bu₃P depuis le complexe (R)-trans-23a.

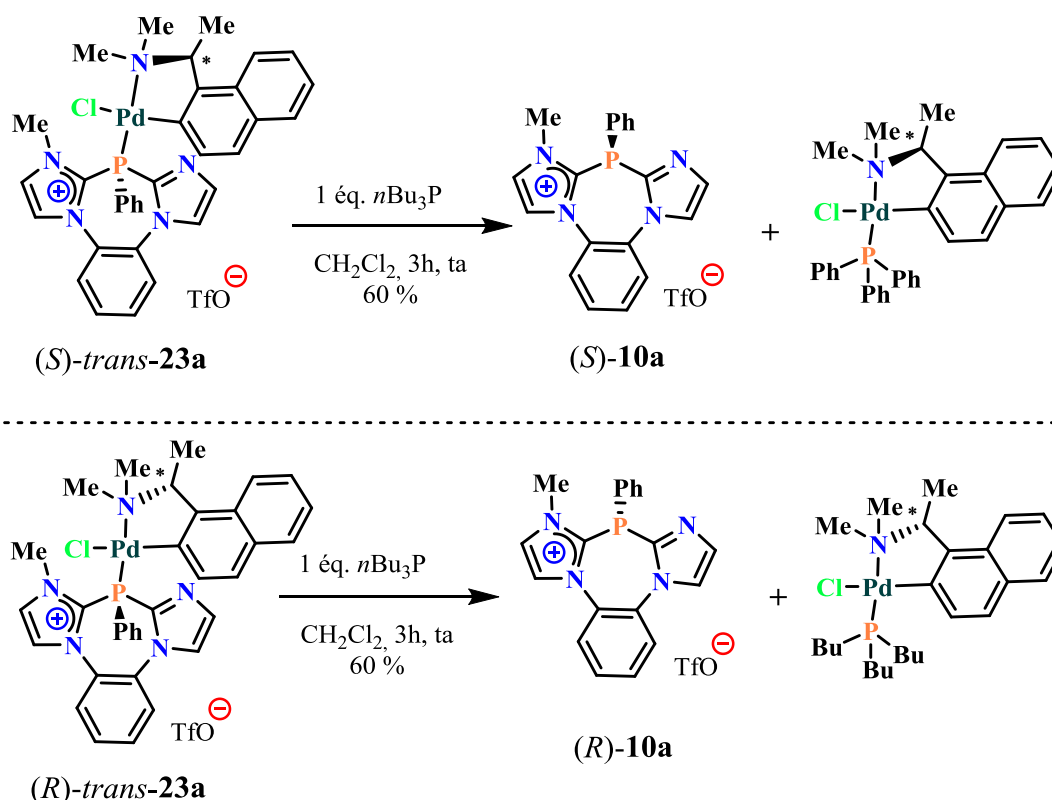


Schéma 80 : Méthylation stéréosélective de complexes de BODIMOP chiraux.

L'activité optique de l'échantillon de **(S)-10a** a finalement été mesurée à $[\alpha]_D = -7$ ($c = 0,4$ dans DCM). Celle de l'échantillon de **(R)-10a** a été mesurée à $[\alpha]_D = +9$ ($c = 0,4$ dans DCM). Ces résultats indiquent que l'effet de chiralité électrostatique sur le pouvoir rotatoire n'est pas négligeable, mais reste faible.

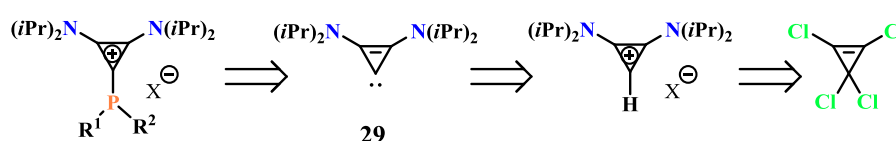
II.2. Phosphines α -cationiques à chiralité « électro-stérique »

On considère ici des phosphines P-chirogènes dont le caractère asymétrique de l'atome P(III) est exacerbé par la présence d'une charge proximale positive sur l'un des substituants, les deux autres substituants, neutres, pouvant être choisis les plus différents possibles selon le critère stérique (au sens large). Les cyclopropénylphosphines étant connues être plus stables et plus coordinantes que leurs analogues imidazoliophosphines, le substituant α -cationique choisi ici est le 1,2-bis(diisopropylamino)cyclopropénium-3-yle, les substituants neutres « stériquement extrêmement différents » étant les groupements phényle et *tert*-butyle. Pour raison de commodité, la *tert*-butyl,phényl-cyclopropénylphosphine cible sera désignée par le sigle TPCP.

II.2.1. Contexte : chimie des cyclopropénio- et dicyclopropénio-phosphines

Les travaux visant à la synthèse et au dédoublement de phosphines P-chirogènes à chiralité électro-stérique ont été initiés dans le cadre d'une étude réalisée dans l'équipe concernant la chimie de coordination de dicyclopropéniophosphines (thèse de Clève Dionel Mboyi, soutenue le 7 mai 2015).

La stratégie générale suivie pour la synthèse de bis(diisopropylamino)cyclopropénio-phosphines consiste à générer le bis(diisopropylamino)cyclopropénylidène (BAC) **29** (en deux étapes à partir du tétrachlorocyclopropène), et à faire réagir ce carbène avec un équivalent de phosphénium, une chlorophosphine généralement (**Schéma 81**).



R = Ph et R₁ = BAC : phosphine dicationique achirale
 R = *t*Bu et R₁ = BAC : phosphine dicationique achirale
 R = Ph et R₁ = *t*Bu : phosphine monocationique chirale

Schéma 81 : rétrosynthèse générale des bis(diisopropylamino)cyclopropéniophosphines.

Dans le but d'étudier l'effet du P-substituant neutre (R) de dicyclopropéniophosphines sur leur chimie de coordination vis-à-vis de divers centres métalliques, les dérivés P-phénylé **30a** et P-*tert*-butylé **30b** ont été envisagés (**Schéma 82**).¹¹⁴ Le carbène BAC **29** a été généré par addition de potassium hexaméthylidisilazane (KHMDs) sur le sel de bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF₄] à -78 °C dans le THF. Après addition de 0,5 équivalents de dichloro-*tert*butylphosphine ou de dichloro-phénylphosphine puis métathèse des anions Cl⁻ avec des anions BF₄⁻, les sels **30a**•(BF₄⁻)₂ et **30b**•(BF₄⁻)₂ ont été isolés avec des rendements respectifs de 55% et 54%. L'analyse RMN ³¹P du brut réactionnel suggère la formation concomitante de sous-produits de mono-P-substitution, les chloro(cyclopropénio)phosphines **31a** et **31b**, attribuables à des signaux singulet à champ faible (**31a** : $\delta_P = +97,9$ ppm, **31b** : $\delta_P = +84,1$ ppm).

¹¹⁴ C. D. Mboyi, A. A. Mankou Makaya, C. Maaliki, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, manuscrit en fin de rédaction.

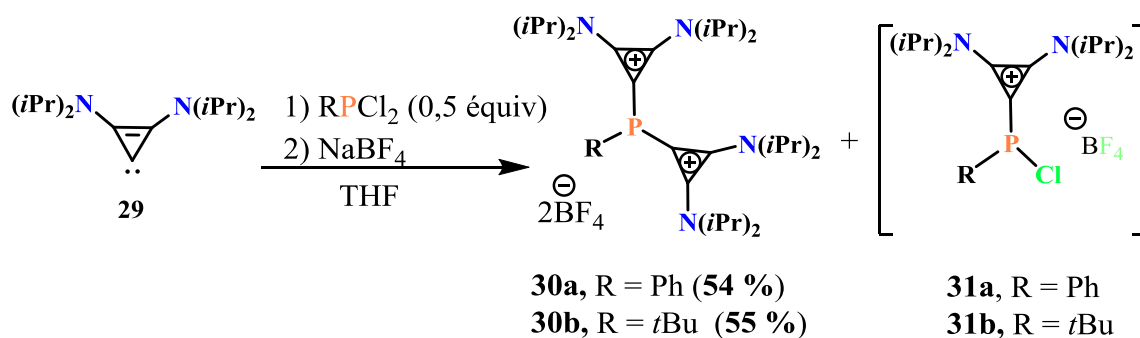
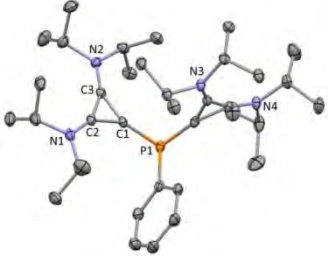
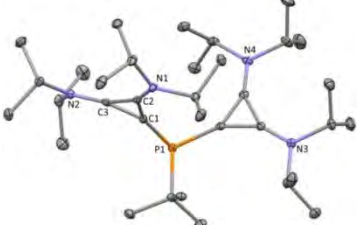


Schéma 82 : préparation des tétrafluoroborates de dications dicyclopropénylphosphine **30a** et **30b** à partir du carbène BAC **29**.

Les phosphines dicationiques **30a** et **30b** résonnent quant à elles à champ fort (**30a** : $\delta_P = -48,6$ ppm ; **30b** : $\delta_P = -16,5$ ppm). Les fragments cyclopropénium sont caractérisés en RMN ^{13}C par un signal doublet à constante de couplage élevée avec le noyau ^{31}P , attribué aux atomes de carbone quaternaires directement liés à l'atome P(III) (**30a** : $\delta_{CP} = +98,4$ ppm, $^1J_{CP} = 59,4$ Hz ; **30b** : $\delta_{CP} = +98,0$ ppm, $^1J_{CP} = 72,9$ Hz).

Les structures de **30a** et **30b** ont été confirmées par analyse de DRX de monocristaux obtenus dans un mélange de solvants DCM/ Et_2O à $-20^\circ C$ (**Tableau 20**). Dans les deux cas, la pyramidalisation de l'atome de phosphore reflète la présence d'une paire libre restant donc disponible pour une coordination.

Tableau 20: structures à l'état solide des phosphines di-cationiques **30a** et **30b** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 30a	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: C₃₆H₆₁B₂F₈N₄P système : monoclinique groupe d'espace C 2/c
 30b	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: C₃₄H₆₅B₂F₈N₄P système : monoclinique groupe d'espace P 2₁/n

II.2.2. La *tert*-butylphényl-cyclopropénylphosphine (TPCP), une phosphine α -cationique à chiralité électro-stérique

II.2.2.1. Synthèse du tétrafluoroborate de TCPCP **32**

Suivant la stratégie classique (Schémas **81** et **82**), la réaction du carbène **29** avec un équivalent de *t*BuPhPCl à -78 °C dans le THF conduit au sel de TCPCP **32**•BF₄[−] avec un rendement de 80 % (Schéma **83**).

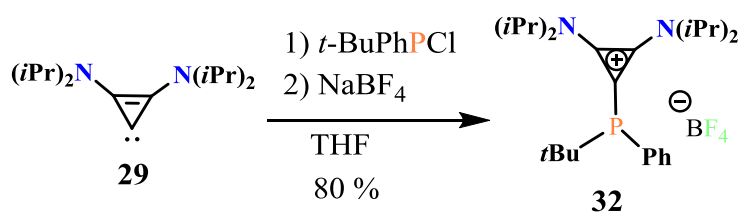
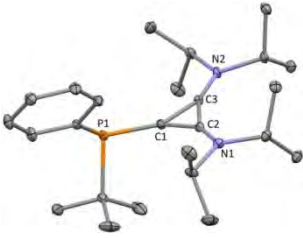


Schéma 83 : préparation du tétrafluoroborate de la TCPCP chirale **32** en série racémique.

La phosphine α -cationique **32** est caractérisée en RMN ³¹P par un signal singulet à $\delta_P = -4,4$ ppm, et en RMN ¹³C par un signal doublet à $\delta_{CP} = +105,5$ ppm révélant la présence de la liaison C-P (¹J_{CP} = 78,9 Hz). La structure de **32** a été confirmée par analyse de DRX de monocristaux obtenus dans un mélange de solvants DCM/Et₂O à -20 °C (Tableau **21**). Ici

encore, la pyramidalisation de l'atome de phosphore reflète la présence de la paire libre restant donc disponible pour une coordination à un acide de Lewis.

Tableau 21 : données cristallographiques du tétrafluoroborate de TPCP **32**•BF₄⁻. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure	Distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 cation TPCP 32	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: C₂₅H₄₂B₁F₄N₂P système : monoclinique groupe d'espace <i>P</i> 2₁/n

II.2.2.2. Tentatives de dédoublement de la TPCP

Suivant une stratégie dont les performances sont bien établies,¹¹⁵ la réaction du sel de TPCP **32**•BF₄⁻ avec 0,5 équivalent du complexe auxiliaire chiral de Pd(II) (*R*)-**19** décrit plus haut (§ II.1.2.4, **Schéma 73**)¹¹³ dans le DCM a conduit à un mélange 1:1 de deux diastéréoisomères **34** et **35** avec un rendement global de 98 % (**Schéma 84**). Les déplacements chimiques RMN ³¹P de ces produits, résonnant sous forme de singulets à $\delta_{CP} = +52.24$ et $\delta_{CP} = +52.66$ ppm, respectivement, se situent dans la gamme classique des complexes de palladium à ligand phosphine cationique.

La structure et la relation diastéréoisomère de **34** et **35** ont en fait été déterminées *a posteriori* par analyse de DRX de mono-cristaux obtenus par cristallisation fractionnée dans un mélange de solvants chloroforme/Et₂O. Ces complexes **34** et **35** correspondent respectivement aux configurations « érythro » (*R*_P^{*}, *R*_C^{*}) et « thréo » (*R*_P^{*}, *S*_C^{*}) des deux centres asymétriques P^{*} et C^{*}. Dans les deux cas, la coordination est donc stéréosélective, l'atome de phosphore se positionnant préférentiellement en *cis* de l'atome d'azote dans l'environnement plan-carré de l'atome de Pd(II) (isomères *cis*-(P-Pd-N) exclusivement).

¹¹⁵ A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 5, 621.

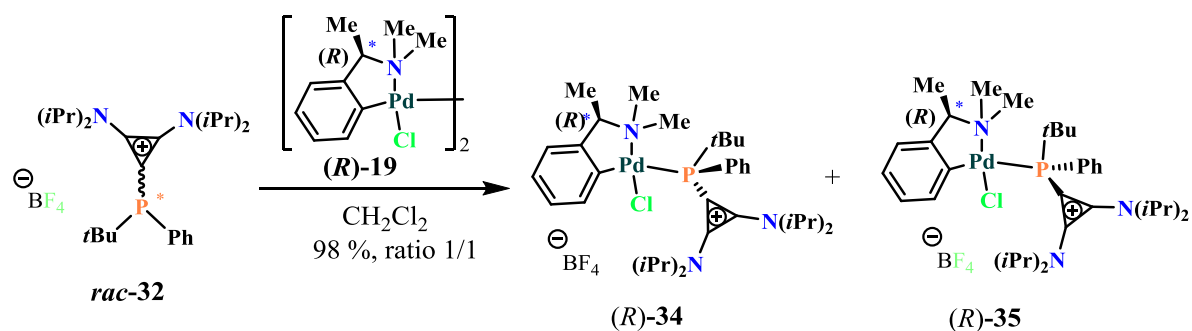


Schéma 84 : dédoublement de la TPCP racémique **32** par coordination dans les complexes énantiopurs **(R)-34** (« erythro » (*R,R*)) et **(R)-35** (« threo » (*S,R*)).

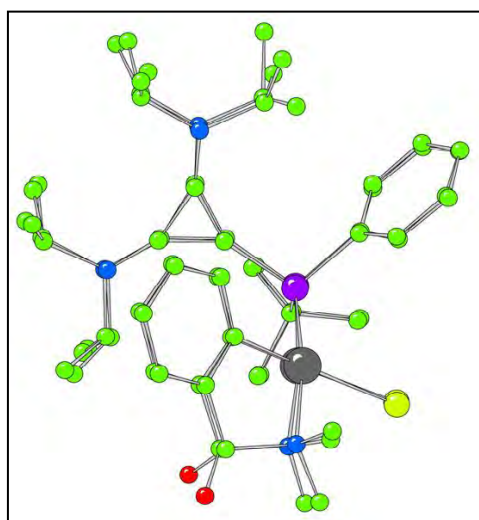


Figure 14 : structures moléculaires cristallographiques de **(S)-34** (« erythro ») ou **(S)-35** (« threo »).

II.2.2.3. Chimie de coordination de la TPCP racémique par réaction avec $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$

La réaction du sel de TPCP $\text{(rac)-32} \cdot \text{BF}_4^-$ avec une quantité stoechiométrique du complexe $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ dans le DCM à température ambiante conduit à un complexe présentant un signal RMN ^{31}P à champ faible ($\delta_{\text{P}} = +45,0$ ppm), avec conversion totale du précurseur **32** ($\delta_{\text{P}} = -4,4$ ppm) (**Schéma 85**). L'analyse par spectrométrie de masse (ESI^+ : $m/z = 577,1$) indique la formation d'un complexe PdCl_2 -dicationique ou Pd_2Cl_4 -tétracationique. En accord avec cette dernière possibilité, et supposant la formation d'un pont μ -dichloro $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2$ classique, le produit peut être attribué à la structure **36**, dont le rendement de formation est alors de 87 % (**Schéma 85**). L'analyse par DRX de monocristaux jaunes, déposés dans un mélange de solvant DCM/ Et_2O , a permis de confirmer cette structure (**Schéma 85**, **Tableau 22**).

La structure cristallographique montre que les deux atomes de palladium sont chacun dans un environnement de coordination plan-carré déformé, avec des liaisons au ligand TPCP [Pd-P : 2,333(2) Å], à un chlorure terminal [Pd-Cl : 2,269(3) Å] et à deux chlorures pontants [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], en raison de la plus grande influence *trans* reconnue du ligand phosphine. De façon inattendue, le cœur Pd₂Cl₂ n'est pas plan, mais dans une géométrie de type papillon : l'angle entre les plans de coordination de chacun des centres Pd est de 32,99 °. La flexion du cœur Pd₂Cl₂ a pour effet de raccourcir la distance Pd...Pd, ce qui pourrait contribuer à la stabilisation du système global. Cette distance [Pd --- Pd = 3,380 Å] est en effet plus légèrement plus courte que dans le complexe de référence *trans*-[PdCl₂(PPh₃)]₂ [Pd --- Pd = 3.492 Å] où le cœur Pd₂Cl₂ adopte une géométrie parfaitement plane.¹¹⁶ Il à noter que les liaisons P-cyclopropénium de chacun des deux ligands sont orientées de façon tête bêche par rapport au plan moyen du cœur Pd₂Cl₂, cet arrangement permettant de minimiser la répulsion électrostatique entre les charges formelles des deux ligands TPCP.

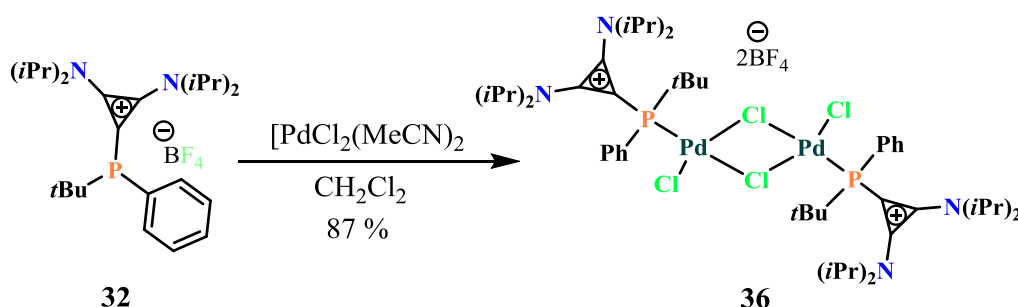
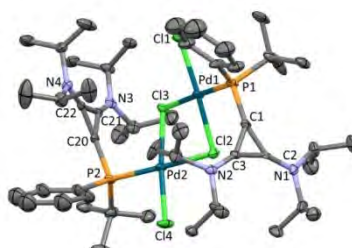


Schéma 85 : préparation du complexe **36** par réaction du sel de TPCP (*rac*)-**32**•BF₄⁻ avec le complexe [PdCl₂(MeCN)₂].

¹¹⁶ C. Sui-Seng, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Acta Cryst.*, **2003**, E59, m618.

Tableau 22 : données cristallographique du complexe **36** (Schéma 85). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structure 36		Paramètres cristallins
		formule: $C_{50}H_{84}B_{1.5}Cl_{4.5}F_6N_4P_2Pd_2$ système : triclinique groupe d'espace $P-1$
Distances (Å)		Angles (°)
$C1-P1 = 1,783(9)$ $C20-P2 = 1,840(11)$ $C16-P1 = 1,840(11)$ $C39-P1 = 1,82(2)$ $P1-Pd1 = 2,233(2)$ $Pd1-Cl1 = 2,269(3)$ $Pd1-Cl2 = 2,319(2)$ $Pd1-Cl3 = 2,410(2)$		$C1-P1-C16 = 110,3(5)$ $C1-P1-C39 = 103,1(9)$ $C1-P1-Pd1 = 106,3(3)$ $P1-Pd1-Cl1 = 91,39(10)$ $P1-Pd1-Cl3 = 177,76(10)$ $Cl2-Pd1-Cl3 = 83,07(8)$ $Pd1-Cl2-Pd2 = 91,61(8)$

II.2.2.4. Généralisation de la chimie de coordination du ligand (*rac*)-TPCP

Le sel de TPCP (*rac*)-**32**• BF_4^- a également été mis en réaction avec divers complexes métalliques : $[(Me_2S)AuCl]$, $[Rh(cod)Cl]_2$, $[Pd(allyl)Cl]_2$, $[K_2PdCl_4]$ et $[K_2PdCl_4]$. Les complexes correspondants attendus **37**, **38**, **39**, **40** et **41** ont été obtenus avec des rendements élevés (96-99 %) (Schéma 86).

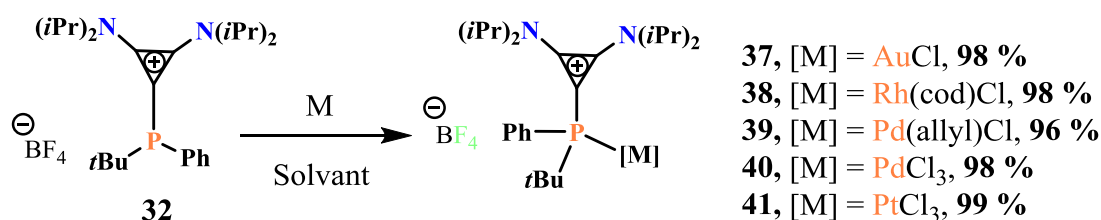


Schéma 86 : préparation de divers complexes métalliques du ligand TPCP (*rac*)-**32**.

Ces complexes ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , MS) et quelques données analytiques caractéristiques sont données dans le **Tableau 23**. Ces données confirment en particulier la tendance générale en RMN ^{31}P , que les

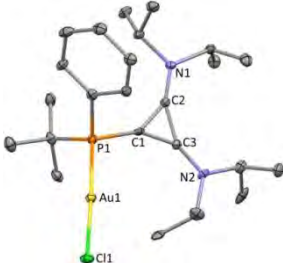
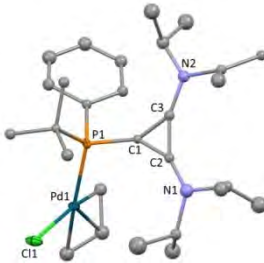
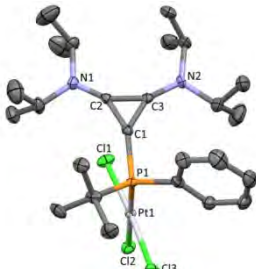
complexes de cyclopropéniophosphines résonnent à champ plus faible que les complexes de dicyclopropéniophosphines.

Tableau 23 : déplacements chimiques RMN ^{31}P , ^{13}C , constantes de couplage $^1J_{\text{CP}}$ caractéristiques des liaisons P–cyclopropénium, et données de spectrométrie masse des complexes **37-41** (Schéma 86).

Complexes	δ_{P} (ppm)	δ_{C} (ppm)	$^1J_{\text{CP}}$ (Hz)	m/z (ESI $^{+}$)
37	+45,0	95,2	30,4	633,2
38	40,8	103,8	7,0	-
39	56,0	81,2	56,9	585,2
40	+44,5	103,4	18,4	577,1
41	+23,79	102,2	29,3	-

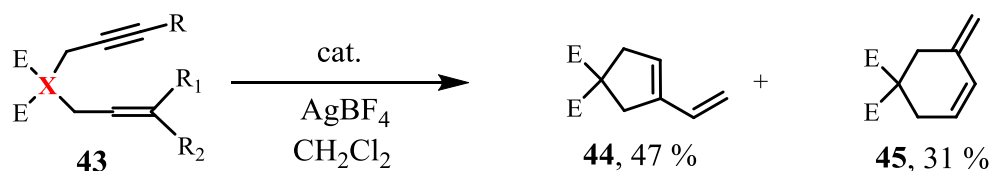
Les complexes d’Au(I) **37**, de Pd(II) **39** et de Pt(II) **41** ont été également caractérisés par analyse de DRX de monocristaux obtenus par cristallisation dans une solution de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tableau 24). De façon attendue, l’environnement du centre métallique Au(I) dans **37** est quasi-linéaire [$\text{P1-Au1-Cl1} \approx 177,51^{\circ}$], alors que celui des centres métalliques Pd(II) dans **39** et Pt(II) dans **41** est quasi-plan carré.

Tableau 24 : données cristallographiques des complexes de TPCP racémique, **37**, **39** et **41**.
Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

Structures	distances (Å) et angles (°)	Paramètres cristallins
 37	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: C₂₅H₄₄AuBCl₂F₄N₂OP système : orthorhombique groupe d'espace <i>Fdd2</i>
 39	C1-P1 = 1,805(8) C16-P1 = 1,901(8) 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)	formule: C₂₈H₄₇B₁Cl₁F₄N₂PPd système : monoclinique groupe d'espace <i>P2₁/n</i>
 41	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: C₂₅H₄₁Cl₃N₂P₁Pt₁ système : orthorhombique groupe d'espace <i>P2₁2₁2₁</i>

II.2.2.5. Utilisation du ligand (*rac*)-TPCP en catalyse de cycloisomérisation

Le premier test de catalyse impliquant le ligand (*rac*)-**32** a été réalisé pour la réaction de cycloisomérisation d'énynes avec le complexe d'or de **37**, le substrat **43** (R = R₁ = R₂ = H, E = CO₂Me, X = C), en présence de AgBF₄, dans le DCM à T.A (**Schéma 87**). Les produits majoritaires **44** et **45** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 47 % et 31 %, accompagnés de produits non identifiés. L'utilisation du complexe d'or à ligand di- α -cationique **42** a donné approximativement le même résultat.



1^{er} exemple:

$R = R_1 = R_2 = \text{H}$, $E = \text{CO}_2\text{Me}$

$\text{X} = \text{C}$

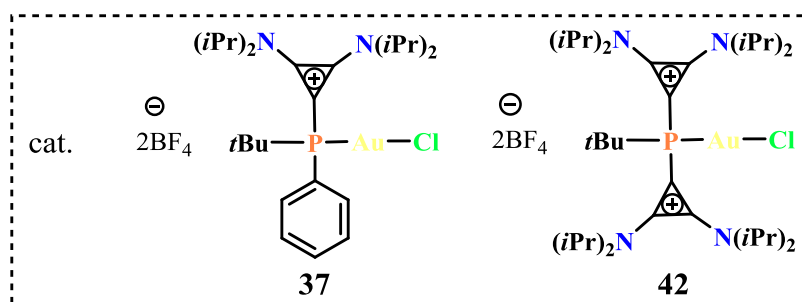


Schéma 87 : cycloisomérisation d'un ényne catalysée par des complexes d'or à ligands phosphines α -cationiques, dont le ligand (*rac*)-TPCP.

Ces résultats préliminaires montrent que le ligand TPCP ne permet pas à lui seul de contrôler la sélectivité de cyclisation de l'ényne **43**. L'étude mérite cependant d'être étendue à la variation des additifs et du précatalyseur. La variation du substrat est aussi envisagée, jusqu'à l'utilisation de substrats ène-allènes (**Schéma 88**).

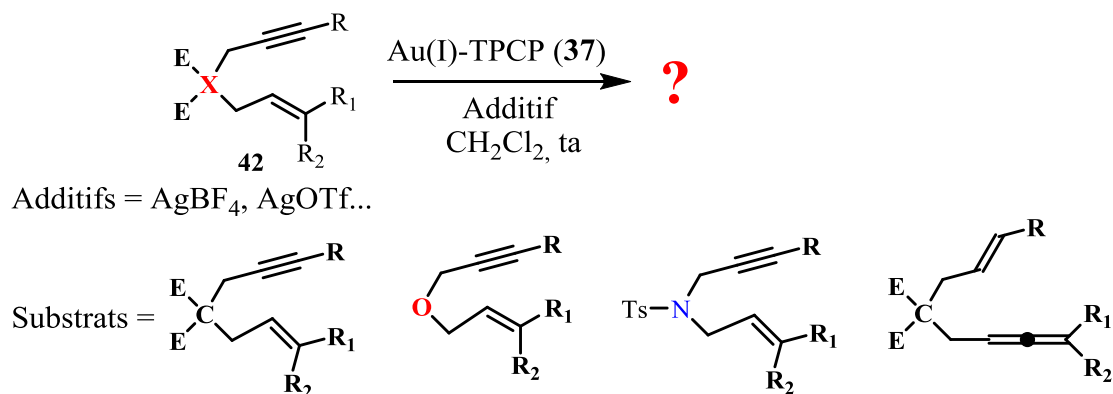


Schéma 88 : perspective de généralisation de la catalyse de cycloisomérisation à l'aide de complexes Au(I) -TPCP.

Conclusion

Au-delà des résultats de chimie de coordination, permettant de mieux cerner les propriétés coordinantes de phosphines mono- et di- α -cationiques, deux cas de phosphines α -cationiques P-chirogènes ont été envisagés: (i) le cas de phosphines α -cationiques de type BODIMOnIOP à chiralité dite *électrostatique* où l'effet électrostatique prime sur l'effet stérique dans la définition du caractère asymétrique de l'atome P(III) ; (ii) le cas des phosphines α -cationiques de type TPCP à chiralité dite *électro-stérique* où l'effet électrostatique est en synergie avec l'effet stérique pour la définition du caractère asymétrique de l'atome P(III).

Les énantiomères d'un premier exemple de phosphine à chiralité électrostatique, de type BODIMOnIOP, ont pu d'être dédoublés. Bien que la chiralité « purement électrostatique » semble avoir un effet appréciable mais limité sur le pouvoir rotatoire, les résultats lancent d'eux-mêmes le projet d'une étude élargie, non seulement en termes de structure, mais aussi en termes de domaines d'application, en catalyse asymétrique par exemple.

La phosphine à chiralité électro-stérique TPCP a été largement étudiée en série racémique des points de vue complémentaires de la synthèse, de la chimie de coordination vis-à-vis de plusieurs types de centres métallique, et de la catalyse. Le dédoublement des énantiomères nécessitera de futurs efforts pour répondre à la question tenaillante des performances d'une telle mono-phosphine chirale en catalyse asymétrique, en comparaison de celles des ligands phosphoramidites chiraux par exemple. Parallèlement, et de façon naturelle, des diphosphines de symétrie C_2 à chiralité électro-stérique, constituent des cibles d'étude prioritaire.

***CHAPITRE III : LIGANDS C-DONNEURS
IMIDAZOLYLES : DIAMINOCARBYLES VS
DIAMINOCARBENES***

I. Introduction

En introduction du chapitre I nous avons décrit la famille des ligands phosphanes pauvres en électrons qui sont principalement des phosphites, des phosphines fluorées, et des phosphines α -cationiques. La famille des ligands riches en électrons est, quant à elle, représentée par des trialkylphosphines, des carbènes, des iminophosphoranes, ou des ylures d'oniums. Un ligand bidentate comporte à la fois un motif donneur et un motif accepteur, est dit 'ligand hybride'. Dans ce chapitre nous présenterons des complexes à ligands hybrides phosphocarbonés donneurs-accepteurs (**Figure 14**).

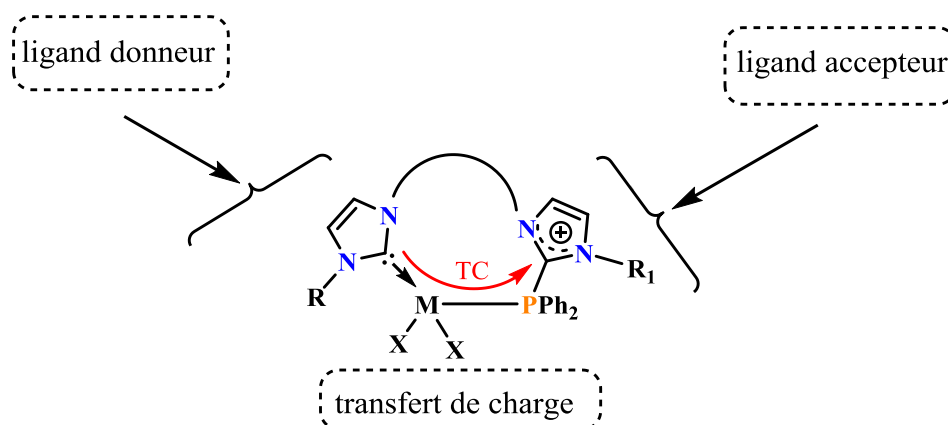


Schéma 89 : exemple d'un complexe métallique à ligand hybride donneur-accepteur, gouvernant un transfert de charge (TC) à travers le centre métallique (M = Pd).

La co-coordination des deux motifs coordinants, un donneur et un accepteur, sur un centre métallique peut induire un transfert de charge de l'extrémité donneuse du ligand donneur en l'occurrence le NHC vers l'extrémité acceptrice (effet « push-pull ») ; (**Schéma 89**).

I.1. Ligands donneurs

Comme représenter sur le **Schéma 89**, la partie donneuse des ligands hybrides que nous visons dans ce chapitre est représentée par les ligands neutres insaturés de type sp^2 : les carbènes. Les carbènes sont connus depuis les années 1960, mais le premier carbène cyclique de type diaminocarbène intitulé carbène N-hétérocyclique (NHC) libre et stable à température ambiante, IAd n'a été isolé qu'en 1991 par l'équipe du Professeur A. Arduengo (**Schéma 90**).¹¹⁷ Ce dernier est obtenu par déprotonation de son sel d'imidazolium précurseur, IAd.HCl. Depuis lors, il a été démontré qu'ils représentent d'excellents ligands pour les métaux de transition et qu'ils constituent une alternative intéressante aux ligands phosphines. Par la suite

¹¹⁷ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801.

cette catégorie a connue un grand essor et s'est imposée comme une classe de ligands très utilisée en chimie organométallique et en catalyse homogène.

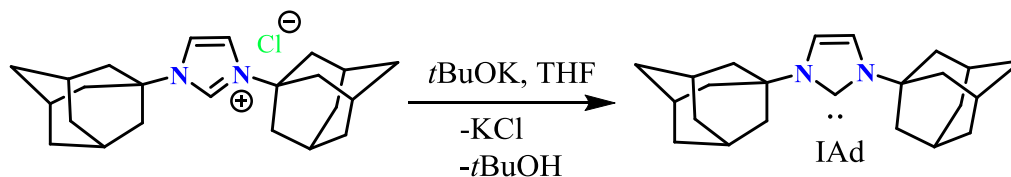


Schéma 90 : synthèse du 1^{er} carbène IAd par déprotonation de son précurseur imidazolium.

Les NHCs sont généralement obtenus par déprotonation du sel imidazolium avec une base forte (Schéma 91, éq.1).¹¹⁸ Alternativement, plusieurs autres méthodes peuvent être utilisées pour accéder aux NHCs à l'état libre. Par exemple, ils peuvent être formés par réduction de thione avec du potassium fondu (Schéma 91, éq.2) ou par décomposition thermique des adduits alcool,¹¹⁹ dioxyde de carbone,¹²⁰ chlorure de méthylène,¹²¹ ou le pentafluorobenzène (Schéma 91, éq. 3 et 4).¹²²

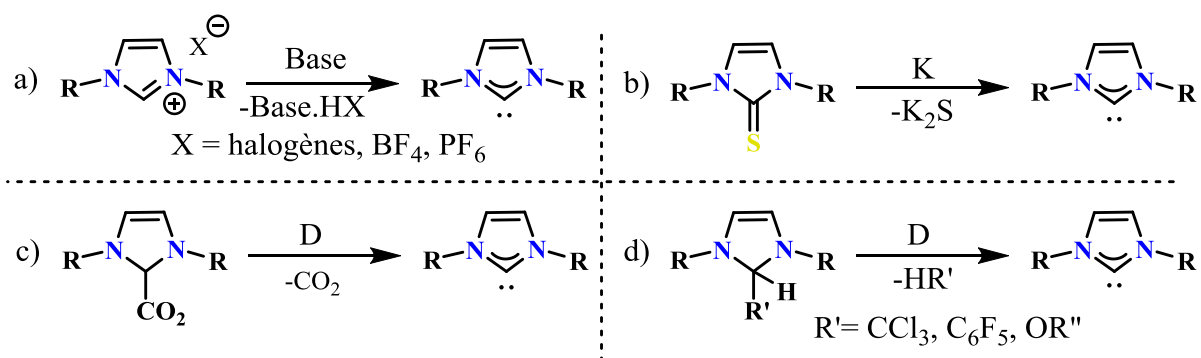


Schéma 91 : différentes méthodes de synthèse des NHCs.

I.1.1. Caractéristiques des complexes NHCs

Les carbènes *N*-hétérocycliques possèdent deux électrons appariés dans l'un des deux orbitales libres. Ce qui leur confère un caractère nucléophile. Les substituants portés par les deux atomes d'azotes engendrent un encombrement stérique qui stabilise le carbène concerné. En dehors de la stabilisation engendrée par les effets stériques, les NHCs sont aussi stabilisés

¹¹⁸ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11027.

¹¹⁹ D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1021.

¹²⁰ A. Tudose, A. Demonceau and L. Delaude, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5356.

¹²¹ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1962**, 1, 75.

¹²² G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 4073.

par les effets électroniques engendrés par la donation des orbitales pleines des deux azotes adjacents dans l'orbitale vide p_π du carbène. Cette donation entraîne une déstabilisation de l'orbitale p et à l'augmentation de son écart avec l'orbitale σ pleine du carbène, ce qui confère à ce carbène un caractère singulet (présence d'un doublet électronique et d'une orbitale vacante). Grâce à ces propriétés intéressantes, les complexes des métaux de transition à ligands NHCs sont d'excellents systèmes pour les processus catalytiques.

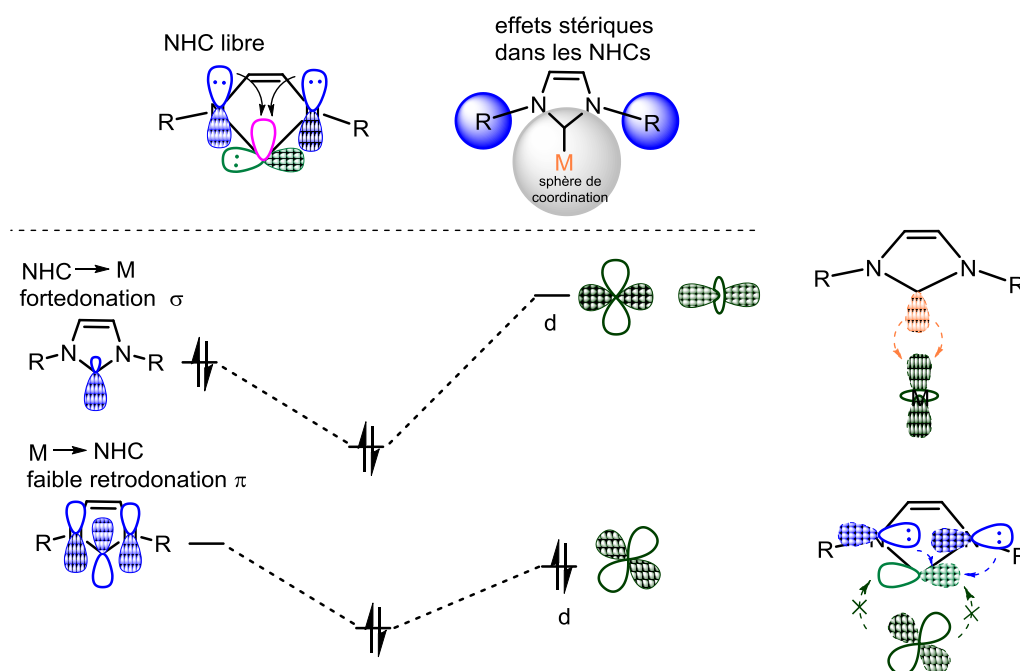


Schéma 92 : différents effets stériques dans le NHC libre et interactions orbitaires entre le centre métallique et le ligand NHC.

I.1.1.1. Propriétés électroniques des NHCs

Les NHCs sont des ligands neutres, de type L, riches en électrons et présentent un fort caractère σ donneur. Dans des cas où la coordination vis-à-vis d'un centre métallique conduit à un complexe moins stable, la rétrodonation peut contribuer de manière importante à la stabilisation du centre métallique.¹²³ Il a été démontré que l'énergie d'interaction totale orbitale dans le complexe peut atteindre les 30%. Cela dépend du métal impliqué, des co-ligands associés, des substituants sur le NHC et l'orientation du NHC. Comme pour les ligands phosphines pauvres en électrons décrits dans le chapitre 1, dans les NHCs, le caractère σ -donneur de la liaison NHC $\rightarrow$ Métal peut être quantifiée par mesure des fréquences de vibration des ligands CO dans les complexes carbonyles $\text{LRh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ou $\text{LNi}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{NHC}$).¹²³ Par comparaison avec les ligands phosphines, trialkyles phosphines, triphosphites et

¹²³ S. Díez-González, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 874.

imidazoliophosphines, il apparait que les NHCs sont des ligands plus σ -donneur que les trialkylphosphines, les triphosphites et les imidazoliophosphines (**Schéma 94**). Ils induiraient donc une densité électronique plus importante dans la sphère de coordination du métal.

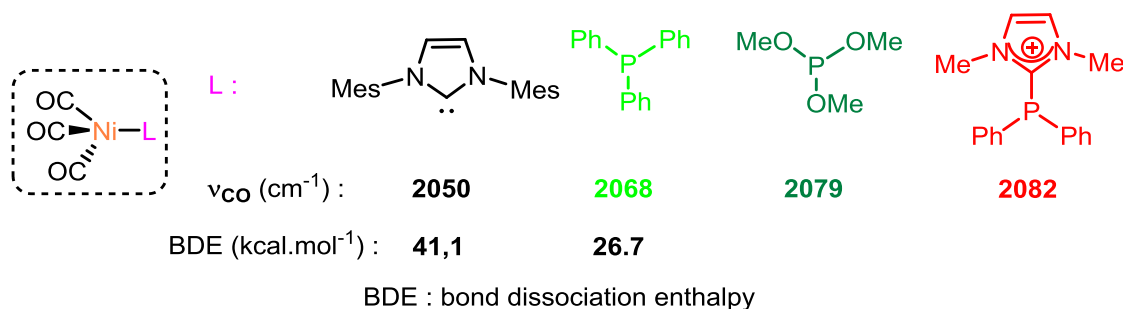


Schéma 93 : fréquences de vibration des ligands carbonyles dans les complexes $LNi(CO)_3$ et valeurs d'énergie de dissociation des liaisons.

L'un des problèmes lors de la synthèse des ligands à motif imidazolyle est la stabilité des liaisons M-P-imidazolium ou M-NHC. Cette stabilité est problématique car l'emploi de ces entités en catalyse nécessite des systèmes adaptés d'autant plus que certaines réactions catalytiques sont effectuées dans des milieux agressifs (température, acidité, basicité...). D'où la nécessité d'étudier la stabilité des NHCs. Il a été rapporté que les liaisons NHC-M étaient très fortes et stables que les liaisons phosphine-métal (valeurs des énergies de dissociation «BDE» des carbènes supérieures aux valeurs des phosphines).¹²³

I.1.1.2. Propriétés stériques des NHCs

Dans le cas des ligands phosphine, l'encombrement stérique est quantifié par la détermination de l'angle de cône de Tolman. Il n'en est pas de même pour les NHCs dont la contrainte stérique est difficile à quantifier car ils possèdent une forme intrinsèquement anisotropique. Du point de vue structural, les substituants R des atomes d'azotes du NHC sont dirigés vers le métal en l'enveloppant, formant ainsi une « poche » autour de ce dernier. Cette disposition induit un fort impact sur la forme du ligand et induit une contrainte stérique sur la sphère de coordination du métal. Pour quantifier cette contrainte stérique, Nolan *et coll.* ont introduit le paramètre %V_{occ} qui correspond au volume occupé par les atomes du ligand à l'intérieur de la sphère de coordination du métal. Une étude comparative des valeurs %V_{occ} des ligands phosphines et NHCs a été réalisée, il apparait que les NHCs exercent généralement une contrainte stérique plus importante que les phosphines car les valeurs %V_{occ} sont plus grandes (**Schéma 95**).

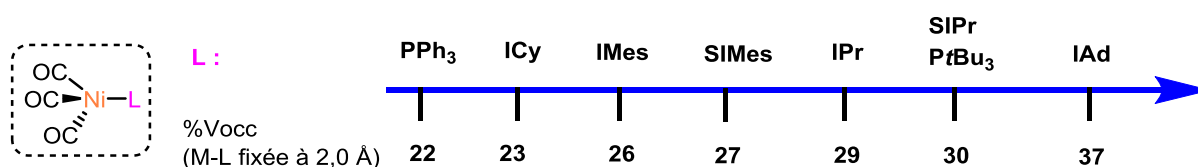


Schéma 94 : paramètres stériques (%Vocc) pour quelques ligands NHCs et phosphines.

I.2. Complexes à ligands phospho-carbonés hybrides « riches-pauvres »

Après avoir présenté les caractéristiques des ligands donneurs et accepteurs, ces deux familles peuvent être combinées dans un seul complexe métallique pour conduire à un complexe hybride Ligand Donneur-Métal-Ligand Accepteur (LD-M-LA). Des complexes de ce type existent dans la bibliographie, par exemple les complexes hybrides ambiphiles phosphine-métal-borane ont été décrits par Stephan et Erker.¹²⁴ Le ligand phosphine est le motif donneur et le borane joue le rôle du motif accepteur. En version imidazolium, le groupe de R. Poli s'est intéressé à la préparation de sels d'imidazoliophosphine bifonctionnels et leur utilisation comme ligands ou précurseurs de ligands pour la synthèse des complexes de Ni^{II} zwitterioniques et leur utilisation dans le couplage de Kumada Corriu (Schéma 96).¹²⁵ Dans le premier test visant à l'obtention d'un complexe Ni^{II}-carbene, le ligand **8** a été déprotoné en utilisant une base à basse température suivi par l'ajout du précurseur Ni^{II} (NiBr₂ or NiBr₂(DME)). La formation du complexe **10** est mise en évidence par analyse RMN ¹H et ³¹P par la disparition du proton du noyau imidazolium dans les précurseurs **III.1** et **III.2**. Cependant, ce complexe **III.3** n'a pas pu être isolé et caractérisé (Schéma 96a).

Par la suite, le même groupe a rapporté les travaux sur la réactivité de ces mêmes sels d'imidazoliophosphine bifonctionnels avec le précurseur [Ir(COD)Cl]₂ dans les mêmes conditions qu'en version nickel mais en absence d'une base.¹²⁶ En partant du sel **III.4**, le complexe **III.6** hydruure est obtenu via l'intermédiaire Ir^I **III.5** à température ambiante dans le THF ou le DCM. Au cours de cette transformation, il se produit une insertion du métal dans la liaison C-H à la position C5 du noyau imidazolium sans l'utilisation (Schéma 96b).

¹²⁴ a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50; b) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.

¹²⁵ a) J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 433; b) J. Wolf, A. Labande, M. Natella, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 205.

¹²⁶ J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3024.

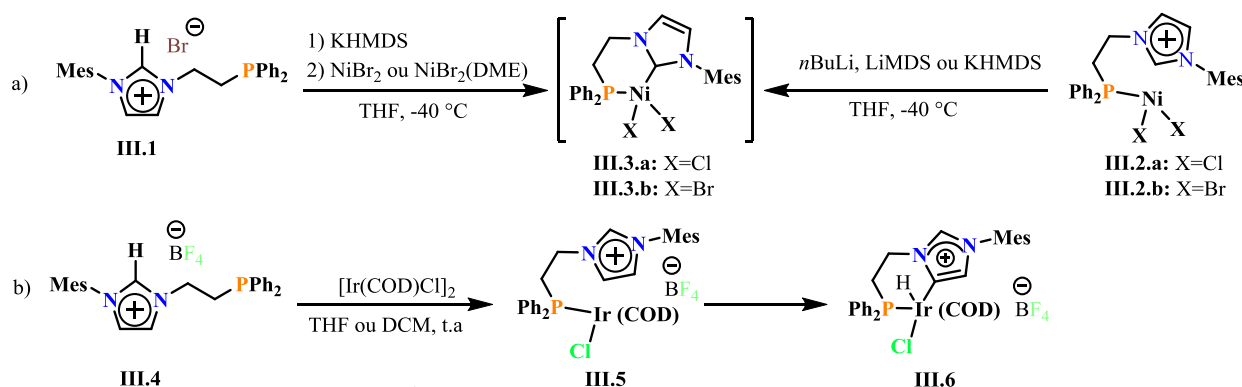


Schéma 95 : synthèse des complexes de Ni et Ir à ligand bifonctionnels phosphine-imidazolium.

Dans la même optique, Rheingold *et coll.* ont reporté la synthèse d'une série de complexes Cp*Ir bifonctionnels à ligand phosphine-imidazolium.¹²⁷ L'action du précurseur phosphine-imidazolyl **III.7** avec le complexe [Cp*IrCl₂]₂ permet d'accéder au complexe **III.8** à température ambiante. Par chauffage du complexe **III.8** à 100°C, le noyau imidazole se tautomérise complètement conduisant ainsi à la formation du complexe **III.9** dans lequel le groupement NH peut être déprotoné pour donner le complexe **III.10**.

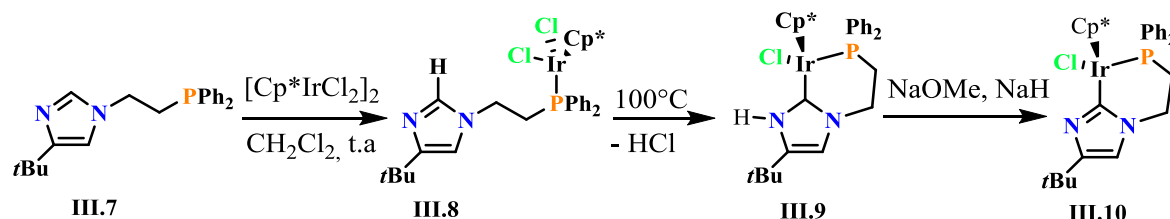


Schéma 96 : synthèse des complexes d'Ir à ligands phosphine-imidazolylidène et phosphine-imidazole.

I.3. Travaux antérieurs et nouveaux objectifs

Dans l'équipe, nous développons la synthèse et la chimie de coordination des ligands imidazoliophosphines basés sur le motif *o*-phénylène. Les premiers complexes de divers métaux de transition ont été synthétisés en version pauvre-pauvre ou riche-riche (LP-M-LP ou LR-M-LR). Tout récemment, l'équipe a décrit les complexes de PdCl₂ neutre et cationique basés sur le motif ligands hybrides riche-pauvre de type NHC-M-phosphine pauvre.¹²⁸ Le complexe cible hybride **III.14** (Schéma 98) a été préparé, il est obtenu de trois manières : i)

¹²⁷ V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasqual, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13200.

¹²⁸ L. Dubrulle, C. Poidevin, C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 313.

par coordination directe du ligand libre NHC-imidazol(i)ophosphine *cis*-chelatant¹²⁹ **III.11**; par extrusion du motif phosphénium Ph_2P^+ à partir du précurseur Pd^{II} (imidazoliophosphine) **III.12**; ou encore par N-méthylation sélective de la partie neutre du complexe de palladium **III.13**. Il a été démontré par des calculs théoriques que dans le complexe hybride **III.14**, le transfert de charge se produisait de la partie donneuse NHC vers la partie acceptrice imidazoliophosphine, permettant ainsi de déterminer le caractère « push-pull » de ce complexe.

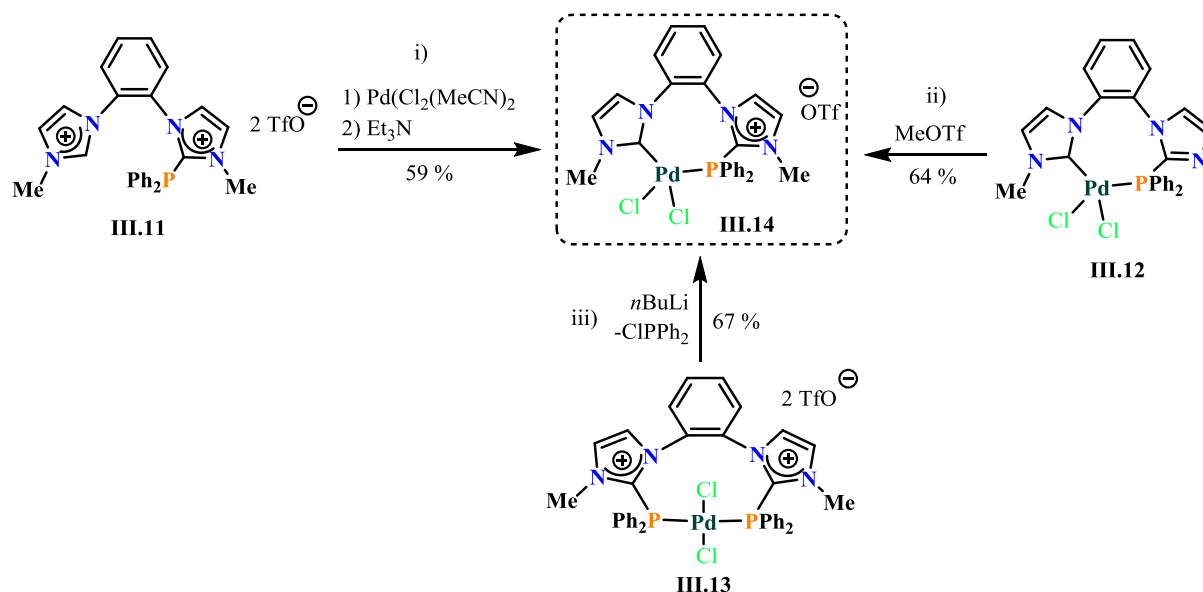


Schéma 97 : synthèse du complexe hybride **III.14** à partir de la phosphine dicationique **III.11**, du complexe neutre **III.12** et du complexe dicationique **III.13**.

Il s'agit ici des premiers résultats en série palladium, dans la continuité de ces travaux, nous envisageons d'étendre le concept sur d'autres centres métallique notamment le rhodium. Il est question de voir si en série rhodium, la réactivité sera la même et s'il y aurait transfert de charge du motif NHC vers le motif imidazoliophosphine. Dans cette série, il sera également possible de préparer les complexes de rhodium avec des ligands carbonyles en vue de déterminer le pouvoir donneur-accepteur des différents motifs des complexes hybrides.

¹²⁹ Y. H. So, *Macromolecules* **1992**, 25, 516.

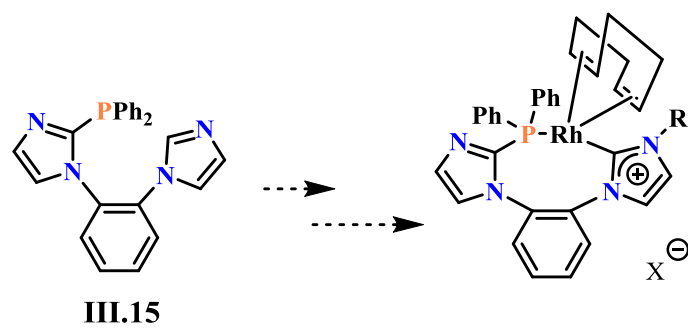


Schéma 98 : complexe hybride envisagé en série rhodium.

RESULTATS ET DISCUSSION

II. Résultats et discussion

Comme dans les chapitres précédents, les ligands et complexes visés dans cette partie sont échafaudés sur le motif 1,2-di(N-imidazolyl)benzène. A titre de rappel, nous visons ici les complexes à ligands hybrides (donneur-accepteur) en série rhodium contrairement aux récents travaux antérieurs de l'équipe qui étaient axés sur la série palladium. Le substrat de départ **III.15** a été choisi comme précurseur du complexe **46**. Il est obtenu par déprotonation d'un noyau imidazole avec 1 équivalent du *n*BuLi puis addition d'un équivalent de la chlorodiphénylphosphine. Le complexe neutre **46** est formé après déprotonation du deuxième noyau imidazole du précurseur **III.15**¹²⁸ par le *n*BuLi suivi de l'ajout de 0,5 équivalent du dimère [Rh(COD)Cl]₂ dans le THF. Le complexe formé est isolé après filtration sous argon et lavage au toluène avec un rendement de 60 % (Schéma 99). La caractérisation complète a été faite dans le benzène deutéré car dans les solvants acides, une polymérisation est observée.

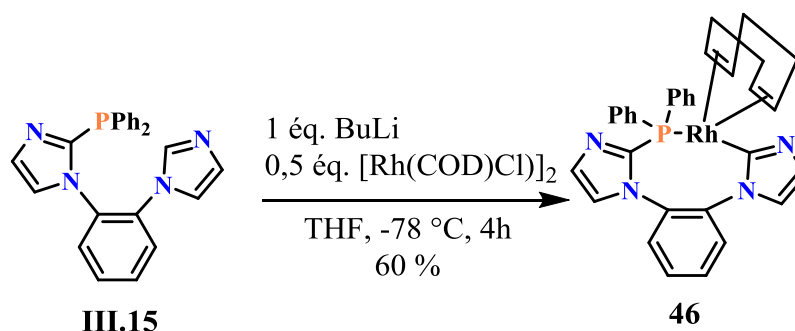


Schéma 99 : préparation du complexe de Rh(I) neutre **46** à partir du ligand **III.15**.

Le complexe **46** a été caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse (ESI : $m/z = 605,13$). Alors qu'en RMN ³¹P, la présence d'un doublet à $\delta_P = +12,55$ ppm confirme la formation de la liaison P – Rh avec une constante de couplage de $J_{P-Rh} = 143,5$ Hz, en RMN ¹³C la formation de la structure cyclique induit un important déblindage de l'atome de carbone C10 ($\delta_C = +180,82$ ppm) directement lié à l'atome de rhodium, il résonne sous forme de doublet de doublet avec des constantes de couplage $J_{C-Rh} = 42,9$ Hz et $J_{C-P} = 15,1$ Hz. Le carbone C1 résonne sous forme de doublet à $\delta_C = +146,13$ ppm avec une constante de couplage $J_{C-P} = 49,2$ Hz ; le couplage entre l'atome de carbone (C1) et l'atome de rhodium n'est pas observé.

Après la synthèse du complexe neutre **46**, l'accès à ces analogues cationiques **47** et **48** a été envisagé. La procédure consiste à quaterniser un ou deux atomes d'azote par ajout respectivement de 0,9 ou 2 équivalents de méthyle triflate sur le complexe neutre **46** en

solution dans le dichlorométhane à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au bout de 4h de réaction, dans les deux cas, la formation de produits non identifiables est observée. Par contre, lorsque le mélange réactionnel est laissé une nuit (sous agitation ou au repos), un précipité jaune se dépose ; il s'agit du complexe **49** isolé avec un rendement de 80 %. Il est caractérisé en RMN ^{31}P par un signal qui résonne sous forme de doublet à $\delta_{\text{P}} = +9,8\text{ ppm}$, avec un léger blindage par rapport au complexe **46** analogue ($\delta_{\text{P}} = +12,55\text{ ppm}$) (Schéma 100).

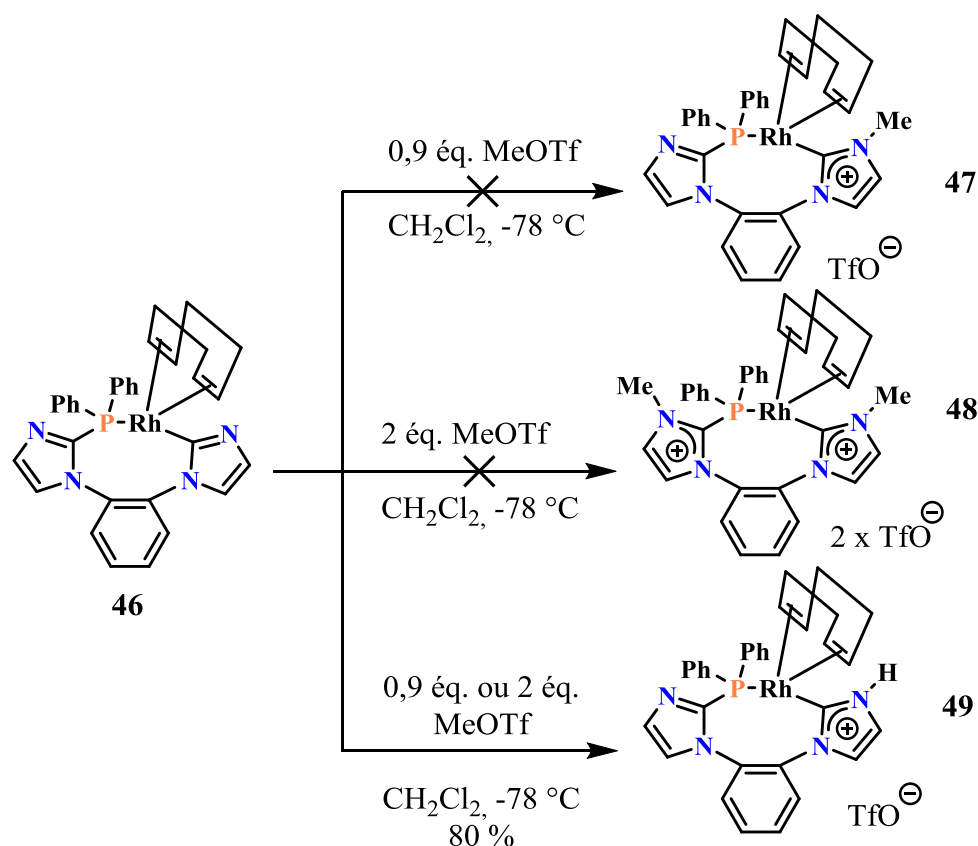


Schéma 100 : tentatives de synthèse des complexes **46** et **47** à partir du complexe neutre **46**, et obtention spontanée du complexe cationique **49**.

Au vu de ce résultat, il apparaît que la quaternisation par le MeOTf ne peut se poursuivre au-delà de la mono-méthylation. De façon surprenante, les analyses par spectroscopie de masse des complexes obtenus ne révèlent pas les masses correspondantes aux entités attendues. Seulement la masse correspondante au complexe de départ **46**, c'est-à-dire ESI : $m/z = 605,13$ est observée. Les analyses par RMN ^1H et ^{13}C confirment également les résultats de spectroscopie de masse car le signal qui correspondrait au groupement méthyle n'a pas été repéré (ni sur l'un des atomes d'azote sous forme de singulet, ni sur l'atome de rhodium sous forme de doublet).

Cependant la différence des déplacements chimiques des deux composés ($\delta_P = +9,5$ ppm pour **46** et $\delta_P = +12,55$ ppm pour **49**) ainsi que la différence de multiplicité entre les protons H_7 et H_8 (doublet) dans le complexe neutre **46** et H_7 et H_8 (triplet) dans le complexe **49** indiquent que les deux complexes sont différents.

L'analyse RMN ^1H montre la présence d'un proton à 12,68 ppm qui présente des corrélations intermoléculaires avec les protons H_7 et H_8 , et des corrélations inter-spatiales avec le proton à 5,53 ppm du fragment cyclo-octadiène (**Figure 14**). Au regard de toutes ces analyses, RMN et spectroscopie de masse, la mono- et dimétylation ne se produiraient pas en présence de MeOTf dans ces conditions. C'est plutôt une mono-protonation qui prend place conduisant en définitive au complexe mono-cationique **49**.

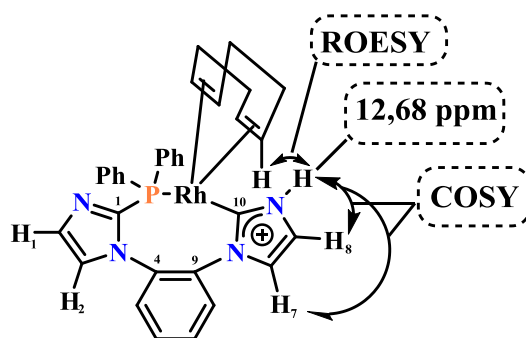


Figure 15 : représentation du complexe **49** et mise en évidence des corrélations H-H.

Afin d'affiner ce résultat dans l'objectif de confirmer la formation du complexe **49**, nous avons entrepris la protonation du complexe neutre **46** avec l'acide triflique (TfOH) en lieu et place du MeOTf. Du point de vue expérimental, lorsque la réaction est effectuée dans le dichlorométhane, le complexe **49** est obtenu et caractérisé par spectroscopie de masse, par RMN ^1H et ^{13}C , malgré un léger shift observé en RMN ^{31}P ($\delta_P = +11,27$ ppm vs $\delta_P = +9,80$ ppm) (**Schéma 101**). La structure proposée de composés **49** est confirmée par diffraction aux rayons X après analyse d'un cristal obtenu dans une solution de DCM à -20 °C (**Figure 15**).

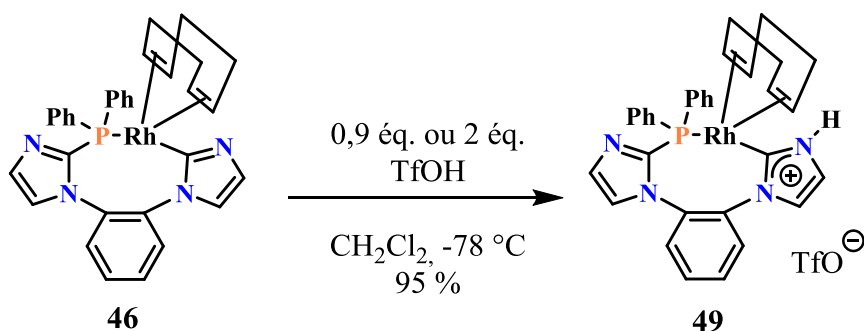


Schéma 101 : préparation du complexe cationique **49** par protonation à l'acide triflique (TfOH).

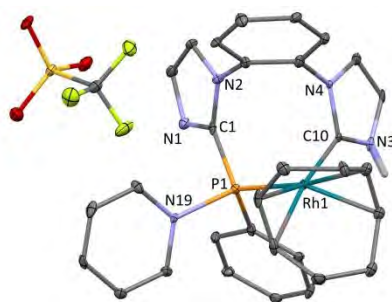


Figure 16 : complexe cationique **49**.

Cependant, lorsque la réaction est réalisée dans le toluène, un résultat surprenant est obtenu : le complexe **49** attendu est isolé avec un rendement de 40 % accompagné du complexe **50** majoritaire et inattendu avec un rendement de 60 %. Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P de ces deux complexes sont respectivement $\delta_{\text{P}} = +9,8$ ppm et $\delta_{\text{P}} = +23,0$ ppm. Ils ont été entièrement séparés par précipitation. L'obtention de ce nouveau complexe **50** est particulièrement étonnante car les caractéristiques en RMN ^1H et ^{13}C sont quasi similaires au complexe **49**. Le déblindage de l'atome de phosphore est dû à la réactivité du centre métallique qui se coordine avec la moitié d'une unité de toluène activé (**Schéma 102**).¹³⁰

¹³⁰ A. Capapé, M. Crespo, J. Granell, A. Vizcarro, J. Zafrilla, M. Font-Bardía, X. Solans, *Chem. Commun.* **2006**, 4128.

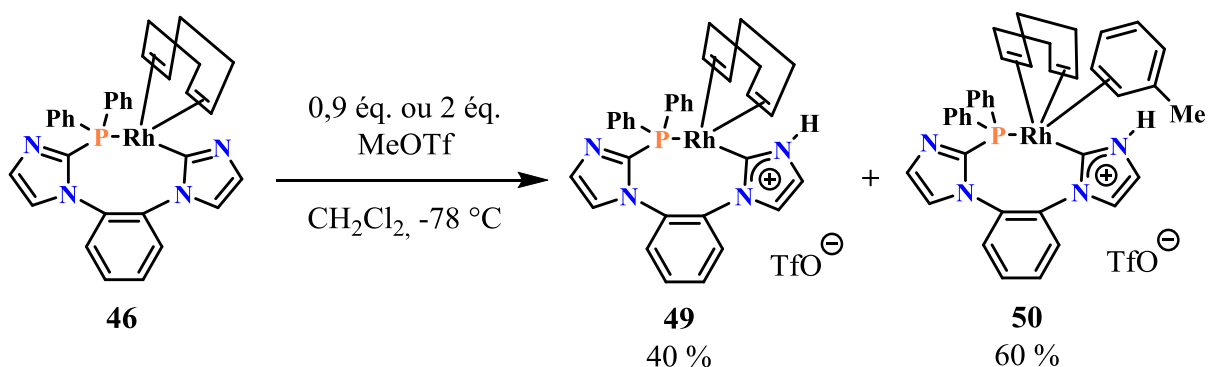


Schéma 102 : protonation du complexe neutre **46** avec activation du toluène.

A ce niveau d'étude, il est trop tôt pour proposer un mécanisme justifiant la formation de **49** puisque aucun intermédiaire n'a été formellement détecté en RMN ³¹P. Il est possible d'envisager que le chemin réactionnel fait d'abord intervenir la méthylation sur le centre métallique, formant un complexe intermédiaire puis migration de l'hydrogène porté par le groupement méthyle sur l'azote libre du noyau imidazole.

Par comparaison avec les résultats en série palladium, il apparaît que le ligand **III.15** présente une réactivité différente. Alors qu'en série palladium, la quaternisation de l'atome d'azote se produit facilement, en série rhodium, l'action du MeOTf conduit à une protonation. Ces travaux mériteraient une étude encore plus poussée pour comprendre d'avantage la réactivité observée. D'autres agents de méthylation pourront être également testés.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, il était question de développer des structures phosphines cationiques et complexes hybrides c'est-à-dire comportant une partie donneuse et une partie acceptrice. Le but de construire ce type d'entité est d'obtenir des complexes ou des molécules organiques dans lesquels il pourrait se produire un transfert de charge intramoléculaire. Ces entités présentent généralement des applications médicales et possèdent des propriétés photochimiques. La stratégie de synthèse à partir du motif 1,2-di(N-imidazolyl)benzène a donc été la suivante : i) introduction de la mono-phosphine sur un noyau imidazole ; ii) ensuite, double coordination du centre rhodium (P-coordination et C-coordination) sur la phosphine et sur le deuxième noyau imidazole libre réalisée de façon simultanée ; iii) quaternisation d'un atome d'azote. Deux complexes de rhodium(I) **49** et **50** cationiques ont été ainsi isolés. Nous avons incorporé dans ces complexes un ligand X anionique (imidazolyl) hautement réactif favorisant la protonation de l'atome d'azote. Une étude comparative avec les complexes de palladium analogues à ligand L **III.15** a permis de mettre en évidence une différence de réactivité.

***CHAPITRE IV (PERSPECTIVES) : LES YLURES DE
PHOSPHONIUM***

Au cours de ce projet de thèse, un quatrième axe de travaux a été envisagé, il s'agit de la synthèse des complexes de métaux de transition à ligand phosphine cationique C-donneur à chiralité portée par l'atome de phosphore de type ylure de phosphonium. Des travaux préliminaires sur cette thématique en version achirale ont été réalisés par Carine Maaliki dans le cadre de sa thèse dans l'équipe. Elle a mis au point la synthèse des ylures de phosphonium achirales à squelette *ortho*-phénylène.¹³¹

Dans la continuité de ces travaux, nous avons envisagé de développer la version chirale basée sur le squelette phényl-1,2-diphosphine. Le groupe de S. Juge a développé une méthode efficace de synthèse asymétrique de mono- et diphosphines à phosphore stéréogénique.¹³² La diphosphine **A** (**Schéma 103**), synthétisée par ce groupe a été choisie comme précurseur des ylures de phosphonium visés dans ce projet.¹³³

Par addition de 0,9 équivalent de méthyle triflate sur le (*S*)-**A** ou (*R*)-**A** dans le dichlorométhane à 0 °C, il se produit une double méthylation conduisant à la formation des phosphoniums (*S*)-**51** et (*S*)-**52** ou (*R*)-**51** et (*R*)-**52** avec un rendement global de 95 % et un rapport de 3 : 1 (**Schéma 103**). Malgré l'emploi du méthyle triflate en défaut, la méthylation n'est pas sélective sur un seul atome de phosphore. Noter ici que le produit de double méthylation n'a pas été observé.

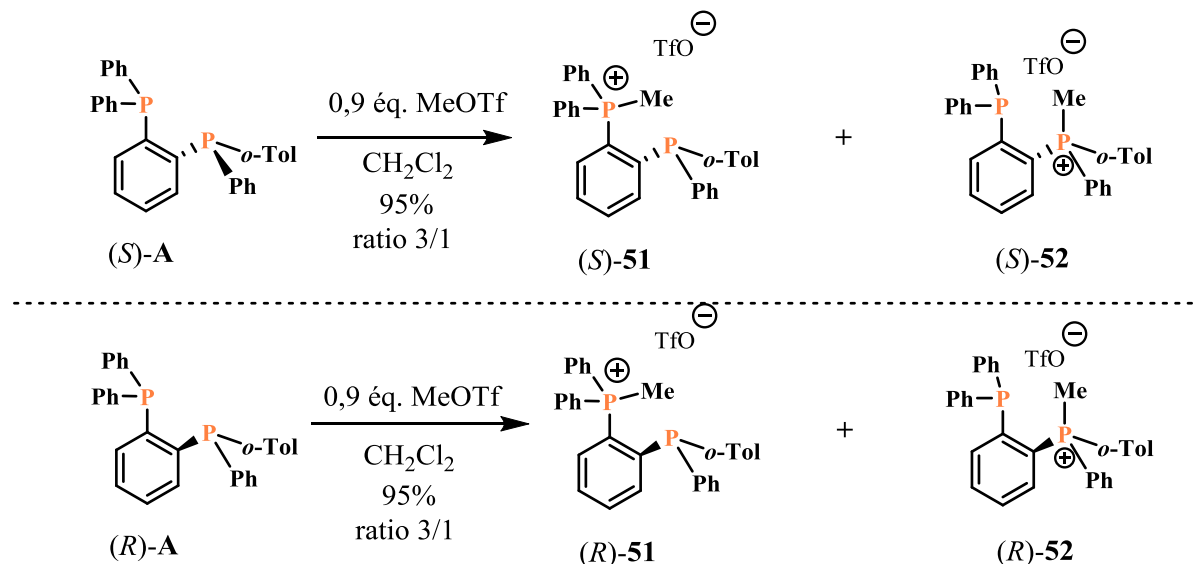


Schéma 103 : préparations des phosphoniums à partir de la diphosphine **A**.

¹³¹ Thèse C. Maaliki, soutenue le 22 Novembre 2012.

¹³² S. Juge, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6357.

¹³³ S. Juge, J. Bayardon, E. Remond, H. Laureano, J. C. Henry, F. Leroux, F. Colobert, *PCT Int. Appl.* 2013007724, **2013**.

Les structures des phosphoniums **51** et **52** ont été confirmées par analyse RMN ^{31}P du mélange. En effet, le spectre du mélange apparaît sous la forme d'un système classique AX. Le phosphonium **51** résonne sous forme de deux doublets à $\delta_{\text{P}} = -21,75$ ppm et $+20,73$ ppm avec une constante de couplage de 24,29 Hz ; et le phosphonium **52** résonne à $\delta_{\text{P}} = -14,52$ ppm et $+22,10$ ppm avec des constantes de couplage respectives de 22,67 Hz. L'atome de phosphore (IV) résonne à faible champ contrairement à celui du phosphore (III).

Le phosphonium **51** a été isolé sous forme d'une poudre blanche avec 65 % de rendement après recristallisation dans une solution de DCM/ Et_2O . L'analyse par DRX a permis de confirmer les structures des phosphoniums (*S*)-**51** et (*R*)-**51** (Figure 16). Par le phosphonium **52** a été isolé avec un enrichissement de 90%.

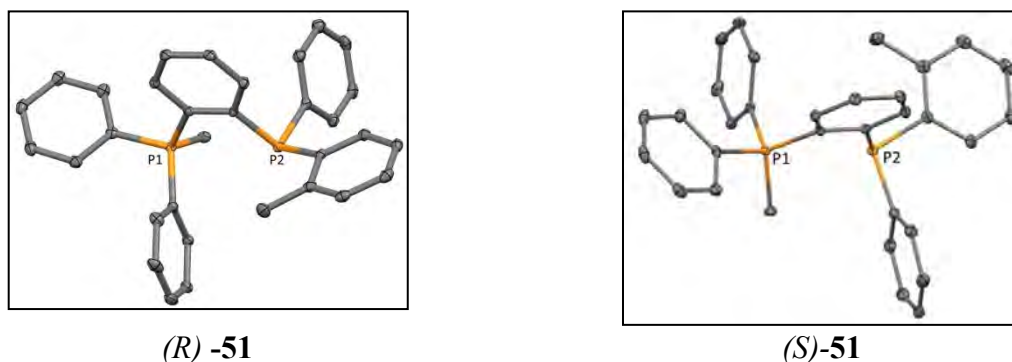


Figure 17 : structure cristallographique des phosphoniums (*R*)-**51** et (*S*)-**51**.

Une étude de la chimie de coordination de ces phosphoniums vis-à-vis du centre métallique rhodium a par la suite été envisagée. L'action de 0,5 équivalent du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sur le phosphonium **51** en présence de $n\text{BuLi}$ dans le THF à température ambiante a permis **53** avec un rendement de 85 % après 3 heure (Schéma 104). Ici, la présence du $n\text{BuLi}$ est nécessaire car il permet l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle. Le complexe de rhodium **53** est mis en évidence en RMN ^{31}P par la présence de deux doublet de doublet qui résonnent respectivement à $+33,25$ ppm et $+28,90$ ppm. Ce complexe a été entièrement caractérisé par RMN multi noyau. Cependant aucune structure cristallographique n'a pu être obtenue malgré des multiples tentatives de recristallisation.

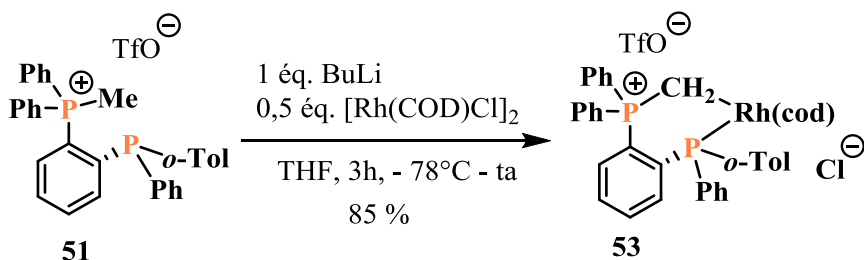


Schéma 104 : synthèse du complexe de rhodium **53**.

L'activité optique de **53** a été évaluée à $[\alpha]_D \approx +8^\circ$ ($c = 0,4$, CH₂Cl₂).

Les objectifs visés dans cette partie étant d'obtenir préférentiellement le phosphonium ou le complexe dans lequel la charge cationique serait portée par l'atome de phosphore P-chirogène d'une part et d'obtenir un complexe chiral d'autre part, différentes alternatives sont envisagées en perspective de ces travaux:

- Protéger l'atome de phosphore achiral afin de favoriser la méthylation sélective sur le phosphore P-chirogène.
- Remplacer le groupement *o*-tolyle par un groupement plus encombrant afin d'augmenter l'encombrement stérique autour de l'atome de phosphore.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans la catégorie des phosphines α -dicationiques, et plus particulièrement des diimidazoliophosphines, les BODIMIOP et leurs précurseurs BODIMOP neutres, présentent donc des caractéristiques conformationnelles et coordinantes sans précédent.

Les BODIMOP et BODIMIOP P-substituées par des groupements dialkylamino (NMe_2 , NiPr_2), et plus particulièrement la version NiPr_2 , manifestent un comportement inédit vis à vis de l'oxydation (par *m*CPBA ou H_2O_2), deux stéréo-conformères du BODIMOPO produit étant observés dans un rapport 1/3. Une étude RMN détaillée (RMN 1D-2D, ^1H , ^{31}P , VTP, EXSY) a permis de démontrer que l'isomère majoritaire correspond à l'oxyde de phosphine où le P-substituant amino se situe du même côté que le pont *o*-phénylène (isomère *endo*), stéréosélectivité dont l'origine stérique a été indiquée par une étude théorique sur la base de calculs DFT.

A titre de perspective, on peut naturellement envisager la généralisation de l'étude aux thiophosphines analogues dont les propriétés de S-coordination pourraient être étudiées. De même pour les dérivés alkylidènephosphoranes des BODIMIOP, ylures de sels de phosphonium « BODIMOPIUM », qui posent le défi de la synthèse de ces derniers trications où la tension électrostatique de trois charges positive adjacentes pourrait donner lieu à des réactivités inattendues.

Enfin, les propriétés biologiques des phosphinamides de type oxyde de BODIMOP et BODIMIOP méritent d'être évaluées, en particulier en tant qu'anxiolitiques pour comparaison avec leurs analogues benzodiazépines (voir suggestions en introduction).

Dans le chapitre II, nous-nous sommes intéressés à la synthèse des premiers exemples des imidazolio- et cyclopropénio-phosphines chirales. Après avoir exposé en introduction des méthodes et exemples sur les ligands phosphine chirales et quelques applications, nous avons par la suite décrit la synthèse des ligands visés. Les entités sont toujours basées sur les squelettes 1,2-di(N-imidazolyl)benzène ou du précurseur bis(diisopropylamino-cyclopropénium). La stratégie a été la même, c'est-à-dire, déprotonation, addition des dérivés chlorophosphines et enfin quaternisation. Des ligands phosphines à chiralité centrale comportant une charge positive en position α de l'atome de phosphore sont ainsi obtenus et leurs propriétés de coordination exposées. Deux cas de chiralité sont distingués : des phosphines cationiques à chiralité électrostatique et des phosphines à chiralité électro-stérique.

Le dédoublement est la méthode la plus efficace pour la résolution de ces phosphines chirales. Nous avons pu isoler différents complexes de palladium à ligand phosphine chirale,

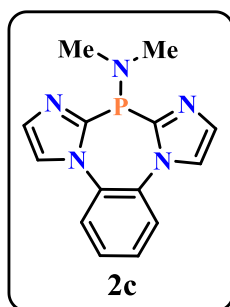
dont l'analyse en diffraction des rayons X met en évidence un raccourcissement de la liaison N^+-C et un allongement de la liaison $N-C$ par rapport à la BODIMOP et illustre une délocalisation de la charge positive sur l'ensemble du squelette imidazolium. Il a été démontré selon une étude de l'activité optique que l'effet électrostatique reste minime sur la chiralité.

Dans le troisième chapitre de cette thèse, les travaux ont été focalisés sur le centre métallique rhodium. La stratégie de synthèse est toujours la même que dans les deux chapitres précédents. Deux complexes de rhodium (I) **45** et **46** ont été isolés. Il a été démontré que la quaternisation de l'atome d'azote dans l'objectif de polariser le ligand est fonction de la nature du ligand anionique X. Plus ce ligand est hautement réactif, plus la quaternisation est mieux, montrant ainsi une différence de réactivité des ligand donneur-accepteur vis-à-vis du palladium et du rhodium. Des études complémentaires sont en cours pour comprendre la réactivité de ces ligands.

PARTIE EXPERIMENTALE

General procedure for the synthesis of 2c-d.

To a solution of 1,1'-(1,2-phenylene)bis(imidazole) **1** (2.38 mmol) in THF (20 mL) cooled to -78°C was added *n*BuLi (2.5 M in hexane, 4.76 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After addition of dialkylphosphoramidous dichloride (2.38 mmol) at -30°C , the solution was warmed to room temperature and stirred for 4 hours. After evaporation of the solvent reduced pressure, the residue was dissolved in toluene (2 x 150 mL) and filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure to give **2c-d** as white solids.



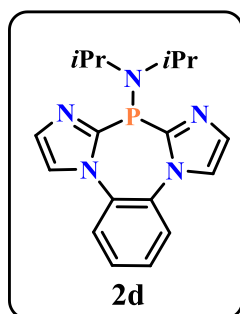
White powder; mp: 215°C ; yield: 56%.

^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.48 (brs, 4H, H_{ar}), 7.34 (brs, 2H, H_{ar}), 7.31 (brs, 2H, H_{ar}), 3.17 (s, 3H, CH_3), 3.15 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 151.10 (d, J_{CP} = 17.8 Hz, C_{ar}), 131.76 (CH_{ar}), 130.80 (C_{ar}), 128.57 (CH_{ar}), 125.98 (CH_{ar}), 122.20 (CH_{ar}), 34.94 (CH_3).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ = +35.73 ppm.

MS (DCI- CH_4): 284.10 $[\text{MH}]^+$. HRMS (DCI- CH_4): m/z : calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{P}$ 284.1065; found, 284.1067.



White crystals (Recrystallization at -20°C in THF/ Et_2O); mp: 209°C ; yield: 40%.

^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.47 (brs, 4H, H_{ar}), 7.31 (brs, 2H, H_{ar}), 7.25 (brs, 2H, H_{ar}), 3.76 (brs, 2H, CH), 1.37 (brs, 12H, CH_3).

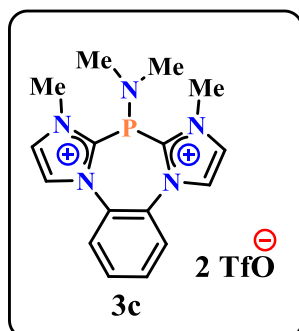
^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.25 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, C_{ar}), 131.47 (C_{ar}), 131.46 (CH_{ar}), 128.27 (CH_{ar}), 125.84 (CH_{ar}), 122.24 (CH_{ar}), 46.68 (CH), 19.18 (CH_3).

^{31}P NMR (CDCl_3): δ = +15.14 ppm.

MS (DCI- CH_4): 340.16 $[\text{MH}]^+$. HRMS (DCI- CH_4): m/z : calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{P}$ 340.1690; found, 340.1691.

General procedure for the synthesis of 3c-d.

To a solution of **2c-d** (1.76 mmol) at -78°C in DCM (25 mL) was added MeOTf (3.53 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 4 hours. The white precipitate was filtered off and washed with DCM (2 x 10 mL). After drying, **3c-d** were obtained as white powder.

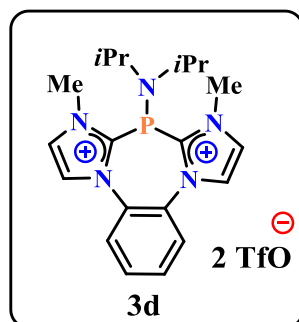


White solid, mp: 280°C , yield 82%.

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.07 (m, 2H, H_{ar}), 7.96-7.90 (m, 6H, H_{ar}), 4.21 (s, 6H, NCH_3), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.39 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN): δ = 144.74 (d, J_{CP} = 42.0 Hz, C_{ar}), 132.38 (CH_{ar}), 129.10 (C_{ar}), 127.88 (CH_{ar}), 127.61 (CH_{ar}), 126.01 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{ar}), 120.44 (q, J_{CF} = 317.0 Hz, CF_3SO_3), 44.55 (d, J = 20.0 Hz, NCH_3), 37.53 (d, J = 20.0 Hz, NCH_3), 34.50 (CH_3).

$^{31}\text{P NMR}$ (CD_3CN): δ = -18.01 ppm.



Colorless crystals (recrystallization at -20°C in DCM/ Et_2O); mp: 184°C ; yield 65%.

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.05-8.04 (m, 2H, H_{ar}), 7.96 (brs, 4H, H_{ar}), 7.88-7.89 (m, 2H, H_{ar}), 4.21 (s, 6H, NCH_3), 2.83 (br hept, J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH), 1.01 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH_3).

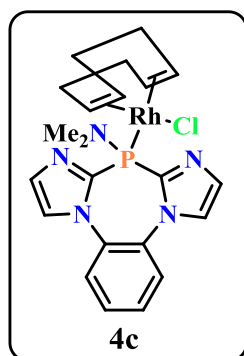
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN): δ = 144.19 (d, J_{CP} = 38.0 Hz, C_{ar}), 132.68 (CH_{ar}), 129.06 (C_{ar}), 127.87 (CH_{ar}), 127.79 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, CH_{ar}), 126.37 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{ar}), 121.06 (q, J_{CF} = 319.0 Hz, CF_3SO_3), 52.14 (CH), 52.02 (CH), 37.61 (NCH_3), 37.40 (NCH_3), 22.55 (CH_3), 22.48 (CH_3).

$^{31}\text{P NMR}$ (CD_3CN): δ = -31.37 ppm.

MS (ESI): 518.16 [$\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3$] $^+$. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_3\text{F}_3\text{PS}$ 518.1603; found, 518.1600.

General procedure for the synthesis of 4c-d.

To a solution of **2c-d** (0.44 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature, was added [Rh(COD)(Cl)]₂ (0.22 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, **4c-d** were isolated as an orange solid (98 %).

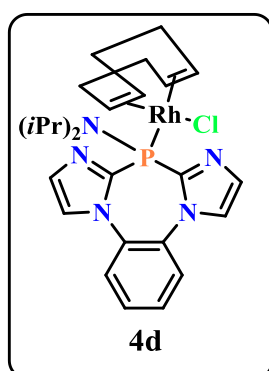


¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.48 (brs, 4H, H_{ar}), 7.34 (brs, 2H, H_{ar}), 7.31 (brs, 2H, H_{ar}), 3.17 (s, 3H, CH₃), 3.15 (s, 3H, NCH₃), 5.60 (brs, 1H, CH_{cod}), 5.40 (brs, 1H, CH_{cod}), 4.28 (brs, 2H, CH_{cod}), 3.22 (brs, 3H, NCH₃), 3.19 (s, 3H, CH₃), 3.10 (s, 3H, CH₃). 2.60-2.40 (m, 2H, CH_{2cod}), 2.20-1.94 (m, 3H, CH_{2cod}).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 144.1 (d, J_{CP} = 80.0 Hz, C_{ar}), 142.8 (d, J_{CP} = 68.5 Hz, C_{ar}), 138.6 (d, J_{CP} = 15.7 Hz, CH_{ar}), 131.5 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_{ar}), 131.3 (C_{ar}), 131.2 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{ar}), 131.0 (C_{ar}), 128.8 (d, J_{CP} = 12.1 Hz, CH_{ar}), 127.2, 125.6, 124.8 and 124.7 (CH_{ar}), 109.1 (d, J_{CP} = 11.2 Hz, CH_{cod}), 107.8 (d, J = 11.2 Hz, CH_{cod}), 71.7 (d, J = 12.1 Hz, CH_{cod}), 71.4 (d, J = 11.2 Hz, CH_{cod}), 35.9, 30.4, 29.4 and 26.4 (CH_{2cod}), 33.95 and 32.65 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = +58.05 (d, J_{PRh} = 183.7 Hz) ppm.

MS (ESI): 526.1 [M-Cl]⁺. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for C₂₄H₃₄N₅PRh 526.161; found, 526.1588.



mp : 209°C

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.69-7.63 (m, 1H, H_{ar}), 7.62-7.57 (m, 1H, H_{ar}), 7.53-7.51 (m, 1H, H_{ar}), 7.52-7.47 (m, 1H, H_{ar}), 7.41 (brs, 1H, H_{ar}), 7.23 (brs, 1H, H_{ar}), 7.23 (brs, 1H, H_{ar}), 5.19 (brs, 1H, H_{cod}), 4.97 (brs, 1H, CH_{cod}), 4.54 (brs, 1H, CH_{2cod}), 4.27 (brs, 1H, CH_{2cod}), 3.54 (brs, 2H, CH_{cod}), 2.60-2.46 (m, 2H, CH), 2.24-2.12 (m, 2H, CH_{cod}), 1.99-1.79 (m, 4H, CH_{2cod}), 1.74 (d, J = 7.00 Hz, 1H, CH₃), 1.71 (d, J = 6.80 Hz, 1H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 147.92 (d, J_{CP} = 70.2 Hz, C_{ar}), 146.98 (d, J_{CP} = 77.1 Hz, C_{ar}), 131.95 (C_{ar}), 131.44 (C_{ar}), 130.58 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, CH_{ar}), 130.33 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH_{ar}), 128.67,

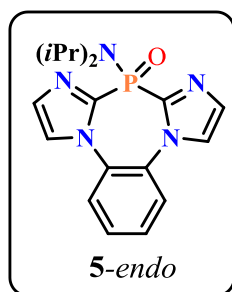
128.44, 127.12 and 125.10 (CH_{ar}), 123.36 (d, J_{CP} = 1.61 Hz, CH_{ar}), 123.01 (CH_{ar}), 107.42 (dd, J_{CRh} = 12.2, J_{CP} = 6.2 Hz, CH_{cod}), 105.66 (dd, J_{CRh} = 14.6, J_{CP} = 7.0 Hz, CH_{cod}), 78.56 (d, J_{CP} = 13.9 Hz, CH), 72.10 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, CH_{cod}), 70.54 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, CH_{cod}), 55.28 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, CH), 35.09, 30.86, 29.67 and 26.33 (CH_{2cod}), 26.11 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, CH₃), 24.78 (d, J_{CP} = 5.7 Hz, CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = +53.08 (d, J_{PRh} = 167.6 Hz) ppm.

MS (ESI): 582.22 [M-Cl]⁺. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for C₂₈H₄₂N₅PRh 582.2233; found, 550.2197.

General procedure for oxidation reactions.

To a solution of phosphine **2d** or **3d** (0.15 mmol) in DCM (3.0 mL) at room temperature, was added *m*CPBA (0.15 mmol), and the solution was then stirred for 3 h. After concentration under reduced pressure, the residue was washed with Et₂O (5.0 mL) and dried. From **2d**, an isomeric mixture of the P-oxide **5d** in a 3/1 *endo/exo* ratio was obtained. From **3d**, a single isomer of the P-oxide **6d** was obtained as white solid.



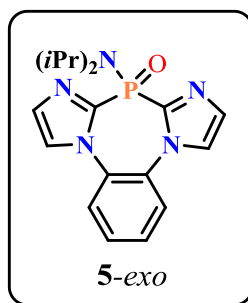
White solid (recrystallization at -20°C from MeCN/Et₂O).

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.60–7.50 (m, 4H, H_{ar}), 7.52 (brs, 2H, H_{ar}), 7.43 (brs, 2H, H_{ar}), 3.25 (hept, J = 6.7 Hz, 2H, CH), 0.87 (d, J = 6.7 Hz, 12H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 143.5 (d, J_{CP} = 186.0 Hz, C_{ar}), 132.3 (d, J_{CP} = 17.0 Hz, CH_{ar}), 131.0 (C_{ar}), 129.0 (CH_{ar}), 126.4 (CH_{ar}), 124.4 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, CH_{ar}), 48.2 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH), 22.8 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = -8.8 ppm.

MS (ESI): 356.2 [MH]⁺. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for C₁₈H₂₃N₅OP 356.1640; found, 356.1638.

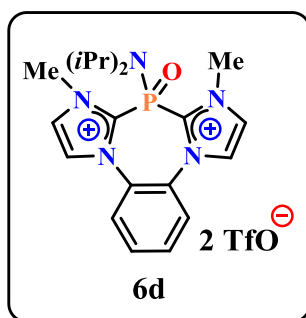


^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.68-7.57 (m, 4H, H_{ar}), 7.46 (brs, 2H, H_{ar}), 7.28 (brs, 2H, H_{ar}), 3.77 (hept, J = 6.9 Hz, 2H, CH), 1.56 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 147.73 (d, J_{CP} = 177.0 Hz, C_{ar}), 130.75 (C_{ar}), 130.37 (d, J_{CP} = 17.0 Hz, CH_{ar}), 128.82 (CH_{ar}), 126.02 (CH_{ar}), 124.04 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 47.79 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, CH), 22.79 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = +3.24 ppm.

MS (ESI): 356.2 $[\text{MH}]^+$. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OP}$ 356.1640; found, 356.1638.



ay a: Colorless crystals (recrystallization at -20°C from MeCN/Et₂O); mp: 233–235 $^\circ\text{C}$; yield 65 %.

Way b: To a solution of **5d** mixture (0.48 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) at room temperature, was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.96 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with Et₂O

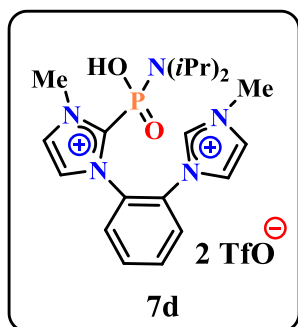
(10 mL), **6d** was isolated as a white solid (256 mg, 100 %). Recrystallization à -20°C in MeCN /Et₂O afforded colorless crystals.

^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.09 (brs, 2H, H_{ar}), 8.00-7.94 (m, 6H, H_{ar}), 4.33 (s, 6H, NCH_3), 3.57 (brhept, J = 6.8 Hz, 2H, CH), 0.95 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 135.0 (d, J_{CP} = 164.0 Hz, C_{ar}), 133.0 (CH_{ar}), 130.3 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, CH_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 127.8 (CH_{ar}), 127.4 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, CH_{ar}), 120.9 (q, J_{CF} = 320.0 Hz, CF_3SO_3), 50.7 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, CH), 38.4 (NCH_3), 22.6 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -13.4 ppm.

MS (ESI): 534.1 $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_4\text{F}_3\text{PS}$, 534.1552; found, 534.1560.



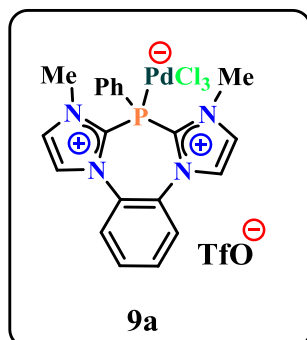
The aqueous treatment of **6d** leads to phosphinic acid **7d** (80 %).

¹H NMR (CD₃CN): δ = 8.00 (brs, 2H, H_{ar}), 7.90-7.86 (m, 3H, H_{ar}), 7.46-7.55 (m, 4H, H_{ar}), 4.30 (s, 3H, NCH₃), 3.95 (s, 3H, CH₃), 3.50-3.22 (m, 2H, CH), 1.01 (d, J = 5.9 Hz, 12H, CH₃).

¹³C NMR (CD₃CN): δ = 139.3 (d, J_{CP} = 75.5 Hz, C_{ar}), 137.8 (s, CH), 132.6 (CH_{ar}), 133.5 (d, J_{CP} = 3.2 Hz, CH_{ar}), 133.3 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{ar}), 123.3, 124.8 and 128.5 (CH_{ar}), 129.9 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 120.9 (q, J_{CF} = 320.0 Hz, CF₃SO₃), 49.8 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH), 38.4 (NCH₃), 36.5 (s, CH₃), 21.8 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, CH₃).

³¹P NMR (CD₃CN): δ = -5.9 ppm.

MS (ESI): 402.2 [M]⁺. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for C₂₀H₃₀N₅O₂P²⁺, 403.213; found, 402.2054.



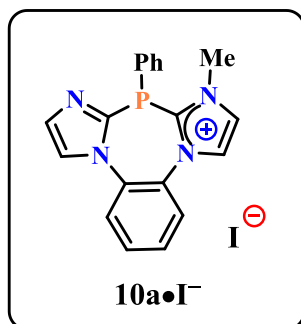
To a solution of **3a** (100 mg, 0.15 mmol) in dry CH₃CN (8.0 mL) was added K₂PdCl₄ (116 mg, 0.45 mmol) cooled to -20°C. The suspension was warmed to room temperature and stirred overnight, then filtered through the Buchner funnel and the filtrate was concentrated under reduced pressure affording **9a** as a yellow solid (31 mg, 30%).

¹H NMR (CD₃CN): δ = 8.87-8.77 (m, 2H, H_{ar}), 8.22 (brs, 2H, H_{ar}), 8.13 (brt, J_{HH} = 7.22 Hz, 1H, H_{ar}), 8.07-8.06 (m, 1H, H_{ar}), 8.01-7.97 (m, 2H, H_{ar}), 7.99 (brt, J_{HH} = 7.41 Hz, 1H, H_{ar}), 7.87-7.85 (m, 2H, H_{ar}), 7.84 (brs, 2H, H_{ar}), 3.33 (s, 6H, NCH₃).

¹³C NMR (CD₃CN): δ = 138.66 (d, J_{CP} = 51.25 Hz, C_{ar}), 137.88 (d, J_{CP} = 2.50 Hz, CH_{ar}), 135.07 (C_{ar}), 133.02 (CH_{ar}), 131.56 (d, J_{CP} = 13.75 Hz, CH_{ar}), 130.24 (d, J_{CP} = 1.25 Hz, CH_{ar}), 128.36 (CH_{ar}), 126.53 (d, J_{CP} = 2.50 Hz, CH_{ar}), 120.92 (q, J_{CF} = 320.08 Hz, CF₃SO₃⁻), 112.89 (d, J_{CP} = 58.75 Hz, C_{ar}), 40.34 (NCH₃).

³¹P NMR (CD₃CN): δ = + 6.82 ppm.

MS (ESI): 556.01 [M]⁺. **HRMS (ESI):** m/z : calcd for C₁₈H₂₃N₅OP 556.944; found, 556.9448.



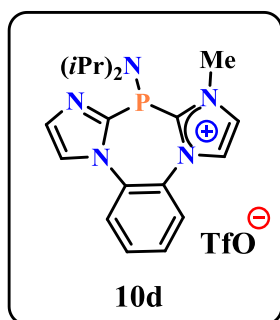
To a solution of **2a** (0.16 g, 0.50 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) at −78°C, was added methyl iodide (300 μL, 5.0 mmol). The solution was then stirred for 2 hours at room temperature. After evaporation of the solvent, and washing with Et₂O (30 mL), **10a•I[−]** was isolated as a white solid 144 mg, 87 %).

¹H NMR (CD₃CN): δ = 7.97 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{ar}), 7.87 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{ar}), 7.83 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H_{ar}), 7.50-7.47 (m, 3H, H_{ar}), 7.42-7.35 (m, 2H, H_{ar}), 7.12-7.03 (m, 3H, H_{ar}), 6.91 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{ar}), 4.29 (s, 3H, NCH₃).

¹³C NMR (CD₃CN): δ = 144.6 (d, *J*_{CP} = 39.0 Hz, C_{ar}), 141.3 (d, *J*_{CP} = 11.3 Hz, C_{ar}), 132.8 (d, *J*_{CP} = 17.6 Hz, CH_{ar}), 131.4 (CH_{ar}), 129.7 (d, *J*_{CP} = 15.1 Hz, CH_{ar}), 129.4 (CH_{ar}), 129.2 (CH_{ar}), 128.8 (d, *J*_{CP} = 6.3 Hz, CH_{ar}), 128.4 (d, *J*_{CP} = 5.0 Hz, C_{ar}), 127.3 (CH_{ar}), 126.9 (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 126.6 (d, *J*_{CP} = 3.8 Hz, C_{ar}), 126.5 (CH_{ar}), 126.4 (d, *J*_{CP} = 1.3 Hz, CH_{ar}), 126.3 (CH_{ar}), 125.8 (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, C_{ar}), 37.7 (d, *J*_{CP} = 16.4 Hz, CH₃).

³¹P NMR (CD₃CN, 301 K): δ = −68.5 ppm.

MS (DCI-CH₄): *m/z*: 331.1 [M]⁺; **HRMS (DCI-CH₄):** calcd for C₁₉H₁₆N₄P 331.1113; found, 331.1112.



To a solution of **2d** (400 mg, 1.17 mmol) in CH₂Cl₂ (12 mL) at room temperature, was added methyl trifluoromethanesulfonate (128 μL, 1.06 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent, a mixture of **10d** and **3d** was obtained.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.01 (pseudo-t, *J* = 1.5 Hz, 1H, H_{ar}), 7.93-7.88 (m, 1H, H_{ar}), 7.85-7.81 (m, 3H, H_{ar}), 7.79-7.75 (m, 2H, H_{ar}), 7.58 (s, 1H, H_{ar}), 4.34 (s, 3H, CH₃), 3.60-3.46 (m, 2H, CH), 1.0 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, CH₃).

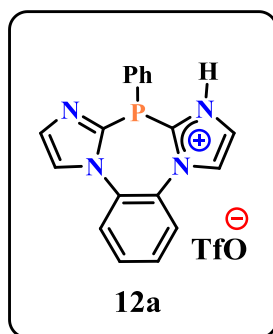
¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 145.0 (d, *J*_{CP} = 26.4 Hz, C_{ar}), 141.8 (d, *J*_{CP} = 35.2 Hz, C_{ar}), 136.6 (C_{ar}), 135.3 (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 133.2 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{ar}), 131.8 (C_{ar}), 130.4 (CH_{ar}), 130.3 (CH_{ar}), 130.1, 129.5, 128.5, and 125.7 (CH_{ar}), 36.2 (NCH₃), 47.79 (CH), 22.79 (CH₃).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -21.2$ ppm.

MS (ES): m/z : 354.18 $[\text{M}]^+$. **HRMS (MS (ES):** calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{P}$ 354.1850; found, 354.1848

General procedure for the synthesis of 12a.

To a solution of **2a** (0.77 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) at -0°C , was added trifluoromethanesulfonic acid or Camphorsulfonic acid (0.77 mmol). The solution was then stirred for 3 hours at room temperature. After evaporation of the solvent under vacuum, **12a** was isolated as a white solid (98 %).

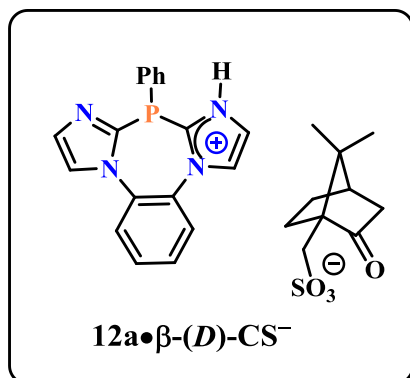


^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.70$ (brs, 1H, CH_{ar}), 7.66 (brs, 3H, CH_{ar}), 7.38 (brs, 4H, CH_{ar}), 7.05-7.02 (m, 3H, CH_{ar}), 6.91 (brt, $J = 7.48$ Hz, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): 144.30 (d, $J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, C_{ar}), 144.18 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C_{ar}), 138.40 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}), 130.40 (CH_{ar}), 130.25 (CH_{ar}), 129.83 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 129.58 (d, $J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, CH_{ar}), 129.09 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C_{ar}), 128.86 (CH_{ar}), 128.47 (d, $J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, CH_{ar}), 125.91 (CH_{ar}), 125.89 (CH_{ar}), 125.32 (brd, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 125.28 (dbr, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 120.92 (q, $J_{\text{CF}} = 320.08$ Hz, CF_3SO_3^-).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -63.1$ ppm

MS (ES $^+$): 317.09 $[\text{M}]^+$. **HRMS (ES $^+$):** m/z : calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{P}$ 317.0956; found, 317.0956.



^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.81$ (brd, $J = 2.46$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.76 (brs, 3H, CH_{ar}), 7.09-7.06 (m, 1H, CH_{ar}), 7.03 (brt, $J = 6.37$ Hz, 2H, CH_{ar}), 6.88 (brt, $J = 7.58$ Hz, 1H, CH_{ar}), 3.35 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H, CH_2), 2.86 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H, CH_2), 2.66 (brt, $J = 14.53$ Hz, 1H, CH_2), 2.32 (d, $J = 18.2$ Hz, 1H, CH_2), 2.06-2.05 (m, 1H, CH_2), 2.01-1.99 (m, 1H, CH), 1.89 (d, $J = 18.2$ Hz, 1H, CH_2), 1.77-1.71 (m, 1H, CH_2), 1.42-

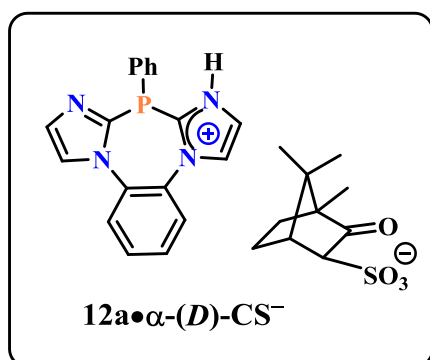
1.47 (m, 1H, CH₂), 1.11 (s, 3H, CH₃), 0.86 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 216.84 (C=O), 143.70 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, C_{ar}), 143.55 (d, J_{CP} = 6.8 Hz, C_{ar}), 138.39 (C_{ar}), 138.18 (C_{ar}), 130.22 (CH_{ar}), 130.01 (CH_{ar}), 129.65 (d, J_{CP} = 15.4 Hz, CH_{ar}), 129.17 (CH_{ar}), 128.62 (d, J_{CP} = 4.9 Hz, CH_{ar}), 128.48-128.35 (m, 2C, CH_{ar}), 128.45 (CH_{ar}), 128.40 (CH_{ar}), 127.43 (d, J_{CP} = 5.9 Hz, C_{ar}), 126.10 (CH_{ar}), 126.08 (CH_{ar}), 125.97 (CH_{ar}), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH₂), 42.85 (CH), 42.77 (CH₂), 26.94 (CH₂), 24.74 (CH₂), 19.71 (CH₃), 19.63 (CH₃).

¹³C{¹H}NMR (CD₂Cl₂): δ = 216.85 (C=O), 143.65 (C_{ar}), 143.60 (C_{ar}), 138.39 (C_{ar}), 138.18 (C_{ar}), 130.22 (CH_{ar}), 130.01 (CH_{ar}), 129.64 (CH_{ar}), 129.19 (CH_{ar}), 128.62 (CH_{ar}), 128.45 (CH_{ar}), 128.40 (CH_{ar}), 127.44 (C_{ar}), 126.10 (CH_{ar}), 126.08 (CH_{ar}), 125.97 (CH_{ar}), 125.96 (CH_{ar}), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH₂), 42.85 (CH), 42.77 (CH₂), 26.94 (CH₂), 24.74 (CH₂), 19.71 (CH₃), 19.63 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = -63.62 ppm.

MS (ES⁺): 317.09 [M]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z: calcd for C₁₈H₁₄N₄P 317.0956; found, 317.0956.



Recrystallization in CH₃CN at room temperature.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.70 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.66 (brs, 3H, CH_{ar}), 7.38 (brs, 4H, CH_{ar}), 7.05-7.02 (m, 3H, CH_{ar}), 6.91 (brt, J = 7.48 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.01 (brs, 1H, CH), 2.52 (brs, 2H, CH), 1.83 (brs, 1H, CH), 1.71 (brs, 2H, CH), 1.04 (s, 3H, CH₃), 0.88 (s, 3H, CH₃), 0.87 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 211.97 (C=O), 144.30 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, C_{ar}), 144.18 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, C_{ar}), 138.40 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}), 130.40 (CH_{ar}), 130.25 (CH_{ar}), 129.83 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 129.58 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, CH_{ar}), 129.09 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, C_{ar}), 128.86 (CH_{ar}), 128.47 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{ar}), 125.91 (CH_{ar}), 125.89 (CH_{ar}), 125.32 (brd, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 125.28 (dbr, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 30.38 (CH₂), 20.97 (CH₂), 19.37 (CH₃), 18.40 (CH₃), 9.58 (CH₃).

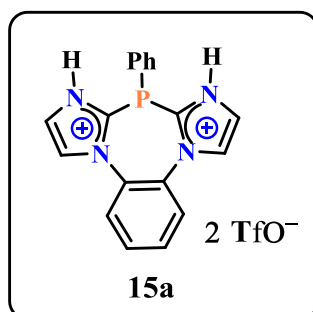
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 211.97$ (C=O), 144.30 (C_{ar}), 144, 18 (C_{ar}), 138.40 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}), 130.40 (CH_{ar}), 130.25 (CH_{ar}), 129.83 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 129.56 (CH_{ar}), 128.81 (CH_{ar}), 128.46 (CH_{ar}), 125.91 (CH_{ar}), 125.89 (CH_{ar}), 125.32 (CH_{ar}), 125.28 (CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 30.38 (CH_2), 20.97 (CH_2), 19.37 (CH_3), 18.40 (CH_3), 9.58 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -62.53$ ppm.

MS (ES^+): 317.09 $[\text{M}]^+$. HRMS (ES^+): m/z : calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{P}$ 317.0956; found, 317.0956.
 $[\alpha]_{\text{D}} = +40^\circ$ ($c = 3$ g/mL DCM).

General procedure for the synthesis of 15a-b.

To a solution of **2a-b** (0.84 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) at room temperature, was added trifluoromethanesulfonic acid or Camphorsulfonic acid (1.68 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with Et_2O (30 mL), **15a-b** was isolated as a white solid (98 %).

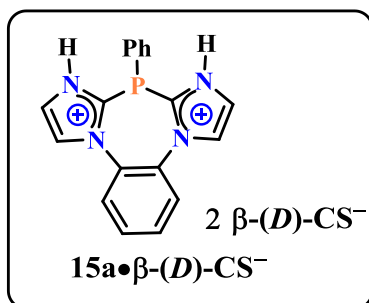


^1H NMR (CD_3CN): $\delta = 7.95$ (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, H_{ar}), 7.96 (t, $J = 5.0$ Hz, 3H, H_{ar}), 7.60 (s, 5H, H_{ar}), 7.22-7.19 (m, 1H, H_{ar}), 7.13-7.08 (m, 4H, H_{ar}).

^{13}C NMR (CD_3CN): $\delta = 141.0$ (d, $J_{\text{CP}} = 32.7$ Hz, C_{ar}), 132.0 (CH_{ar}), 130.7 (d, $J_{\text{CP}} = 16.4$ Hz, CH_{ar}), 130.6 (CH_{ar}), 129.0 (CH_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 128.5 (CH_{ar}), 127.3 (CH_{ar}), 126.8 (CH_{ar}), 120.9 (q, $J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF_3SO_3^-), 120.8 (C_{ar}).

^{31}P NMR (CD_3CN): $\delta = -66.2$ ppm.

MS (ES): m/z : 467,05 $[\text{M} - \text{OTf}]^+$.



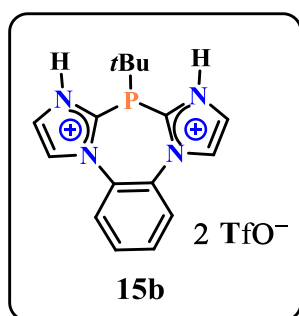
Recrystallization to -20°C in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$.

^1H NMR (CD_3CN): δ = 7.95 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H_{ar}), 7.96 (t, J = 5.0 Hz, 3H, H_{ar}), 7.60 (s, 5H, H_{ar}), 7.22-7.19 (m, 1H, H_{ar}), 7.13-7.08 (m, 4H, H_{ar}), 3.35 (d, J = 14.7 Hz, 2H, CH_2), 2.86 (d, J = 14.6 Hz, 2H, CH_2), 2.66 (brt, J = 14.53 Hz, 2H, CH_2), 2.32 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 2.06-2.05 (m, 2H, CH_2), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 1.77-1.71 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.11 (s, 6H, CH_3), 0.86 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.97 (C=O), 141.0 (d, J_{CP} = 32.7 Hz, C_{ar}), 132.0 (CH_{ar}), 130.7 (d, J_{CP} = 16.4 Hz, CH_{ar}), 130.6 (CH_{ar}), 129.0 (CH_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 128.5 (CH_{ar}), 127.3 (CH_{ar}), 126.8 (CH_{ar}), 120.8 (C_{ar}), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH_2), 42.85 (CH), 42.77 (CH_2), 26.94 (CH_2), 24.74 (CH_2), 19.71 (CH_3), 19.63 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -66.2 ppm.

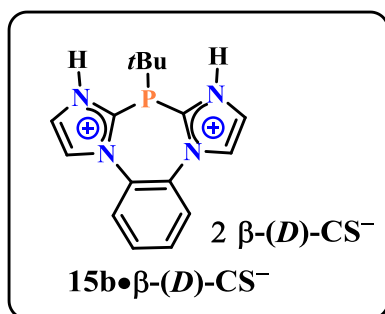
MS (ES): m/z : 549,19 [$\text{M} + \beta\text{-(D)-CS}^-$] $^+$.



^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.11 (sbr, 2H, Har), 7.97 (sbr, 3H, Har), 7.92 (sbr, 5H, Har), 1.02 (d, J = 18.6 Hz, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 141.2 (d, J_{CP} = 38.1 Hz, C_{ar}), 132.5 (CH_{ar}), 128.9 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 127.6 (CH_{ar}), 38.5 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, C_{ar}), 27.4 (d, J_{CP} = 17.6 Hz, CH_3),

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -37,0 ppm



Recrystallization to -20 °C in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$.

^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.11 (sbr, 2H, Har), 7.97 (sbr, 3H, Har), 7.92 (sbr, 5H, Har), 3.35 (d, J = 14.7 Hz, 2H, CH_2), 2.86 (d, J = 14.6 Hz, 2H, CH_2), 2.66 (brt, J = 14.53 Hz, 2H, CH_2), 2.32 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 2.06-2.05 (m, 2H, CH_2), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2),

1.77-1.71 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.11 (s, 6H, CH_3), 0.86 (s, 6H, CH_3), 1.02 (d, J = 18.6 Hz, 9H, CH_3).

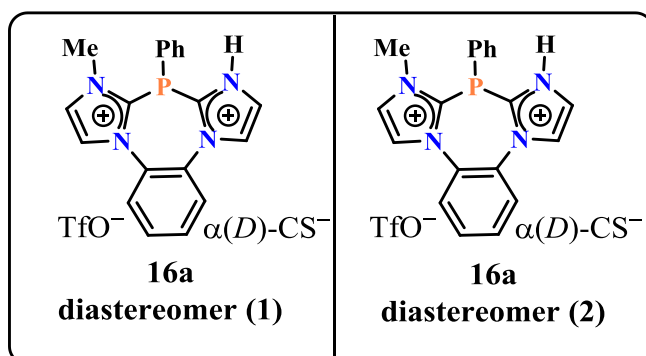
^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.97 (C=O), 141.2 (d, J_{CP} = 38.1 Hz, C_{ar}), 132.5 (CH_{ar}), 128.9 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 127.6 (CH_{ar}), 38.5 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, C_{ar}), 27.4 (d, J_{CP} = 17.6 Hz, CH_3), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH_2), 42.85 (CH), 42.77 (CH_2), 26.94 (CH_2), 24.74 (CH_2), 19.71 (CH_3), 19.63 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -37,0 ppm.

MS (ES): m/z : 447.08 [$\text{M} - \text{OTf}$] $^+$.

General procedure for the synthesis of 16a-b.

To a solution of **10a-b** (0.40 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at room temperature, was added Camphorsulfonic acid (1.40 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with Et_2O (20 mL), **16a-b** was isolated as a white solid (98 %).



16a (1): ^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.01-7.97 (m, 4H, H_{ar}), 7.99 (brt, J_{HH} = 7.41 Hz, 1H, H_{ar}), 7.95 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H_{ar}), 7.92-7.88 (m, 5H, H_{ar}), 7.87-7.85 (m, 2H, H_{ar}), 7.84 (brs, 1H, H_{ar}), 3.33 (s, 3H, NCH_3), 4.01 (brs, 1H, CH), 2.52 (brs, 2H, CH), 1.83 (brs, 1H, CH), 1.71

(brs, 2H, CH), 1.04 (s, 3H, CH_3), 0.88 (s, 3H, CH_3), 0.87 (s, 3H, CH_3).

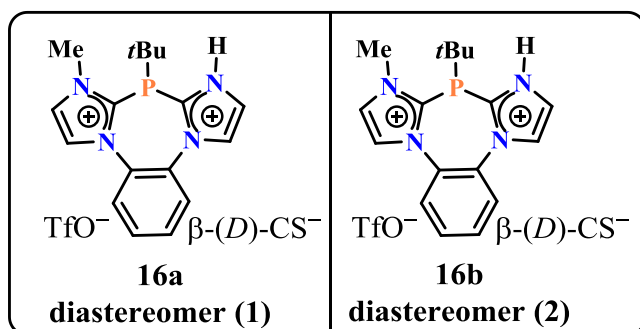
^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.66 (C=O), 142.33 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, C_{ar}), 140.49 (d, J = 10.8 Hz, C_{ar}), 138.40 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}), 131.75 (C_{ar}), 130.40 (CH_{ar}), 130.25 (CH_{ar}), 129.83 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 129.58 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, CH_{ar}), 129.09 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, C_{ar}), 128.86 (CH_{ar}), 128.47 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{ar}), 125.91 (CH_{ar}), 125.89 (CH_{ar}), 125.32 (brd, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 125.28 (dbr, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 36.2 (NCH_3), 30.38 (CH_2), 20.97 (CH_2), 19.37 (CH_3), 18.40 (CH_3), 9.58 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -72.07 ppm

16a (2): ^1H NMR (CD_3CN): δ = 7.92-7.90 (m, 4H, H_{ar}), 7.80-7.78 (m, 1H, H_{ar}), 7.75 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H_{ar}), 7.70-7.65 (m, 5H, H_{ar}), 7.60-7.57 (m, 2H, H_{ar}), 7.49 (brs, 1H, H_{ar}), 3.33 (s, 3H, NCH_3), 4.01 (brs, 1H, CH), 2.52 (brs, 2H, CH), 1.83 (brs, 1H, CH), 1.71 (brs, 2H, CH), 1.04 (s, 3H, CH_3), 0.88 (s, 3H, CH_3), 0.87 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.66 (C=O), 142.03 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, C_{ar}), 140.24 (d, J_{CP} = 11.3 Hz, C_{ar}), 131.50 (CH_{ar}), 138.40 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}), 130.40 (CH_{ar}), 130.25 (CH_{ar}), 129.83 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 129.58 (d, J_{CP} = 15.2 Hz, CH_{ar}), 129.09 (d, J_{CP} = 11.5 Hz, C_{ar}), 128.86 (CH_{ar}), 128.47 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{ar}), 125.91 (CH_{ar}), 125.89 (CH_{ar}), 125.32 (brd, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 125.28 (dbr, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 36.0 (NCH_3), 30.38 (CH_2), 20.97 (CH_2), 19.37 (CH_3), 18.40 (CH_3), 9.58 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -72.17 ppm



16b (1): ^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.01 (brt, J = 1.5 Hz, 1H, H_{ar}), 7.93-7.88 (m, 2H, H_{ar}), 7.85-7.81 (m, 3H, H_{ar}), 7.79-7.75 (m, 2H, H_{ar}), 7.58 (s, 1H, H_{ar}), 4.34 (s, 3H, CH_3), 3.35 (d, J = 14.7 Hz, 2H, CH_2), 2.86 (d, J = 14.6 Hz, 2H, CH_2), 2.66 (brt, J = 14.53 Hz, 2H, CH_2), 2.32

(d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 2.06-2.05 (m, 2H, CH_2), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 1.77-1.71 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.11 (s, 6H, CH_3), 0.86 (s, 6H, CH_3), 1.0 (d, J = 20.0 Hz, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.65 (C=O), 139.7 (d, J_{CP} = 140.5 Hz, C_{ar}), 139.1 (C_{ar}), 133.5 (d, J_{CP} = 3.40 Hz, CH_{ar}), 132.5 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 127.4 (d, J_{CP} = 2.90 Hz, CH_{ar}), 126.7 (d, J_{CP} = 2.26 Hz, CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C_{ar}), 47.41 (CH), 45.30 (C_{ar}), 37.6 (d, J_{CP} = 79.4 Hz, C), 36.2 (NCH_3), 30.38 (CH_2), 21.9 (CH_3), 20.97 (CH_2), 19.37 (CH_3), 18.40 (CH_3), 9.58 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -45.07 ppm.

16b (2): ^1H NMR (CD_3CN): δ = 8.04 (brt, J = 1.5 Hz, 1H, H_{ar}), 7.93-7.88 (m, 2H, H_{ar}), 7.85-7.81 (m, 3H, H_{ar}), 7.79-7.75 (m, 2H, H_{ar}), 7.58 (s, 1H, H_{ar}), 4.34 (s, 3H, CH_3), 3.35 (d, J = 14.7 Hz, 2H, CH_2), 2.86 (d, J = 14.6 Hz, 2H, CH_2), 2.66 (brt, J = 14.53 Hz, 2H, CH_2), 2.32 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 2.06-2.05 (m, 2H, CH_2), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d, J = 18.2 Hz, 2H, CH_2), 1.77-1.71 (m, 2H, CH_2), 1.42-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.11 (s, 6H, CH_3), 0.86 (s, 6H, CH_3), 1.0 (d, J = 20.0 Hz, 9H, CH_3).

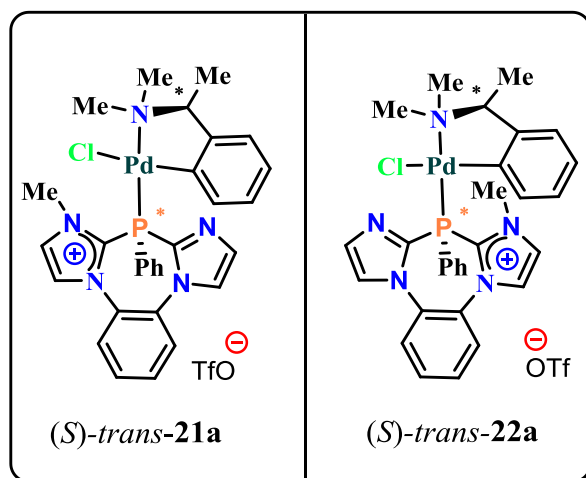
^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 211.63 (C=O), 138.9 (d, J_{CP} = 140.5 Hz, C_{ar}), 138.7 (C_{ar}), 133.5 (d, J_{CP} = 3.40 Hz, CH_{ar}), 132.5 (CH_{ar}), 129.5 (CH_{ar}), 127.4 (d, J_{CP} = 2.90 Hz, CH_{ar}), 126.7 (d, J_{CP} = 2.26 Hz, CH_{ar}), 69.65 (CH), 59.12 (C_{ar}), 47.41 (CH), 45.30 (C_{ar}), 37.6 (d, J_{CP} = 79.4 Hz, C), 36.2 (NCH_3), 30.38 (CH_2), 21.9 (CH_3), 20.97 (CH_2), 19.37 (CH_3), 18.40 (CH_3), 9.58 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -44.98 ppm.

General procedure for the synthesis of 21a-23a cationic complexes.

Way 1: A mixture of complex **19** or **20** (0.56 mmol), dication **10a,d** (1.12 mmol), was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) and stirred at room temperature for 3 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was obtained as a yellow solid.

Way 2: To a solution of (**25+26**) or **27** (1.35 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at -78°C , was added methyl trifluoromethanesulfonate (1.35 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with Et_2O (10 mL), the crude residue was obtained as a yellow solid.



(S)-trans-21a:

Recrystallization to -20°C in DCM/Toluène afforded yellow crystals.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.88-8.84 (m, 1H, CH_{ar}), 8.56-8.52 (m, 1H, CH_{ar}), 7.98 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.96 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.94 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.84 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.81 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.78 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.55 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.48 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.92 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.88 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.55 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.12 (t, 1H, J = 8.40 Hz, CH_{ar}), 3.44 (brt, J =

CH_{ar}), 6.88 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.55 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.12 (t, 1H, J = 8.40 Hz, CH_{ar}), 3.44 (brt, J =

6.8 Hz, 1H, CH), 3.36 (s, 3H, NCH₃), 2.73 (d, $J = 2.2$ Hz, 3H, NCH₃), 2.55 (d, $J = 4.1$ Hz, 3H, NCH₃), 0.96 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 155.11$ (d, $J = 2.0$ Hz, C_{ar}), 147.22 (C_{ar}), 143.73 (d, $J = 40.5$ Hz, C_{ar}), 141.77 (d, $J = 59.1$ Hz, C_{ar}), 138.91 (d, $J = 16.5$ Hz, CH_{ar}), 136.91 (d, $J = 64.4$ Hz, C_{ar}), 135.90 (d, $J = 2.6$ Hz, CH_{ar}), 134.28 (d, $J = 14.5$ Hz, CH_{ar}), 133.41 (CH_{ar}), 132.48 (CH_{ar}), 130.38 (CH_{ar}), 128.04 (CH_{ar}), 127.90 (CH_{ar}), 126.63 (d, $J = 7.4$ Hz, CH_{ar}), 125.82 (d, $J = 1.4$ Hz, CH_{ar}), 125.18 (CH_{ar}), 125.15 (d, $J = 2.0$ Hz, CH_{ar}), 123.99 (CH_{ar}), 75.58 (CH), 51.28 (d, $J = 3.5$ Hz, CH₃), 47.55 (d, $J = 2.9$ Hz, CH₃), 38.82 (CH₃), 24.99 (CH₃).

³¹P NMR (CD₃CN): $\delta = +12.23$ ppm.

MS (ES⁺): 734.08 [M-TfO]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z: calcd for C₃₀H₃₀F₃N₅O₃PPdS⁺ 734.07915; found, 734.0804.

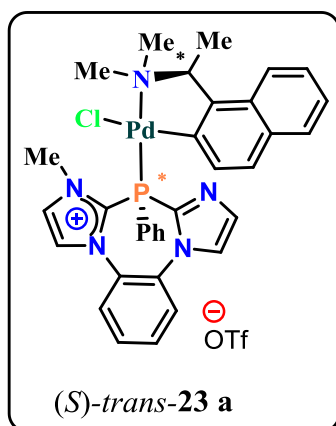
(S)-trans-22a:

¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 8.88$ -8.84 (m, 2H, CH_{ar}), 7.99 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.96 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.84 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.83 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.76 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.67 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.56 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.45 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.93 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.75 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.54 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.02 (t, 1H, $J = 8.40$ Hz, CH_{ar}), 3.57 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H, CH), 3.39 (s, 3H, NCH₃), 2.69 (d, $J = 3.9$ Hz, 3H, NCH₃), 2.41 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, NCH₃), 1.30 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 151.61$ (d, $J = 2.1$ Hz, C_{ar}), 150.96 (C_{ar}), 144.17 (d, $J = 41.5$ Hz, C_{ar}), 142.41 (d, $J = 60.4$ Hz, C_{ar}), 138.68 (d, $J = 16.4$ Hz, CH_{ar}), 136.22 (d, $J = 63.0$ Hz, C_{ar}), 135.84 (d, $J = 2.6$ Hz, CH_{ar}), 133.99 (d, $J = 15.6$ Hz, CH_{ar}), 133.23 (CH_{ar}), 131.94 (CH_{ar}), 130.14 (CH_{ar}), 127.90 (CH_{ar}), 127.45 (CH_{ar}), 126.00 (d, $J = 7.1$ Hz, CH_{ar}), 125.42 (d, $J = 1.4$ Hz, CH_{ar}), 125.03 (CH_{ar}), 125.15 (d, $J = 2.0$ Hz, CH_{ar}), 122.90 (CH_{ar}), 72.70 (CH), 48.84 (d, $J = 3.2$ Hz, CH₃), 42.35 (d, $J = 3.6$ Hz, CH₃), 38.54 (CH₃), 11.19 (CH₃).

³¹P NMR (CD₃CN): $\delta = +9.86$ ppm.

MS (ES⁺): 734.08 [M-TfO]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z: calcd for C₃₀H₃₀F₃N₅O₃PPdS⁺ 734.07915; found, 734.0804.



Recrystallization to -20°C in DCM/Toluène afforded yellow crystals.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.90 (brs, 2H, H_{ar}), 8.00-7.98 (m, 2H, H_{ar}), 7.90-7.85 (m, 3H, H_{ar}), 7.79-7.76 (m, 1H, H_{ar}), 7.74 (brd, 1H, J = 1.59 Hz, H_{ar}), 7.68 (d, 1H, J = 7.72 Hz, H_{ar}), 7.59-7.58 (2H, H_{ar}), 7.53 (brd, 1H, J = 0.97 Hz, H_{ar}), 7.51 (d, 1H, J = 7.55 Hz, H_{ar}), 7.44-7.37 (m, 2H, H_{ar}), 7.10 (d, 2H, J = 8.56 Hz, H_{ar}), 7.03 (dd, 1H, J = 1.16 Hz, J = 8.10 Hz, H_{ar}), 6.41 (t, 1H, J = 8.76

Hz, H_{ar}), 4.22 (q, 1H, J = 6.52 Hz, CH), 3.40 (s, 3H, NCH₃), 2.78 (d, 3H, J = 2.1 Hz, NCH₃), 2.69 (d, 3H, J = 4.2 Hz, NCH₃), 1.11 (d, 3H, J = 6.4 Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 149.49 (d, J_{CP} = 1.25 Hz, C_{ar}), 147.06 (C_{ar}), 143.75 (d, J_{CP} = 40.9 Hz, C_{ar}), 138.94 (d, J_{CP} = 16.25 Hz, C_{ar}), 136.60 (C_{ar}), 135.92 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH_{ar}), 133.44 (d, J_{CP} = 11.4 Hz, CH_{ar}), 132.42 (CH_{ar}), 132.40 (d, J_{CP} = 16.25 Hz, CH_{ar}), 131.46 (C_{ar}), 130.86 (C_{ar}), 130.36 (CH_{ar}), 129.45 (d, J_{CP} = 1.25, C_{ar}), 128.93 (C_{ar}), 128.54 (CH_{ar}), 128.10 (CH_{ar}), 127.87 (CH_{ar}), 126.16 (CH_{ar}), 125.98 (d, J_{CP} = 6.8 Hz, CH_{ar}), 125.75 (d, J_{CP} = 1.25 Hz, CH_{ar}), 125.48 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{ar}), 125.23 (CH_{ar}), 124.80 (CH_{ar}), 123.37 (CH_{ar}), 116.23 (d, J_{CP} = 56.5 Hz, C_{ar}), 72.97 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH), 51.74 (d, J_{CP} = 3.5 Hz, NCH₃), 48.04 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, NCH₃), 38.90 (NCH₃), 23.86 (CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 149.49 (C_{ar}), 147.05 (C_{ar}), 143.75 (C_{ar}), 138.94 (C_{ar}), 136.26 (C_{ar}), 135.92 (CH_{ar}), 133.44 (CH_{ar}), 132.42 (CH_{ar}), 132.40 (CH_{ar}), 131.46 (C_{ar}), 130.86 (C_{ar}), 130.36 (CH_{ar}), 129.45 (C_{ar}), 128.93 (C_{ar}), 128.54 (CH_{ar}), 128.10 (CH_{ar}), 127.87 (CH_{ar}), 126.16 (CH_{ar}), 126.16 (CH_{ar}), 125.98 (CH_{ar}), 125.98 (CH_{ar}), 125.48 (CH_{ar}), 125.23 (CH_{ar}), 124.80 (CH_{ar}), 123.37 (CH_{ar}), 116.23 (C_{ar}), 72.97 (CH), 51.74 (NCH₃), 48.04 (NCH₃), 38.90 (NCH₃), 23.86 (CH₃).

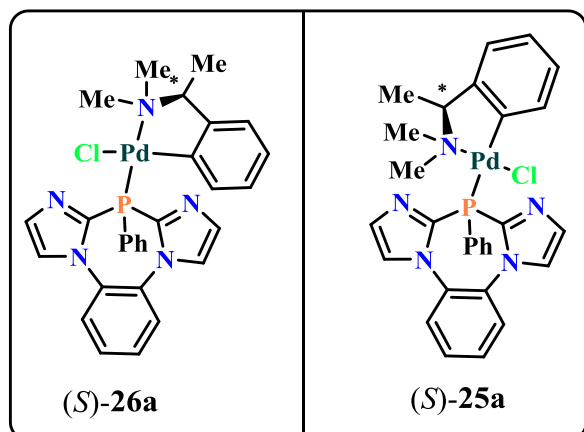
^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = 11.74 ppm.

MS (ES⁺): 670.11 [M-OTf]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z : calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ClN}_5\text{PPd}$ 670.1113; found, 670.11280.

$[\alpha]_{\text{D}} = +152$ (c = 0.4, DCM).

General procedure for the synthesis of 25-28 neutral complexes.

To a solution of **2a,d** (0.63 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature, was added complex **19** or **20** (0.31 mmol). The solution was then stirred for 3 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was obtained as a yellow solid.



(S)-26a:

Recrystallization to -20°C in CHCl₃/Toluène afforded yellow crystals.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.59-8.56 (m, 2H, CH_{ar}), 7.78 (brs, J = 7.93 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.74 (m, 1H, CH_{ar}), 7.68-7.66 (m, 2H, CH_{ar}), 7.60-7.57 (m, 1H, CH_{ar}), 7.43 (m, 1H, CH_{ar}), 7.40 (t, J = 7.64 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.24 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.05 (d, J = 7.64 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.83 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.74 (d, J = 7.04 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.63-6.62 (m, 1H, CH_{ar}), 6.58-6.56 (m, 1H, CH_{ar}), 3.57 (q, J = 6.5 Hz, 1H, CH), 2.68 (brd, J = 2.19 Hz, 3H, NCH₃), 2.51 (d, J = 3.7 Hz, 3H, NCH₃), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 151.36 (C_{ar}), 152.49 (C_{ar}), 144.25 (d, J_{CP} = 79.6 Hz, C_{ar}), 138.59 (d, J_{CP} = 16.6 Hz, CH_{ar}), 135.78 (d, J_{CP} = 13.1 Hz, CH_{ar}), 138.57 (d, J_{CP} = 16.6 Hz, CH_{ar}), 132.51 (C_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 128.70 (d, J_{CP} = 13.3 Hz, CH_{ar}), 128.88 (CH_{ar}), 126.99 (CH_{ar}), 125.65 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, CH_{ar}), 125.34 (CH_{ar}), 124.29 (CH_{ar}), 123.68 (CH_{ar}), 122.03 (CH_{ar}), 72.11 (d, J = 2.9 Hz, CH), 51.01 (d, J_{CP} = 3.4 Hz, NCH₃), 47.56 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, NCH₃), 29.69 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = +8.39 ppm.

MS (ES⁺): 570.10 [M]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z: calcd for C₂₈H₂₇N₅PPd 570.1076; found, 568.1044.

(S)-26a:

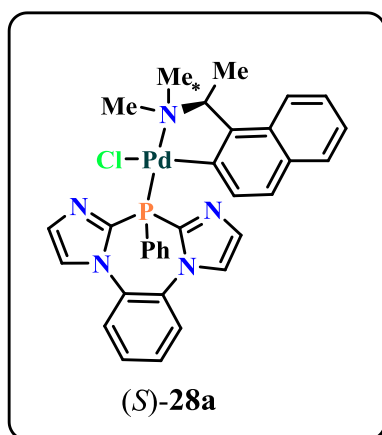
¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.62-8.60 (m, 2H, CH_{ar}), 7.78 (brs, J = 7.93 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.75 (m, 1H, CH_{ar}), 7.71-7.69 (m, 2H, CH_{ar}), 7.66-7.62 (m, 1H, CH_{ar}), 7.44 (m, 1H, CH_{ar}), 7.32 (brs, 2H, CH_{ar}), 7.31 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.19 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.88 (d, J = 7.32 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.85 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.70 (d, J = 7.43 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.60-6.59 (m, 1H, CH_{ar}), 6.55-6.52 (m, 1H, CH_{ar}), 6.50-6.48 (m, 1H, CH_{ar}), 6.45-6.43 (m, 1H, CH_{ar}), 6.40-6.38 (m, 1H, CH_{ar}), 6.35-6.33 (m, 1H, CH_{ar}), 6.30-6.28 (m, 1H, CH_{ar}), 6.25-6.23 (m, 1H, CH_{ar}), 6.20-6.18 (m, 1H, CH_{ar}), 6.15-6.13 (m, 1H, CH_{ar}), 6.10-6.08 (m, 1H, CH_{ar}), 6.05-6.03 (m, 1H, CH_{ar}), 6.00-5.98 (m, 1H, CH_{ar}), 5.95-5.93 (m, 1H, CH_{ar}), 5.90-5.88 (m, 1H, CH_{ar}), 5.85-5.83 (m, 1H, CH_{ar}), 5.80-5.78 (m, 1H, CH_{ar}), 5.75-5.73 (m, 1H, CH_{ar}), 5.70-5.68 (m, 1H, CH_{ar}), 5.65-5.63 (m, 1H, CH_{ar}), 5.60-5.58 (m, 1H, CH_{ar}), 5.55-5.53 (m, 1H, CH_{ar}), 5.50-5.48 (m, 1H, CH_{ar}), 5.45-5.43 (m, 1H, CH_{ar}), 5.40-5.38 (m, 1H, CH_{ar}), 5.35-5.33 (m, 1H, CH_{ar}), 5.30-5.28 (m, 1H, CH_{ar}), 5.25-5.23 (m, 1H, CH_{ar}), 5.20-5.18 (m, 1H, CH_{ar}), 5.15-5.13 (m, 1H, CH_{ar}), 5.10-5.08 (m, 1H, CH_{ar}), 5.05-5.03 (m, 1H, CH_{ar}), 5.00-4.98 (m, 1H, CH_{ar}), 4.95-4.93 (m, 1H, CH_{ar}), 4.90-4.88 (m, 1H, CH_{ar}), 4.85-4.83 (m, 1H, CH_{ar}), 4.80-4.78 (m, 1H, CH_{ar}), 4.75-4.73 (m, 1H, CH_{ar}), 4.70-4.68 (m, 1H, CH_{ar}), 4.65-4.63 (m, 1H, CH_{ar}), 4.60-4.58 (m, 1H, CH_{ar}), 4.55-4.53 (m, 1H, CH_{ar}), 4.50-4.48 (m, 1H, CH_{ar}), 4.45-4.43 (m, 1H, CH_{ar}), 4.40-4.38 (m, 1H, CH_{ar}), 4.35-4.33 (m, 1H, CH_{ar}), 4.30-4.28 (m, 1H, CH_{ar}), 4.25-4.23 (m, 1H, CH_{ar}), 4.20-4.18 (m, 1H, CH_{ar}), 4.15-4.13 (m, 1H, CH_{ar}), 4.10-4.08 (m, 1H, CH_{ar}), 4.05-4.03 (m, 1H, CH_{ar}), 4.00-3.98 (m, 1H, CH_{ar}), 3.95-3.93 (m, 1H, CH_{ar}), 3.90-3.88 (m, 1H, CH_{ar}), 3.85-3.83 (m, 1H, CH_{ar}), 3.80-3.78 (m, 1H, CH_{ar}), 3.75-3.73 (m, 1H, CH_{ar}), 3.70-3.68 (m, 1H, CH_{ar}), 3.65-3.63 (m, 1H, CH_{ar}), 3.60-3.58 (m, 1H, CH_{ar}), 3.55-3.53 (m, 1H, CH_{ar}), 3.50-3.48 (m, 1H, CH_{ar}), 3.45-3.43 (m, 1H, CH_{ar}), 3.40-3.38 (m, 1H, CH_{ar}), 3.35-3.33 (m, 1H, CH_{ar}), 3.30-3.28 (m, 1H, CH_{ar}), 3.25-3.23 (m, 1H, CH_{ar}), 3.20-3.18 (m, 1H, CH_{ar}), 3.15-3.13 (m, 1H, CH_{ar}), 3.10-3.08 (m, 1H, CH_{ar}), 3.05-3.03 (m, 1H, CH_{ar}), 3.00-2.98 (m, 1H, CH_{ar}), 2.95-2.93 (m, 1H, CH_{ar}), 2.90-2.88 (m, 1H, CH_{ar}), 2.85-2.83 (m, 1H, CH_{ar}), 2.80-2.78 (m, 1H, CH_{ar}), 2.75-2.73 (m, 1H, CH_{ar}), 2.70-2.68 (m, 1H, CH_{ar}), 2.65-2.63 (m, 1H, CH_{ar}), 2.60-2.58 (m, 1H, CH_{ar}), 2.55-2.53 (m, 1H, CH_{ar}), 2.50-2.48 (m, 1H, CH_{ar}), 2.45-2.43 (m, 1H, CH_{ar}), 2.40-2.38 (m, 1H, CH_{ar}), 2.35-2.33 (m, 1H, CH_{ar}), 2.30-2.28 (m, 1H, CH_{ar}), 2.25-2.23 (m, 1H, CH_{ar}), 2.20-2.18 (m, 1H, CH_{ar}), 2.15-2.13 (m, 1H, CH_{ar}), 2.10-2.08 (m, 1H, CH_{ar}), 2.05-2.03 (m, 1H, CH_{ar}), 2.00-1.98 (m, 1H, CH_{ar}), 1.95-1.93 (m, 1H, CH_{ar}), 1.90-1.88 (m, 1H, CH_{ar}), 1.85-1.83 (m, 1H, CH_{ar}), 1.80-1.78 (m, 1H, CH_{ar}), 1.75-1.73 (m, 1H, CH_{ar}), 1.70-1.68 (m, 1H, CH_{ar}), 1.65-1.63 (m, 1H, CH_{ar}), 1.60-1.58 (m, 1H, CH_{ar}), 1.55-1.53 (m, 1H, CH_{ar}), 1.50-1.48 (m, 1H, CH_{ar}), 1.45-1.43 (m, 1H, CH_{ar}), 1.40-1.38 (m, 1H, CH_{ar}), 1.35-1.33 (m, 1H, CH_{ar}), 1.30-1.28 (m, 1H, CH_{ar}), 1.25-1.23 (m, 1H, CH_{ar}), 1.20-1.18 (m, 1H, CH_{ar}), 1.15-1.13 (m, 1H, CH_{ar}), 1.10-1.08 (m, 1H, CH_{ar}), 1.05-1.03 (m, 1H, CH_{ar}), 1.00-0.98 (m, 1H, CH_{ar}), 0.95-0.93 (m, 1H, CH_{ar}), 0.90-0.88 (m, 1H, CH_{ar}), 0.85-0.83 (m, 1H, CH_{ar}), 0.80-0.78 (m, 1H, CH_{ar}), 0.75-0.73 (m, 1H, CH_{ar}), 0.70-0.68 (m, 1H, CH_{ar}), 0.65-0.63 (m, 1H, CH_{ar}), 0.60-0.58 (m, 1H, CH_{ar}), 0.55-0.53 (m, 1H, CH_{ar}), 0.50-0.48 (m, 1H, CH_{ar}), 0.45-0.43 (m, 1H, CH_{ar}), 0.40-0.38 (m, 1H, CH_{ar}), 0.35-0.33 (m, 1H, CH_{ar}), 0.30-0.28 (m, 1H, CH_{ar}), 0.25-0.23 (m, 1H, CH_{ar}), 0.20-0.18 (m, 1H, CH_{ar}), 0.15-0.13 (m, 1H, CH_{ar}), 0.10-0.08 (m, 1H, CH_{ar}), 0.05-0.03 (m, 1H, CH_{ar}), 0.00-0.02 (m, 1H, CH_{ar}).

^1H NMR (CD_2Cl_2): 3.32 (qt, $J = 6.5$ Hz, 1H, CH), 2.65 (d, $J = 3.4$ Hz, 3H, NCH_3), 2.36 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H, NCH_3), 1.01 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 154.97$ (C_{ar}), 148.27 (C_{ar}), 142.57 (d, $J = 64.8$ Hz, C_{ar}), 138.79 (d, $J = 16.6$ Hz, CH_{ar}), 135.49 (d, $J = 14.3$ Hz, CH_{ar}), 133.46 (d, $J = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 131.24 (C_{ar}), 128.86 (d, $J = 12.5$ Hz, CH_{ar}), 128.90 (CH_{ar}), 128.42 (C_{ar}), 126.73 (CH_{ar}), 126.32 (d, $J = 6.3$ Hz, CH_{ar}), 125.28 (CH_{ar}), 124.25 (CH_{ar}), 124.08 (CH_{ar}), 123.78 (brd, $J = 1.25$ Hz, CH_{ar}), 123.55 (CH_{ar}), 122.97 (CH_{ar}), 75.53 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 48.60 (d, $J = 3.2$ Hz, NCH_3), 41.83 (d, $J = 3.4$ Hz, NCH_3), 24.94 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +5.85$ ppm.

MS (ES⁺): 570.10 $[\text{M}]^+$. HRMS (ES⁺): m/z : calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{PPd}$ 570.1076; found, 568.1044.



Recrystallization to -20°C in $\text{CHCl}_3/\text{Toluène}$ afforded yellow crystals.

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.66$ (d, 1H, $J_{\text{HP}} = 7.1$ Hz, CHar), 8.64 (d, 1H, $J_{\text{HP}} = 7.1$ Hz, CHar), 7.80-7.74 (m, 2H, CHar), 7.72-7.66 (m, 3H, CHar), 7.56 (brs, 1H, CHar), 7.54 (brs, 1H, CHar), 7.43 (brs, 1H, CHar), 7.38-7.32 (m, 3H, CHar), 7.27-7.24 (m, 2H, CHar), 7.12 (d, 1H, $J = 8.6$ Hz, CHar), 6.86 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, CHar), 6.84 (d, 1H, $J = 16.00$ Hz, CHar),

4.13 (q, 1H, $J = 6.52$ Hz, CH), 2.71 (brd, 3H, $J = 1.12$ Hz, NCH_3), 2.64 (d, 3H, $J = 3.60$ Hz, NCH_3), 1.16 (d, 3H, $J = 6.40$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 143.86$ (d, $J_{\text{CP}} = 91.25$ Hz, C_{ar}), 142.19 (d, $J_{\text{CP}} = 77.1$ Hz, C_{ar}), 138.84 (d, $J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, CH_{ar}), 134.04 (d, $J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz, CH_{ar}), 133.53 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH_{ar}), 131.97 (d, $J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, CH_{ar}), 131.85 (C_{ar}), 131.79 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, CH_{ar}), 131.25 (C_{ar}), 131.16 (C_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 128.89 (CH_{ar}), 128.79 (d, $J_{\text{CP}} = 13.75$ Hz, CH_{ar}), 128.73 (CH_{ar}), 128.69 (C_{ar}), 126.89 (CH_{ar}), 125.59 (CH_{ar}), 125.40 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, CH_{ar}), 125.30 (CH_{ar}), 124.27 (CH_{ar}), 124.13 (CH_{ar}), 123.83 (CH_{ar}), 123.08 (CH_{ar}), 120.41 (d, $J = 62.5$ Hz,

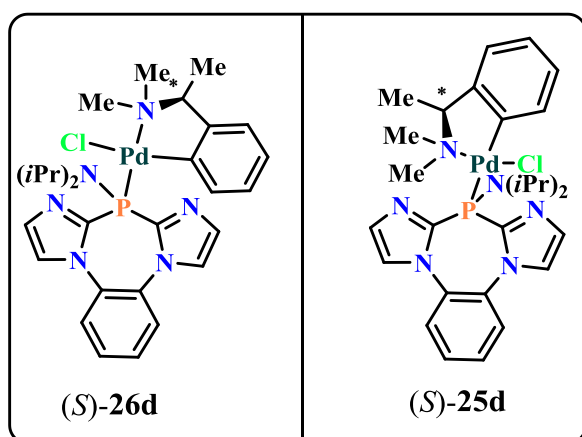
C_{ar}), 72.61 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 51.41 (d, $J = 3.3$ Hz, NCH₃), 48.01 (d, $J = 2.7$ Hz, NCH₃), 23.57 (CH₃).

$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 143.86$ (C_{ar}), 142.19 (C_{ar}), 138.84 (CH_{ar}), 134.04 (CH_{ar}), 133.53 (CH_{ar}), 131.97 (CH_{ar}), 131.85 (C_{ar}), 131.79 (CH_{ar}), 131.25 (C_{ar}), 131.16 (C_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 128.89 (CH_{ar}), 128.79 (CH_{ar}), 128.73 (CH_{ar}), 128.69 (C_{ar}), 126.89 (CH_{ar}), 125.59 (CH_{ar}), 125.40 (CH_{ar}), 125.30 (CH_{ar}), 124.27 (CH_{ar}), 124.13 (CH_{ar}), 123.83 (CH_{ar}), 123.08 (CH_{ar}), 120.41 (C_{ar}), 72.61 (CH), 51.41 (NCH₃), 48.01 (NCH₃), 23.57 (CH₃).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +8.23$ ppm.

MS (ES⁺): 620.1206 [M-Cl]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z: calcd for C₃₂H₂₉N₅PPd 620.0957; found, 620.1206.

$[\alpha]_D \approx +50^\circ$ ($c = 0.3$, CH₂Cl₂).



(S)-26d:

Recrystallization to $-20^\circ C$ in CH₂Cl₂/Et₂O afforded yellow crystals.

^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.70$ (d, 1H, $J_{HP} = 10.0$ Hz, CH_{ar}), 7.29-7.28 (m, 2H, CH_{ar}), 7.19-7.16 (m, 2H, CH_{ar}), 7.07-7.06 (m, 3H, CH_{ar}), 6.90 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz, CH_{ar}), 6.69 (d, 1H, $J = 10.00$ Hz, CH_{ar}), 4.33-4.22 (m, 2H, CH), 3.52-3.45 (m, 1H, CH), 2.48 (brd,

3H, $J = 1.5$ Hz, NCH₃), 2.32 (d, 3H, $J = 3.60$ Hz, NCH₃), 1.75 (m, 12H, CH₃), 1.23 (d, 3H, $J = 6.40$ Hz, CH₃).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 151.48$ (C_{ar}), 148.57 (C_{ar}), 145.75 (d, $J = 95.60$ Hz, C_{ar}), 135.79 (d, $J = 16.6$ Hz, CH_{ar}), 135.49 (d, $J = 13.8$ Hz, CH_{ar}), 133.46 (d, $J = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 131.24 (C_{ar}), 128.90 (CH_{ar}), 128.42 (C_{ar}), 126.73 (CH_{ar}), 125.28 (CH_{ar}), 124.25 (CH_{ar}), 124.08 (CH_{ar}), 123.55 (CH_{ar}), 122.97 (CH_{ar}), 75.53 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 48.60 (d, $J = 3.2$ Hz, NCH₃), 42.74 (CH), 41.83 (d, $J = 3.4$ Hz, NCH₃), 24.94 (CH₃), 12.08 (CH₃).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +32.50$ ppm.

MS (ES+): 593.17 $[M-Cl]^+$. **HRMS (ES+):** m/z : calcd for $C_{28}H_{36}N_6PPd$ 593.1785; found, 593.1785.

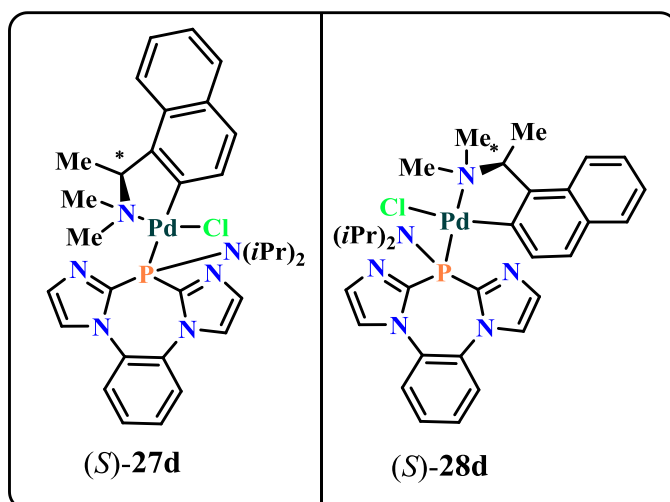
(S)-25d:

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.69 (d, 1H, J_{HP} = 10.0 Hz, CH_{ar}), 7.50-7.47 (m, 1H, CH_{ar}), 7.34-7.31 (m, 2H, CH_{ar}), 7.22-7.19 (m, 3H, CH_{ar}), 7.11 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.86 (d, 1H, J = 5.0 Hz, CH_{ar}), 6.75 (d, 1H, J = 10.00 Hz, CH_{ar}), 4.33-4.22 (m, 2H, CH), 3.29-3.24 (m, 1H, CH), 2.63 (brd, 3H, J = 5.0 Hz, NCH_3), 2.38 (d, 3H, J = 3.60 Hz, NCH_3), 1.85 (m, 12H, CH_3), 1.28 (d, 3H, J = 6.40 Hz, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 151.18 (C_{ar}), 148.20 (C_{ar}), 145.67 (d, J = 82.8 Hz, C_{ar}), 142.19 (d, J_{CP} = 77.1 Hz, C_{ar}), 136.19 (d, J_{CP} = 11.3 Hz, CH_{ar}), 134.04 (d, J_{CP} = 14.1 Hz, CH_{ar}), 133.53 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{ar}), 131.97 (d, J_{CP} = 11.8 Hz, CH_{ar}), 131.85 (C_{ar}), 131.79 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{ar}), 131.25 (C_{ar}), 131.16 (C_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 128.89 (CH_{ar}), 128.79 (d, J_{CP} = 13.75 Hz, CH_{ar}), 128.73 (CH_{ar}), 128.69 (C_{ar}), 126.89 (CH_{ar}), 125.59 (CH_{ar}), 123.83 (CH_{ar}), 123.08 (CH_{ar}), 72.61 (d, J = 3.6 Hz, CH), 51.41 (d, J = 3.3 Hz, NCH_3), 48.01 (d, J = 2.7 Hz, NCH_3), 29.70 (CH), 23.57 (CH_3), 12.08 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = +36.81 ppm.

MS (ES+): 593.17 $[M-Cl]^+$. **HRMS (ES+):** m/z : calcd for $C_{28}H_{36}N_6PPd$ 593.1785; found, 593.1785.



(S)-28d:

Recrystallization to $-20^\circ C$ in CH_2Cl_2/Et_2O afforded yellow crystals.

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.70 (d, 1H, J_{HP} = 10.0 Hz, CH_{ar}), 7.29-7.28 (m, 2H, CH_{ar}), 7.19-7.16 (m, 2H, CH_{ar}), 7.07-7.06 (m, 3H, CH_{ar}), 6.90 (d, 1H, J = 10.0 Hz, CH_{ar}), 6.69 (d, 1H, J = 10.00 Hz, CH_{ar}), 4.33-4.22 (m, 2H,

CH), 3.52-3.45 (m, 1H, CH), 2.48 (brd, 3H, $J = 1.5$ Hz, NCH₃), 2.32 (d, 3H, $J = 3.60$ Hz, NCH₃), 1.75 (m, 12H, CH₃), 1.23 (d, 3H, $J = 6.40$ Hz, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 149.01$ (C_{ar}), 148.58 (C_{ar}), 145.75 (d, $J = 95.60$ Hz, C_{ar}), 135.79 (d, $J = 16.6$ Hz, CH_{ar}), 135.49 (d, $J = 13.8$ Hz, CH_{ar}), 133.46 (d, $J = 2.5$ Hz, CH_{ar}), 131.24 (C_{ar}), 128.90 (CH_{ar}), 128.42 (C_{ar}), 126.73 (CH_{ar}), 125.28 (CH_{ar}), 124.25 (CH_{ar}), 124.08 (CH_{ar}), 123.55 (CH_{ar}), 122.97 (CH_{ar}), 75.53 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 48.60 (d, $J = 3.2$ Hz, NCH₃), 42.74 (CH), 41.83 (d, $J = 3.4$ Hz, NCH₃), 24.94 (CH₃), 12.08 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): $\delta = +37.12$ ppm.

MS (ES⁺): 593.17 [M-Cl]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z : calcd for C₃₂H₃₈N₆PPd 643.1945; found, 643.1942.

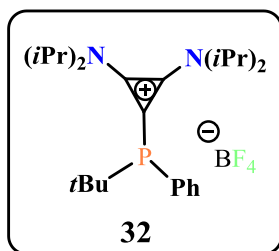
(S)-27d:

¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 7.69$ (d, 1H, $J_{HP} = 10.0$ Hz, CH_{ar}), 7.50-7.47 (m, 1H, CH_{ar}), 7.34-7.31 (m, 2H, CH_{ar}), 7.22-7.19 (m, 3H, CH_{ar}), 7.11 (brs, 1H, CH_{ar}), 6.86 (d, 1H, $J = 5.0$ Hz, CH_{ar}), 6.75 (d, 1H, $J = 10.00$ Hz, CH_{ar}), 4.33-4.22 (m, 2H, CH), 3.29-3.24 (m, 1H, CH), 2.63 (brd, 3H, $J = 5.0$ Hz, NCH₃), 2.38 (d, 3H, $J = 3.60$ Hz, NCH₃), 1.85 (m, 12H, CH₃), 1.28 (d, 3H, $J = 6.40$ Hz, CH₃).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 148.59$ (C_{ar}), 148.20 (C_{ar}), 145.67 (d, $J = 82.8$ Hz, C_{ar}), 142.19 (d, $J_{CP} = 77.1$ Hz, C_{ar}), 136.19 (d, $J_{CP} = 11.3$ Hz, CH_{ar}), 134.04 (d, $J_{CP} = 14.1$ Hz, CH_{ar}), 133.53 (d, $J_{CP} = 2.7$ Hz, CH_{ar}), 131.97 (d, $J_{CP} = 11.8$ Hz, CH_{ar}), 131.85 (C_{ar}), 131.79 (d, $J_{CP} = 10.2$ Hz, CH_{ar}), 131.25 (C_{ar}), 131.16 (C_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 128.89 (CH_{ar}), 128.79 (d, $J_{CP} = 13.75$ Hz, CH_{ar}), 128.73 (CH_{ar}), 128.69 (C_{ar}), 126.89 (CH_{ar}), 125.59 (CH_{ar}), 123.83 (CH_{ar}), 123.08 (CH_{ar}), 72.61 (d, $J = 3.6$ Hz, CH), 51.41 (d, $J = 3.3$ Hz, NCH₃), 48.01 (d, $J = 2.7$ Hz, NCH₃), 29.70 (CH), 23.57 (CH₃), 12.08 (CH₃).

³¹P NMR (CD₂Cl₂): $\delta = +32.10$ ppm.

MS (ES⁺): 643.19 [M-Cl]⁺. **HRMS (ES⁺):** m/z : calcd for C₃₂H₃₈N₆PPd 643.1945; found, 643.1942.



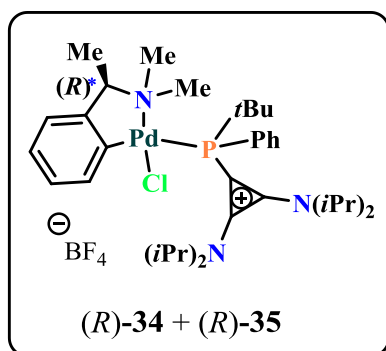
To a solution of bis(diisopropylamino)cyclopropenylidene **29** (728 mg, 3.08 mmol) in THF (15 mL) cooled to -78°C , was added *tert*-butylchlorophenylphosphine (0.58 mL, 3.08 mmol). The solution was slowly warmed to RT and stirred for 4 hours. After evaporation of the the solvent under vacuum, the residue 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 **32** as an orange solid (1.20 g, 80 %). Recrystallization at -20°C from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ gave orange crystals.

^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.43-7.49 (m, 5H, CH_{ar}), 3.96-4.18 (m, 4H, CH), 1.16-1.47 (m, 33H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 140.58 (C_{ar}), 133.83 (d, J_{CP} = 65.4 Hz, C_{ar}), 132.28 (d, J_{CP} = 17.5 Hz, CH_{ar}), 132.28 (d, J_{CP} = 17.5 Hz, CH_{ar}), 129.73 (CH_{ar}), 129.33 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, CH_{ar}), 105.45 (d, J_{CP} = 78.9 Hz, C_{ar}), 48.05 (CH), 28.96 (CH_3), 33.4 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, C), 28.82 (CH_3), 21.22 (CH_3), 20.54 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = -4.4 ppm.

MS (ES^+): m/z : 401.3 [M^+]. **HRMS (ES^+):** calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}$ 401.3086; 401.3076.



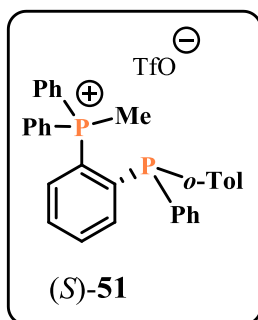
A mixture of palladium(II) chloro-*N,N*-diméthyl(1-naphthyl)amine (60 mg, 0.088 mmol), compound BACPrBuPh **32** (86 mg, 0.176 mmol) and dry dichlorométhane (4 mL) was stirred at room temperature for 2 hours. After concentration *in vacuo*, the residu was washed with diethyl ether and dried under vaccum affording the desired product as an orange solid (72 mg, 98%).

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.27-8.43 (m, 2H, CH_{ar}), 7.64-7.82 (m, 5H, CH_{ar}), 7.39-7.55 (m, 3H, CH_{ar}), 6.76-6.85 (m, 1H, CH_{ar}), 4.37-4.46 (m, 1H, CH), 4.19-4.27 (m, 1H, CH), 2.94 (d, J = 3.0 Hz, 3H, CH_3), 2.67 (dd, J = 2.1, 1.8 H, 3H, CH_3), 2.06 (t, J = 5.4, 11.4 Hz, 3H, CH_3), 1.79 (s, 2H), 1.74 (s, 2H), 1.27-1.53 (m, 29H, CH_3).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 142.71 (C_{ar}), 140.81 (d, J_{CP} = 5.8 Hz), 139.95 (d, J_{CP} = 5.4 Hz), 136.88 (d, J_{CP} = 10.5 Hz), 136.10 (d, J_{CP} = 10.2 Hz), 135.59 (d, J_{CP} = 7.7 Hz), 134.46 (d, J_{CP} = 8.2 Hz), 133.14 (dd, J_{CP} = 1.8, 4.2 Hz), 131.85, 131.59 (C_{ar}), 131.15 (C_{ar}), 129.85 (d, J_{CP} = 8.1 Hz), 129.45 (d, J_{CP} = 8.3 Hz), 129.31 (C_{ar}), 129.04 (C_{ar}), 128.73, 128.58, 121.36, 127.29 (d, J_{CP} = 31.3 Hz, C_{ar}), 126.66, 126.22, 125.76, 125.17, 124.95 (d, J_{CP} = 3.8 Hz), 124.76, 124.45 (d, J_{CP} = 3.7 Hz), 124.11, 123.39 (d, J_{CP} = 3.5 Hz), 123.18, 104.11 (d, J_{CP} = 66.1 Hz), 95.39 (d, J_{CP} = 225 Hz), 74.04 (d, J = 11.8 Hz), 54.43, 58.03 (CH), 51.15 (CH_3), 50.94, 48.71, 30.84, 30.77, 23.27, 23.12, , 22.94, 22.47, 22.40, 22.18.

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = + 52.02 and + 50.13 ppm.

MS (ES): m/z : 692.30 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. **HRMS (ES):** calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{ClN}_3\text{PPd}^+$ 692.3086; found, 692.3086.



To a solution of **A** (450 mg, 0.98 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) at room temperature, was added methyl trifluoromethanesulfonate (107 μL , 0.98 mmol). The solution was then stirred for 2 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with Et_2O (8 mL), (*S*)-**51** was obtained with secondary products. Recrystallization to -20°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ afforded white crystals (65 %).

^1H NMR (CD_3CN): δ = 7.80 (m, 3H, CH_{ar}), 7.67 (m, 1H, CH_{ar}), 7.47 (m, 2H, CH_{ar}), 7.45 ppm (m, 1H, CH_{ar}), 7.42 (m, 1H, CH_{ar}), 7.35 (m, 3H, CH_{ar}), 7.30 (m, 2H, CH_{ar}), 7.01 (d, ^3J = 10.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.63 (m, 1H, CH_{ar}), 2.04 (s, 3H, CH_3).

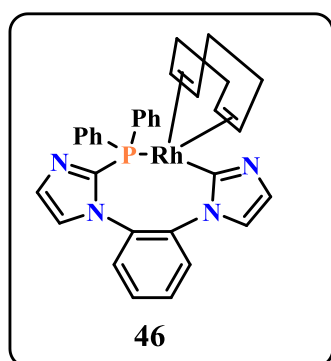
^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 142.83 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, C_{ar}), 141.67 (d, J_{CP} = 9.05 Hz, C_{ar}); 139.25 (CH_{ar}); 139.25 (CH_{ar}); 136.27 (d, J_{CP} = 9.08 Hz, CH_{ar}); 133.4 (C_{ar}); 132.22 (C_{ar}); 1301.70 (C_{ar}); 130.10 (C_{ar}); 130.92 (CH_{ar}); 130.10 (CH_{ar}); 129.73 (CH_{ar}); 129.72 (CH_{ar}); 126.28 (d, J_{CP} = 34.21 Hz, CH_{ar}); 125.69 (d, J_{CP} = 12.27 Hz, CH_{ar}); 119.68 (CH_{ar}); 119.9 (CH_{ar}); 20.98 (CH_3); 12.22 (d, J_{CP} = 18 Hz, CH_3).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = -14.52 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 22.67 Hz, P), +22.10 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 24.29 Hz, P^+).

MS (ES): m/z : 475.17 $[\text{M}]^+$. **HRMS (ES):** calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}$ 475.1744; found, 475.1744.

General procedure for the synthesis of 43 and 53 complexes.

To a solution of **III.15** or (*S*)-**51** (0.08 mmol) in THF (3 mL) cooled to -78°C was added BuLi (1.9 M in hexane, 0.08 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours. Then after addition of cyclooctadiene rhodium chloride dimer (0.04 mmol) at -78°C , the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After filtration, the solid residue was washed with additionnal toluene or Et₂O (20 ml) affording an orange solid.



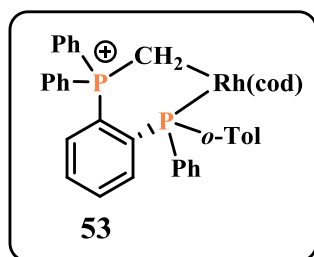
¹H NMR (C₆D₆): δ = 8.16-8.14 (m, 1H, CH_{ar}), 7.25-7.24 (m, 1H, CH_{ar}), 7.23 (brs, 1H, CH_{ar}), 7.12-7.09 (m, 1H, CH_{ar}), 6.57-6.52 (m, 1H, CH_{ar}), 6.52-6.48 (m, 1H, CH_{ar}), 6.42-6.40 (m, 1H, CH_{ar}), 5.43 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.46 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.00 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.90 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.68-2.81 (m, 2H, CH_{COD}), 3.32-2.16 (m, 2H, CH_{COD}), 2.14-2.01 (m, 2H, CH_{COD}), 1.78-1.01

(m, 1H, CH_{COD}).

¹³C NMR (C₆D₆): δ = 180.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 42.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 15.1$ Hz, C_{ar}), 146.20 (d, $J_{\text{CP}} = 49.2$ Hz, C_{ar}), 140.10 (C_{ar}), 136.40 (C_{ar}), 136.38 (d, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C_{ar}), 133.52 (d, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, CH_{ar}), 133.52 (d, $J_{\text{CP}} = 35.2$ Hz, C_{ar}), 130.4 (d, $J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, CH_{ar}), 129.08 (CH_{ar}), 128.9 (d, $J_{\text{CP}} = 15.09$ Hz, CH_{ar}), 128.57, 128.39, 128.31, 128.26, 128.19, 128.10 and 128.00 (CH_{ar}), 126.65 (d, $J_{\text{CP}} = 7.54$ Hz, CH_{ar}), 126.54 (CH_{ar}), 125.44, 122.5 and 121.14 (CH_{ar}), 97.37 (dd, $J_{\text{CRh}} = 12.2$, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, CH_{cod}), 93.05 (dd, $J_{\text{CRh}} = 14.6$, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, CH_{cod}), 81.32 (d, $J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz, CH_{cod}), 80.22 (d, $J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, CH_{cod}), 70.31 (d, $J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, CH_{2cod}), 39.85, 35.09, 33.13, 30.86, 29.67 and 26.33 (CH_{2cod}).

³¹P NMR (C₆D₆): δ = +12,55 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 143,5$ Hz).

MS (ES): m/z : 605.13 [M+H]⁺. **HRMS (ES):** calcd for C₃₂H₃₁N₄PRh 605.1351; found, 605.1341.



^1H NMR (CD_3CN): δ = 7.80 (m, 3H, CH_{ar}), 7.67 (m, 1H, CH_{ar}), 7.47 (m, 2 H, CH_{ar}), 7.45 ppm (m, 1H, CH_{ar}), 7.42 (m, 1H, CH_{ar}), 7.35 (m, 3H, CH_{ar}), 7.30 (m, 2H, CH_{ar}), 7.01 (d, ^3J = 10 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.63 (m, 1H, CH_{ar}), 4.73-4.83 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.43-3.53 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.04 (s, 2H, CH_2), 1.70-2.00 (m, 8H,

$\text{CH}_2(\text{COD})$),

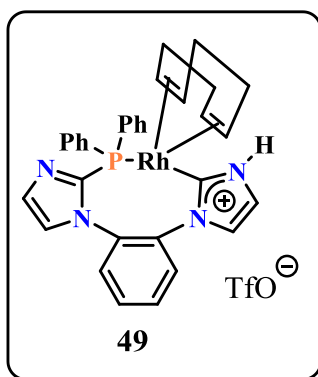
^{13}C NMR (CD_3CN): δ = 141.64 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, C_{ar}), 137.36 (d, J_{CP} = 9.05 Hz, C_{ar}), 136.27 (dd, J_{CP} = 9.05 Hz, J_{CP} = 11.06 Hz, C_{ar}), 134.43 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, C_{ar}), 134.13 (dd, J_{CP} = 3.018 Hz, J_{CP} = 5.03 Hz, CH_{ar}), 133.56 (dd, J_{CP} = 4.02 Hz, J_{CP} = 6.036 Hz, CH_{ar}); 133.31 (d, J_{CP} = 3.018 Hz, C_{ar}); 133.05 (dd, J_{CP} = 11.06 Hz, J_{CP} = 20.12 Hz, C_{ar}), 132.22 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, C_{ar}), 131.98 (dd, J_{CP} = 2.012 Hz, J_{CP} = 25.15 Hz, CH_{ar}), 130.85 (dd, J_{CP} = 2.01 Hz, J_{CP} = 14.08 Hz, CH_{ar}), 129.73 (d, J_{CP} = 12.07 Hz, CH_{ar}), 128.92 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, CH_{ar}), 128.66 (d, J_{CP} = 36.21 Hz, CH_{ar}); 126.91 (d, J_{CP} = 12.27 Hz, CH_{ar}), 102.26 (dd, J_{CP} = 8.04 Hz, J_{CRh} = 11.06 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 100.84 (dd, J_{CP} = 8.04 Hz, J_{CRh} = 11.06 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 84.64 (d, J_{CRh} = 9.054 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 83.64 (d, J_{CRh} = 8.04 Hz, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 30.05 (dd, J_{CP} = 2.01 Hz, J_{CRh} = 19.11 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 31 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 31($\text{CH}_2(\text{COD})$), 27.66 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 25.23 ($\text{CH}_2(\text{COD})$), 22.36 (CH_2), -4.01 (ddd, J_{CRh} = 35.7 Hz, J_{CP} = 19.11 Hz, J_{CP} = 1.06 Hz, CH).

^{31}P NMR (CD_3CN): δ = 3.25 (dd, J_{PP} = 24.29 Hz, J_{PRh} = 163.58 Hz), 28.90 (dd, J_{PP} = 19.43 Hz, J_{PRh} = 4.85 Hz).

MS (ES): m/z : 685.16 $[\text{M}]^+$. **HRMS (ES):** calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Rh}$ 685.1660; found, 685.1660.

General procedure for the synthesis of cationic complexes 49 and 50.

To a solution of **46** (0.40 mmol) in CH_2Cl_2 or toluene (10 mL) at -0°C , was added trifluoromethanesulfonic acid (0.40 mmol). The solution was then stirred for 3 hours at room temperature. After evaporation of the solvent under vacuum, **49**, **50** was isolated as an orange solid.

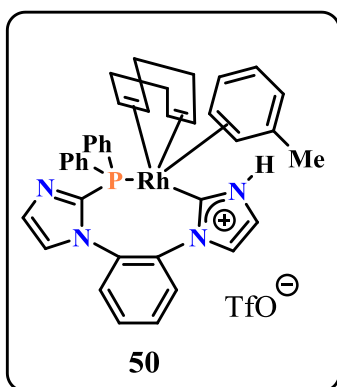


^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 12.68 (s, 1H, NH), 7.99-7.98 (m, 2H, CH_{ar}), 7.80-7.76 (m, 1H, CH_{ar}), 7.69-7.66 (m, 2H, CH_{ar}), 7.54-7.50 (m, 3H, CH_{ar}), 7.34-7.27 (m, 3H, CH_{ar}), 7.27-1.18 (m, 2H, CH_{ar}), 7.06 (dd, J = 10.0 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.84-6.82 (m, 2H, CH_{ar}), 6.75-6.73 (m, 2H, CH_{ar}), 5.43 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.46 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.00 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.90 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.68-2.81 (m, 2H, CH_{COD}), 3.32-2.16 (m, 2H, CH_{COD}), 2.14-2.01 (m, 2H, CH_{COD}), 1.78-1.01 (m, 1H, CH_{COD}).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 137.95 (CH_{ar}), 136.21 (C_{ar}), 134.19 (d, J_{CP} = 15.09 Hz, CH_{ar}), 133.70 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, CH_{ar}), 133.30 (CH_{ar}), 132.91 (C_{ar}), 132.20 (CH_{ar}), 131.64 132.91 (C_{ar}), 131.15 (d, J_{CP} = 10.08 Hz, CH_{ar}), 130.06 (CH_{ar}), 130.01 (d, J_{CP} = 9.56 Hz, CH_{ar}), 129.26 (C_{ar}), 128.95, 128.45 and 128.14 (CH_{ar}), 127.14 (q, J_{CF} = 320.8 Hz, CF_3SO_3^-), 125.21 and 124.27 (CH_{ar}), 105.24 (d, J_{CP} = 48.36 Hz, CH_{ar}), 100.62 (brd, J_{CP} = 52.83 Hz, CH_{ar}), 98.33 (d, J_{CP} = 9.21 Hz, CH_{ar}), 93.83 (d, J_{CP} = 7.54 Hz, CH_{ar}), 32.18, 31.26, 28.75 and 28.19 ($\text{CH}_2(\text{COD})$).

^{31}P NMR (C_6D_6): δ = +9.8 ppm, (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 155.95 Hz).

MS (ES): m/z : 685.16 $[\text{M}]^+$. **HRMS (ES):** calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Rh}$ 685.1660; found, 685.1660.



^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 12.68 (s, 1H, NH), 7.99-7.98 (m, 2H, CH_{ar}), 7.80-7.76 (m, 1H, CH_{ar}), 7.69-7.66 (m, 3H, CH_{ar}), 7.54-7.50 (m, 3H, CH_{ar}), 7.34-7.27 (m, 4H, CH_{ar}), 7.27-1.18 (m, 2H, CH_{ar}), 7.06 (dd, J = 10.0 Hz, J = 1.2 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.84-6.82 (m, 2H, CH_{ar}), 6.75-6.73 (m, 2H, CH_{ar}), 5.43 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.46 (brs, 1H, CH_{COD}), 4.00 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.90 (brs, 1H, CH_{COD}), 3.68-2.81 (m, 2H, CH_{COD}), 3.32-2.16 (m, 2H, CH_{COD}), 2.23 (1H, CH_3), 2.14-2.01 (m, 2H, CH_{COD}), 1.78-1.01 (m, 1H, CH_{COD}).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ = 137.95 (CH_{ar}), 136.21 (C_{ar}), 134.19 (d, J_{CP} = 15.09 Hz, CH_{ar}), 133.70 (d, J_{CP} = 10.06 Hz, CH_{ar}), 133.30 (CH_{ar}), 132.91 (C_{ar}), 132.20 (CH_{ar}), 131.64 132.91 (C_{ar}), 131.15 (d, J_{CP} = 10.08 Hz, CH_{ar}), 130.06 (CH_{ar}), 130.01 (d, J_{CP} = 9.56 Hz, CH_{ar}), 129.26

(C_{ar}), 128.95, 128.45 and 128.14 (CH_{ar}), 127.14 (q, $J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF₃SO₃-), 125.21 and 124.27 (CH_{ar}), 105.24 (d, $J_{\text{CP}} = 48.36$ Hz, CH_{ar}), 100.62 (brd, $J_{\text{CP}} = 52.83$ Hz, CH_{ar}), 98.33 (d, $J_{\text{CP}} = 9.21$ Hz, CH_{ar}), 93.83 (d, $J_{\text{CP}} = 7.54$ Hz, CH_{ar}), 32.18, 31.26, 28.75 and 28.19 (CH_{2(COD)}), 21.11 (CH₃).

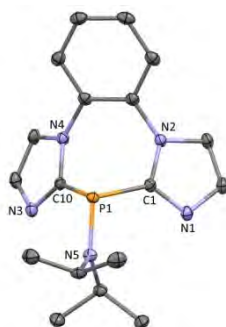
³¹P NMR (C₆D₆): $\delta = + 23.0$ ppm. (d, $J_{\text{P-Rh}} = 172.15$ Hz).

MS (ES): m/z : 685.16 [M]⁺. **HRMS (ES):** calcd for C₄₀H₄₀P₂Rh 685.1660; found, 685.1660.

ANNEXES

Annexes

Composé 2d 240613



Maille

$a = 7.1474(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 25.673(4) \text{ \AA}$ $\beta = 109.144(16)^\circ$

$c = 9.8693(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $1710.8(5) \text{ \AA}^3$

Space group $P 1 2_1/c 1$

Formula $C_{18} H_{22} N_5 P_1$

Cell determined from 5827 reflections

Temperature 180K

Shape stick

Colour colorless

D_x 1.32

μ 1.491 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.89

Crystal Class monoclinic

$Z = 4$

M_r 339.38

Cell θ range = 3 - 61°

Size $0.05 \times 0.08 \times 0.20 \text{ mm}$

F000 720.000

$T_{\max}$ 0.93

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 13531

Independent reflections 2559

Rint 0.0326

$\theta_{\max}$ 60.6465

$h = -7 \rightarrow 8$

$k = -28 \rightarrow 28$

$l = -11 \rightarrow 10$

Refinement

$\Delta\rho_{\min} = -0.22 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\max}$ =	0.20 e Å ⁻³
Reflections used	2187
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	218
S =	1.08
R-factor	0.027
weighted R-factor	0.035
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0020
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.

Distances

N1	C1	1.3137(18)Å		N1	C2	1.377(2)Å
N2	C1	1.3847(18)Å		N2	C3	1.3836(19)Å
N2	C4	1.4233(18)Å		N3	C10	1.3116(19)Å
N3	C12	1.381(2)Å		N4	C9	1.4242(18)Å
N4	C10	1.3768(18)Å		N4	C11	1.3815(18)Å
N5	C13	1.4822(18)Å		N5	C16	1.4822(18)Å
N5	P1	1.6490(12)Å		C1	P1	1.8329(14)Å
C2	C3	1.350(2)Å		C2	H21	0.954Å
C3	H31	0.945Å		C4	C5	1.394(2)Å
C4	C9	1.395(2)Å		C5	C6	1.380(2)Å
C5	H51	0.937Å		C6	C7	1.378(2)Å
C6	H61	0.954Å		C7	C8	1.377(2)Å
C7	H71	0.956Å		C8	C9	1.391(2)Å
C8	H81	0.940Å		C10	P1	1.8302(14)Å
C11	C12	1.345(2)Å		C11	H111	0.943Å
C12	H121	0.959Å		C13	C14	1.519(2)Å
C13	C15	1.514(2)Å		C13	H131	0.983Å
C14	H141	0.959Å		C14	H142	0.969Å
C14	H143	0.972Å		C15	H153	0.965Å
C15	H151	0.963Å		C15	H152	0.964Å
C16	C17	1.517(2)Å		C16	C18	1.526(2)Å
C16	H161	0.980Å		C17	H171	0.969Å
C17	H173	0.967Å		C17	H172	0.978Å

Annexes

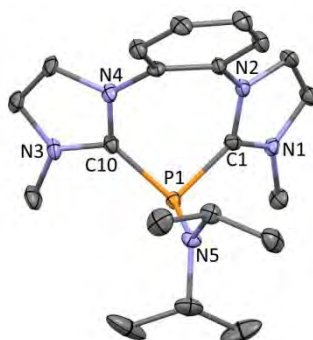
C18	H182	0.970Å		C18	H181	0.986Å
C18	H183	0.972Å				

Angles

C1	N1	C2	105.22(12)°		C1	N2	C3	106.15(11)°
C1	N2	C4	126.88(11)°		C3	N2	C4	125.92(12)°
C10	N3	C12	104.91(12)°		C9	N4	C10	127.42(11)°
C9	N4	C11	125.39(12)°		C10	N4	C11	106.49(11)°
C13	N5	C16	117.84(11)°		C13	N5	P1	116.59(9)°
C16	N5	P1	125.49(9)°		N1	C1	N2	111.41(12)°
N1	C1	P1	128.57(10)°		N2	C1	P1	119.78(10)°
N1	C2	C3	111.31(13)°		N1	C2	H21	121.750°
C3	C2	H21	126.933°		N2	C3	C2	105.89(13)°
N2	C3	H31	124.379°		C2	C3	H31	129.721°
N2	C4	C5	119.18(13)°		N2	C4	C9	121.83(12)°
C5	C4	C9	118.99(13)°		C4	C5	C6	120.53(14)°
C4	C5	H51	118.191°		C6	C5	H51	121.279°
C5	C6	C7	120.33(14)°		C5	C6	H61	119.386°
C7	C6	H61	120.208°		C6	C7	C8	119.77(14)°
C6	C7	H71	120.666°		C8	C7	H71	119.565°
C7	C8	C9	120.66(14)°		C7	C8	H81	119.250°
C9	C8	H81	120.082°		N4	C9	C4	121.78(12)°
N4	C9	C8	118.56(13)°		C4	C9	C8	119.65(13)°
N3	C10	N4	111.51(12)°		N3	C10	P1	130.42(11)°
N4	C10	P1	118.00(10)°		N4	C11	C12	105.65(12)°
N4	C11	H111	123.041°		C12	C11	H111	131.310°
N3	C12	C11	111.44(13)°		N3	C12	H121	122.698°
C11	C12	H121	125.860°		N5	C13	C14	111.28(13)°
N5	C13	C15	112.00(12)°		C14	C13	C15	111.43(14)°
N5	C13	H131	106.875°		C14	C13	H131	107.737°
C15	C13	H131	107.226°		C13	C14	H141	109.072°
C13	C14	H142	108.467°		H141	C14	H142	110.042°
C13	C14	H143	110.609°		H141	C14	H143	109.218°
H142	C14	H143	109.423°		C13	C15	H153	109.852°
C13	C15	H151	109.630°		H153	C15	H151	108.798°
C13	C15	H152	109.734°		H153	C15	H152	108.646°
H151	C15	H152	110.161°		N5	C16	C17	111.81(12)°

N5	C16	C18	111.63(12)°		C17	C16	C18	110.83(12)°
N5	C16	H161	105.918°		C17	C16	H161	107.314°
C18	C16	H161	109.085°		C16	C17	H171	109.023°
C16	C17	H173	111.040°		H171	C17	H173	108.607°
C16	C17	H172	109.576°		H171	C17	H172	108.804°
H173	C17	H172	109.749°		C16	C18	H182	108.215°
C16	C18	H181	110.116°		H182	C18	H181	109.389°
C16	C18	H183	110.081°		H182	C18	H183	109.515°
H181	C18	H183	109.503°		N5	P1	C1	105.97(6)°
N5	P1	C10	106.29(6)°		C1	P1	C10	93.97(6)°

Composé 3d 131113



Maille

a = 10.8148(16) Å α = 91.35(3)°

b = 12.9005(19) Å β = 88.84(3)°

c = 24.964(15) Å γ = 100.800(13)°

Volume 3420(2) Å³

Space group P -1

Formula C₂₆ H₃₄ F₆ N₇ O₆ P₁
S₂

Cell determined from 2415 reflections

Temperature 100K

Shape planar

Colour colorless

D_x 1.46

μ 2.597

Absorption correction multi-scan

T_{min} 0.66

Crystal Class triclinic

Z = 4

M_r 749.69

Cell θ range 4 - 63°

Size 0.02 × 0.15 × 0.20 mm

F000 1552.000

T_{max} 0.95

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	ϕ and ω scans
Reflections measured	22669
Independent reflections	9446
Rint	0.047
$\theta_{\max}$	63.0440
h =	-12 $\rightarrow$ 10
k =	-14 $\rightarrow$ 14
l =	-28 $\rightarrow$ 26

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ =	-0.50 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$ =	1.09 e Å ⁻³
Reflections used	7053
Cutoff: I >	3.00 σ (I)
Parameters refined	866
S =	1.00
R-factor	0.080
weighted R-factor	0.078
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0002
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$ =	41.9 34.5 24.2 34.4

Distances

P1	C1	1.808(4)Å		P1	N5	1.676(4)Å
P1	C10	1.848(5)Å		C1	N1	1.339(6)Å
C1	N2	1.320(6)Å		N1	C2	1.361(6)Å
N1	C19	1.453(7)Å		P2	C21	1.807(4)Å
P2	N25	1.654(5)Å		P2	C30	1.857(5)Å
C2	C3	1.331(7)Å		C2	H21	0.933Å
N2	C3	1.372(6)Å		N2	C4	1.437(6)Å
C3	H31	0.930Å		N3	C10	1.351(6)Å
N3	C12	1.373(7)Å		N3	C20	1.451(6)Å

C4	C5	1.361(7)Å		C4	C9	1.401(6)Å
N4	C9	1.422(6)Å		N4	C10	1.325(6)Å
N4	C11	1.404(6)Å		C5	C6	1.373(7)Å
C5	H51	0.938Å		N5	C13	1.464(7)Å
N5	C16	1.488(6)Å		C6	C7	1.374(7)Å
C6	H61	0.935Å		C7	C8	1.363(7)Å
C7	H71	0.930Å		C8	C9	1.382(7)Å
C8	H81	0.934Å		C11	C12	1.319(7)Å
C11	H111	0.935Å		C12	H121	0.938Å
C13	C14	1.522(10)Å		C13	C15	1.501(9)Å
C13	H131	0.983Å		C14	H143	0.965Å
C14	H142	0.959Å		C14	H141	0.961Å
C15	H151	0.963Å		C15	H152	0.958Å
C15	H153	0.964Å		C16	C17	1.528(8)Å
C16	C18	1.529(7)Å		C16	H161	0.989Å
C17	H171	0.962Å		C17	H172	0.963Å
C17	H173	0.959Å		C18	H181	0.964Å
C18	H182	0.965Å		C18	H183	0.964Å
C19	H193	0.960Å		C19	H192	0.966Å
C19	H191	0.959Å		C20	H201	0.957Å
C20	H202	0.963Å		C20	H203	0.960Å
C21	N21	1.310(6)Å		C21	N22	1.357(5)Å
N21	C22	1.352(6)Å		N21	C39	1.469(6)Å
C22	C23	1.325(6)Å		C22	H221	0.936Å
N22	C23	1.361(6)Å		N22	C24	1.425(6)Å
C23	H231	0.935Å		N23	C30	1.345(6)Å
N23	C40	1.478(6)Å		N23	C94	1.395(6)Å
C24	C25	1.403(6)Å		C24	C29	1.357(6)Å
N24	C29	1.444(5)Å		N24	C30	1.362(6)Å
N24	C31	1.383(6)Å		C25	C26	1.366(6)Å
C25	H251	0.935Å		N25	C33	1.509(6)Å
N25	C36	1.486(6)Å		C26	C27	1.377(7)Å
C26	H261	0.934Å		C27	C28	1.394(6)Å
C27	H271	0.931Å		C28	C29	1.387(6)Å
C28	H281	0.939Å		C31	C94	1.343(6)Å
C31	H311	0.930Å		C33	C34	1.500(8)Å
C33	C35	1.519(8)Å		C33	H331	0.985Å
C34	H341	0.961Å		C34	H342	0.961Å

C34	H343	0.960Å		C35	H353	0.965Å
C35	H352	0.963Å		C35	H351	0.966Å
C36	C37	1.534(8)Å		C36	C38	1.488(7)Å
C36	H361	0.986Å		C37	H373	0.955Å
C37	H372	0.959Å		C37	H371	0.959Å
C38	H381	0.959Å		C38	H382	0.966Å
C38	H383	0.964Å		C39	H391	0.966Å
C39	H392	0.957Å		C39	H393	0.964Å
C40	H403	0.961Å		C40	H402	0.960Å
C40	H401	0.967Å		S51	O52	1.419(4)Å
S51	O53	1.462(4)Å		S51	O54	1.421(4)Å
S51	C55	1.832(5)Å		C55	F56	1.316(5)Å
C55	F57	1.315(6)Å		C55	F58	1.347(6)Å
S59	O60	1.435(3)Å		S59	O61	1.448(4)Å
S59	O62	1.451(4)Å		S59	C63	1.795(5)Å
C63	F64	1.341(6)Å		C63	F65	1.343(6)Å
C63	F66	1.313(5)Å		S67	O68	1.416(4)Å
S67	O69	1.432(4)Å		S67	O70	1.413(4)Å
S67	C71	1.850(5)Å		C71	F72	1.327(6)Å
C71	F73	1.298(6)Å		C71	F74	1.323(6)Å
S75	O76	1.437(4)Å		S75	O77	1.436(4)Å
S75	O78	1.432(3)Å		S75	C79	1.799(6)Å
C79	F80	1.333(8)Å		C79	F81	1.321(6)Å
C79	F82	1.329(7)Å		C83	C84	1.448(10)Å
C83	H831	0.963Å		C83	H832	0.959Å
C83	H833	0.964Å		C84	N85	1.138(9)Å
C86	C87	1.446(10)Å		C86	H861	0.956Å
C86	H862	0.957Å		C86	H863	0.957Å
C87	N88	1.150(7)Å		C89	C90	1.419(16)Å
C89	H891	0.963Å		C89	H892	0.966Å
C89	H893	0.967Å		C90	N91	1.199(15)Å
C92	C93	1.537(9)Å		C92	H922	0.977Å
C92	H921	0.963Å		C92	H923	0.960Å
C93	N94	0.996(9)Å		C94	H941	0.926Å

Angles

C1	P1	N5	107.60(19)°		C1	P1	C10	94.8(2)°

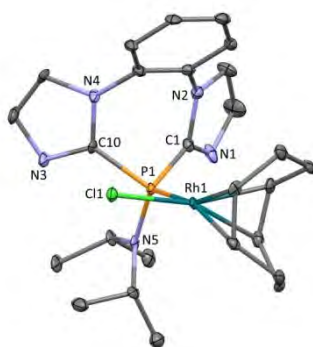
N5	P1	C10	109.6(2)°		P1	C1	N1	120.0(3)°
P1	C1	N2	132.1(4)°		N1	C1	N2	107.5(4)°
C1	N1	C2	109.6(4)°		C1	N1	C19	127.2(4)°
C2	N1	C19	123.2(4)°		C21	P2	N25	111.6(2)°
C21	P2	C30	92.96(19)°		N25	P2	C30	109.0(2)°
N1	C2	C3	106.3(4)°		N1	C2	H21	125.881°
C3	C2	H21	127.800°		C1	N2	C3	108.3(4)°
C1	N2	C4	127.8(4)°		C3	N2	C4	123.0(4)°
C2	C3	N2	108.3(4)°		C2	C3	H31	125.848°
N2	C3	H31	125.829°		C10	N3	C12	111.0(4)°
C10	N3	C20	126.1(4)°		C12	N3	C20	122.9(4)°
N2	C4	C5	117.1(4)°		N2	C4	C9	124.3(4)°
C5	C4	C9	118.6(4)°		C9	N4	C10	128.2(4)°
C9	N4	C11	121.7(4)°		C10	N4	C11	109.9(4)°
C4	C5	C6	121.5(4)°		C4	C5	H51	119.049°
C6	C5	H51	119.451°		P1	N5	C13	116.6(3)°
P1	N5	C16	128.1(3)°		C13	N5	C16	115.3(4)°
C5	C6	C7	119.5(4)°		C5	C6	H61	120.835°
C7	C6	H61	119.691°		C6	C7	C8	120.6(5)°
C6	C7	H71	119.467°		C8	C7	H71	119.923°
C7	C8	C9	119.8(4)°		C7	C8	H81	121.176°
C9	C8	H81	119.017°		C4	C9	N4	122.5(4)°
C4	C9	C8	120.0(4)°		N4	C9	C8	117.5(4)°
P1	C10	N3	122.2(3)°		P1	C10	N4	132.5(3)°
N3	C10	N4	105.3(4)°		N4	C11	C12	107.2(4)°
N4	C11	H111	126.179°		C12	C11	H111	126.603°
N3	C12	C11	106.6(4)°		N3	C12	H121	126.350°
C11	C12	H121	127.037°		N5	C13	C14	110.5(5)°
N5	C13	C15	110.3(5)°		C14	C13	C15	112.1(7)°
N5	C13	H131	107.492°		C14	C13	H131	108.654°
C15	C13	H131	107.630°		C13	C14	H143	110.605°
C13	C14	H142	108.945°		H143	C14	H142	109.339°
C13	C14	H141	109.851°		H143	C14	H141	109.142°
H142	C14	H141	108.932°		C13	C15	H151	109.815°
C13	C15	H152	108.830°		H151	C15	H152	109.448°
C13	C15	H153	109.513°		H151	C15	H153	109.882°
H152	C15	H153	109.333°		N5	C16	C17	112.5(4)°
N5	C16	C18	111.7(4)°		C17	C16	C18	111.3(4)°

N5	C16	H161	106.203°		C17	C16	H161	106.724°
C18	C16	H161	108.116°		C16	C17	H171	109.362°
C16	C17	H172	108.897°		H171	C17	H172	109.305°
C16	C17	H173	111.159°		H171	C17	H173	108.879°
H172	C17	H173	109.215°		C16	C18	H181	110.095°
C16	C18	H182	110.023°		H181	C18	H182	109.312°
C16	C18	H183	107.873°		H181	C18	H183	109.898°
H182	C18	H183	109.623°		N1	C19	H193	109.517°
N1	C19	H192	109.623°		H193	C19	H192	109.780°
N1	C19	H191	109.321°		H193	C19	H191	109.472°
H192	C19	H191	109.114°		N3	C20	H201	108.901°
N3	C20	H202	110.184°		H201	C20	H202	109.428°
N3	C20	H203	110.044°		H201	C20	H203	109.352°
H202	C20	H203	108.916°		P2	C21	N21	120.6(3)°
P2	C21	N22	131.1(3)°		N21	C21	N22	107.6(4)°
C21	N21	C22	108.8(3)°		C21	N21	C39	127.0(4)°
C22	N21	C39	124.2(4)°		N21	C22	C23	108.7(4)°
N21	C22	H221	124.611°		C23	C22	H221	126.649°
C21	N22	C23	108.0(3)°		C21	N22	C24	129.6(4)°
C23	N22	C24	122.2(3)°		C22	C23	N22	106.8(4)°
C22	C23	H231	127.174°		N22	C23	H231	125.983°
C30	N23	C40	125.8(4)°		C30	N23	C94	111.5(4)°
C40	N23	C94	122.5(4)°		N22	C24	C25	116.4(4)°
N22	C24	C29	123.2(4)°		C25	C24	C29	120.4(4)°
C29	N24	C30	126.0(4)°		C29	N24	C31	123.7(4)°
C30	N24	C31	110.2(4)°		C24	C25	C26	120.2(4)°
C24	C25	H251	119.325°		C26	C25	H251	120.470°
P2	N25	C33	116.4(3)°		P2	N25	C36	127.3(3)°
C33	N25	C36	116.3(4)°		C25	C26	C27	120.1(4)°
C25	C26	H261	119.134°		C27	C26	H261	120.810°
C26	C27	C28	119.3(4)°		C26	C27	H271	120.657°
C28	C27	H271	120.038°		C27	C28	C29	120.8(4)°
C27	C28	H281	119.373°		C29	C28	H281	119.815°
C24	C29	N24	124.5(4)°		C24	C29	C28	119.1(4)°
N24	C29	C28	116.3(4)°		P2	C30	N23	121.4(3)°
P2	C30	N24	133.8(3)°		N23	C30	N24	104.8(4)°
N24	C31	C94	107.8(4)°		N24	C31	H311	125.383°
C94	C31	H311	126.758°		N25	C33	C34	112.9(4)°

N25	C33	C35	110.9(5)°		C34	C33	C35	111.8(5)°
N25	C33	H331	106.775°		C34	C33	H331	107.361°
C35	C33	H331	106.620°		C33	C34	H341	110.521°
C33	C34	H342	109.557°		H341	C34	H342	109.299°
C33	C34	H343	108.994°		H341	C34	H343	109.246°
H342	C34	H343	109.203°		C33	C35	H353	109.120°
C33	C35	H352	108.289°		H353	C35	H352	109.761°
C33	C35	H351	110.750°		H353	C35	H351	109.692°
H352	C35	H351	109.207°		N25	C36	C37	112.7(4)°
N25	C36	C38	109.9(4)°		C37	C36	C38	112.5(4)°
N25	C36	H361	106.885°		C37	C36	H361	106.980°
C38	C36	H361	107.571°		C36	C37	H373	109.806°
C36	C37	H372	110.592°		H373	C37	H372	108.674°
C36	C37	H371	109.318°		H373	C37	H371	109.041°
H372	C37	H371	109.385°		C36	C38	H381	110.298°
C36	C38	H382	110.141°		H381	C38	H382	108.910°
C36	C38	H383	109.408°		H381	C38	H383	108.597°
H382	C38	H383	109.459°		N21	C39	H391	108.383°
N21	C39	H392	109.591°		H391	C39	H392	110.211°
N21	C39	H393	109.606°		H391	C39	H393	108.996°
H392	C39	H393	110.027°		N23	C40	H403	108.744°
N23	C40	H402	108.745°		H403	C40	H402	110.007°
N23	C40	H401	109.134°		H403	C40	H401	109.845°
H402	C40	H401	110.332°		O52	S51	O53	115.8(2)°
O52	S51	O54	113.0(2)°		O53	S51	O54	115.6(2)°
O52	S51	C55	103.2(2)°		O53	S51	C55	103.0(2)°
O54	S51	C55	103.9(2)°		S51	C55	F56	111.7(3)°
S51	C55	F57	113.1(4)°		F56	C55	F57	105.7(4)°
S51	C55	F58	109.6(3)°		F56	C55	F58	108.0(4)°
F57	C55	F58	108.7(4)°		O60	S59	O61	115.0(2)°
O60	S59	O62	114.9(2)°		O61	S59	O62	115.7(2)°
O60	S59	C63	102.7(2)°		O61	S59	C63	104.2(2)°
O62	S59	C63	101.6(2)°		S59	C63	F64	109.9(3)°
S59	C63	F65	112.6(3)°		F64	C63	F65	107.8(4)°
S59	C63	F66	110.2(3)°		F64	C63	F66	107.9(4)°
F65	C63	F66	108.3(4)°		O68	S67	O69	115.3(2)°
O68	S67	O70	113.0(3)°		O69	S67	O70	114.2(3)°
O68	S67	C71	104.0(2)°		O69	S67	C71	104.7(3)°

O70	S67	C71	104.0(2)°		S67	C71	F72	110.8(4)°
S67	C71	F73	112.9(4)°		F72	C71	F73	105.9(4)°
S67	C71	F74	111.5(4)°		F72	C71	F74	107.1(5)°
F73	C71	F74	108.4(5)°		O76	S75	O77	115.8(3)°
O76	S75	O78	115.2(2)°		O77	S75	O78	114.9(3)°
O76	S75	C79	102.2(3)°		O77	S75	C79	104.4(3)°
O78	S75	C79	101.6(2)°		S75	C79	F80	110.1(4)°
S75	C79	F81	109.6(4)°		F80	C79	F81	107.6(5)°
S75	C79	F82	113.7(4)°		F80	C79	F82	107.2(5)°
F81	C79	F82	108.5(5)°		C84	C83	H831	109.127°
C84	C83	H832	110.485°		H831	C83	H832	109.229°
C84	C83	H833	109.317°		H831	C83	H833	109.555°
H832	C83	H833	109.112°		C83	C84	N85	179.7(7)°
C87	C86	H861	109.562°		C87	C86	H862	108.889°
H861	C86	H862	109.451°		C87	C86	H863	110.028°
H861	C86	H863	108.638°		H862	C86	H863	110.260°
C86	C87	N88	178.3(6)°		C90	C89	H891	110.681°
C90	C89	H892	107.441°		H891	C89	H892	109.245°
C90	C89	H893	110.747°		H891	C89	H893	109.474°
H892	C89	H893	109.209°		C89	C90	N91	177.6(11)°
C93	C92	H922	108.712°		C93	C92	H921	109.052°
H922	C92	H921	110.002°		C93	C92	H923	109.398°
H922	C92	H923	109.684°		H921	C92	H923	109.968°
C92	C93	N94	169.7(8)°		N23	C94	C31	105.7(4)°
N23	C94	H941	126.431°		C31	C94	H941	127.892°

Composé 4d 160713



a = 13.2440(9) Å	$\alpha = 90^\circ$		
b = 11.0714(7) Å	$\beta = 102.833(4)^\circ$		
c = 19.4346(13) Å	$\gamma = 90^\circ$		
Volume	2778.5(3) Å ³	Crystal Class	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c	Z =	4
Formula	C ₂₆ H ₃₄ Cl ₁ N ₅ P ₁ Rh ₁	M _r	585.92
Cell determined from	9936 reflections	Cell θ range =	2 - 23°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	orange	Size	0.02 × 0.25 × 0.30 mm
D _x	1.40	F000	1208.000
μ	0.791 mm ⁻¹		
Absorption correction	multi-scan		
T _{min}	0.91	T _{max}	0.98

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	ϕ and ω scans
Reflections measured	4016
Independent reflections	4016
R _{int}	0.0575
$\theta_{\max}$	23.3599
h =	-14 → 14
k =	0 → 12
l =	0 → 21

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ =	-1.25 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$ =	3.29 e Å ⁻³
Reflections used	3133
Cutoff: I >	2.60 σ (I)
Parameters refined	307
S =	1.05
R-factor	0.063
weighted R-factor	0.070

$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0004
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	0.734 0.496 0.467

Distances

Rh1	P1	2.2626(17)Å		Rh1	Cl1	2.3633(16)Å
Rh1	C19	2.132(7)Å		Rh1	C20	2.138(6)Å
Rh1	C23	2.232(7)Å		Rh1	C24	2.222(6)Å
P1	C1	1.827(7)Å		P1	C10	1.811(6)Å
P1	N5	1.654(5)Å		C1	N1	1.285(9)Å
C1	N2	1.408(8)Å		C2	C3	1.358(11)Å
C2	N1	1.348(10)Å		C2	H21	0.932Å
C3	N2	1.384(9)Å		C3	H31	0.926Å
C4	C5	1.402(9)Å		C4	C9	1.373(10)Å
C4	N2	1.411(9)Å		C5	C6	1.397(10)Å
C5	H51	0.932Å		C6	C7	1.371(10)Å
C6	H61	0.928Å		C7	C8	1.379(10)Å
C7	H71	0.932Å		C8	C9	1.399(10)Å
C8	H81	0.931Å		C9	N4	1.441(8)Å
C10	N3	1.333(8)Å		C10	N4	1.369(8)Å
C11	C12	1.355(10)Å		C11	N4	1.379(9)Å
C11	H111	0.932Å		C12	N3	1.376(9)Å
C12	H121	0.932Å		C13	C14	1.523(10)Å
C13	C15	1.510(10)Å		C13	N5	1.487(9)Å
C13	H131	0.971Å		C14	H143	0.959Å
C14	H142	0.957Å		C14	H141	0.960Å
C15	H151	0.958Å		C15	H152	0.963Å
C15	H153	0.955Å		C16	C17	1.522(9)Å
C16	C18	1.501(10)Å		C16	N5	1.503(9)Å
C16	H161	0.982Å		C17	H171	0.962Å
C17	H172	0.962Å		C17	H173	0.961Å
C18	H181	0.954Å		C18	H182	0.955Å
C18	H183	0.955Å		C19	C20	1.408(10)Å

C19	C26	1.531(9)Å		C19	H191	0.981Å
C20	C21	1.528(9)Å		C20	H201	0.977Å
C21	C22	1.516(11)Å		C21	H211	0.968Å
C21	H212	0.969Å		C22	C23	1.512(10)Å
C22	H221	0.973Å		C22	H222	0.968Å
C23	C24	1.385(10)Å		C23	H231	0.980Å
C24	C25	1.513(10)Å		C24	H241	0.980Å
C25	C26	1.528(11)Å		C25	H251	0.971Å
C25	H252	0.972Å		C26	H261	0.968Å
C26	H262	0.966Å				

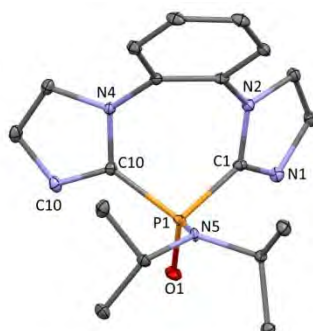
Angles

P1	Rh1	Cl1	90.02(6)°		P1	Rh1	C19	94.03(18)°
Cl1	Rh1	C19	161.44(19)°		P1	Rh1	C20	89.85(19)°
Cl1	Rh1	C20	159.80(19)°		C19	Rh1	C20	38.5(3)°
P1	Rh1	C23	162.28(18)°		Cl1	Rh1	C23	93.04(18)°
C19	Rh1	C23	88.6(3)°		C20	Rh1	C23	81.3(3)°
P1	Rh1	C24	161.45(18)°		Cl1	Rh1	C24	88.31(19)°
C19	Rh1	C24	82.1(3)°		C20	Rh1	C24	98.0(3)°
C23	Rh1	C24	36.2(2)°		Rh1	P1	C1	112.5(2)°
Rh1	P1	C10	115.6(2)°		C1	P1	C10	95.6(3)°
Rh1	P1	N5	115.6(2)°		C1	P1	N5	107.8(3)°
C10	P1	N5	107.7(3)°		P1	C1	N1	131.6(5)°
P1	C1	N2	117.5(5)°		N1	C1	N2	110.8(6)°
C3	C2	N1	110.6(7)°		C3	C2	H21	124.663°
N1	C2	H21	124.779°		C2	C3	N2	106.2(6)°
C2	C3	H31	127.089°		N2	C3	H31	126.720°
C5	C4	C9	119.0(6)°		C5	C4	N2	117.8(6)°
C9	C4	N2	123.1(6)°		C4	C5	C6	119.8(6)°
C4	C5	H51	120.181°		C6	C5	H51	119.986°
C5	C6	C7	119.9(6)°		C5	C6	H61	119.511°
C7	C6	H61	120.601°		C6	C7	C8	121.1(7)°
C6	C7	H71	119.083°		C8	C7	H71	119.838°
C7	C8	C9	118.9(6)°		C7	C8	H81	120.430°
C9	C8	H81	120.665°		C4	C9	C8	121.2(6)°
C4	C9	N4	120.9(6)°		C8	C9	N4	117.9(6)°
P1	C10	N3	126.2(5)°		P1	C10	N4	122.5(5)°

N3	C10	N4	111.3(5)°		C12	C11	N4	105.4(6)°
C12	C11	H111	127.706°		N4	C11	H111	126.845°
C11	C12	N3	111.7(6)°		C11	C12	H121	123.989°
N3	C12	H121	124.339°		C14	C13	C15	112.9(6)°
C14	C13	N5	115.1(5)°		C15	C13	N5	113.9(6)°
C14	C13	H131	103.999°		C15	C13	H131	105.079°
N5	C13	H131	104.474°		C13	C14	H143	109.674°
C13	C14	H142	109.726°		H143	C14	H142	109.436°
C13	C14	H141	109.541°		H143	C14	H141	109.552°
H142	C14	H141	108.897°		C13	C15	H151	110.377°
C13	C15	H152	109.474°		H151	C15	H152	109.026°
C13	C15	H153	110.156°		H151	C15	H153	109.034°
H152	C15	H153	108.741°		C17	C16	C18	111.2(6)°
C17	C16	N5	113.2(6)°		C18	C16	N5	112.0(5)°
C17	C16	H161	107.254°		C18	C16	H161	106.661°
N5	C16	H161	106.040°		C16	C17	H171	109.082°
C16	C17	H172	110.841°		H171	C17	H172	108.950°
C16	C17	H173	109.159°		H171	C17	H173	109.480°
H172	C17	H173	109.311°		C16	C18	H181	109.948°
C16	C18	H182	110.715°		H181	C18	H182	109.177°
C16	C18	H183	109.342°		H181	C18	H183	108.443°
H182	C18	H183	109.177°		Rh1	C19	C20	71.0(4)°
Rh1	C19	C26	112.8(5)°		C20	C19	C26	124.3(6)°
Rh1	C19	H191	113.725°		C20	C19	H191	113.804°
C26	C19	H191	113.760°		Rh1	C20	C19	70.5(4)°
Rh1	C20	C21	109.2(4)°		C19	C20	C21	124.0(6)°
Rh1	C20	H201	114.340°		C19	C20	H201	115.272°
C21	C20	H201	114.643°		C20	C21	C22	114.7(6)°
C20	C21	H211	107.584°		C22	C21	H211	108.681°
C20	C21	H212	107.414°		C22	C21	H212	109.140°
H211	C21	H212	109.198°		C21	C22	C23	112.5(5)°
C21	C22	H221	108.480°		C23	C22	H221	109.155°
C21	C22	H222	108.523°		C23	C22	H222	108.398°
H221	C22	H222	109.744°		Rh1	C23	C22	111.4(5)°
Rh1	C23	C24	71.5(4)°		C22	C23	C24	125.2(6)°
Rh1	C23	H231	113.226°		C22	C23	H231	113.535°
C24	C23	H231	114.290°		Rh1	C24	C23	72.3(4)°
Rh1	C24	C25	104.8(4)°		C23	C24	C25	126.1(6)°

Rh1	C24	H241	113.912°		C23	C24	H241	115.466°
C25	C24	H241	114.264°		C24	C25	C26	114.2(6)°
C24	C25	H251	108.094°		C26	C25	H251	108.593°
C24	C25	H252	108.195°		C26	C25	H252	108.247°
H251	C25	H252	109.400°		C19	C26	C25	111.3(5)°
C19	C26	H261	108.702°		C25	C26	H261	109.464°
C19	C26	H262	108.630°		C25	C26	H262	108.187°
H261	C26	H262	110.552°		C1	N1	C2	107.6(6)°
C1	N2	C3	104.9(5)°		C1	N2	C4	128.8(6)°
C3	N2	C4	125.2(6)°		C10	N3	C12	104.5(5)°
C9	N4	C10	126.4(5)°		C9	N4	C11	126.1(5)°
C10	N4	C11	107.1(5)°		P1	N5	C13	114.9(4)°
P1	N5	C16	120.2(4)°		C13	N5	C16	123.3(5)°

Composé 5d 080114



Maille

$a = 8.12032(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 8.12032(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 44.8238(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$

Volume $2559.68(11) \text{ \AA}^3$
 Space group $P 6_5$
 Formula $C_{18} H_{22} N_5 O_1 P_1$
 Cell determined from 14039 reflections
 Temperature 100K
 Shape block
 Colour colorless
 D_x 1.38
 μ 0.178 mm^{-1}
 Absorption correction multi-scan
 $T_{\min}$ 0.90

Crystal Class hexagonal
 $Z = 6$
 M_r 355.38
 Cell θ range = $3 - 29^\circ$
 Size $0.20 \times 0.20 \times 0.25 \text{ mm}$
 F_{000} 1128.000
 $T_{\max}$ 0.96

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	ϕ and ω scans
Reflections measured	57455
Independent reflections	4400
R _{int}	0.0613
$\theta_{\max}$	29.2437
h =	-11 $\rightarrow$ 11
k =	-11 $\rightarrow$ 10
l =	-61 $\rightarrow$ 60

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ =	-0.29 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$ =	0.26 e Å ⁻³
Reflections used	4066
Cutoff: I >	3.00 σ (I)
Parameters refined	227
S =	1.08
R-factor	0.041
weighted R-factor	0.040
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0002
Flack parameter	0.04(7)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$ =	11.3 -7.56 7.64 1.22

Distances

C1	N1	1.316(2)Å		C1	N2	1.376(2)Å
C1	P1	1.7976(18)Å		C2	C3	1.364(3)Å
C2	N1	1.378(2)Å		C2	H21	0.947Å
C3	N2	1.384(2)Å		C3	H31	0.927Å
C4	C5	1.404(2)Å		C4	C9	1.395(2)Å
C4	N2	1.429(2)Å		C5	C6	1.391(3)Å
C5	H51	0.930Å		C6	C7	1.378(3)Å
C6	H61	0.939Å		C7	C8	1.380(3)Å
C7	H71	0.952Å		C8	C9	1.404(2)Å

C8	H81	0.978Å		C9	N4	1.422(2)Å
C10	N3	1.318(2)Å		C10	N4	1.385(2)Å
C10	P1	1.8001(18)Å		C11	C12	1.370(3)Å
C11	N4	1.384(2)Å		C11	H111	0.941Å
C12	N3	1.371(3)Å		C12	H121	0.948Å
C13	C14	1.529(3)Å		C13	C15	1.528(3)Å
C13	N5	1.500(2)Å		C13	H131	0.965Å
C14	H141	0.971Å		C14	H142	0.962Å
C14	H143	0.964Å		C15	H153	0.992Å
C15	H151	0.988Å		C15	H152	0.979Å
C16	C17	1.526(3)Å		C16	C18	1.532(2)Å
C16	N5	1.492(2)Å		C16	H161	0.978Å
C17	H171	0.976Å		C17	H173	0.953Å
C17	H172	0.972Å		C18	H182	0.975Å
C18	H181	0.966Å		C18	H183	0.973Å
N5	P1	1.6512(15)Å		P1	O1	1.4785(13)Å

Angles

N1	C1	N2	111.59(15)°		N1	C1	P1	123.69(13)°
N2	C1	P1	124.27(13)°		C3	C2	N1	111.12(16)°
C3	C2	H21	124.347°		N1	C2	H21	124.533°
C2	C3	N2	105.36(16)°		C2	C3	H31	129.411°
N2	C3	H31	125.212°		C5	C4	C9	119.90(16)°
C5	C4	N2	117.06(16)°		C9	C4	N2	123.02(16)°
C4	C5	C6	120.07(18)°		C4	C5	H51	118.136°
C6	C5	H51	121.784°		C5	C6	C7	120.23(18)°
C5	C6	H61	118.957°		C7	C6	H61	120.810°
C6	C7	C8	119.86(18)°		C6	C7	H71	117.590°
C8	C7	H71	122.549°		C7	C8	C9	121.35(17)°
C7	C8	H81	121.539°		C9	C8	H81	117.108°
C4	C9	C8	118.52(16)°		C4	C9	N4	124.40(16)°
C8	C9	N4	117.08(15)°		N3	C10	N4	111.51(16)°
N3	C10	P1	123.36(14)°		N4	C10	P1	125.12(13)°
C12	C11	N4	105.81(16)°		C12	C11	H111	129.305°
N4	C11	H111	124.878°		C11	C12	N3	110.82(16)°
C11	C12	H121	124.599°		N3	C12	H121	124.579°
C14	C13	C15	110.82(15)°		C14	C13	N5	113.34(15)°

C15	C13	N5	113.43(14)°		C14	C13	H131	103.532°
C15	C13	H131	107.297°		N5	C13	H131	107.700°
C13	C14	H141	109.882°		C13	C14	H142	110.345°
H141	C14	H142	108.491°		C13	C14	H143	109.566°
H141	C14	H143	109.707°		H142	C14	H143	108.827°
C13	C15	H153	108.505°		C13	C15	H151	108.060°
H153	C15	H151	111.854°		C13	C15	H152	108.844°
H153	C15	H152	111.998°		H151	C15	H152	107.470°
C17	C16	C18	111.90(15)°		C17	C16	N5	110.90(14)°
C18	C16	N5	112.99(14)°		C17	C16	H161	108.164°
C18	C16	H161	107.295°		N5	C16	H161	105.199°
C16	C17	H171	110.779°		C16	C17	H173	109.224°
H171	C17	H173	111.040°		C16	C17	H172	108.250°
H171	C17	H172	106.921°		H173	C17	H172	110.573°
C16	C18	H182	110.306°		C16	C18	H181	109.219°
H182	C18	H181	108.690°		C16	C18	H183	111.169°
H182	C18	H183	109.032°		H181	C18	H183	108.368°
C1	N1	C2	105.19(15)°		C1	N2	C3	106.73(15)°
C1	N2	C4	128.68(15)°		C3	N2	C4	124.27(15)°
C10	N3	C12	105.65(15)°		C9	N4	C10	128.70(15)°
C9	N4	C11	123.98(15)°		C10	N4	C11	106.17(15)°
C13	N5	C16	115.04(13)°		C13	N5	P1	120.70(11)°
C16	N5	P1	116.10(12)°		C1	P1	C10	100.58(8)°
C1	P1	N5	105.81(8)°		C10	P1	N5	103.89(8)°
C1	P1	O1	110.76(8)°		C10	P1	O1	113.62(8)°
N5	P1	O1	120.13(8)°					

Composé 6d 190314



Maille

$a = 12.2873(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 77.619(4)^\circ$

$$b = 12.7554(7) \text{ \AA} \quad \beta = 84.540(4)^\circ$$

$$c = 13.3517(6) \text{ \AA} \quad \gamma = 64.722(5)^\circ$$

Volume	1848.21(19) $\text{\AA}^3$	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	2
Formula	C ₂₄ H ₃₂ Cl ₄ F ₆ N ₅ O ₇ P ₁ S ₂	M _r	853.45
Cell determined from	11067 reflections	Cell θ range =	4 - 60°
Temperature	100K		
Shape	planar		
Colour	colorless	Size	0.02 × 0.15 × 0.20 mm
D _x	1.53	F000	872.000
μ	5.079 mm ⁻¹		
Absorption correction	multi-scan		
T _{min}	0.57	T _{max}	0.90

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	15331
Independent reflections	5543
R _{int}	0.039
θ_{max}	60.5311
h =	-13 → 13
k =	-14 → 14
l =	-15 → 14

Refinement

$\Delta\rho_{\text{min}}$ =	-0.47 e $\text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ =	0.76 e $\text{\AA}^{-3}$
Reflections used	4512
Cutoff: I >	3.00 σ (I)
Parameters refined	442
S =	1.11
R-factor	0.042
weighted R-factor	0.051
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0.0004
Refinement on	F

$$w = w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$$

$$w' = \frac{[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}}{\text{where } P_i \text{ are the coefficients of a Chebychev series in } t_i(x), \text{ and } x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}}$$

$$P_0 - P_{n-1} = 15.7 - 7.29 \text{ } 11.4$$

Distances

P1	C1	1.811(3)Å		P1	C10	1.811(3)Å
P1	N5	1.621(2)Å		P1	O1	1.465(2)Å
C1	N1	1.340(4)Å		C1	N2	1.353(4)Å
C2	C3	1.349(4)Å		C2	N2	1.380(4)Å
C2	H21	0.924Å		C3	N1	1.366(4)Å
C3	H31	0.942Å		C4	C5	1.388(4)Å
C4	C9	1.392(4)Å		C4	N2	1.438(4)Å
C5	C6	1.384(4)Å		C5	H51	0.966Å
C6	C7	1.385(5)Å		C6	H61	0.949Å
C7	C8	1.385(4)Å		C7	H71	0.945Å
C8	C9	1.392(4)Å		C8	H81	0.947Å
C9	N4	1.436(3)Å		C10	N3	1.335(4)Å
C10	N4	1.354(3)Å		C11	C12	1.341(4)Å
C11	N4	1.384(4)Å		C11	H111	0.939Å
C12	N3	1.372(4)Å		C12	H121	0.944Å
C13	C14	1.515(4)Å		C13	C15	1.513(4)Å
C13	N5	1.515(4)Å		C13	H131	0.997Å
C14	H142	0.960Å		C14	H143	0.979Å
C14	H141	0.969Å		C15	H153	0.965Å
C15	H151	0.971Å		C15	H152	0.973Å
C16	C17	1.519(4)Å		C16	C18	1.522(5)Å
C16	N5	1.510(4)Å		C16	H161	0.986Å
C17	H173	0.969Å		C17	H171	0.966Å
C17	H172	0.976Å		C18	H181	0.964Å
C18	H183	0.970Å		C18	H182	0.973Å
C19	N3	1.482(4)Å		C19	H192	0.961Å
C19	H191	0.956Å		C19	H193	0.953Å
C20	N1	1.479(4)Å		C20	H202	0.958Å
C20	H203	0.969Å		C20	H201	0.960Å
C21	S1	1.823(3)Å		C21	F1	1.333(4)Å
C21	F2	1.314(4)Å		C21	F3	1.336(4)Å

Annexes

C22	S2	1.811(3)Å		C22	F4	1.321(4)Å
C22	F5	1.327(4)Å		C22	F6	1.310(4)Å
C23	Cl1	1.756(4)Å		C23	Cl2	1.763(4)Å
C23	H232	0.966Å		C23	H231	0.979Å
C24	Cl3	1.728(4)Å		C24	Cl4	1.739(4)Å
C24	H242	0.970Å		C24	H241	0.971Å
O2	S1	1.434(2)Å		O3	S1	1.427(2)Å
O4	S1	1.432(3)Å		O5	S2	1.450(2)Å
O6	S2	1.426(2)Å		O7	S2	1.429(2)Å

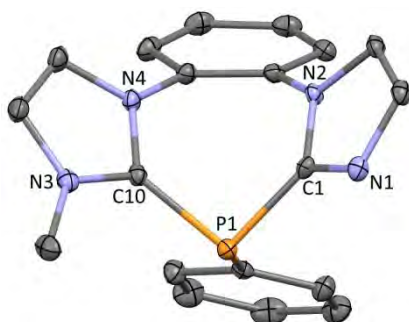
Angles

C1	P1	C10	98.56(12)°		C1	P1	N5	106.21(12)°
C10	P1	N5	103.64(12)°		C1	P1	O1	110.87(12)°
C10	P1	O1	110.52(11)°		N5	P1	O1	123.93(12)°
P1	C1	N1	127.4(2)°		P1	C1	N2	124.9(2)°
N1	C1	N2	106.9(2)°		C3	C2	N2	107.1(3)°
C3	C2	H21	127.542°		N2	C2	H21	125.392°
C2	C3	N1	107.5(2)°		C2	C3	H31	127.888°
N1	C3	H31	124.648°		C5	C4	C9	119.9(3)°
C5	C4	N2	116.6(2)°		C9	C4	N2	123.4(2)°
C4	C5	C6	120.3(3)°		C4	C5	H51	118.736°
C6	C5	H51	120.932°		C5	C6	C7	119.9(3)°
C5	C6	H61	120.878°		C7	C6	H61	119.197°
C6	C7	C8	120.0(3)°		C6	C7	H71	119.614°
C8	C7	H71	120.346°		C7	C8	C9	120.3(3)°
C7	C8	H81	121.314°		C9	C8	H81	118.387°
C4	C9	C8	119.5(2)°		C4	C9	N4	123.4(2)°
C8	C9	N4	117.2(2)°		P1	C10	N3	126.3(2)°
P1	C10	N4	126.0(2)°		N3	C10	N4	107.5(2)°
C12	C11	N4	107.3(2)°		C12	C11	H111	127.930°
N4	C11	H111	124.745°		C11	C12	N3	107.6(2)°
C11	C12	H121	127.414°		N3	C12	H121	124.944°
C14	C13	C15	113.7(3)°		C14	C13	N5	110.5(3)°
C15	C13	N5	111.6(2)°		C14	C13	H131	106.915°
C15	C13	H131	107.587°		N5	C13	H131	106.133°
C13	C14	H142	109.502°		C13	C14	H143	109.293°
H142	C14	H143	109.891°		C13	C14	H141	108.768°

H142	C14	H141	109.464°		H143	C14	H141	109.902°
C13	C15	H153	109.656°		C13	C15	H151	109.515°
H153	C15	H151	109.531°		C13	C15	H152	108.388°
H153	C15	H152	109.395°		H151	C15	H152	110.338°
C17	C16	C18	112.2(3)°		C17	C16	N5	111.5(2)°
C18	C16	N5	113.0(2)°		C17	C16	H161	107.439°
C18	C16	H161	107.218°		N5	C16	H161	104.875°
C16	C17	H173	108.269°		C16	C17	H171	110.328°
H173	C17	H171	109.781°		C16	C17	H172	108.697°
H173	C17	H172	109.762°		H171	C17	H172	109.974°
C16	C18	H181	110.483°		C16	C18	H183	107.044°
H181	C18	H183	111.183°		C16	C18	H182	109.438°
H181	C18	H182	109.162°		H183	C18	H182	109.495°
N3	C19	H192	108.818°		N3	C19	H191	109.187°
H192	C19	H191	110.519°		N3	C19	H193	108.118°
H192	C19	H193	110.296°		H191	C19	H193	109.851°
N1	C20	H202	109.485°		N1	C20	H203	108.931°
H202	C20	H203	110.018°		N1	C20	H201	108.475°
H202	C20	H201	108.610°		H203	C20	H201	111.290°
S1	C21	F1	110.6(2)°		S1	C21	F2	112.2(3)°
F1	C21	F2	107.3(3)°		S1	C21	F3	111.0(2)°
F1	C21	F3	107.2(3)°		F2	C21	F3	108.3(3)°
S2	C22	F4	110.8(2)°		S2	C22	F5	110.8(2)°
F4	C22	F5	106.7(3)°		S2	C22	F6	111.9(2)°
F4	C22	F6	108.3(3)°		F5	C22	F6	108.1(3)°
Cl1	C23	Cl2	111.12(19)°		Cl1	C23	H232	108.644°
Cl2	C23	H232	108.429°		Cl1	C23	H231	109.222°
Cl2	C23	H231	107.432°		H232	C23	H231	112.011°
Cl3	C24	Cl4	112.8(3)°		Cl3	C24	H242	108.976°
Cl4	C24	H242	108.750°		Cl3	C24	H241	107.127°
Cl4	C24	H241	107.533°		H242	C24	H241	111.675°
C1	N1	C3	109.7(2)°		C1	N1	C20	127.5(2)°
C3	N1	C20	122.8(2)°		C1	N2	C2	108.8(2)°
C1	N2	C4	128.6(2)°		C2	N2	C4	122.5(2)°
C10	N3	C12	109.3(2)°		C10	N3	C19	127.1(2)°
C12	N3	C19	123.6(2)°		C9	N4	C10	128.3(2)°
C9	N4	C11	123.4(2)°		C10	N4	C11	108.3(2)°
P1	N5	C13	116.54(18)°		P1	N5	C16	121.17(19)°

C13	N5	C16	114.6(2)°		C21	S1	O2	103.55(14)°
C21	S1	O3	102.75(15)°		O2	S1	O3	114.45(14)°
C21	S1	O4	103.03(18)°		O2	S1	O4	114.61(15)°
O3	S1	O4	116.0(2)°		C22	S2	O5	103.86(14)°
C22	S2	O6	103.77(16)°		O5	S2	O6	113.47(15)°
C22	S2	O7	104.46(16)°		O5	S2	O7	114.36(15)°
O6	S2	O7	115.13(17)°					

Composé 10a 220713



Maille

$a = 7.9113(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 68.042(4)^\circ$
 $b = 15.5745(11) \text{ \AA}$ $\beta = 82.476(3)^\circ$
 $c = 19.9933(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 75.866(3)^\circ$

Volume	2213.4(3) $\text{\AA}^3$	Crystal Class	triclinic
Space group	P -1	Z =	4
Formula	C _{20.50} H _{16.75} F ₃ N _{4.25} O ₃ P ₁ S ₁	M _r	490.67
Cell determined from	9818 reflections	Cell θ range =	2 - 29°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.15 × 0.20 × 0.20 mm
D _x	1.47	F000	1006.000
μ	0.275 mm ⁻¹		
Absorption correction	multi-scan		
T _{min}	0.87	T _{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans
 Reflections measured 69847
 Independent reflections 12536
 R_{int} 0.0344
 θ_{max} 30.4912
 h = -11 $\rightarrow$ 10
 k = -21 $\rightarrow$ 21
 l = -28 $\rightarrow$ 27

Refinement

$\Delta\rho_{\text{min}}$ = -1.49 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 1.15 e Å⁻³
 Reflections used 8347
 Cutoff: I > 3.00 σ (I)
 Parameters refined 596
 S = 1.07
 R-factor 0.062
 weighted R-factor 0.068
 $\Delta/\sigma_{\text{max}}$ 0.0009
 Refinement on F
 w = $w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
 w' = $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$,
 where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x =$
 $F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
 $P_0 - P_{n-1}$ = 0.431 0.385 0.185

Distances

C1	N1	1.323(3)Å		C1	N2	1.376(3)Å
C1	P1	1.808(3)Å		C2	C3	1.362(4)Å
C2	N1	1.380(4)Å		C2	H21	0.936Å
C3	N2	1.370(3)Å		C3	H31	0.935Å
C4	C5	1.397(4)Å		C4	C9	1.388(4)Å
C4	N2	1.424(3)Å		C5	C6	1.389(4)Å
C5	H51	0.942Å		C6	C7	1.389(4)Å
C6	H61	0.938Å		C7	C8	1.381(4)Å
C7	H71	0.946Å		C8	C9	1.394(4)Å
C8	H81	0.935Å		C9	N4	1.434(4)Å
C10	N3	1.333(3)Å		C10	N4	1.358(3)Å

C10	P1	1.836(3)Å		C11	C12	1.340(5)Å
C11	N4	1.383(4)Å		C11	H111	0.938Å
C12	N3	1.375(4)Å		C12	H121	0.941Å
C13	C14	1.391(4)Å		C13	C18	1.387(4)Å
C13	P1	1.834(3)Å		C14	C15	1.391(4)Å
C14	H141	0.946Å		C15	C16	1.378(5)Å
C15	H151	0.939Å		C16	C17	1.382(5)Å
C16	H161	0.940Å		C17	C18	1.387(4)Å
C17	H171	0.942Å		C18	H181	0.942Å
C19	N3	1.466(4)Å		C19	H193	0.951Å
C19	H191	0.953Å		C19	H192	0.958Å
C20	F1	1.332(2)Å		C20	F2	1.340(2)Å
C20	F3	1.342(2)Å		C20	S1	1.8173(16)Å
C21	N21	1.317(4)Å		C21	N22	1.380(3)Å
C21	P21	1.806(3)Å		C22	C23	1.353(4)Å
C22	N21	1.374(4)Å		C22	H221	0.946Å
C23	N22	1.381(4)Å		C23	H231	0.940Å
C24	C25	1.399(4)Å		C24	C29	1.395(4)Å
C24	N22	1.420(3)Å		C25	C26	1.379(4)Å
C25	H251	0.954Å		C26	C27	1.384(6)Å
C26	H261	0.945Å		C27	C28	1.384(5)Å
C27	H271	0.932Å		C28	C29	1.390(4)Å
C28	H281	0.943Å		C29	N24	1.433(4)Å
C30	N23	1.328(4)Å		C30	N24	1.358(3)Å
C30	P21	1.832(3)Å		C31	C32	1.355(4)Å
C31	N24	1.380(4)Å		C31	H311	0.942Å
C32	N23	1.370(3)Å		C32	H321	0.943Å
C33	C34	1.395(4)Å		C33	C38	1.395(4)Å
C33	P21	1.831(3)Å		C34	C35	1.380(4)Å
C34	H341	0.941Å		C35	C36	1.395(4)Å
C35	H351	0.945Å		C36	C37	1.380(5)Å
C36	H361	0.941Å		C37	C38	1.391(4)Å
C37	H371	0.935Å		C38	H381	0.943Å
C39	N23	1.466(3)Å		C39	H391	0.957Å
C39	H393	0.962Å		C39	H392	0.958Å
C41	C42	1.537(16)Å		C41	H412	0.963Å
C41	H411	0.962Å		C41	H413	0.964Å
C42	N5	1.123(15)Å		O1	S1	1.445(2)Å

O2	S1	1.436(2)Å		O3	S1	1.442(2)Å
S2	S20	0.393(2)Å		S2	O4	1.396(5)Å
S2	O5	1.400(5)Å		S2	O6	1.442(6)Å
S2	O40	1.505(5)Å		S2	O50	1.075(7)Å
S2	O60	1.719(5)Å		S2	C40	1.841(4)Å
S2	C400	1.954(3)Å		S20	O4	1.462(5)Å
S20	O5	1.739(5)Å		S20	O6	1.338(6)Å
S20	O40	1.454(5)Å		S20	O50	1.420(7)Å
S20	O60	1.432(5)Å		S20	C40	1.595(4)Å
S20	C400	1.772(3)Å		O4	O40	0.705(4)Å
O5	O50	0.755(6)Å		O6	O60	0.882(5)Å
C40	C400	0.642(4)Å		C40	F4	1.321(6)Å
C40	F5	1.378(6)Å		C40	F6	1.327(7)Å
C40	F40	1.549(5)Å		C40	F60	1.131(6)Å
C400	F4	1.593(6)Å		C400	F5	0.855(6)Å
C400	F40	1.335(5)Å		C400	F50	1.347(5)Å
C400	F60	1.337(6)Å		F4	F40	1.127(6)Å
F5	F50	0.809(6)Å		F5	F60	1.406(7)Å
F6	F60	1.008(7)Å				

Angles

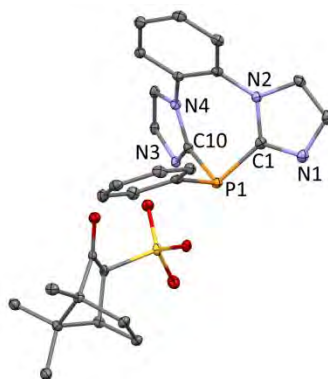
N1	C1	N2	111.1(2)°		N1	C1	P1	123.4(2)°
N2	C1	P1	125.29(19)°		C3	C2	N1	110.5(2)°
C3	C2	H21	125.572°		N1	C2	H21	123.933°
C2	C3	N2	106.1(2)°		C2	C3	H31	128.259°
N2	C3	H31	125.626°		C5	C4	C9	119.2(2)°
C5	C4	N2	118.7(2)°		C9	C4	N2	122.0(2)°
C4	C5	C6	119.9(3)°		C4	C5	H51	119.857°
C6	C5	H51	120.214°		C5	C6	C7	120.4(3)°
C5	C6	H61	119.528°		C7	C6	H61	120.095°
C6	C7	C8	119.9(3)°		C6	C7	H71	120.793°
C8	C7	H71	119.305°		C7	C8	C9	119.9(3)°
C7	C8	H81	120.496°		C9	C8	H81	119.633°
C4	C9	C8	120.6(3)°		C4	C9	N4	121.7(2)°
C8	C9	N4	117.7(2)°		N3	C10	N4	106.5(2)°
N3	C10	P1	125.1(2)°		N4	C10	P1	128.0(2)°
C12	C11	N4	107.2(3)°		C12	C11	H111	128.156°

N4	C11	H111	124.631°		C11	C12	N3	107.2(3)°
C11	C12	H121	127.571°		N3	C12	H121	125.197°
C14	C13	C18	119.5(3)°		C14	C13	P1	121.6(2)°
C18	C13	P1	118.8(2)°		C13	C14	C15	119.9(3)°
C13	C14	H141	120.006°		C15	C14	H141	120.137°
C14	C15	C16	120.2(3)°		C14	C15	H151	119.423°
C16	C15	H151	120.330°		C15	C16	C17	120.1(3)°
C15	C16	H161	120.134°		C17	C16	H161	119.772°
C16	C17	C18	120.0(3)°		C16	C17	H171	120.321°
C18	C17	H171	119.642°		C13	C18	C17	120.3(3)°
C13	C18	H181	119.566°		C17	C18	H181	120.175°
N3	C19	H193	109.518°		N3	C19	H191	108.787°
H193	C19	H191	108.243°		N3	C19	H192	109.722°
H193	C19	H192	109.760°		H191	C19	H192	110.780°
F1	C20	F2	107.49(8)°		F1	C20	F3	107.67(8)°
F2	C20	F3	106.93(8)°		F1	C20	S1	111.52(8)°
F2	C20	S1	111.72(8)°		F3	C20	S1	111.27(8)°
N21	C21	N22	111.0(2)°		N21	C21	P21	123.5(2)°
N22	C21	P21	125.6(2)°		C23	C22	N21	110.7(3)°
C23	C22	H221	125.072°		N21	C22	H221	124.222°
C22	C23	N22	106.1(3)°		C22	C23	H231	128.814°
N22	C23	H231	125.059°		C25	C24	C29	119.1(3)°
C25	C24	N22	118.4(3)°		C29	C24	N22	122.5(2)°
C24	C25	C26	120.2(3)°		C24	C25	H251	119.224°
C26	C25	H251	120.590°		C25	C26	C27	120.7(3)°
C25	C26	H261	119.759°		C27	C26	H261	119.583°
C26	C27	C28	119.6(3)°		C26	C27	H271	120.575°
C28	C27	H271	119.856°		C27	C28	C29	120.5(3)°
C27	C28	H281	120.321°		C29	C28	H281	119.208°
C24	C29	C28	119.9(3)°		C24	C29	N24	122.4(2)°
C28	C29	N24	117.6(3)°		N23	C30	N24	107.1(2)°
N23	C30	P21	125.1(2)°		N24	C30	P21	127.3(2)°
C32	C31	N24	106.7(2)°		C32	C31	H311	127.505°
N24	C31	H311	125.799°		C31	C32	N23	107.4(2)°
C31	C32	H321	127.679°		N23	C32	H321	124.909°
C34	C33	C38	119.4(3)°		C34	C33	P21	120.1(2)°
C38	C33	P21	120.3(2)°		C33	C34	C35	120.3(3)°
C33	C34	H341	119.449°		C35	C34	H341	120.267°

C34	C35	C36	120.2(3)°		C34	C35	H351	119.571°
C36	C35	H351	120.195°		C35	C36	C37	119.6(3)°
C35	C36	H361	120.152°		C37	C36	H361	120.204°
C36	C37	C38	120.6(3)°		C36	C37	H371	120.574°
C38	C37	H371	118.870°		C33	C38	C37	119.8(3)°
C33	C38	H381	119.948°		C37	C38	H381	120.253°
N23	C39	H391	108.982°		N23	C39	H393	109.448°
H391	C39	H393	108.600°		N23	C39	H392	109.593°
H391	C39	H392	109.660°		H393	C39	H392	110.530°
C42	C41	H412	109.986°		C42	C41	H411	108.239°
H412	C41	H411	109.424°		C42	C41	H413	110.202°
H412	C41	H413	109.211°		H411	C41	H413	109.762°
C41	C42	N5	174.1(12)°		C1	N1	C2	105.3(2)°
C1	N2	C3	106.9(2)°		C1	N2	C4	127.4(2)°
C3	N2	C4	125.4(2)°		C10	N3	C12	110.1(2)°
C10	N3	C19	126.3(2)°		C12	N3	C19	123.3(2)°
C9	N4	C10	125.9(2)°		C9	N4	C11	124.7(2)°
C10	N4	C11	108.9(2)°		C21	N21	C22	105.8(2)°
C21	N22	C23	106.4(2)°		C21	N22	C24	127.9(2)°
C23	N22	C24	125.1(2)°		C30	N23	C32	109.9(2)°
C30	N23	C39	126.1(2)°		C32	N23	C39	124.0(2)°
C29	N24	C30	126.4(2)°		C29	N24	C31	124.1(2)°
C30	N24	C31	108.9(2)°		C1	P1	C10	94.69(12)°
C1	P1	C13	101.43(12)°		C10	P1	C13	100.55(12)°
C21	P21	C30	96.11(12)°		C21	P21	C33	101.62(13)°
C30	P21	C33	100.30(12)°		C20	S1	O1	103.01(7)°
C20	S1	O2	103.45(7)°		O1	S1	O2	114.47(7)°
C20	S1	O3	102.86(7)°		O1	S1	O3	114.36(7)°
O2	S1	O3	116.21(7)°		S20	S2	O4	91.7(4)°
S20	S2	O5	145.7(4)°		O4	S2	O5	114.26(9)°
S20	S2	O6	67.0(4)°		O4	S2	O6	114.31(9)°
O5	S2	O6	116.42(9)°		S20	S2	O40	75.0(4)°
O4	S2	O40	27.78(16)°		O5	S2	O40	118.1(2)°
O6	S2	O40	124.2(2)°		S20	S2	O50	146.5(6)°
O4	S2	O50	119.5(3)°		O5	S2	O50	32.2(3)°
O6	S2	O50	87.7(3)°		O40	S2	O50	138.5(2)°
S20	S2	O60	38.6(4)°		O4	S2	O60	97.8(2)°
O5	S2	O60	144.7(2)°		O6	S2	O60	30.86(19)°

O40	S2	O60	97.14(16)°		S20	S2	C40	46.4(4)°
O4	S2	C40	103.05(9)°		O5	S2	C40	103.41(9)°
O6	S2	C40	102.94(9)°		O40	S2	C40	75.47(16)°
S20	S2	C400	57.2(4)°		O4	S2	C400	121.26(14)°
O5	S2	C400	89.28(14)°		O6	S2	C400	98.35(16)°
O40	S2	C400	93.48(15)°		O50	S2	O60	118.5(2)°
O50	S2	C40	127.0(2)°		O60	S2	C40	82.10(16)°
O50	S2	C400	108.7(2)°		O60	S2	C400	86.10(13)°
C40	S2	C400	19.17(11)°		S2	S20	O4	72.7(4)°
S2	S20	O5	27.0(3)°		O4	S20	O5	94.00(15)°
S2	S20	O6	97.3(4)°		O4	S20	O6	116.7(2)°
O5	S20	O6	102.65(18)°		S2	S20	O40	89.8(4)°
O4	S20	O40	27.96(18)°		O5	S20	O40	102.2(2)°
O6	S20	O40	137.7(2)°		S2	S20	O50	24.7(4)°
O4	S20	O50	96.0(2)°		O5	S20	O50	25.14(19)°
O6	S20	O50	79.4(2)°		O40	S20	O50	114.52(9)°
S2	S20	O60	131.6(4)°		O4	S20	O60	109.0(2)°
O5	S20	O60	139.1(2)°		O6	S20	O60	36.9(2)°
O40	S20	O60	114.05(9)°		S2	S20	C40	123.4(4)°
O4	S20	C40	112.95(18)°		O5	S20	C40	100.13(16)°
O6	S20	C40	122.9(2)°		O40	S20	C40	85.12(16)°
S2	S20	C400	112.1(4)°		O4	S20	C400	129.90(17)°
O5	S20	C400	85.77(15)°		O6	S20	C400	112.1(2)°
O40	S20	C400	103.32(9)°		O50	S20	O60	116.35(9)°
O50	S20	C40	121.49(16)°		O60	S20	C40	101.07(17)°
O50	S20	C400	103.37(9)°		O60	S20	C400	102.81(9)°
C40	S20	C400	21.14(13)°		S2	O4	S20	15.60(10)°
S2	O4	O40	84.7(6)°		S20	O4	O40	75.4(6)°
S2	O5	S20	7.33(9)°		S2	O5	O50	49.4(6)°
S20	O5	O50	53.0(6)°		S2	O6	S20	15.70(11)°
S2	O6	O60	92.2(5)°		S20	O6	O60	77.3(5)°
S2	O40	S20	15.15(10)°		S2	O40	O4	67.5(6)°
S20	O40	O4	76.6(6)°		S2	O50	S20	8.80(16)°
S2	O50	O5	98.3(7)°		S20	O50	O5	101.8(7)°
S2	O60	S20	9.86(9)°		S2	O60	O6	57.0(5)°
S20	O60	O6	65.7(5)°		S2	C40	S20	10.28(9)°
S2	C40	C400	90.4(4)°		S20	C40	C400	95.1(4)°
S2	C40	F4	111.47(9)°		S20	C40	F4	118.96(13)°

C400	C40	F4	103.0(4)°		S2	C40	F5	111.91(9)°
S20	C40	F5	113.54(14)°		C400	C40	F5	26.7(4)°
F4	C40	F5	107.53(9)°		S2	C40	F6	111.22(9)°
S20	C40	F6	101.42(13)°		C400	C40	F6	131.6(4)°
F4	C40	F6	107.69(9)°		F5	C40	F6	106.78(9)°
S2	C40	F40	100.2(2)°		S20	C40	F40	110.4(2)°
C400	C40	F40	58.8(4)°		F4	C40	F40	45.4(2)°
F5	C40	F40	72.0(2)°		S2	C40	F60	151.4(3)°
S20	C40	F60	141.6(4)°		C400	C40	F60	93.8(5)°
F4	C40	F60	95.1(4)°		F5	C40	F60	67.3(3)°
F6	C40	F40	145.8(2)°		F6	C40	F60	47.6(3)°
F40	C40	F60	106.2(3)°		S2	C400	S20	10.75(7)°
S2	C400	C40	70.4(4)°		S20	C400	C40	63.7(4)°
S2	C400	F4	95.1(2)°		S20	C400	F4	96.6(2)°
C40	C400	F4	53.9(4)°		S2	C400	F5	142.0(4)°
S20	C400	F5	140.2(4)°		C40	C400	F5	133.6(6)°
F4	C400	F5	122.7(4)°		S2	C400	F40	103.25(11)°
S20	C400	F40	111.67(9)°		C40	C400	F40	96.9(4)°
F4	C400	F40	44.2(2)°		F5	C400	F40	101.9(4)°
S2	C400	F50	109.43(12)°		S20	C400	F50	111.54(9)°
C40	C400	F50	154.6(4)°		F4	C400	F50	147.4(2)°
F5	C400	F50	34.8(4)°		S2	C400	F60	121.38(11)°
S20	C400	F60	111.33(9)°		C40	C400	F60	57.6(4)°
F4	C400	F60	75.9(3)°		F5	C400	F60	76.3(4)°
F40	C400	F50	107.49(9)°		F40	C400	F60	107.73(9)°
F50	C400	F60	106.84(9)°		C40	F4	C400	23.09(17)°
C40	F4	F40	78.1(4)°		C400	F4	F40	55.6(3)°
C40	F5	C400	19.7(3)°		C40	F5	F50	123.6(5)°
C400	F5	F50	108.0(7)°		C40	F5	F60	47.9(3)°
C400	F5	F60	67.5(4)°		F50	F5	F60	152.3(7)°
C40	F6	F60	55.9(5)°		C40	F40	C400	24.27(16)°
C40	F40	F4	56.5(4)°		C400	F40	F4	80.2(4)°
C400	F50	F5	37.1(4)°		C40	F60	C400	28.6(2)°
C40	F60	F5	64.8(4)°		C400	F60	F5	36.2(3)°
C40	F60	F6	76.5(5)°		C400	F60	F6	100.7(5)°
F5	F60	F6	127.5(6)°					

Composé 12a•α-(D)-CS⁻ 230713**Maille**

$a = 8.9983(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 12.7449(8) \text{ \AA}$ $\beta = 92.191(5)^\circ$

$c = 11.1466(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $1277.38(14) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1$

Formula $C_{28} H_{29} N_4 O_4 P_1 S_1$

Cell determined from 7757 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.43

μ 2.081 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.59

Crystal Class monoclinic

$Z = 2$

M_r 548.60

Cell θ range = $3 - 61^\circ$

Size $0.20 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$

F_{000} 576.000

$T_{\max}$ 0.66

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 10197

Independent reflections 3568

Rint 0.0252

$\theta_{\max}$ 60.9249

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -14 \rightarrow 13$

Refinement

$\Delta\rho_{\min} =$	-0.56 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max} =$	0.28 e Å ⁻³
Reflections used	3466
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	344
S =	1.09
R-factor	0.024
weighted R-factor	0.028
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0007
Flack parameter	-0.012(11)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	9.84 -5.18 6.84

Distances

C1	N1	1.314(3)Å		C1	N2	1.383(3)Å
C1	P1	1.8141(19)Å		C2	C3	1.352(3)Å
C2	N1	1.382(3)Å		C2	H21	0.937Å
C3	N2	1.380(2)Å		C3	H31	0.924Å
C4	C5	1.394(3)Å		C4	C9	1.393(3)Å
C4	N2	1.423(3)Å		C5	C6	1.375(3)Å
C5	H51	0.941Å		C6	C7	1.385(3)Å
C6	H61	0.943Å		C7	C8	1.382(3)Å
C7	H71	0.947Å		C8	C9	1.383(3)Å
C8	H81	0.931Å		C9	N4	1.434(2)Å
C10	N3	1.331(2)Å		C10	N4	1.346(2)Å
C10	P1	1.8218(18)Å		C11	C12	1.346(3)Å
C11	N4	1.392(2)Å		C11	H111	0.927Å
C12	N3	1.371(2)Å		C12	H121	0.920Å
C13	C14	1.396(3)Å		C13	C18	1.389(3)Å
C13	P1	1.832(2)Å		C14	C15	1.377(3)Å
C14	H141	0.948Å		C15	C16	1.388(3)Å
C15	H151	0.948Å		C16	C17	1.386(3)Å
C16	H161	0.950Å		C17	C18	1.382(3)Å
C17	H171	0.933Å		C18	H181	0.954Å

C19	C20	1.517(3)Å		C19	C24	1.536(3)Å
C19	O1	1.205(2)Å		C20	C21	1.555(3)Å
C20	C25	1.508(3)Å		C20	C26	1.562(2)Å
C21	C22	1.538(3)Å		C21	H211	0.971Å
C21	H212	0.991Å		C22	C23	1.541(2)Å
C22	H221	0.978Å		C22	H222	0.964Å
C23	C24	1.532(3)Å		C23	C26	1.556(3)Å
C23	H231	0.990Å		C24	S1	1.8012(18)Å
C24	H241	0.969Å		C25	H251	0.988Å
C25	H252	0.987Å		C25	H253	0.968Å
C26	C27	1.536(3)Å		C26	C28	1.522(3)Å
C27	H271	0.959Å		C27	H272	0.961Å
C27	H273	0.955Å		C28	H281	0.962Å
C28	H282	0.965Å		C28	H283	0.959Å
N3	H3	0.904Å		O2	S1	1.4389(14)Å
O3	S1	1.4480(13)Å		O4	S1	1.4836(12)Å

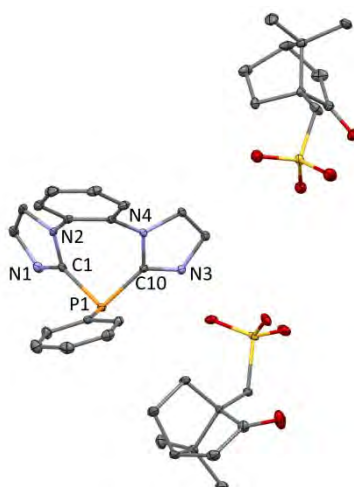
Angles

N1	C1	N2	111.45(16)°		N1	C1	P1	120.94(15)°
N2	C1	P1	127.48(14)°		C3	C2	N1	110.59(16)°
C3	C2	H21	125.505°		N1	C2	H21	123.903°
C2	C3	N2	106.42(17)°		C2	C3	H31	127.986°
N2	C3	H31	125.589°		C5	C4	C9	118.19(18)°
C5	C4	N2	118.10(16)°		C9	C4	N2	123.72(17)°
C4	C5	C6	121.10(17)°		C4	C5	H51	120.177°
C6	C5	H51	118.704°		C5	C6	C7	120.27(19)°
C5	C6	H61	120.640°		C7	C6	H61	119.094°
C6	C7	C8	119.27(19)°		C6	C7	H71	119.316°
C8	C7	H71	121.410°		C7	C8	C9	120.56(17)°
C7	C8	H81	119.872°		C9	C8	H81	119.557°
C4	C9	C8	120.52(17)°		C4	C9	N4	122.54(17)°
C8	C9	N4	116.90(15)°		N3	C10	N4	107.08(15)°
N3	C10	P1	124.14(14)°		N4	C10	P1	128.78(13)°
C12	C11	N4	106.96(17)°		C12	C11	H111	130.057°
N4	C11	H111	122.983°		C11	C12	N3	107.04(16)°
C11	C12	H121	127.174°		N3	C12	H121	125.780°
C14	C13	C18	119.53(18)°		C14	C13	P1	117.64(14)°

C18	C13	P1	122.32(15)°		C13	C14	C15	119.87(17)°
C13	C14	H141	121.118°		C15	C14	H141	119.005°
C14	C15	C16	120.50(18)°		C14	C15	H151	120.076°
C16	C15	H151	119.420°		C15	C16	C17	119.74(18)°
C15	C16	H161	119.439°		C17	C16	H161	120.812°
C16	C17	C18	120.05(17)°		C16	C17	H171	121.662°
C18	C17	H171	118.291°		C13	C18	C17	120.30(18)°
C13	C18	H181	119.827°		C17	C18	H181	119.871°
C20	C19	C24	106.45(15)°		C20	C19	O1	126.87(17)°
C24	C19	O1	126.66(17)°		C19	C20	C21	102.83(14)°
C19	C20	C25	115.33(16)°		C21	C20	C25	114.67(14)°
C19	C20	C26	100.68(14)°		C21	C20	C26	101.86(14)°
C25	C20	C26	119.08(15)°		C20	C21	C22	104.78(14)°
C20	C21	H211	108.424°		C22	C21	H211	109.661°
C20	C21	H212	111.203°		C22	C21	H212	111.601°
H211	C21	H212	110.956°		C21	C22	C23	102.76(15)°
C21	C22	H221	110.901°		C23	C22	H221	111.567°
C21	C22	H222	111.300°		C23	C22	H222	110.568°
H221	C22	H222	109.615°		C22	C23	C24	108.79(15)°
C22	C23	C26	102.43(14)°		C24	C23	C26	101.39(15)°
C22	C23	H231	114.146°		C24	C23	H231	112.823°
C26	C23	H231	116.028°		C19	C24	C23	101.65(14)°
C19	C24	S1	113.10(12)°		C23	C24	S1	117.60(13)°
C19	C24	H241	107.947°		C23	C24	H241	108.869°
S1	C24	H241	107.279°		C20	C25	H251	110.547°
C20	C25	H252	108.893°		H251	C25	H252	109.306°
C20	C25	H253	110.141°		H251	C25	H253	108.008°
H252	C25	H253	109.935°		C20	C26	C23	93.84(14)°
C20	C26	C27	112.70(15)°		C23	C26	C27	114.52(15)°
C20	C26	C28	114.01(15)°		C23	C26	C28	113.49(15)°
C27	C26	C28	107.97(15)°		C26	C27	H271	111.137°
C26	C27	H272	109.453°		H271	C27	H272	110.994°
C26	C27	H273	109.404°		H271	C27	H273	107.530°
H272	C27	H273	108.249°		C26	C28	H281	112.470°
C26	C28	H282	109.862°		H281	C28	H282	108.028°
C26	C28	H283	110.814°		H281	C28	H283	107.568°
H282	C28	H283	107.943°		C1	N1	C2	105.46(17)°
C1	N2	C3	106.08(16)°		C1	N2	C4	127.98(15)°

C3	N2	C4	123.96(16)°		C10	N3	C12	110.19(16)°
C10	N3	H3	125.993°		C12	N3	H3	123.289°
C9	N4	C10	127.34(15)°		C9	N4	C11	123.57(16)°
C10	N4	C11	108.72(15)°		C24	S1	O2	105.70(8)°
C24	S1	O3	105.72(8)°		O2	S1	O3	114.95(8)°
C24	S1	O4	106.55(7)°		O2	S1	O4	112.50(8)°
O3	S1	O4	110.70(8)°		C1	P1	C10	96.97(8)°
C1	P1	C13	104.84(9)°		C10	P1	C13	99.67(8)°

Composé 15a 220415



Maille

$$a = 11.3510(14) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$
$$b = 17.0784(19) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$
$$c = 19.865(2) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

Volume 3851.0(8) Å³

Space group $P 2_1 2_1 2_1$

Formula $\text{C}_{38} \text{H}_{47} \text{N}_4 \text{O}_9 \text{P}_1 \text{S}_2$

Cell determined from 9208 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D _x	1.38

$$\mu \quad 0.240 \text{ mm}^{-1}$$

Absorption correction multi-scan

 $T_{\min}$ 0.77

Crystal Class orthorhombic

$$Z = 4$$

M _r	798.92

Cell θ range = 2 - 31°

Size	0.15 × 0.15 × 0.22 mm

F000	1688.000

T _{max}	0.96

Data Collection

Diffractometer multi-scan
 Scan type ϕ and ω scans
 Reflections measured 152904
 Independent reflections 11787
 Rint 0.0342
 $\theta_{\max}$ 30.5789
 $h =$ -16 $\rightarrow$ 16
 $k =$ -24 $\rightarrow$ 24
 $l =$ -28 $\rightarrow$ 28

Refinement

$\Delta\rho_{\min} =$ -0.39 e $\text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\max} =$ 1.65 e $\text{\AA}^{-3}$
 Reflections used 11207
 Cutoff: $I >$ 3.00 $\sigma(I)$
 Parameters refined 488
 $S =$ 1.05
 R-factor 0.042
 weighted R-factor 0.046
 $\Delta/\sigma_{\max}$ 0.0012
 Flack parameter 0.01(4)
 Refinement on F
 $w =$ $w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
 $w' =$ $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$,
 where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
 $P_0 - P_{n-1} =$ 0.192 0.169 0.550E-01

Distances

C1	N1	1.328(2) $\text{\AA}$		C1	N2	1.353(2) $\text{\AA}$
C1	P1	1.8230(16) $\text{\AA}$		C2	C3	1.337(3) $\text{\AA}$
C2	N1	1.373(2) $\text{\AA}$		C2	H21	0.902 $\text{\AA}$
C3	N2	1.3941(19) $\text{\AA}$		C3	H31	0.930 $\text{\AA}$
C4	C5	1.397(2) $\text{\AA}$		C4	C9	1.401(2) $\text{\AA}$
C4	N2	1.422(2) $\text{\AA}$		C5	C6	1.374(3) $\text{\AA}$
C5	H51	0.924 $\text{\AA}$		C6	C7	1.387(3) $\text{\AA}$
C6	H61	0.899 $\text{\AA}$		C7	C8	1.388(3) $\text{\AA}$

C7	H71	0.956Å		C8	C9	1.384(2)Å
C8	H81	0.926Å		C9	N4	1.426(2)Å
C10	N3	1.331(2)Å		C10	N4	1.360(2)Å
C10	P1	1.8302(16)Å		C11	C12	1.355(2)Å
C11	N4	1.3897(19)Å		C11	H111	0.929Å
C12	N3	1.372(2)Å		C12	H121	0.912Å
C13	C14	1.399(2)Å		C13	C18	1.394(2)Å
C13	P1	1.8285(16)Å		C14	C15	1.390(3)Å
C14	H141	0.927Å		C15	C16	1.392(3)Å
C15	H151	0.916Å		C16	C17	1.383(3)Å
C16	H161	0.935Å		C17	C18	1.389(2)Å
C17	H171	0.920Å		C18	H181	0.956Å
C19	C20	1.519(3)Å		C19	C24	1.519(2)Å
C19	O1	1.205(2)Å		C20	C21	1.539(3)Å
C20	H201	0.944Å		C20	H202	0.936Å
C21	C22	1.534(3)Å		C21	C26	1.550(2)Å
C21	H211	0.973Å		C22	C23	1.550(3)Å
C22	H221	0.980Å		C22	H222	0.947Å
C23	C24	1.565(2)Å		C23	H231	0.976Å
C23	H232	0.969Å		C24	C25	1.520(2)Å
C24	C26	1.564(2)Å		C25	S1	1.7750(17)Å
C25	H251	0.976Å		C25	H252	0.937Å
C26	C27	1.529(3)Å		C26	C28	1.536(2)Å
C27	H271	0.965Å		C27	H272	0.954Å
C27	H273	0.962Å		C28	H283	0.947Å
C28	H282	0.965Å		C28	H281	0.976Å
C29	C30	1.523(2)Å		C29	C34	1.517(2)Å
C29	O5	1.206(2)Å		C30	C31	1.525(3)Å
C30	H301	0.941Å		C30	H302	0.957Å
C31	C32	1.540(2)Å		C31	C36	1.555(2)Å
C31	H311	0.965Å		C32	C33	1.557(2)Å
C32	H321	0.950Å		C32	H322	0.964Å
C33	C34	1.553(2)Å		C33	H331	0.962Å
C33	H332	0.968Å		C34	C35	1.528(2)Å
C34	C36	1.555(2)Å		C35	S2	1.7871(16)Å
C35	H351	0.959Å		C35	H352	0.967Å
C36	C37	1.535(3)Å		C36	C38	1.535(2)Å
C37	H373	0.988Å		C37	H372	0.961Å

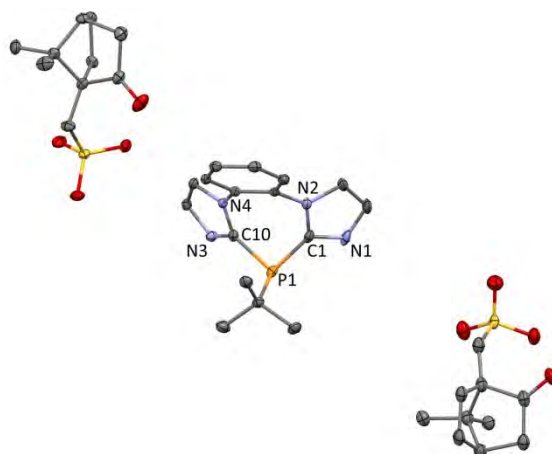
C37	H371	0.966Å		C38	H383	0.967Å
C38	H382	0.973Å		C38	H381	0.981Å
N1	H11	0.847Å		N3	H32	0.860Å
O2	S1	1.4993(15)Å		O3	S1	1.4384(15)Å
O4	S1	1.4599(15)Å		O6	S2	1.4501(13)Å
O7	S2	1.4859(14)Å		O8	S2	1.4539(13)Å
O9	H91	0.870Å		O9	H92	0.855Å

Angles

N1	C1	N2	106.54(14)°		N1	C1	P1	124.75(14)°
N2	C1	P1	128.57(12)°		C3	C2	N1	107.28(15)°
C3	C2	H21	127.585°		N1	C2	H21	125.083°
C2	C3	N2	106.81(16)°		C2	C3	H31	128.319°
N2	C3	H31	124.860°		C5	C4	C9	119.11(16)°
C5	C4	N2	118.02(15)°		C9	C4	N2	122.84(15)°
C4	C5	C6	120.71(17)°		C4	C5	H51	118.200°
C6	C5	H51	121.076°		C5	C6	C7	120.08(18)°
C5	C6	H61	118.987°		C7	C6	H61	120.904°
C6	C7	C8	119.91(18)°		C6	C7	H71	121.488°
C8	C7	H71	118.423°		C7	C8	C9	120.39(17)°
C7	C8	H81	120.758°		C9	C8	H81	118.823°
C4	C9	C8	119.78(16)°		C4	C9	N4	122.47(15)°
C8	C9	N4	117.73(14)°		N3	C10	N4	106.66(13)°
N3	C10	P1	124.41(12)°		N4	C10	P1	128.89(12)°
C12	C11	N4	106.80(14)°		C12	C11	H111	127.523°
N4	C11	H111	125.665°		C11	C12	N3	107.04(14)°
C11	C12	H121	126.736°		N3	C12	H121	126.189°
C14	C13	C18	119.40(15)°		C14	C13	P1	118.72(12)°
C18	C13	P1	121.43(12)°		C13	C14	C15	119.61(16)°
C13	C14	H141	120.341°		C15	C14	H141	120.038°
C14	C15	C16	120.68(18)°		C14	C15	H151	119.469°
C16	C15	H151	119.844°		C15	C16	C17	119.64(17)°
C15	C16	H161	121.127°		C17	C16	H161	119.176°
C16	C17	C18	120.23(16)°		C16	C17	H171	121.092°
C18	C17	H171	118.635°		C13	C18	C17	120.43(16)°
C13	C18	H181	121.388°		C17	C18	H181	118.113°
C20	C19	C24	106.36(14)°		C20	C19	O1	126.92(17)°

C24	C19	O1	126.70(17)°		C19	C20	C21	102.23(14)°
C19	C20	H201	105.833°		C21	C20	H201	111.152°
C19	C20	H202	112.854°		C21	C20	H202	114.224°
H201	C20	H202	110.037°		C20	C21	C22	106.76(16)°
C20	C21	C26	102.01(14)°		C22	C21	C26	102.85(15)°
C20	C21	H211	115.674°		C22	C21	H211	114.776°
C26	C21	H211	113.250°		C21	C22	C23	103.33(14)°
C21	C22	H221	110.169°		C23	C22	H221	112.061°
C21	C22	H222	109.311°		C23	C22	H222	111.812°
H221	C22	H222	109.955°		C22	C23	C24	103.63(14)°
C22	C23	H231	112.819°		C24	C23	H231	108.835°
C22	C23	H232	112.134°		C24	C23	H232	110.950°
H231	C23	H232	108.389°		C19	C24	C23	104.45(14)°
C19	C24	C25	112.76(14)°		C23	C24	C25	117.95(14)°
C19	C24	C26	100.23(13)°		C23	C24	C26	101.88(12)°
C25	C24	C26	117.28(13)°		C24	C25	S1	117.73(12)°
C24	C25	H251	107.833°		S1	C25	H251	109.329°
C24	C25	H252	104.126°		S1	C25	H252	106.584°
H251	C25	H252	111.113°		C21	C26	C24	93.80(13)°
C21	C26	C27	113.70(15)°		C24	C26	C27	113.77(15)°
C21	C26	C28	114.54(15)°		C24	C26	C28	113.18(13)°
C27	C26	C28	107.60(15)°		C26	C27	H271	109.249°
C26	C27	H272	107.490°		H271	C27	H272	109.349°
C26	C27	H273	110.497°		H271	C27	H273	109.326°
H272	C27	H273	110.893°		C26	C28	H283	109.762°
C26	C28	H282	109.146°		H283	C28	H282	107.878°
C26	C28	H281	111.313°		H283	C28	H281	110.052°
H282	C28	H281	108.612°		C30	C29	C34	106.88(14)°
C30	C29	O5	126.73(17)°		C34	C29	O5	126.35(17)°
C29	C30	C31	101.86(14)°		C29	C30	H301	111.396°
C31	C30	H301	112.305°		C29	C30	H302	110.594°
C31	C30	H302	112.384°		H301	C30	H302	108.252°
C30	C31	C32	106.51(16)°		C30	C31	C36	102.75(13)°
C32	C31	C36	102.42(14)°		C30	C31	H311	114.971°
C32	C31	H311	113.587°		C36	C31	H311	115.214°
C31	C32	C33	102.32(14)°		C31	C32	H321	108.434°
C33	C32	H321	110.698°		C31	C32	H322	112.129°
C33	C32	H322	113.554°		H321	C32	H322	109.447°

C32	C33	C34	104.62(13)°		C32	C33	H331	110.392°
C34	C33	H331	109.993°		C32	C33	H332	111.409°
C34	C33	H332	108.282°		H331	C33	H332	111.874°
C29	C34	C33	104.93(14)°		C29	C34	C35	113.80(13)°
C33	C34	C35	119.19(13)°		C29	C34	C36	99.05(13)°
C33	C34	C36	101.79(12)°		C35	C34	C36	115.48(13)°
C34	C35	S2	118.16(11)°		C34	C35	H351	107.742°
S2	C35	H351	105.632°		C34	C35	H352	107.274°
S2	C35	H352	107.300°		H351	C35	H352	110.685°
C31	C36	C34	94.25(13)°		C31	C36	C37	114.45(15)°
C34	C36	C37	113.43(14)°		C31	C36	C38	114.95(14)°
C34	C36	C38	112.77(13)°		C37	C36	C38	106.89(16)°
C36	C37	H373	112.456°		C36	C37	H372	109.371°
H373	C37	H372	109.422°		C36	C37	H371	108.386°
H373	C37	H371	108.367°		H372	C37	H371	108.764°
C36	C38	H383	108.589°		C36	C38	H382	111.593°
H383	C38	H382	110.316°		C36	C38	H381	109.108°
H383	C38	H381	106.145°		H382	C38	H381	110.913°
C1	N1	C2	110.47(16)°		C1	N1	H11	121.709°
C2	N1	H11	126.900°		C1	N2	C3	108.89(15)°
C1	N2	C4	127.45(13)°		C3	N2	C4	123.37(15)°
C10	N3	C12	110.56(14)°		C10	N3	H32	124.716°
C12	N3	H32	124.727°		C9	N4	C10	127.39(13)°
C9	N4	C11	123.40(13)°		C10	N4	C11	108.93(13)°
H91	O9	H92	103.912°		C1	P1	C10	93.24(7)°
C1	P1	C13	100.75(8)°		C10	P1	C13	101.42(7)°
C25	S1	O2	108.00(9)°		C25	S1	O3	107.46(10)°
O2	S1	O3	110.54(9)°		C25	S1	O4	106.34(8)°
O2	S1	O4	109.66(9)°		O3	S1	O4	114.54(10)°
C35	S2	O6	104.39(8)°		C35	S2	O7	106.34(7)°
O6	S2	O7	111.81(8)°		C35	S2	O8	108.43(8)°
O6	S2	O8	114.85(8)°		O7	S2	O8	110.43(8)°

**Maille**

$a = 14.1644(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 7.03739(15) \text{ \AA}$ $\beta = 103.475(2)^\circ$

$c = 20.9007(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $2026.03(7) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1$

Formula $\text{C}_{36} \text{H}_{57} \text{N}_4 \text{O}_{12} \text{P}_1$
 S_2

Cell determined from 14126 reflections

Temperature 100K

Shape planar

Colour colorless

D_x 1.365

μ 2.116 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.55

Crystal Class monoclinic

$Z = 2$

M_r 832.97

Cell θ range $4 - 71^\circ$
=

Size $0.05 \times 0.20 \times 0.25$
mm

F_{000} 872.000

$T_{\max}$ 0.90

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 29811

Independent reflections 7714

R_{int} 0.0420

$\theta_{\max}$ 70.6022

$h = -17 \rightarrow 17$

$k = -8 \rightarrow 8$

$l = -25 \rightarrow 25$

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$	-0.91 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$	0.79 e Å ⁻³
Reflections used	7165
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	605
S =	1.12
R-factor	0.064
weighted R-factor	0.081
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0031
Flack parameter	0.02(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$	15.9 8.40 11.1 4.78

Distances

O1	C17	1.209(5)Å		O2	S1	1.462(3)Å
O3	S1	1.481(3)Å		O4	S1	1.441(3)Å
O5	O6	0.597(9)Å		O5	C27	1.226(8)Å
O5	C270	1.326(10)Å		O6	C27	1.427(8)Å
O6	C270	1.230(6)Å		O7	S2	1.380(4)Å
O7	S3	1.466(3)Å		O8	S2	1.460(4)Å
O8	S3	1.387(4)Å		O9	O10	1.444(6)Å
O9	S2	1.434(7)Å		O9	S3	1.897(7)Å
O10	C36	1.213(7)Å		O10	S2	1.402(5)Å
O10	S3	1.471(5)Å		O10	H361	1.219Å
C1	N1	1.334(5)Å		C1	N2	1.370(6)Å
C1	P1	1.811(4)Å		C2	C3	1.344(7)Å
C2	N1	1.376(7)Å		C2	H21	0.945Å
C3	N2	1.388(5)Å		C3	H31	0.945Å
C4	C5	1.386(6)Å		C4	C9	1.403(5)Å
C4	N2	1.430(5)Å		C5	C6	1.383(6)Å
C5	H51	0.949Å		C6	C7	1.387(6)Å

C6	H61	0.932Å		C7	C8	1.390(6)Å
C7	H71	0.938Å		C8	C9	1.384(5)Å
C8	H81	0.946Å		C9	N4	1.437(5)Å
C10	N3	1.331(5)Å		C10	N4	1.361(5)Å
C10	P1	1.820(4)Å		C11	C12	1.338(6)Å
C11	N4	1.389(5)Å		C11	H111	0.920Å
C12	N3	1.369(5)Å		C12	H121	0.946Å
C13	C14	1.520(6)Å		C13	C15	1.536(5)Å
C13	C16	1.540(6)Å		C13	P1	1.869(4)Å
C14	H141	0.959Å		C14	H142	0.972Å
C14	H143	0.954Å		C15	H152	0.953Å
C15	H153	0.953Å		C15	H151	0.958Å
C16	H163	0.971Å		C16	H161	0.967Å
C16	H162	0.983Å		C17	C18	1.521(6)Å
C17	C22	1.521(5)Å		C18	C19	1.551(6)Å
C18	H181	0.991Å		C18	H182	0.986Å
C19	C20	1.533(5)Å		C19	C23	1.540(5)Å
C19	H191	0.971Å		C20	C21	1.543(5)Å
C20	H201	0.970Å		C20	H202	0.971Å
C21	C22	1.565(5)Å		C21	H211	1.000Å
C21	H212	0.983Å		C22	C23	1.565(5)Å
C22	C26	1.516(5)Å		C23	C24	1.544(6)Å
C23	C25	1.518(6)Å		C24	H242	0.964Å
C24	H243	0.950Å		C24	H241	0.962Å
C25	H251	0.966Å		C25	H253	0.971Å
C25	H252	0.963Å		C26	S1	1.789(4)Å
C26	H262	0.979Å		C26	H261	0.972Å
C27	C28	1.556(6)Å		C27	C32	1.515(6)Å
C27	C270	0.773(7)Å		C27	C320	1.354(6)Å
C28	C29	1.598(6)Å		C28	C290	1.707(8)Å
C28	C300	1.087(8)Å		C28	C310	1.275(8)Å
C28	H3001	1.213Å		C28	H281	0.930Å
C28	H282	0.930Å		C29	C30	1.606(6)Å
C29	C33	1.518(6)Å		C29	C290	1.431(6)Å
C29	C300	1.044(7)Å		C29	C310	1.372(6)Å
C29	H3002	1.276Å		C29	H291	0.930Å
C30	C31	1.546(6)Å		C30	C310	1.395(9)Å
C30	H301	0.930Å		C30	H302	0.930Å

C30	H3102	0.756Å		C31	C32	1.596(6)Å
C31	C320	1.421(6)Å		C31	C360	1.035(7)Å
C31	H311	0.930Å		C31	H312	0.930Å
C31	H3601	0.724Å		C32	C33	1.654(4)Å
C32	C36	1.453(6)Å		C32	C270	1.540(6)Å
C32	C320	0.567(4)Å		C32	C360	1.144(5)Å
C33	C34	1.553(8)Å		C33	C35	1.479(8)Å
C33	C290	1.555(4)Å		C33	C320	1.447(4)Å
C33	C340	1.574(7)Å		C33	C350	1.531(6)Å
C34	C290	1.455(7)Å		C34	C340	1.440(7)Å
C34	H341	0.930Å		C34	H342	0.930Å
C34	H343	0.930Å		C35	C350	0.935(6)Å
C35	H3501	0.944Å		C35	H3502	1.244Å
C35	H351	0.930Å		C35	H352	0.930Å
C35	H353	0.930Å		C36	C360	1.550(5)Å
C36	S2	1.703(6)Å		C36	S3	1.378(6)Å
C36	H361	0.930Å		C36	H362	0.930Å
C270	C280	1.475(5)Å		C270	C320	1.555(4)Å
C280	C290	1.517(5)Å		C280	H2801	0.930Å
C280	H2802	0.930Å		C280	H341	1.038Å
C290	C300	1.553(5)Å		C290	H2901	0.930Å
C300	C310	1.465(5)Å		C300	H3001	0.930Å
C300	H3002	0.930Å		C300	H291	1.232Å
C310	C320	1.611(5)Å		C310	H3101	0.930Å
C310	H3102	0.930Å		C320	C360	1.375(5)Å
C340	H343	1.078Å		C340	H3401	0.930Å
C340	H3402	0.930Å		C340	H3403	0.930Å
C350	H3501	0.930Å		C350	H3502	0.930Å
C350	H3503	0.930Å		C350	H351	1.190Å
C350	H353	0.904Å		C360	S3	1.808(5)Å
C360	H311	1.256Å		C360	H3601	0.930Å
C360	H3602	0.930Å		N1	H1	0.860Å
N3	H3	0.860Å		S2	S3	0.527(2)Å
H302	H3102	0.561Å		H311	H3601	0.336Å
H3002	H291	0.825Å		H3501	H353	0.082Å
H3502	H351	0.660Å				

Angles

O6	O5	C27	97.0(12)°		O6	O5	C270	67.7(12)°
C27	O5	C270	35.0(4)°		O5	O6	C27	58.5(10)°
O5	O6	C270	85.7(12)°		C27	O6	C270	32.7(3)°
S2	O7	S3	21.06(9)°		S2	O8	S3	21.13(9)°
O10	O9	S2	58.3(3)°		O10	O9	S3	50.0(3)°
S2	O9	S3	8.69(8)°		O9	O10	C36	140.8(5)°
O9	O10	S2	60.5(3)°		C36	O10	S2	80.9(4)°
O9	O10	S3	81.2(3)°		C36	O10	S3	60.9(3)°
S2	O10	S3	20.95(11)°		O9	O10	H361	139.046°
C36	O10	H361	44.968°		S2	O10	H361	108.139°
S3	O10	H361	94.759°		N1	C1	N2	106.7(4)°
N1	C1	P1	121.1(3)°		N2	C1	P1	132.0(3)°
C3	C2	N1	108.0(4)°		C3	C2	H21	125.815°
N1	C2	H21	126.156°		C2	C3	N2	106.7(4)°
C2	C3	H31	128.335°		N2	C3	H31	124.975°
C5	C4	C9	118.8(4)°		C5	C4	N2	117.0(3)°
C9	C4	N2	124.2(3)°		C4	C5	C6	121.1(4)°
C4	C5	H51	119.525°		C6	C5	H51	119.333°
C5	C6	C7	119.9(4)°		C5	C6	H61	120.250°
C7	C6	H61	119.877°		C6	C7	C8	119.7(4)°
C6	C7	H71	121.320°		C8	C7	H71	118.938°
C7	C8	C9	120.3(3)°		C7	C8	H81	119.266°
C9	C8	H81	120.421°		C4	C9	C8	120.1(3)°
C4	C9	N4	122.5(3)°		C8	C9	N4	117.3(3)°
N3	C10	N4	107.5(3)°		N3	C10	P1	120.6(3)°
N4	C10	P1	131.6(3)°		C12	C11	N4	107.5(3)°
C12	C11	H111	127.498°		N4	C11	H111	124.983°
C11	C12	N3	107.7(3)°		C11	C12	H121	126.999°
N3	C12	H121	125.313°		C14	C13	C15	110.3(4)°
C14	C13	C16	108.9(4)°		C15	C13	C16	111.5(3)°
C14	C13	P1	118.9(3)°		C15	C13	P1	103.5(3)°
C16	C13	P1	103.5(3)°		C13	C14	H141	109.162°
C13	C14	H142	110.839°		H141	C14	H142	109.945°
C13	C14	H143	109.534°		H141	C14	H143	107.736°
H142	C14	H143	109.565°		C13	C15	H152	108.541°
C13	C15	H153	108.706°		H152	C15	H153	108.552°
C13	C15	H151	109.121°		H152	C15	H151	111.743°
H153	C15	H151	110.115°		C13	C16	H163	108.995°

C13	C16	H161	108.809°		H163	C16	H161	110.279°
C13	C16	H162	109.665°		H163	C16	H162	108.654°
H161	C16	H162	110.420°		O1	C17	C18	127.1(4)°
O1	C17	C22	125.7(4)°		C18	C17	C22	107.1(3)°
C17	C18	C19	101.5(3)°		C17	C18	H181	110.498°
C19	C18	H181	113.900°		C17	C18	H182	110.178°
C19	C18	H182	111.442°		H181	C18	H182	109.130°
C18	C19	C20	105.6(4)°		C18	C19	C23	103.1(3)°
C20	C19	C23	102.8(3)°		C18	C19	H191	113.078°
C20	C19	H191	115.463°		C23	C19	H191	115.435°
C19	C20	C21	102.6(3)°		C19	C20	H201	110.951°
C21	C20	H201	112.983°		C19	C20	H202	109.146°
C21	C20	H202	110.908°		H201	C20	H202	109.981°
C20	C21	C22	104.9(3)°		C20	C21	H211	109.228°
C22	C21	H211	111.270°		C20	C21	H212	111.074°
C22	C21	H212	110.957°		H211	C21	H212	109.372°
C17	C22	C21	104.4(3)°		C17	C22	C23	99.2(3)°
C21	C22	C23	100.9(3)°		C17	C22	C26	114.5(4)°
C21	C22	C26	118.6(3)°		C23	C22	C26	116.5(3)°
C19	C23	C22	94.6(3)°		C19	C23	C24	113.0(4)°
C22	C23	C24	113.0(3)°		C19	C23	C25	112.5(3)°
C22	C23	C25	114.6(3)°		C24	C23	C25	108.7(4)°
C23	C24	H242	108.514°		C23	C24	H243	109.627°
H242	C24	H243	109.605°		C23	C24	H241	108.372°
H242	C24	H241	110.349°		H243	C24	H241	110.338°
C23	C25	H251	108.211°		C23	C25	H253	108.672°
H251	C25	H253	111.298°		C23	C25	H252	108.173°
H251	C25	H252	110.107°		H253	C25	H252	110.289°
C22	C26	S1	116.1(3)°		C22	C26	H262	109.979°
S1	C26	H262	109.187°		C22	C26	H261	106.120°
S1	C26	H261	107.230°		H262	C26	H261	107.811°
O5	C27	O6	24.5(4)°		O5	C27	C28	127.24(10)°
O6	C27	C28	141.9(5)°		O5	C27	C32	123.30(10)°
O6	C27	C32	102.3(4)°		C28	C27	C32	108.88(9)°
O5	C27	C270	79.6(6)°		O6	C27	C270	59.4(4)°
C28	C27	C270	106.8(7)°		C32	C27	C270	77.2(5)°
O5	C27	C320	144.5(2)°		O6	C27	C320	124.2(5)°
C28	C27	C320	88.2(2)°		C32	C27	C320	21.9(2)°

C270	C27	C320	89.7(6)°		C27	C28	C29	101.95(10)°
C27	C28	C290	97.9(4)°		C29	C28	C290	51.2(2)°
C27	C28	C300	142.2(4)°		C29	C28	C300	40.4(4)°
C290	C28	C300	63.0(5)°		C27	C28	C310	77.6(4)°
C29	C28	C310	55.7(3)°		C290	C28	C310	103.7(4)°
C300	C28	C310	76.2(5)°		C27	C28	H3001	170.369°
C29	C28	H3001	87.648°		C290	C28	H3001	88.637°
C300	C28	H3001	47.307°		C310	C28	H3001	107.787°
C27	C28	H281	111.259°		C29	C28	H281	109.593°
C290	C28	H281	63.787°		C300	C28	H281	90.032°
C310	C28	H281	164.906°		C27	C28	H282	113.173°
C29	C28	H282	111.185°		C290	C28	H282	147.775°
C300	C28	H282	86.323°		C310	C28	H282	76.302°
H3001	C28	H281	65.379°		H3001	C28	H282	61.714°
H281	C28	H282	109.466°		C28	C29	C30	105.28(10)°
C28	C29	C33	102.55(10)°		C30	C29	C33	99.94(10)°
C28	C29	C290	68.3(3)°		C30	C29	C290	158.9(2)°
C33	C29	C290	63.6(3)°		C28	C29	C300	42.4(4)°
C30	C29	C300	113.7(5)°		C33	C29	C300	135.6(5)°
C290	C29	C300	75.9(4)°		C28	C29	C310	50.1(4)°
C30	C29	C310	55.2(4)°		C33	C29	C310	107.0(3)°
C290	C29	C310	114.6(3)°		C300	C29	C310	73.3(4)°
C28	C29	H3002	87.738°		C30	C29	H3002	100.254°
C33	C29	H3002	153.976°		C290	C29	H3002	99.593°
C300	C29	H3002	45.920°		C28	C29	H291	117.399°
C30	C29	H291	114.094°		C33	C29	H291	115.449°
C290	C29	H291	85.966°		C300	C29	H291	77.025°
C310	C29	H3002	97.979°		C310	C29	H291	137.547°
H3002	C29	H291	40.195°		C29	C30	C31	103.10(10)°
C29	C30	C310	53.8(3)°		C31	C30	C310	76.4(4)°
C29	C30	H301	112.545°		C31	C30	H301	113.635°
C310	C30	H301	165.748°		C29	C30	H302	109.674°
C31	C30	H302	108.179°		C310	C30	H302	74.996°
H301	C30	H302	109.468°		C29	C30	H3102	84.326°
C31	C30	H3102	88.912°		C310	C30	H3102	38.421°
H301	C30	H3102	146.170°		H302	C30	H3102	37.070°
C30	C31	C32	106.83(10)°		C30	C31	C320	87.7(2)°
C32	C31	C320	20.6(2)°		C30	C31	C360	150.9(4)°

C32	C31	C360	45.6(4)°		C320	C31	C360	66.0(4)°
C30	C31	H311	107.751°		C32	C31	H311	108.633°
C320	C31	H311	123.408°		C360	C31	H311	79.249°
C30	C31	H312	113.164°		C32	C31	H312	110.848°
C320	C31	H312	113.252°		C360	C31	H312	89.631°
H311	C31	H312	109.466°		C30	C31	H3601	125.012°
C32	C31	H3601	94.867°		C320	C31	H3601	112.875°
C360	C31	H3601	60.841°		H311	C31	H3601	18.638°
H312	C31	H3601	104.415°		C27	C32	C31	97.68(10)°
C27	C32	C33	100.31(9)°		C31	C32	C33	98.55(9)°
C27	C32	C36	114.33(9)°		C31	C32	C36	112.32(9)°
C33	C32	C36	128.54(9)°		C27	C32	C270	29.3(3)°
C31	C32	C270	126.9(3)°		C33	C32	C270	92.4(3)°
C36	C32	C270	99.7(2)°		C27	C32	C320	62.9(4)°
C31	C32	C320	62.0(5)°		C33	C32	C320	59.1(5)°
C36	C32	C320	172.1(5)°		C270	C32	C320	81.0(5)°
C27	C32	C360	111.7(4)°		C31	C32	C360	40.3(3)°
C33	C32	C360	128.9(3)°		C36	C32	C360	72.2(3)°
C270	C32	C360	133.7(4)°		C320	C32	C360	101.6(6)°
C29	C33	C32	97.24(9)°		C29	C33	C34	110.76(10)°
C32	C33	C34	112.63(10)°		C29	C33	C35	113.55(10)°
C32	C33	C35	116.15(10)°		C34	C33	C35	106.47(10)°
C29	C33	C290	55.5(2)°		C32	C33	C290	109.95(16)°
C34	C33	C290	55.8(2)°		C35	C33	C290	133.78(18)°
C29	C33	C320	77.59(15)°		C32	C33	C320	19.66(14)°
C34	C33	C320	120.22(18)°		C35	C33	C320	124.42(18)°
C290	C33	C320	98.51(9)°		C29	C33	C340	164.9(2)°
C32	C33	C340	93.33(16)°		C34	C33	C340	54.8(2)°
C35	C33	C340	70.7(2)°		C290	C33	C340	110.61(10)°
C29	C33	C350	77.5(2)°		C32	C33	C350	121.45(17)°
C34	C33	C350	123.84(19)°		C35	C33	C350	36.1(2)°
C290	C33	C350	113.22(10)°		C320	C33	C340	112.67(9)°
C320	C33	C350	115.83(9)°		C340	C33	C350	106.06(9)°
C33	C34	C290	62.2(3)°		C33	C34	C340	63.3(4)°
C290	C34	C340	125.4(6)°		C33	C34	H341	108.264°
C290	C34	H341	64.614°		C340	C34	H341	133.457°
C33	C34	H342	109.377°		C290	C34	H342	84.466°
C340	C34	H342	116.482°		H341	C34	H342	109.475°

C33	C34	H343	110.750°		C290	C34	H343	166.046°
C340	C34	H343	48.430°		H341	C34	H343	109.475°
H342	C34	H343	109.476°		C33	C35	C350	75.0(6)°
C33	C35	H3501	112.778°		C350	C35	H3501	59.324°
C33	C35	H3502	97.285°		C350	C35	H3502	47.989°
H3501	C35	H3502	86.777°		C33	C35	H351	111.180°
C350	C35	H351	79.294°		H3501	C35	H351	105.770°
H3502	C35	H351	31.313°		C33	C35	H352	109.129°
C350	C35	H352	167.138°		H3501	C35	H352	108.405°
H3502	C35	H352	140.291°		H351	C35	H352	109.476°
C33	C35	H353	108.075°		C350	C35	H353	57.949°
H3501	C35	H353	4.926°		H3502	C35	H353	88.798°
H351	C35	H353	109.475°		H352	C35	H353	109.477°
O10	C36	C32	170.5(4)°		O10	C36	C360	142.5(5)°
C32	C36	C360	44.6(3)°		O10	C36	S2	54.4(3)°
C32	C36	S2	127.86(10)°		C360	C36	S2	91.4(3)°
O10	C36	S3	68.9(4)°		C32	C36	S3	114.66(17)°
C360	C36	S3	76.0(3)°		S2	C36	S3	15.56(12)°
O10	C36	H361	67.900°		C32	C36	H361	103.114°
C360	C36	H361	144.119°		S2	C36	H361	103.706°
S3	C36	H361	117.516°		O10	C36	H362	80.828°
C32	C36	H362	105.935°		C360	C36	H362	96.876°
S2	C36	H362	105.948°		S3	C36	H362	105.612°
H361	C36	H362	109.467°		O5	C270	O6	26.7(4)°
O5	C270	C27	65.5(6)°		O6	C270	C27	87.9(5)°
O5	C270	C32	114.7(6)°		O6	C270	C32	111.2(2)°
C27	C270	C32	73.6(6)°		O5	C270	C280	121.2(5)°
O6	C270	C280	127.30(9)°		C27	C270	C280	113.3(7)°
C32	C270	C280	120.8(2)°		O5	C270	C320	116.9(5)°
O6	C270	C320	123.53(9)°		C27	C270	C320	60.5(5)°
C32	C270	C320	21.11(16)°		C280	C270	C320	108.56(9)°
C270	C280	C290	101.58(10)°		C270	C280	H2801	112.818°
C290	C280	H2801	111.686°		C270	C280	H2802	110.528°
C290	C280	H2802	110.579°		H2801	C280	H2802	109.467°
C270	C280	H341	110.479°		C290	C280	H341	60.355°
H2801	C280	H341	52.921°		H2802	C280	H341	138.993°
C28	C290	C29	60.5(3)°		C28	C290	C33	96.3(2)°
C29	C290	C33	61.0(3)°		C28	C290	C34	135.0(3)°

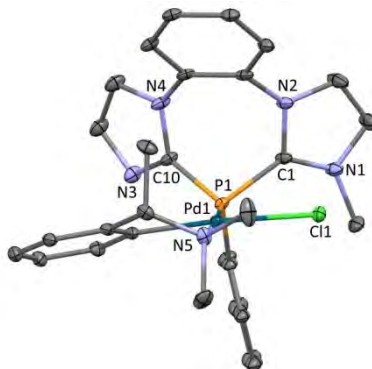
C29	C290	C34	122.3(5)°		C33	C290	C34	62.0(3)°
C28	C290	C280	68.9(3)°		C29	C290	C280	122.9(2)°
C33	C290	C280	102.53(10)°		C34	C290	C280	77.7(3)°
C28	C290	C300	38.6(3)°		C29	C290	C300	40.7(3)°
C33	C290	C300	99.90(10)°		C34	C290	C300	161.7(3)°
C280	C290	C300	105.60(10)°		C28	C290	H2901	144.664°
C29	C290	H2901	120.867°		C33	C290	H2901	115.337°
C34	C290	H2901	77.079°		C280	C290	H2901	115.559°
C300	C290	H2901	115.903°		C28	C300	C29	97.2(5)°
C28	C300	C290	78.4(5)°		C29	C300	C290	63.4(4)°
C28	C300	C310	57.7(5)°		C29	C300	C310	63.7(4)°
C290	C300	C310	102.83(10)°		C28	C300	H3001	73.503°
C29	C300	H3001	170.099°		C290	C300	H3001	110.503°
C310	C300	H3001	112.235°		C28	C300	H3002	167.903°
C29	C300	H3002	80.343°		C290	C300	H3002	110.460°
C310	C300	H3002	111.210°		H3001	C300	H3002	109.467°
C28	C300	H291	141.214°		C29	C300	H291	47.341°
C290	C300	H291	71.660°		C310	C300	H291	105.499°
H3001	C300	H291	140.177°		H3002	C300	H291	42.013°
C28	C310	C29	74.2(5)°		C28	C310	C30	145.0(6)°
C29	C310	C30	71.0(4)°		C28	C310	C300	46.1(4)°
C29	C310	C300	43.0(3)°		C30	C310	C300	103.1(5)°
C28	C310	C320	88.6(4)°		C29	C310	C320	76.6(3)°
C30	C310	C320	86.0(4)°		C300	C310	C320	106.70(10)°
C28	C310	H3101	76.949°		C29	C310	H3101	150.144°
C30	C310	H3101	136.929°		C300	C310	H3101	109.186°
C320	C310	H3101	110.304°		C28	C310	H3102	154.173°
C29	C310	H3102	93.703°		C30	C310	H3102	30.361°
C300	C310	H3102	109.998°		C320	C310	H3102	111.133°
H3101	C310	H3102	109.467°		C27	C320	C31	115.2(3)°
C27	C320	C32	95.2(5)°		C31	C320	C32	97.4(6)°
C27	C320	C33	120.7(3)°		C31	C320	C33	118.4(3)°
C32	C320	C33	101.2(5)°		C27	C320	C270	29.8(3)°
C31	C320	C270	141.0(3)°		C32	C320	C270	77.9(4)°
C33	C320	C270	100.38(9)°		C27	C320	C310	73.6(3)°
C31	C320	C310	73.6(3)°		C32	C320	C310	159.9(5)°
C33	C320	C310	98.81(9)°		C270	C320	C310	97.63(10)°
C27	C320	C360	108.2(3)°		C31	C320	C360	43.4(3)°

C32	C320	C360	54.6(5)°		C33	C320	C360	127.74(9)°
C270	C320	C360	114.98(9)°		C310	C320	C360	112.32(9)°
C33	C340	C34	61.8(4)°		C33	C340	H343	101.240°
C34	C340	H343	40.212°		C33	C340	H3401	110.552°
C34	C340	H3401	171.709°		H343	C340	H3401	147.876°
C33	C340	H3402	110.144°		C34	C340	H3402	71.992°
H343	C340	H3402	61.509°		H3401	C340	H3402	109.476°
C33	C340	H3403	107.689°		C34	C340	H3403	77.058°
H343	C340	H3403	54.193°		H3401	C340	H3403	109.475°
H3402	C340	H3403	109.476°		C33	C350	C35	68.9(6)°
C33	C350	H3501	109.504°		C35	C350	H3501	60.803°
C33	C350	H3502	110.406°		C35	C350	H3502	83.664°
H3501	C350	H3502	109.476°		C33	C350	H3503	108.483°
C35	C350	H3503	166.287°		H3501	C350	H3503	109.475°
H3502	C350	H3503	109.476°		C33	C350	H351	94.503°
C35	C350	H351	50.158°		H3501	C350	H351	88.750°
H3502	C350	H351	33.514°		H3503	C350	H351	142.789°
C33	C350	H353	105.634°		C35	C350	H353	60.734°
H3501	C350	H353	4.834°		H3502	C350	H353	113.962°
H3503	C350	H353	108.694°		H351	C350	H353	91.962°
C31	C360	C32	94.1(6)°		C31	C360	C36	156.6(5)°
C32	C360	C36	63.2(3)°		C31	C360	C320	70.6(4)°
C32	C360	C320	23.8(2)°		C36	C360	C320	86.9(3)°
C31	C360	S3	146.0(5)°		C32	C360	S3	105.4(2)°
C36	C360	S3	47.7(3)°		C320	C360	S3	127.94(10)°
C31	C360	H311	46.686°		C32	C360	H311	120.892°
C36	C360	H311	139.729°		C320	C360	H311	104.595°
S3	C360	H311	99.366°		C31	C360	H3601	42.801°
C32	C360	H3601	120.916°		C36	C360	H3601	144.177°
C320	C360	H3601	103.225°		S3	C360	H3601	103.369°
C31	C360	H3602	92.622°		C32	C360	H3602	110.568°
C36	C360	H3602	100.071°		C320	C360	H3602	106.310°
S3	C360	H3602	105.702°		H311	C360	H3601	4.463°
H311	C360	H3602	112.793°		H3601	C360	H3602	109.467°
C1	N1	C2	109.7(4)°		C1	N1	H1	124.986°
C2	N1	H1	125.273°		C1	N2	C3	108.9(4)°
C1	N2	C4	127.8(3)°		C3	N2	C4	123.0(4)°
C10	N3	C12	109.6(3)°		C10	N3	H3	125.036°

C12	N3	H3	125.377°		C9	N4	C10	128.7(3)°
C9	N4	C11	123.2(3)°		C10	N4	C11	107.8(3)°
O2	S1	O3	111.9(2)°		O2	S1	O4	113.7(2)°
O3	S1	O4	112.31(18)°		O2	S1	C26	105.2(2)°
O3	S1	C26	104.94(19)°		O4	S1	C26	108.1(2)°
O7	S2	O8	115.86(9)°		O7	S2	O9	117.37(9)°
O8	S2	O9	109.74(9)°		O7	S2	O10	129.2(3)°
O8	S2	O10	110.5(3)°		O9	S2	O10	61.2(2)°
O7	S2	C36	105.12(9)°		O8	S2	C36	101.11(10)°
O9	S2	C36	105.62(10)°		O10	S2	C36	44.7(2)°
O7	S2	S3	88.7(4)°		O8	S2	S3	71.6(4)°
O9	S2	S3	147.0(3)°		O10	S2	S3	87.0(3)°
C36	S2	S3	44.6(2)°		O7	S3	O8	115.05(9)°
O7	S3	O9	90.32(16)°		O8	S3	O9	90.84(17)°
O7	S3	O10	117.67(9)°		O8	S3	O10	110.67(9)°
O9	S3	O10	48.77(17)°		O7	S3	C36	119.4(2)°
O8	S3	C36	124.5(2)°		O9	S3	C36	98.48(16)°
O10	S3	C36	50.2(2)°		O7	S3	C360	106.01(9)°
O8	S3	C360	99.63(9)°		O9	S3	C360	154.29(16)°
O10	S3	C360	105.54(9)°		C36	S3	C360	56.3(2)°
O7	S3	S2	70.3(4)°		O8	S3	S2	87.3(4)°
O9	S3	S2	24.3(2)°		O10	S3	S2	72.1(2)°
C36	S3	S2	119.9(3)°		C360	S3	S2	173.1(4)°
C1	P1	C10	95.75(17)°		C1	P1	C13	107.79(18)°
C10	P1	C13	107.51(17)°		C30	H302	H3102	54.399°
C31	H311	C360	54.065°		C31	H311	H3601	43.423°
C360	H311	H3601	12.423°		C31	H3601	C360	76.358°
C31	H3601	H311	117.939°		C360	H3601	H311	163.114°
O10	H361	C36	67.132°		C30	H3102	C310	111.219°
C30	H3102	H302	88.530°		C310	H3102	H302	156.986°
C28	H3001	C300	59.190°		C29	H3002	C300	53.737°
C29	H3002	H291	46.686°		C300	H3002	H291	89.000°
C34	H341	C280	142.656°		C34	H343	C340	91.359°
C29	H291	C300	55.633°		C29	H291	H3002	93.119°
C300	H291	H3002	48.987°		C35	H3501	C350	59.873°
C35	H3501	H353	77.727°		C350	H3501	H353	68.730°
C35	H3502	C350	48.347°		C35	H3502	H351	47.076°
C350	H3502	H351	95.412°		C35	H351	C350	50.548°

C35	H351	H3502	101.611°		C350	H351	H3502	51.074°
C35	H353	C350	61.316°		C35	H353	H3501	97.349°
C350	H353	H3501	106.436°					

Composé (S)-trans-21a 130315



Maille

$a = 16.0377(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 19.3379(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 22.9020(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $7102.7(5) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1 2_1 2_1$

Formula $C_{30.75} H_{31.50} Cl_{2.50} F_3 N_5 O_3$
 $P_1 Pd_1 S_1$

Cell determined from 9941 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.56

μ 0.870 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.78

Crystal Class orthorhombic

$Z = 8$

M_r 834.19

Cell range = θ 2 - 27°

Size $0.15 \times 0.18 \times 0.20 \text{ mm}$

F_{000} 3372.000

$T_{\max}$ 0.88

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 96546

Independent reflections 19541

R _{int}	0.0503
θ _{max}	29.8825
h =	-21 → 20
k =	-20 → 26
l =	-32 → 31

Refinement

Δρ _{min} =	-0.75 e Å ⁻³
Δρ _{max} =	1.10 e Å ⁻³
Reflections used	16277
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	956
S =	1.04
R-factor	0.033
weighted R-factor	0.035
Δ/σ _{max}	0.0035
Flack parameter	-0.013(14)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, 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} =	0.406 0.535 0.358 0.161 0.528E-01

Distances

Pd1	P1	2.2045(7)Å		Pd1	Cl1	2.4096(7)Å
Pd1	C19	2.009(2)Å		Pd1	N5	2.129(2)Å
Pd2	P2	2.2044(8)Å		Pd2	Cl2	2.4035(8)Å
Pd2	C69	2.012(3)Å		Pd2	N55	2.131(3)Å
P1	C1	1.831(3)Å		P1	C10	1.805(3)Å
P1	C13	1.800(2)Å		P2	C51	1.826(3)Å
P2	C60	1.808(3)Å		P2	C63	1.802(3)Å
Cl3	C31	1.721(7)Å		Cl4	C31	1.741(6)Å
Cl5	Cl8	2.096(4)Å		Cl5	C34	1.780(9)Å
Cl6	C34	1.738(9)Å		Cl7	C33	1.557(10)Å
Cl7	C35	1.728(6)Å		Cl7	F7	1.530(7)Å
Cl7	F8	1.134(6)Å		Cl8	C35	1.734(6)Å
Cl8	F9	1.662(5)Å		C1	N1	1.335(4)Å

C1	N2	1.358(3)Å		C2	C3	1.356(5)Å
C2	N1	1.383(4)Å		C2	H21	0.953Å
C3	N2	1.373(4)Å		C3	H31	0.914Å
C4	C5	1.406(4)Å		C4	C9	1.390(4)Å
C4	N2	1.438(3)Å		C5	C6	1.380(4)Å
C5	H51	0.949Å		C6	C7	1.391(5)Å
C6	H61	0.946Å		C7	C8	1.383(4)Å
C7	H71	0.934Å		C8	C9	1.405(4)Å
C8	H81	0.927Å		C9	N4	1.422(4)Å
C10	N3	1.316(4)Å		C10	N4	1.378(3)Å
C11	C12	1.366(5)Å		C11	N4	1.388(4)Å
C11	H111	0.961Å		C12	N3	1.378(4)Å
C12	H121	0.941Å		C13	C14	1.391(4)Å
C13	C18	1.394(4)Å		C14	C15	1.399(4)Å
C14	H141	0.934Å		C15	C16	1.393(5)Å
C15	H151	0.938Å		C16	C17	1.389(5)Å
C16	H161	0.955Å		C17	C18	1.396(4)Å
C17	H171	0.944Å		C18	H181	0.941Å
C19	C20	1.395(4)Å		C19	C24	1.410(4)Å
C20	C21	1.393(4)Å		C20	H201	0.952Å
C21	C22	1.387(4)Å		C21	H211	0.940Å
C22	C23	1.394(4)Å		C22	H221	0.942Å
C23	C24	1.393(4)Å		C23	H231	0.943Å
C24	C25	1.494(4)Å		C25	C26	1.530(4)Å
C25	N5	1.517(4)Å		C25	H251	0.970Å
C26	H261	0.976Å		C26	H262	0.967Å
C26	H263	0.940Å		C27	N5	1.490(4)Å
C27	H271	0.978Å		C27	H272	0.998Å
C27	H273	0.983Å		C28	N5	1.467(4)Å
C28	H281	0.944Å		C28	H282	0.946Å
C28	H283	0.960Å		C29	N1	1.472(4)Å
C29	H291	0.946Å		C29	H292	0.962Å
C29	H293	0.962Å		C30	F1	1.322(4)Å
C30	F2	1.328(4)Å		C30	F3	1.335(4)Å
C30	S1	1.820(4)Å		C31	H311	0.962Å
C31	H312	0.964Å		C32	F4	1.313(8)Å
C32	F5	1.320(8)Å		C32	F6	1.333(8)Å
C32	S2	1.808(7)Å		C33	C35	0.919(9)Å

C33	F7	1.331(9)Å		C33	F8	1.363(10)Å
C33	F9	1.351(9)Å		C33	S3	1.812(10)Å
C33	H351	0.719Å		C34	H341	0.914Å
C34	H342	0.981Å		C35	F8	1.616(7)Å
C35	F9	0.573Å		C35	H351	0.930Å
C35	H352	0.938Å		C51	N51	1.343(3)Å
C51	N52	1.355(3)Å		C52	C53	1.343(4)Å
C52	N51	1.385(4)Å		C52	H521	0.944Å
C53	N52	1.388(4)Å		C53	H531	0.938Å
C54	C55	1.410(4)Å		C54	C59	1.389(4)Å
C54	N52	1.439(3)Å		C55	C56	1.377(4)Å
C55	H551	0.947Å		C56	C57	1.395(4)Å
C56	H561	0.939Å		C57	C58	1.381(4)Å
C57	H571	0.924Å		C58	C59	1.401(4)Å
C58	H581	0.932Å		C59	N54	1.417(4)Å
C60	N53	1.317(4)Å		C60	N54	1.372(4)Å
C61	C62	1.353(6)Å		C61	N54	1.385(4)Å
C61	H611	0.946Å		C62	N53	1.382(6)Å
C62	H621	0.940Å		C63	C64	1.403(5)Å
C63	C68	1.403(5)Å		C64	C65	1.403(5)Å
C64	H641	0.960Å		C65	C66	1.380(8)Å
C65	H651	0.941Å		C66	C67	1.370(8)Å
C66	H661	0.942Å		C67	C68	1.416(5)Å
C67	H671	0.949Å		C68	H681	0.976Å
C69	C70	1.389(5)Å		C69	C74	1.406(4)Å
C70	C71	1.396(5)Å		C70	H701	0.940Å
C71	C72	1.381(5)Å		C71	H711	0.955Å
C72	C73	1.381(5)Å		C72	H721	0.948Å
C73	C74	1.391(5)Å		C73	H731	0.954Å
C74	C75	1.505(5)Å		C75	C76	1.524(5)Å
C75	N55	1.505(5)Å		C75	H751	0.996Å
C76	H761	0.984Å		C76	H762	0.971Å
C76	H763	0.975Å		C77	N55	1.500(5)Å
C77	H771	1.000Å		C77	H772	0.958Å
C77	H773	0.961Å		C78	N55	1.483(4)Å
C78	H781	0.944Å		C78	H782	0.967Å
C78	H783	0.957Å		C79	N51	1.470(4)Å
C79	H791	0.973Å		C79	H792	0.957Å

C79	H793	0.970Å		O1	S1	1.442(2)Å
O2	S1	1.442(3)Å		O3	S1	1.442(2)Å
O4	O9	1.038(9)Å		O4	S2	1.434(5)Å
O4	S3	1.980(8)Å		O5	O7	1.738(14)Å
O5	O8	0.728(13)Å		O5	S2	1.445(11)Å
O5	S3	1.002(10)Å		O6	O7	1.666(12)Å
O6	S2	1.424(7)Å		O7	S2	1.747(7)Å
O7	S3	1.451(5)Å		O8	S2	2.058(8)Å
O8	S3	1.414(6)Å		O9	S2	1.862(6)Å
O9	S3	1.433(6)Å		F9	H351	1.027Å
F9	H352	0.772Å		S2	S3	1.593(3)Å

Angles

P1	Pd1	Cl1	90.00(2)°		P1	Pd1	C19	93.40(8)°
Cl1	Pd1	C19	174.77(8)°		P1	Pd1	N5	175.06(7)°
Cl1	Pd1	N5	94.80(7)°		C19	Pd1	N5	81.90(10)°
P2	Pd2	Cl2	89.00(3)°		P2	Pd2	C69	94.26(9)°
Cl2	Pd2	C69	173.23(11)°		P2	Pd2	N55	175.53(9)°
Cl2	Pd2	N55	95.43(9)°		C69	Pd2	N55	81.39(12)°
Pd1	P1	C1	108.91(9)°		Pd1	P1	C10	119.97(9)°
C1	P1	C10	97.24(13)°		Pd1	P1	C13	117.38(10)°
C1	P1	C13	105.75(12)°		C10	P1	C13	104.98(12)°
Pd2	P2	C51	108.91(9)°		Pd2	P2	C60	120.04(10)°
C51	P2	C60	96.49(14)°		Pd2	P2	C63	116.62(12)°
C51	P2	C63	106.88(14)°		C60	P2	C63	105.45(15)°
Cl8	Cl5	C34	126.1(3)°		C33	Cl7	C35	31.9(3)°
C33	Cl7	F7	51.1(4)°		C35	Cl7	F7	66.9(3)°
C33	Cl7	F8	58.4(4)°		C35	Cl7	F8	64.9(3)°
F7	Cl7	F8	106.4(4)°		Cl5	Cl8	C35	157.4(2)°
Cl5	Cl8	F9	156.0(2)°		C35	Cl8	F9	19.29(6)°
P1	C1	N1	131.36(19)°		P1	C1	N2	120.98(19)°
N1	C1	N2	107.5(2)°		C3	C2	N1	106.8(3)°
C3	C2	H21	127.245°		N1	C2	H21	125.880°
C2	C3	N2	107.6(3)°		C2	C3	H31	126.206°
N2	C3	H31	126.223°		C5	C4	C9	119.7(3)°
C5	C4	N2	116.1(3)°		C9	C4	N2	124.1(3)°
C4	C5	C6	120.4(3)°		C4	C5	H51	119.031°

C6	C5	H51	120.563°		C5	C6	C7	120.1(3)°
C5	C6	H61	119.976°		C7	C6	H61	119.899°
C6	C7	C8	119.9(3)°		C6	C7	H71	120.277°
C8	C7	H71	119.860°		C7	C8	C9	120.7(3)°
C7	C8	H81	119.700°		C9	C8	H81	119.547°
C4	C9	C8	119.1(3)°		C4	C9	N4	122.7(2)°
C8	C9	N4	118.2(3)°		P1	C10	N3	126.3(2)°
P1	C10	N4	121.7(2)°		N3	C10	N4	112.0(2)°
C12	C11	N4	105.9(3)°		C12	C11	H111	129.741°
N4	C11	H111	124.340°		C11	C12	N3	110.7(3)°
C11	C12	H121	125.355°		N3	C12	H121	123.936°
P1	C13	C14	116.6(2)°		P1	C13	C18	122.4(2)°
C14	C13	C18	120.9(2)°		C13	C14	C15	119.6(3)°
C13	C14	H141	119.904°		C15	C14	H141	120.540°
C14	C15	C16	119.9(3)°		C14	C15	H151	120.265°
C16	C15	H151	119.862°		C15	C16	C17	120.1(3)°
C15	C16	H161	119.403°		C17	C16	H161	120.487°
C16	C17	C18	120.6(3)°		C16	C17	H171	119.070°
C18	C17	H171	120.368°		C13	C18	C17	119.1(3)°
C13	C18	H181	119.731°		C17	C18	H181	121.210°
Pd1	C19	C20	129.2(2)°		Pd1	C19	C24	111.92(19)°
C20	C19	C24	118.6(2)°		C19	C20	C21	120.3(3)°
C19	C20	H201	119.813°		C21	C20	H201	119.810°
C20	C21	C22	121.0(3)°		C20	C21	H211	118.651°
C22	C21	H211	120.367°		C21	C22	C23	119.3(3)°
C21	C22	H221	121.711°		C23	C22	H221	118.993°
C22	C23	C24	120.3(3)°		C22	C23	H231	119.122°
C24	C23	H231	120.595°		C19	C24	C23	120.5(2)°
C19	C24	C25	117.9(2)°		C23	C24	C25	121.6(2)°
C24	C25	C26	109.5(2)°		C24	C25	N5	106.9(2)°
C26	C25	N5	111.0(2)°		C24	C25	H251	110.704°
C26	C25	H251	107.744°		N5	C25	H251	110.922°
C25	C26	H261	110.182°		C25	C26	H262	110.857°
H261	C26	H262	106.686°		C25	C26	H263	112.353°
H261	C26	H263	108.390°		H262	C26	H263	108.171°
N5	C27	H271	108.924°		N5	C27	H272	108.208°
H271	C27	H272	109.178°		N5	C27	H273	110.525°
H271	C27	H273	109.556°		H272	C27	H273	110.412°

N5	C28	H281	109.596°		N5	C28	H282	113.258°
H281	C28	H282	107.912°		N5	C28	H283	110.527°
H281	C28	H283	107.939°		H282	C28	H283	107.432°
N1	C29	H291	110.711°		N1	C29	H292	111.234°
H291	C29	H292	109.385°		N1	C29	H293	109.784°
H291	C29	H293	107.483°		H292	C29	H293	108.133°
F1	C30	F2	107.2(3)°		F1	C30	F3	108.2(3)°
F2	C30	F3	107.0(3)°		F1	C30	S1	111.3(3)°
F2	C30	S1	111.4(3)°		F3	C30	S1	111.6(2)°
Cl3	C31	Cl4	113.5(4)°		Cl3	C31	H311	108.386°
Cl4	C31	H311	109.656°		Cl3	C31	H312	106.916°
Cl4	C31	H312	107.222°		H311	C31	H312	111.156°
F4	C32	F5	106.9(5)°		F4	C32	F6	106.1(6)°
F5	C32	F6	106.2(6)°		F4	C32	S2	113.3(5)°
F5	C32	S2	112.5(5)°		F6	C32	S2	111.5(5)°
Cl7	C33	C35	84.4(8)°		Cl7	C33	F7	63.4(5)°
C35	C33	F7	105.1(9)°		Cl7	C33	F8	45.1(4)°
C35	C33	F8	87.9(8)°		F7	C33	F8	105.6(7)°
Cl7	C33	F9	103.2(7)°		C35	C33	F9	19.5(3)°
F7	C33	F9	109.2(7)°		F8	C33	F9	104.6(7)°
Cl7	C33	S3	143.2(5)°		C35	C33	S3	128.7(8)°
F7	C33	S3	113.1(7)°		F8	C33	S3	112.1(6)°
F9	C33	S3	111.7(6)°		Cl7	C33	H351	148.868°
C35	C33	H351	67.938°		F7	C33	H351	109.209°
F8	C33	H351	141.603°		F9	C33	H351	48.479°
S3	C33	H351	67.945°		Cl5	C34	Cl6	111.2(4)°
Cl5	C34	H341	116.070°		Cl6	C34	H341	103.143°
Cl5	C34	H342	111.088°		Cl6	C34	H342	100.813°
H341	C34	H342	113.177°		Cl7	C35	Cl8	113.9(3)°
Cl7	C35	C33	63.7(7)°		Cl8	C35	C33	118.1(6)°
Cl7	C35	F8	39.5(2)°		Cl8	C35	F8	82.7(3)°
C33	C35	F8	57.5(6)°		Cl7	C35	F9	162.79(17)°
Cl8	C35	F9	73.3(2)°		C33	C35	F9	128.3(7)°
F8	C35	F9	154.7(3)°		Cl7	C35	H351	108.206°
Cl8	C35	H351	109.288°		C33	C35	H351	45.759°
F8	C35	H351	98.361°		F9	C35	H351	82.524°
Cl7	C35	H352	107.759°		Cl8	C35	H352	108.794°
C33	C35	H352	131.695°		F8	C35	H352	144.106°

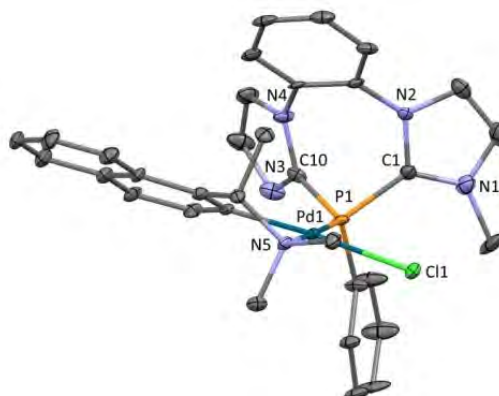
F9	C35	H352	55.296°		H351	C35	H352	108.779°
P2	C51	N51	132.6(2)°		P2	C51	N52	120.61(19)°
N51	C51	N52	106.7(2)°		C53	C52	N51	107.5(2)°
C53	C52	H521	127.663°		N51	C52	H521	124.819°
C52	C53	N52	107.0(2)°		C52	C53	H531	127.021°
N52	C53	H531	125.998°		C55	C54	C59	120.1(3)°
C55	C54	N52	116.3(2)°		C59	C54	N52	123.5(2)°
C54	C55	C56	120.0(3)°		C54	C55	H551	118.224°
C56	C55	H551	121.794°		C55	C56	C57	120.1(3)°
C55	C56	H561	119.182°		C57	C56	H561	120.733°
C56	C57	C58	120.1(3)°		C56	C57	H571	120.083°
C58	C57	H571	119.820°		C57	C58	C59	120.7(3)°
C57	C58	H581	119.339°		C59	C58	H581	119.972°
C54	C59	C58	119.1(3)°		C54	C59	N54	122.1(3)°
C58	C59	N54	118.8(3)°		P2	C60	N53	125.6(3)°
P2	C60	N54	120.9(2)°		N53	C60	N54	113.4(3)°
C62	C61	N54	106.7(3)°		C62	C61	H611	127.021°
N54	C61	H611	126.230°		C61	C62	N53	111.0(3)°
C61	C62	H621	125.738°		N53	C62	H621	123.224°
P2	C63	C64	116.1(3)°		P2	C63	C68	122.3(3)°
C64	C63	C68	121.6(3)°		C63	C64	C65	118.3(4)°
C63	C64	H641	121.401°		C65	C64	H641	120.294°
C64	C65	C66	120.6(4)°		C64	C65	H651	119.913°
C66	C65	H651	119.463°		C65	C66	C67	120.9(3)°
C65	C66	H661	118.880°		C67	C66	H661	120.163°
C66	C67	C68	120.8(4)°		C66	C67	H671	118.919°
C68	C67	H671	120.325°		C63	C68	C67	117.8(4)°
C63	C68	H681	120.217°		C67	C68	H681	121.997°
Pd2	C69	C70	128.8(2)°		Pd2	C69	C74	112.7(2)°
C70	C69	C74	118.2(3)°		C69	C70	C71	120.6(3)°
C69	C70	H701	120.554°		C71	C70	H701	118.858°
C70	C71	C72	120.5(3)°		C70	C71	H711	119.336°
C72	C71	H711	120.095°		C71	C72	C73	119.8(3)°
C71	C72	H721	119.489°		C73	C72	H721	120.695°
C72	C73	C74	120.0(3)°		C72	C73	H731	120.133°
C74	C73	H731	119.837°		C69	C74	C73	120.9(3)°
C69	C74	C75	117.1(3)°		C73	C74	C75	121.9(3)°
C74	C75	C76	109.7(3)°		C74	C75	N55	106.3(3)°

C76	C75	N55	112.2(3)°		C74	C75	H751	110.102°
C76	C75	H751	107.259°		N55	C75	H751	111.279°
C75	C76	H761	110.673°		C75	C76	H762	109.657°
H761	C76	H762	107.303°		C75	C76	H763	111.638°
H761	C76	H763	107.359°		H762	C76	H763	110.096°
N55	C77	H771	106.610°		N55	C77	H772	109.375°
H771	C77	H772	108.006°		N55	C77	H773	110.843°
H771	C77	H773	109.507°		H772	C77	H773	112.299°
N55	C78	H781	111.479°		N55	C78	H782	110.758°
H781	C78	H782	106.807°		N55	C78	H783	110.546°
H781	C78	H783	108.935°		H782	C78	H783	108.183°
N51	C79	H791	109.364°		N51	C79	H792	107.923°
H791	C79	H792	109.250°		N51	C79	H793	110.678°
H791	C79	H793	110.499°		H792	C79	H793	109.075°
C1	N1	C2	109.4(2)°		C1	N1	C29	128.7(2)°
C2	N1	C29	121.4(3)°		C1	N2	C3	108.7(2)°
C1	N2	C4	127.3(2)°		C3	N2	C4	123.0(2)°
C10	N3	C12	105.4(2)°		C9	N4	C10	127.6(2)°
C9	N4	C11	125.5(2)°		C10	N4	C11	106.0(2)°
Pd1	N5	C25	104.88(15)°		Pd1	N5	C27	106.47(19)°
C25	N5	C27	109.3(2)°		Pd1	N5	C28	115.27(19)°
C25	N5	C28	112.0(2)°		C27	N5	C28	108.7(3)°
C51	N51	C52	109.5(2)°		C51	N51	C79	128.4(3)°
C52	N51	C79	121.4(2)°		C51	N52	C53	109.3(2)°
C51	N52	C54	127.1(2)°		C53	N52	C54	122.8(2)°
C60	N53	C62	103.9(3)°		C59	N54	C60	128.2(3)°
C59	N54	C61	126.3(3)°		C60	N54	C61	104.9(3)°
Pd2	N55	C75	105.7(2)°		Pd2	N55	C77	105.5(2)°
C75	N55	C77	110.7(3)°		Pd2	N55	C78	115.6(2)°
C75	N55	C78	111.8(3)°		C77	N55	C78	107.3(3)°
O9	O4	S2	96.3(6)°		O9	O4	S3	44.3(4)°
S2	O4	S3	52.7(3)°		O7	O5	O8	151.2(14)°
O7	O5	S2	65.8(6)°		O8	O5	S2	140.2(15)°
O7	O5	S3	56.6(7)°		O8	O5	S3	108.5(15)°
S2	O5	S3	78.9(7)°		O7	O6	S2	68.3(4)°
O5	O7	O6	91.1(5)°		O5	O7	S2	49.0(3)°
O6	O7	S2	49.2(3)°		O5	O7	S3	35.2(3)°
O6	O7	S3	108.0(5)°		S2	O7	S3	58.9(2)°

O5	O8	S2	26.7(10)°		O5	O8	S3	42.2(9)°
S2	O8	S3	50.6(3)°		O4	O9	S2	50.0(4)°
O4	O9	S3	105.4(6)°		S2	O9	S3	56.0(2)°
Cl7	F7	C33	65.5(5)°		Cl7	F8	C33	76.5(5)°
Cl7	F8	C35	75.6(3)°		C33	F8	C35	34.6(4)°
Cl8	F9	C33	99.8(5)°		Cl8	F9	C35	87.5(2)°
C33	F9	C35	32.3(5)°		Cl8	F9	H351	109.137°
C33	F9	H351	31.603°		C35	F9	H351	63.861°
Cl8	F9	H352	127.876°		C33	F9	H352	102.424°
C35	F9	H352	87.090°		H351	F9	H352	114.406°
C30	S1	O1	103.09(17)°		C30	S1	O2	103.40(16)°
O1	S1	O2	115.71(18)°		C30	S1	O3	103.53(19)°
O1	S1	O3	114.40(16)°		O2	S1	O3	114.41(17)°
C32	S2	O4	105.5(4)°		C32	S2	O5	103.0(5)°
O4	S2	O5	112.1(6)°		C32	S2	O6	103.3(4)°
O4	S2	O6	115.3(4)°		O5	S2	O6	115.8(6)°
C32	S2	O7	149.1(3)°		O4	S2	O7	105.4(3)°
O5	S2	O7	65.2(5)°		O6	S2	O7	62.4(4)°
C32	S2	O8	93.8(3)°		O4	S2	O8	106.4(4)°
O5	S2	O8	13.1(6)°		O6	S2	O8	127.8(5)°
O7	S2	O8	77.8(3)°		C32	S2	O9	122.8(3)°
O4	S2	O9	33.7(4)°		O5	S2	O9	79.5(4)°
O6	S2	O9	127.4(3)°		O7	S2	O9	84.5(3)°
C32	S2	S3	135.1(2)°		O4	S2	S3	81.5(4)°
O5	S2	S3	38.1(4)°		O6	S2	S3	113.6(4)°
O7	S2	S3	51.3(2)°		O8	S2	O9	76.4(3)°
O8	S2	S3	43.3(2)°		O9	S2	S3	48.2(2)°
C33	S3	O4	131.3(3)°		C33	S3	O5	123.7(6)°
O4	S3	O5	101.4(5)°		C33	S3	O7	103.9(4)°
O4	S3	O7	94.1(3)°		O5	S3	O7	88.2(8)°
C33	S3	O8	101.9(5)°		O4	S3	O8	111.4(5)°
O5	S3	O8	29.2(8)°		O7	S3	O8	113.9(4)°
C33	S3	O9	102.6(4)°		O4	S3	O9	30.4(3)°
O5	S3	O9	121.8(6)°		O7	S3	O9	114.7(4)°
O8	S3	O9	117.1(5)°		C33	S3	S2	171.4(3)°
O4	S3	S2	45.8(2)°		O5	S3	S2	62.9(6)°
O7	S3	S2	69.9(3)°		O8	S3	S2	86.2(4)°
O9	S3	S2	75.7(3)°		C33	H351	C35	66.302°

C33	H351	F9	99.917°		C35	H351	F9	33.615°
C35	H352	F9	37.614°					

Composé (S)-trans-23a 110315



Maille

$a = 9.6873(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.682(3)^\circ$
 $b = 14.1595(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90.792(3)^\circ$
 $c = 14.5290(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 104.252(3)^\circ$

Volume	1926.7(2) $\text{\AA}^3$	Crystal Class	triclinic
Space group	P 1	Z =	2
Formula	$\text{C}_{39.25} \text{H}_{38} \text{Cl}_1 \text{F}_3 \text{N}_5 \text{O}_3 \text{Pd}_1 \text{S}_1$	M_r	889.15
Cell determined from	9941 reflections	Cell θ range =	2 - 27°
Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	pale yellow	Size	0.10 × 0.10 × 0.20 mm
D_x	1.53	F000	903.000
μ	0.706 mm^{-1}		
Absorption correction	multi-scan		
$T_{\min}$	0.82	$T_{\max}$	0.93

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	2 θ / ω scans
Reflections measured	92117
Independent reflections	19666

Rint	0.2047
$\theta_{\max}$	29.1931
h =	-12 $\rightarrow$ 13
k =	-18 $\rightarrow$ 19
l =	-19 $\rightarrow$ 19

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ =	-2.86 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$ =	3.29 e Å ⁻³
Reflections used	14752
Cutoff: I >	3.00 σ (I)
Parameters refined	916
S =	1.09
R-factor	0.068
weighted R-factor	0.080
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0032
Flack parameter	0.02(6)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$ =	1.77 0.384 1.06

Distances

Pd1	P1	2.2306(19)Å		Pd1	C19	2.002(6)Å
Pd1	N5	2.119(7)Å		Pd1	Cl1	2.4026(16)Å
Pd2	P2	2.2334(18)Å		Pd2	C69	2.010(6)Å
Pd2	N55	2.133(6)Å		Pd2	Cl2	2.4036(16)Å
P1	C1	1.843(8)Å		P1	C10	1.810(8)Å
P1	C13	1.802(7)Å		P2	C51	1.832(7)Å
P2	C60	1.820(7)Å		P2	C63	1.791(7)Å
C1	N1	1.348(10)Å		C1	N2	1.342(9)Å
C2	C3	1.363(14)Å		C2	N1	1.348(13)Å
C2	H21	0.932Å		C3	N2	1.376(10)Å
C3	H31	0.928Å		C4	C5	1.392(10)Å
C4	C9	1.392(10)Å		C4	N2	1.431(9)Å
C5	C6	1.381(12)Å		C5	H51	0.929Å

C6	C7	1.384(13)Å		C6	H61	0.929Å
C7	C8	1.377(12)Å		C7	H71	0.930Å
C8	C9	1.395(11)Å		C8	H81	0.934Å
C9	N4	1.409(11)Å		C10	N3	1.311(10)Å
C10	N4	1.380(10)Å		C11	C12	1.347(13)Å
C11	N4	1.382(10)Å		C11	H111	0.936Å
C12	N3	1.380(12)Å		C12	H121	0.928Å
C13	C14	1.396(12)Å		C13	C18	1.395(10)Å
C14	C15	1.392(13)Å		C14	H141	0.928Å
C15	C16	1.385(13)Å		C15	H151	0.936Å
C16	C17	1.402(14)Å		C16	H161	0.932Å
C17	C18	1.396(10)Å		C17	H171	0.930Å
C18	H181	0.937Å		C19	C20	1.406(11)Å
C19	C24	1.397(9)Å		C20	C21	1.384(10)Å
C20	H201	0.926Å		C21	C22	1.413(11)Å
C21	H211	0.934Å		C22	C23	1.418(11)Å
C22	C29	1.424(10)Å		C23	C24	1.437(9)Å
C23	C32	1.426(10)Å		C24	C25	1.506(9)Å
C25	C26	1.528(10)Å		C25	N5	1.517(9)Å
C25	H251	0.976Å		C26	H262	0.953Å
C26	H263	0.958Å		C26	H261	0.963Å
C27	N5	1.487(9)Å		C27	H271	0.966Å
C27	H272	0.966Å		C27	H273	0.959Å
C28	N5	1.483(9)Å		C28	H282	0.954Å
C28	H283	0.956Å		C28	H281	0.955Å
C29	C30	1.356(13)Å		C29	H291	0.936Å
C30	C31	1.397(13)Å		C30	H301	0.928Å
C31	C32	1.361(11)Å		C31	H311	0.931Å
C32	H321	0.930Å		C33	N1	1.479(11)Å
C33	H331	0.958Å		C33	H333	0.959Å
C33	H332	0.961Å		C51	N51	1.337(9)Å
C51	N52	1.368(9)Å		C52	C53	1.362(13)Å
C52	N51	1.368(11)Å		C52	H521	0.929Å
C53	N52	1.358(10)Å		C53	H531	0.926Å
C54	C55	1.396(10)Å		C54	C59	1.383(10)Å
C54	N52	1.439(9)Å		C55	C56	1.389(11)Å
C55	H551	0.930Å		C56	C57	1.374(12)Å
C56	H561	0.929Å		C57	C58	1.388(11)Å

C57	H571	0.933Å		C58	C59	1.394(10)Å
C58	H581	0.927Å		C59	N54	1.426(9)Å
C60	N53	1.313(9)Å		C60	N54	1.369(9)Å
C61	C62	1.358(11)Å		C61	N54	1.392(9)Å
C61	H611	0.929Å		C62	N53	1.372(10)Å
C62	H621	0.932Å		C63	C64	1.391(11)Å
C63	C68	1.393(10)Å		C64	C65	1.391(12)Å
C64	H641	0.933Å		C65	C66	1.366(13)Å
C65	H651	0.923Å		C66	C67	1.385(13)Å
C66	H661	0.930Å		C67	C68	1.393(10)Å
C67	H671	0.925Å		C68	H681	0.932Å
C69	C70	1.419(9)Å		C69	C74	1.388(9)Å
C70	C71	1.374(9)Å		C70	H701	0.931Å
C71	C72	1.411(10)Å		C71	H711	0.930Å
C72	C73	1.432(9)Å		C72	C79	1.415(9)Å
C73	C74	1.427(8)Å		C73	C82	1.413(10)Å
C74	C75	1.510(8)Å		C75	C76	1.524(11)Å
C75	N55	1.504(9)Å		C75	H751	0.977Å
C76	H761	0.962Å		C76	H762	0.960Å
C76	H763	0.960Å		C77	N55	1.466(11)Å
C77	H772	0.960Å		C77	H773	0.956Å
C77	H771	0.965Å		C78	N55	1.492(9)Å
C78	H783	0.959Å		C78	H781	0.964Å
C78	H782	0.962Å		C79	C80	1.361(11)Å
C79	H791	0.925Å		C80	C81	1.418(11)Å
C80	H801	0.933Å		C81	C82	1.362(10)Å
C81	H811	0.937Å		C82	H821	0.933Å
C83	N51	1.470(11)Å		C83	H832	0.961Å
C83	H833	0.963Å		C83	H831	0.958Å
S1	O1	1.410(8)Å		S1	O2	1.421(8)Å
S1	O3	1.424(8)Å		S1	C34	1.791(5)Å
S1	S4	0.963(16)Å		S1	F12	1.635(19)Å
S1	F10	1.58(4)Å		S1	C50	0.70(2)Å
S1	F11	1.50(4)Å		S1	O11	2.06(9)Å
S2	S3	0.905(7)Å		S2	O4	1.392(11)Å
S2	O6	1.430(7)Å		S2	O7	1.418(9)Å
S2	O8	1.422(9)Å		S2	C35	1.621(10)Å
S2	C36	1.793(8)Å		S2	F8	2.006(12)Å

S3	O4	1.425(9)Å		S3	O5	1.411(9)Å
S3	O6	1.418(7)Å		S3	O8	1.579(11)Å
S3	C35	1.783(8)Å		S3	C36	1.440(10)Å
S3	F5	1.888(12)Å		O1	S4	1.626(17)Å
O1	F10	0.94(4)Å		O1	C50	1.53(2)Å
O2	C50	1.72(2)Å		O2	F11	1.03(4)Å
O3	S4	1.811(17)Å		O3	F12	0.45(2)Å
O3	C50	1.10(2)Å		O4	O8	0.285(17)Å
O5	C36	1.629(13)Å		O5	F5	0.920(14)Å
O7	C35	1.701(15)Å		O7	F8	1.006(19)Å
C34	F1	1.345(7)Å		C34	F2	1.297(7)Å
C34	F3	1.365(7)Å		C34	S4	1.025(16)Å
C34	O10	1.50(5)Å		C34	O11	0.95(8)Å
C35	C36	1.188(14)Å		C35	F4	1.203(16)Å
C35	F7	1.327(9)Å		C35	F8	1.292(8)Å
C35	F9	1.355(9)Å		C36	F4	1.341(9)Å
C36	F5	1.304(9)Å		C36	F6	1.362(8)Å
C36	F7	1.335(15)Å		F1	S4	1.980(17)Å
F1	O10	0.73(5)Å		F2	O11	0.64(9)Å
F3	S4	1.657(17)Å		F3	O9	1.05(3)Å
F4	F7	1.04(2)Å		F4	F9	1.25(2)Å
F6	F7	1.32(2)Å		C37	C38	1.53(3)Å
C37	H371	0.950Å		C37	H372	0.950Å
C37	H373	0.950Å		C38	C39	1.29(2)Å
C38	C43	1.42(2)Å		C39	C40	1.35(2)Å
C39	H391	0.932Å		C40	C41	1.49(2)Å
C40	H401	0.930Å		C41	C42	1.42(3)Å
C41	H411	0.934Å		C42	C43	1.44(3)Å
C42	H421	0.933Å		C43	H431	0.935Å
C44	C45	1.35(3)Å		C44	C49	1.45(3)Å
C44	H441	0.927Å		C45	C46	1.39(3)Å
C45	H451	0.927Å		C46	C47	1.36(3)Å
C46	H461	0.928Å		C47	C48	1.42(4)Å
C47	H471	0.927Å		C48	C49	1.40(4)Å
C48	H481	0.934Å		C49	H491	0.929Å
S4	O9	1.42(3)Å		S4	O10	1.75(5)Å
S4	C50	1.52(3)Å		S4	O11	1.67(8)Å
F12	C50	1.13(3)Å		F10	C50	1.26(5)Å

C50	F11	1.34(5)Å		

Angles

P1	Pd1	C19	98.0(2)°		P1	Pd1	N5	177.82(17)°
C19	Pd1	N5	80.9(3)°		P1	Pd1	C11	84.96(7)°
C19	Pd1	C11	175.4(2)°		N5	Pd1	C11	96.33(16)°
P2	Pd2	C69	97.71(19)°		P2	Pd2	N55	177.60(18)°
C69	Pd2	N55	80.6(2)°		P2	Pd2	C12	85.59(6)°
C69	Pd2	C12	175.4(2)°		N55	Pd2	C12	96.23(15)°
Pd1	P1	C1	108.9(3)°		Pd1	P1	C10	121.6(2)°
C1	P1	C10	96.2(3)°		Pd1	P1	C13	118.0(2)°
C1	P1	C13	107.5(4)°		C10	P1	C13	101.9(4)°
Pd2	P2	C51	107.9(2)°		Pd2	P2	C60	121.2(2)°
C51	P2	C60	96.7(3)°		Pd2	P2	C63	118.3(2)°
C51	P2	C63	107.0(3)°		C60	P2	C63	103.0(3)°
P1	C1	N1	131.6(6)°		P1	C1	N2	121.3(5)°
N1	C1	N2	107.0(7)°		C3	C2	N1	108.1(8)°
C3	C2	H21	125.986°		N1	C2	H21	125.901°
C2	C3	N2	106.1(8)°		C2	C3	H31	128.041°
N2	C3	H31	125.900°		C5	C4	C9	119.0(7)°
C5	C4	N2	117.4(7)°		C9	C4	N2	123.5(7)°
C4	C5	C6	121.8(8)°		C4	C5	H51	119.079°
C6	C5	H51	119.151°		C5	C6	C7	118.0(7)°
C5	C6	H61	120.840°		C7	C6	H61	121.118°
C6	C7	C8	121.8(8)°		C6	C7	H71	119.081°
C8	C7	H71	119.050°		C7	C8	C9	119.5(8)°
C7	C8	H81	120.509°		C9	C8	H81	119.949°
C4	C9	C8	119.7(7)°		C4	C9	N4	121.7(7)°
C8	C9	N4	118.6(7)°		P1	C10	N3	128.1(6)°
P1	C10	N4	120.2(5)°		N3	C10	N4	111.7(7)°
C12	C11	N4	106.3(7)°		C12	C11	H111	127.467°
N4	C11	H111	126.220°		C11	C12	N3	110.9(8)°
C11	C12	H121	124.784°		N3	C12	H121	124.287°
P1	C13	C14	120.1(6)°		P1	C13	C18	118.9(6)°
C14	C13	C18	120.8(7)°		C13	C14	C15	119.0(8)°
C13	C14	H141	119.607°		C15	C14	H141	121.356°
C14	C15	C16	120.1(9)°		C14	C15	H151	119.686°

C16	C15	H151	120.185°		C15	C16	C17	121.2(8)°
C15	C16	H161	118.871°		C17	C16	H161	119.909°
C16	C17	C18	118.5(7)°		C16	C17	H171	120.787°
C18	C17	H171	120.698°		C13	C18	C17	120.1(7)°
C13	C18	H181	119.636°		C17	C18	H181	120.231°
Pd1	C19	C20	126.7(5)°		Pd1	C19	C24	113.3(5)°
C20	C19	C24	119.9(6)°		C19	C20	C21	119.7(7)°
C19	C20	H201	119.721°		C21	C20	H201	120.516°
C20	C21	C22	122.0(7)°		C20	C21	H211	119.333°
C22	C21	H211	118.691°		C21	C22	C23	119.0(6)°
C21	C22	C29	121.6(8)°		C23	C22	C29	119.3(7)°
C22	C23	C24	118.5(6)°		C22	C23	C32	118.0(6)°
C24	C23	C32	123.5(7)°		C19	C24	C23	120.8(6)°
C19	C24	C25	118.0(6)°		C23	C24	C25	121.1(6)°
C24	C25	C26	110.5(6)°		C24	C25	N5	106.1(5)°
C26	C25	N5	112.5(6)°		C24	C25	H251	109.752°
C26	C25	H251	108.445°		N5	C25	H251	109.512°
C25	C26	H262	111.090°		C25	C26	H263	109.220°
H262	C26	H263	108.581°		C25	C26	H261	110.332°
H262	C26	H261	108.706°		H263	C26	H261	108.863°
N5	C27	H271	109.356°		N5	C27	H272	109.537°
H271	C27	H272	110.598°		N5	C27	H273	108.043°
H271	C27	H273	109.623°		H272	C27	H273	109.639°
N5	C28	H282	109.766°		N5	C28	H283	110.415°
H282	C28	H283	109.125°		N5	C28	H281	108.891°
H282	C28	H281	109.220°		H283	C28	H281	109.405°
C22	C29	C30	121.2(8)°		C22	C29	H291	119.406°
C30	C29	H291	119.392°		C29	C30	C31	119.1(7)°
C29	C30	H301	121.006°		C31	C30	H301	119.909°
C30	C31	C32	122.4(8)°		C30	C31	H311	118.746°
C32	C31	H311	118.857°		C23	C32	C31	120.0(8)°
C23	C32	H321	119.550°		C31	C32	H321	120.492°
N1	C33	H331	109.593°		N1	C33	H333	109.975°
H331	C33	H333	110.124°		N1	C33	H332	108.528°
H331	C33	H332	109.290°		H333	C33	H332	109.303°
P2	C51	N51	132.8(6)°		P2	C51	N52	120.6(5)°
N51	C51	N52	106.6(6)°		C53	C52	N51	107.6(7)°
C53	C52	H521	126.254°		N51	C52	H521	126.151°

C52	C53	N52	106.8(7)°		C52	C53	H531	127.374°
N52	C53	H531	125.784°		C55	C54	C59	119.1(6)°
C55	C54	N52	116.3(6)°		C59	C54	N52	124.5(6)°
C54	C55	C56	120.5(7)°		C54	C55	H551	119.866°
C56	C55	H551	119.665°		C55	C56	C57	119.8(7)°
C55	C56	H561	120.051°		C57	C56	H561	120.176°
C56	C57	C58	120.6(7)°		C56	C57	H571	119.793°
C58	C57	H571	119.555°		C57	C58	C59	119.4(7)°
C57	C58	H581	120.891°		C59	C58	H581	119.635°
C54	C59	C58	120.5(7)°		C54	C59	N54	121.5(6)°
C58	C59	N54	117.8(7)°		P2	C60	N53	126.9(5)°
P2	C60	N54	120.3(5)°		N53	C60	N54	112.6(6)°
C62	C61	N54	105.5(6)°		C62	C61	H611	127.947°
N54	C61	H611	126.530°		C61	C62	N53	111.4(6)°
C61	C62	H621	124.097°		N53	C62	H621	124.506°
P2	C63	C64	122.3(6)°		P2	C63	C68	118.6(5)°
C64	C63	C68	119.1(7)°		C63	C64	C65	120.6(7)°
C63	C64	H641	119.079°		C65	C64	H641	120.267°
C64	C65	C66	119.8(8)°		C64	C65	H651	119.860°
C66	C65	H651	120.377°		C65	C66	C67	120.7(7)°
C65	C66	H661	119.830°		C67	C66	H661	119.485°
C66	C67	C68	119.9(7)°		C66	C67	H671	120.438°
C68	C67	H671	119.645°		C63	C68	C67	119.9(7)°
C63	C68	H681	119.290°		C67	C68	H681	120.810°
Pd2	C69	C70	126.9(5)°		Pd2	C69	C74	113.6(4)°
C70	C69	C74	119.2(5)°		C69	C70	C71	121.2(6)°
C69	C70	H701	119.545°		C71	C70	H701	119.286°
C70	C71	C72	120.5(6)°		C70	C71	H711	119.905°
C72	C71	H711	119.601°		C71	C72	C73	119.5(6)°
C71	C72	C79	121.0(6)°		C73	C72	C79	119.5(6)°
C72	C73	C74	118.5(6)°		C72	C73	C82	117.8(6)°
C74	C73	C82	123.7(6)°		C69	C74	C73	120.9(6)°
C69	C74	C75	118.0(5)°		C73	C74	C75	121.1(6)°
C74	C75	C76	110.0(6)°		C74	C75	N55	106.6(5)°
C76	C75	N55	112.2(6)°		C74	C75	H751	109.965°
C76	C75	H751	108.658°		N55	C75	H751	109.303°
C75	C76	H761	108.962°		C75	C76	H762	109.368°
H761	C76	H762	110.135°		C75	C76	H763	108.081°

H761	C76	H763	109.985°		H762	C76	H763	110.269°
N55	C77	H772	109.569°		N55	C77	H773	109.686°
H772	C77	H773	110.129°		N55	C77	H771	108.734°
H772	C77	H771	108.540°		H773	C77	H771	110.155°
N55	C78	H783	109.384°		N55	C78	H781	110.063°
H783	C78	H781	108.411°		N55	C78	H782	110.853°
H783	C78	H782	109.011°		H781	C78	H782	109.072°
C72	C79	C80	121.0(7)°		C72	C79	H791	119.295°
C80	C79	H791	119.698°		C79	C80	C81	119.6(7)°
C79	C80	H801	120.060°		C81	C80	H801	120.305°
C80	C81	C82	120.7(7)°		C80	C81	H811	119.356°
C82	C81	H811	119.904°		C73	C82	C81	121.3(7)°
C73	C82	H821	119.427°		C81	C82	H821	119.228°
N51	C83	H832	109.323°		N51	C83	H833	109.018°
H832	C83	H833	109.738°		N51	C83	H831	109.527°
H832	C83	H831	109.893°		H833	C83	H831	109.324°
C1	N1	C2	109.4(7)°		C1	N1	C33	127.3(8)°
C2	N1	C33	123.3(8)°		C1	N2	C3	109.4(6)°
C1	N2	C4	126.6(6)°		C3	N2	C4	123.0(6)°
C10	N3	C12	105.2(7)°		C9	N4	C10	127.8(6)°
C9	N4	C11	126.0(7)°		C10	N4	C11	105.9(7)°
Pd1	N5	C25	106.8(4)°		Pd1	N5	C27	107.3(5)°
C25	N5	C27	108.8(5)°		Pd1	N5	C28	116.2(5)°
C25	N5	C28	110.9(6)°		C27	N5	C28	106.5(6)°
C51	N51	C52	109.4(7)°		C51	N51	C83	126.6(7)°
C52	N51	C83	123.8(7)°		C51	N52	C53	109.4(6)°
C51	N52	C54	126.7(6)°		C53	N52	C54	122.9(6)°
C60	N53	C62	104.8(6)°		C59	N54	C60	127.8(6)°
C59	N54	C61	126.1(6)°		C60	N54	C61	105.8(6)°
Pd2	N55	C75	106.9(4)°		Pd2	N55	C77	107.0(5)°
C75	N55	C77	109.7(5)°		Pd2	N55	C78	115.1(5)°
C75	N55	C78	111.5(6)°		C77	N55	C78	106.4(6)°
O1	S1	O2	116.64(9)°		O1	S1	O3	119.43(9)°
O2	S1	O3	112.24(9)°		O1	S1	C34	107.67(9)°
O2	S1	C34	100.89(9)°		O3	S1	C34	95.59(9)°
O1	S1	S4	84.2(9)°		O2	S1	S4	123.8(9)°
O3	S1	S4	96.8(10)°		C34	S1	S4	26.6(9)°
O1	S1	F12	111.4(8)°		O2	S1	F12	109.0(8)°

O3	S1	F12	15.2(7)°		C34	S1	F12	110.7(7)°
S4	S1	F12	109.7(12)°		O1	S1	F10	36.2(16)°
O2	S1	F10	112.7(17)°		O3	S1	F10	92.9(16)°
C34	S1	F10	139.0(16)°		S4	S1	F10	112.5(19)°
O1	S1	C50	86.2(18)°		O2	S1	C50	102.8(19)°
O3	S1	C50	49.2(18)°		C34	S1	C50	143.1(19)°
S4	S1	C50	132(2)°		O1	S1	F11	102.2(16)°
O2	S1	F11	40.9(15)°		O3	S1	F11	92.1(16)°
C34	S1	F11	140.2(16)°		S4	S1	F11	164.7(18)°
O1	S1	O11	134(2)°		O2	S1	O11	82(2)°
O3	S1	O11	85(2)°		C34	S1	O11	27(2)°
S4	S1	O11	53(2)°		F12	S1	F10	80.5(18)°
F12	S1	C50	34.2(20)°		F10	S1	C50	51(2)°
F12	S1	F11	81.1(17)°		F10	S1	F11	79(2)°
C50	S1	F11	63(2)°		F12	S1	O11	99(3)°
F10	S1	O11	165(3)°		C50	S1	O11	132(3)°
F11	S1	O11	116(3)°		S3	S2	O4	73.3(6)°
S3	S2	O6	70.8(5)°		O4	S2	O6	121.0(6)°
S3	S2	O7	152.3(5)°		O4	S2	O7	117.0(7)°
O6	S2	O7	116.70(9)°		S3	S2	O8	82.2(5)°
O4	S2	O8	11.5(7)°		O6	S2	O8	119.39(9)°
O7	S2	O8	112.18(9)°		S3	S2	C35	84.8(6)°
O4	S2	C35	119.1(6)°		O6	S2	C35	102.4(4)°
O7	S2	C35	67.7(5)°		O8	S2	C35	128.4(4)°
S3	S2	C36	52.9(5)°		O4	S2	C36	84.2(6)°
O6	S2	C36	107.80(9)°		O7	S2	C36	100.89(9)°
O8	S2	C36	95.50(9)°		S3	S2	F8	124.7(7)°
O4	S2	F8	127.4(7)°		O6	S2	F8	111.5(7)°
O7	S2	F8	28.0(6)°		O8	S2	F8	128.3(7)°
C35	S2	C36	40.3(5)°		C35	S2	F8	40.0(3)°
C36	S2	F8	76.7(6)°		S2	S3	O4	69.3(5)°
S2	S3	O5	165.7(6)°		O4	S3	O5	116.71(9)°
S2	S3	O6	72.2(5)°		O4	S3	O6	119.45(9)°
O5	S3	O6	112.20(9)°		S2	S3	O8	63.1(5)°
O4	S3	O8	9.2(6)°		O5	S3	O8	124.3(7)°
O6	S3	O8	110.4(5)°		S2	S3	C35	64.8(5)°
O4	S3	C35	107.72(9)°		O5	S3	C35	100.90(9)°
O6	S3	C35	95.44(9)°		O8	S3	C35	109.1(6)°

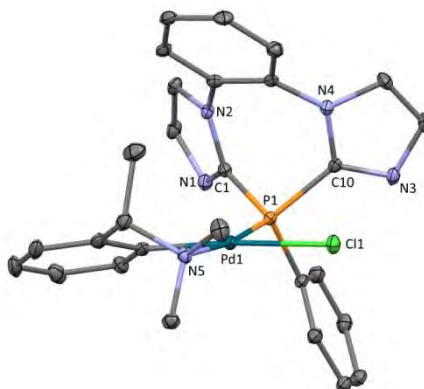
S2	S3	C36	97.1(6)°		O4	S3	C36	97.6(5)°
O5	S3	C36	69.7(5)°		O6	S3	C36	132.2(5)°
O8	S3	C36	104.7(5)°		S2	S3	F5	140.3(7)°
O4	S3	F5	104.9(7)°		O5	S3	F5	27.9(5)°
O6	S3	F5	134.0(7)°		O8	S3	F5	114.0(7)°
C35	S3	C36	41.6(5)°		C35	S3	F5	81.2(6)°
C36	S3	F5	43.6(3)°		S1	O1	S4	36.1(6)°
S1	O1	F10	82(3)°		S4	O1	F10	110(3)°
S1	O1	C50	27.1(9)°		S4	O1	C50	57.4(10)°
F10	O1	C50	55(3)°		S1	O2	C50	23.4(8)°
S1	O2	F11	74(2)°		C50	O2	F11	51(2)°
S1	O3	S4	31.9(5)°		S1	O3	F12	110(3)°
S4	O3	F12	135(3)°		S1	O3	C50	28.7(12)°
S4	O3	C50	56.8(13)°		F12	O3	C50	81(3)°
S2	O4	S3	37.5(3)°		S2	O4	O8	90(3)°
S3	O4	O8	118(3)°		S3	O5	C36	56.0(5)°
S3	O5	F5	106.3(11)°		C36	O5	F5	53.1(8)°
S2	O6	S3	37.1(3)°		S2	O7	C35	61.8(5)°
S2	O7	F8	110.6(10)°		C35	O7	F8	49.2(8)°
S2	O8	S3	34.6(3)°		S2	O8	O4	78(3)°
S3	O8	O4	53(2)°		S1	C34	F1	116.03(9)°
S1	C34	F2	116.65(9)°		F1	C34	F2	105.93(9)°
S1	C34	F3	108.98(9)°		F1	C34	F3	102.21(9)°
F2	C34	F3	105.63(9)°		S1	C34	S4	24.8(9)°
F1	C34	S4	112.6(9)°		F2	C34	S4	136.0(9)°
F3	C34	S4	86.6(9)°		S1	C34	O10	86.9(18)°
F1	C34	O10	29.2(18)°		F2	C34	O10	125.8(18)°
F3	C34	O10	111.4(19)°		S4	C34	O10	85.1(19)°
S1	C34	O11	92(5)°		F1	C34	O11	108(5)°
F2	C34	O11	28(5)°		F3	C34	O11	130(5)°
S4	C34	O11	116(5)°		O10	C34	O11	114(6)°
S2	C35	S3	30.4(3)°		S2	C35	O7	50.5(4)°
S3	C35	O7	80.8(5)°		S2	C35	C36	77.6(7)°
S3	C35	C36	53.5(6)°		O7	C35	C36	117.8(9)°
S2	C35	F4	141.4(12)°		S3	C35	F4	111.2(11)°
O7	C35	F4	166.5(12)°		C36	C35	F4	68.2(9)°
S2	C35	F7	129.0(5)°		S3	C35	F7	116.06(9)°
O7	C35	F7	121.8(8)°		C36	C35	F7	63.9(6)°

F4	C35	F7	48.1(11)°		S2	C35	F8	86.3(3)°
S3	C35	F8	116.63(9)°		O7	C35	F8	36.1(6)°
C36	C35	F8	144.7(9)°		F4	C35	F8	132.2(11)°
S2	C35	F9	122.2(5)°		S3	C35	F9	108.96(9)°
O7	C35	F9	125.3(9)°		C36	C35	F9	109.6(9)°
F4	C35	F9	58.0(11)°		F7	C35	F8	105.93(9)°
F7	C35	F9	102.23(9)°		F8	C35	F9	105.62(9)°
S2	C36	S3	30.1(3)°		S2	C36	O5	84.3(5)°
S3	C36	O5	54.3(5)°		S2	C36	C35	62.0(6)°
S3	C36	C35	84.9(7)°		O5	C36	C35	122.1(8)°
S2	C36	F4	116.05(9)°		S3	C36	F4	126.6(5)°
O5	C36	F4	114.2(9)°		C35	C36	F4	56.4(7)°
S2	C36	F5	116.65(9)°		S3	C36	F5	86.8(3)°
O5	C36	F5	34.3(5)°		C35	C36	F5	147.2(9)°
F4	C36	F5	105.95(9)°		S2	C36	F6	108.95(9)°
S3	C36	F6	124.3(5)°		O5	C36	F6	130.7(9)°
C35	C36	F6	105.3(8)°		F4	C36	F6	102.21(9)°
S2	C36	F7	115.9(10)°		S3	C36	F7	145.3(11)°
O5	C36	F7	155.4(12)°		C35	C36	F7	63.1(8)°
F4	C36	F7	45.6(11)°		F5	C36	F6	105.62(9)°
F5	C36	F7	127.3(10)°		F6	C36	F7	58.6(10)°
C34	F1	S4	28.6(5)°		C34	F1	O10	87(4)°
S4	F1	O10	61(4)°		C34	F2	O11	44(7)°
C34	F3	S4	38.1(6)°		C34	F3	O9	96.2(15)°
S4	F3	O9	58.1(16)°		C35	F4	C36	55.3(7)°
C35	F4	F7	72.2(13)°		C36	F4	F7	66.9(10)°
C35	F4	F9	67.1(10)°		C36	F4	F9	106.9(8)°
F7	F4	F9	132(2)°		S3	F5	O5	45.8(8)°
S3	F5	C36	49.6(3)°		O5	F5	C36	92.6(10)°
C36	F6	F7	59.7(8)°		C35	F7	C36	53.0(6)°
C35	F7	F4	59.7(9)°		C36	F7	F4	67.5(11)°
C35	F7	F6	100.1(8)°		C36	F7	F6	61.7(9)°
F4	F7	F6	125.9(17)°		S2	F8	O7	41.4(7)°
S2	F8	C35	53.7(3)°		O7	F8	C35	94.7(8)°
C35	F9	F4	54.9(8)°		C38	C37	H371	107.614°
C38	C37	H372	112.522°		H371	C37	H372	109.466°
C38	C37	H373	109.939°		H371	C37	H373	108.614°
H372	C37	H373	108.614°		C37	C38	C39	129.1(18)°

C37	C38	C43	111.2(17)°		C39	C38	C43	119.7(16)°
C38	C39	C40	128.5(18)°		C38	C39	H391	113.532°
C40	C39	H391	117.957°		C39	C40	C41	111.2(17)°
C39	C40	H401	125.476°		C41	C40	H401	123.248°
C40	C41	C42	126.4(17)°		C40	C41	H411	118.299°
C42	C41	H411	115.247°		C41	C42	C43	112.0(18)°
C41	C42	H421	123.039°		C43	C42	H421	124.950°
C38	C43	C42	121.9(18)°		C38	C43	H431	119.323°
C42	C43	H431	118.802°		C45	C44	C49	126(2)°
C45	C44	H441	117.330°		C49	C44	H441	116.540°
C44	C45	C46	122(2)°		C44	C45	H451	119.668°
C46	C45	H451	118.087°		C45	C46	C47	111(2)°
C45	C46	H461	125.359°		C47	C46	H461	123.189°
C46	C47	C48	129(2)°		C46	C47	H471	114.641°
C48	C47	H471	116.231°		C47	C48	C49	118(3)°
C47	C48	H481	121.317°		C49	C48	H481	120.904°
C44	C49	C48	112(2)°		C44	C49	H491	123.753°
C48	C49	H491	124.396°		S1	S4	O1	59.7(8)°
S1	S4	O3	51.3(8)°		O1	S4	O3	90.7(8)°
S1	S4	C34	128.6(17)°		O1	S4	C34	155.7(14)°
O3	S4	C34	112.2(12)°		S1	S4	F1	126.8(13)°
O1	S4	F1	116.8(9)°		O3	S4	F1	147.5(9)°
C34	S4	F1	38.8(6)°		S1	S4	F3	159.5(15)°
O1	S4	F3	126.9(10)°		O3	S4	F3	108.2(9)°
C34	S4	F3	55.3(8)°		F1	S4	F3	70.2(6)°
S1	S4	O9	131.8(18)°		O1	S4	O9	91.2(14)°
O3	S4	O9	96.4(14)°		C34	S4	O9	94.3(16)°
F1	S4	O9	99.8(14)°		S1	S4	O10	111.1(20)°
O1	S4	O10	96.8(18)°		O3	S4	O10	152.6(18)°
C34	S4	O10	59.1(17)°		F1	S4	O10	21.6(16)°
S1	S4	C50	20.1(10)°		O1	S4	C50	58.2(10)°
O3	S4	C50	37.4(9)°		C34	S4	C50	138.8(16)°
F1	S4	C50	147.0(13)°		S1	S4	O11	99(3)°
O1	S4	O11	154(3)°		O3	S4	O11	87(3)°
C34	S4	O11	31(3)°		F1	S4	O11	61(3)°
F3	S4	O9	39.0(11)°		F3	S4	O10	88.3(18)°
O9	S4	O10	110(2)°		F3	S4	C50	141.3(14)°
O9	S4	C50	112.6(17)°		O10	S4	C50	130(2)°

F3	S4	O11	79(3)°		O9	S4	O11	115(3)°
O10	S4	O11	75(3)°		C50	S4	O11	108(3)°
S1	F12	O3	55(2)°		S1	F12	C50	20.4(13)°
O3	F12	C50	75(3)°		F3	O9	S4	82.9(18)°
S1	F10	O1	62(3)°		S1	F10	C50	25.4(14)°
O1	F10	C50	87(4)°		C34	O10	F1	63(3)°
C34	O10	S4	35.8(12)°		F1	O10	S4	97(4)°
S1	C50	O1	66.7(17)°		S1	C50	O2	53.8(16)°
O1	C50	O2	95.5(12)°		S1	C50	O3	102(2)°
O1	C50	O3	135.9(19)°		O2	C50	O3	112.0(16)°
S1	C50	S4	28.3(14)°		O1	C50	S4	64.4(11)°
O2	C50	S4	81.3(13)°		O3	C50	S4	85.8(15)°
S1	C50	F12	125(3)°		O1	C50	F12	142(2)°
O2	C50	F12	120.9(19)°		O3	C50	F12	23.5(12)°
S4	C50	F12	108(2)°		S1	C50	F10	104(3)°
O1	C50	F10	38(2)°		O2	C50	F10	113(3)°
O3	C50	F10	135(3)°		S4	C50	F10	101(3)°
S1	C50	F11	89(3)°		O1	C50	F11	104(2)°
O2	C50	F11	36.7(18)°		O3	C50	F11	119(3)°
S4	C50	F11	117(2)°		F12	C50	F10	121(3)°
F12	C50	F11	111(3)°		F10	C50	F11	98(3)°
S1	F11	O2	65(2)°		S1	F11	C50	27.7(13)°
O2	F11	C50	92(3)°		S1	O11	C34	60(5)°
S1	O11	F2	150(10)°		C34	O11	F2	110(10)°
S1	O11	S4	27.4(15)°		C34	O11	S4	34(3)°
F2	O11	S4	130(10)°					

Composé (S)-26a 160913



Maillea = 9.61125(18) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.5567(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.8512(3) Å $\gamma = 90^\circ$ Volume 2519.58(7) Å³Space group P 2₁ 2₁ 2₁Formula C₂₈ H₂₇ Cl₁ N₅ P₁
Pd₁

Cell determined from 22271 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour orange

D_x 1.60 μ 7.735 mm⁻¹

Absorption correction multi-scan

T_{min} 0.21

Crystal Class orthorhombic

Z = 4

M_r 606.38Cell θ range 4 - 61°
=Size 0.15 × 0.20 × 0.20
mm

F000 1232.000

T_{max} 0.31**Data Collection**

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 30941

Independent reflections 3811

R_{int} 0.0271 $\theta_{\max}$ 60.8085

h = -10 → 10

k = -17 → 17

l = -18 → 19

Refinement $\Delta\rho_{\min} = -0.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\max} = 0.63 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Reflections used 3745

Cutoff: I > 3.00 σ (I)

Parameters refined 326

S = 0.97

R-factor 0.016

weighted R-factor 0.020

$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0015
Flack parameter	-0.013(4)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	11.2 -7.68 8.98

Distances

N1	C1	1.316(2)Å		N1	C2	1.373(2)Å
N2	C1	1.378(2)Å		N2	C3	1.371(2)Å
N2	C4	1.437(2)Å		N3	C10	1.308(2)Å
N3	C12	1.386(3)Å		N4	C9	1.426(2)Å
N4	C10	1.376(2)Å		N4	C11	1.378(2)Å
N5	C25	1.501(3)Å		N5	C27	1.478(2)Å
N5	C28	1.490(3)Å		N5	Pd1	2.1531(16)Å
C1	P1	1.8134(19)Å		C2	C3	1.351(3)Å
C2	H21	0.923Å		C3	H31	0.948Å
C4	C5	1.386(3)Å		C4	C9	1.396(3)Å
C5	C6	1.381(3)Å		C5	H51	0.922Å
C6	C7	1.381(3)Å		C6	H61	0.941Å
C7	C8	1.385(3)Å		C7	H71	0.937Å
C8	C9	1.396(3)Å		C8	H81	0.914Å
C10	P1	1.8104(18)Å		C11	C12	1.345(3)Å
C11	H111	0.910Å		C12	H121	0.925Å
C13	C14	1.393(3)Å		C13	C18	1.394(3)Å
C13	P1	1.8095(17)Å		C14	C15	1.385(3)Å
C14	H141	0.944Å		C15	C16	1.378(3)Å
C15	H151	0.928Å		C16	C17	1.391(3)Å
C16	H161	0.929Å		C17	C18	1.384(3)Å
C17	H171	0.927Å		C18	H181	0.912Å
C19	C20	1.386(3)Å		C19	C24	1.406(3)Å
C19	Pd1	2.0087(17)Å		C20	C21	1.398(3)Å
C20	H201	0.932Å		C21	C22	1.389(3)Å
C21	H211	0.917Å		C22	C23	1.368(4)Å
C22	H221	0.902Å		C23	C24	1.393(3)Å
C23	H231	0.953Å		C24	C25	1.498(3)Å

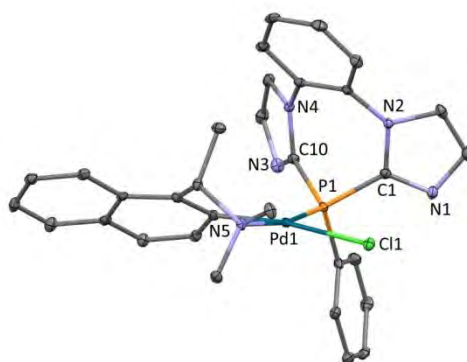
C25	C26	1.520(3)Å		C25	H251	0.984Å
C26	H262	0.991Å		C26	H261	0.988Å
C26	H263	0.979Å		C27	H272	0.938Å
C27	H271	0.918Å		C27	H273	0.946Å
C28	H282	0.965Å		C28	H281	0.941Å
C28	H283	0.956Å		Pd1	Cl1	2.3985(4)Å
Pd1	P1	2.2311(5)Å				

Angles

C1	N1	C2	105.31(15)°		C1	N2	C3	106.32(15)°
C1	N2	C4	129.72(15)°		C3	N2	C4	123.66(15)°
C10	N3	C12	104.69(16)°		C9	N4	C10	128.93(15)°
C9	N4	C11	125.24(15)°		C10	N4	C11	105.71(15)°
C25	N5	C27	108.27(15)°		C25	N5	C28	111.06(16)°
C27	N5	C28	108.31(16)°		C25	N5	Pd1	103.20(12)°
C27	N5	Pd1	111.79(11)°		C28	N5	Pd1	114.04(12)°
N1	C1	N2	111.29(15)°		N1	C1	P1	128.82(14)°
N2	C1	P1	119.88(13)°		N1	C2	C3	110.78(17)°
N1	C2	H21	122.000°		C3	C2	H21	127.220°
N2	C3	C2	106.30(17)°		N2	C3	H31	124.592°
C2	C3	H31	129.100°		N2	C4	C5	117.60(16)°
N2	C4	C9	122.41(16)°		C5	C4	C9	119.93(17)°
C4	C5	C6	120.57(18)°		C4	C5	H51	118.833°
C6	C5	H51	120.592°		C5	C6	C7	119.87(17)°
C5	C6	H61	120.016°		C7	C6	H61	120.109°
C6	C7	C8	120.22(18)°		C6	C7	H71	119.168°
C8	C7	H71	120.615°		C7	C8	C9	120.31(19)°
C7	C8	H81	120.214°		C9	C8	H81	119.474°
N4	C9	C4	123.00(16)°		N4	C9	C8	117.88(17)°
C4	C9	C8	119.06(17)°		N3	C10	N4	112.28(16)°
N3	C10	P1	127.13(14)°		N4	C10	P1	120.55(13)°
N4	C11	C12	106.52(17)°		N4	C11	H111	124.089°
C12	C11	H111	129.381°		N3	C12	C11	110.79(16)°
N3	C12	H121	121.386°		C11	C12	H121	127.820°
C14	C13	C18	120.29(17)°		C14	C13	P1	116.26(14)°
C18	C13	P1	123.26(14)°		C13	C14	C15	119.85(18)°
C13	C14	H141	116.886°		C15	C14	H141	123.262°

C14	C15	C16	119.73(19)°		C14	C15	H151	118.821°
C16	C15	H151	121.422°		C15	C16	C17	120.80(18)°
C15	C16	H161	119.055°		C17	C16	H161	120.141°
C16	C17	C18	119.86(19)°		C16	C17	H171	120.420°
C18	C17	H171	119.712°		C13	C18	C17	119.45(19)°
C13	C18	H181	122.970°		C17	C18	H181	117.534°
C20	C19	C24	118.68(17)°		C20	C19	Pd1	129.38(14)°
C24	C19	Pd1	111.66(14)°		C19	C20	C21	120.64(19)°
C19	C20	H201	120.756°		C21	C20	H201	118.586°
C20	C21	C22	119.98(19)°		C20	C21	H211	119.611°
C22	C21	H211	120.402°		C21	C22	C23	119.75(19)°
C21	C22	H221	120.599°		C23	C22	H221	119.648°
C22	C23	C24	121.0(2)°		C22	C23	H231	119.241°
C24	C23	H231	119.793°		C19	C24	C23	119.96(19)°
C19	C24	C25	117.34(17)°		C23	C24	C25	122.69(19)°
N5	C25	C24	106.62(16)°		N5	C25	C26	110.15(17)°
C24	C25	C26	110.00(17)°		N5	C25	H251	106.169°
C24	C25	H251	113.136°		C26	C25	H251	110.609°
C25	C26	H262	107.488°		C25	C26	H261	110.819°
H262	C26	H261	108.579°		C25	C26	H263	109.302°
H262	C26	H263	110.768°		H261	C26	H263	109.860°
N5	C27	H272	109.187°		N5	C27	H271	108.843°
H272	C27	H271	112.143°		N5	C27	H273	106.387°
H272	C27	H273	108.385°		H271	C27	H273	111.709°
N5	C28	H282	110.602°		N5	C28	H281	105.842°
H282	C28	H281	110.810°		N5	C28	H283	107.992°
H282	C28	H283	111.326°		H281	C28	H283	110.089°
N5	Pd1	C19	81.55(7)°		N5	Pd1	Cl1	94.57(4)°
C19	Pd1	Cl1	174.22(5)°		N5	Pd1	P1	172.58(4)°
C19	Pd1	P1	94.79(6)°		Cl1	Pd1	P1	89.538(16)°
C1	P1	C10	96.32(8)°		C1	P1	C13	106.85(8)°
C10	P1	C13	103.67(8)°		C1	P1	Pd1	118.48(6)°
C10	P1	Pd1	111.03(6)°		C13	P1	Pd1	117.53(6)°

Composé (+)-(S)-28a 140315



Maille

$a = 9.7213(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 15.9559(19) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 17.474(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $2710.4(6) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1 2_1 2_1$

Formula $C_{32} H_{29} Cl_1 N_5 P_1$
Pd₁

Cell determined from 9978 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.61

μ 0.875 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.76

Crystal Class orthorhombic

$Z = 4$

M_r 656.44

Cell θ range $2 - 29^\circ$

=

Size $0.12 \times 0.13 \times 0.15$
mm

F_{000} 1336.000

$T_{\max}$ 0.90

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 30465

Independent reflections 7286

R_{int} 0.0431

$\theta_{\max}$ 30.3072

$h = -12 \rightarrow 12$

$k = -22 \rightarrow 21$

$l = -23 \rightarrow 24$

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$ =	-0.94 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\max}$ =	0.53 e Å ⁻³
Reflections used	6224
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	362
S =	1.05
R-factor	0.031
weighted R-factor	0.033
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0013
Flack parameter	0.07(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$ =	0.294 0.348E-01 0.116

Distances

Pd1	C19	1.992(3)Å		Pd1	N5	2.156(3)Å
Pd1	C11	2.4044(7)Å		Pd1	P1	2.2290(7)Å
C1	N1	1.317(4)Å		C1	N2	1.386(4)Å
C1	P1	1.806(3)Å		C2	C3	1.338(5)Å
C2	N1	1.382(4)Å		C2	H21	0.928Å
C3	N2	1.380(4)Å		C3	H31	0.940Å
C4	C5	1.399(4)Å		C4	C9	1.400(4)Å
C4	N2	1.431(4)Å		C5	C6	1.385(5)Å
C5	H51	0.943Å		C6	C7	1.377(5)Å
C6	H61	0.927Å		C7	C8	1.387(5)Å
C7	H71	0.934Å		C8	C9	1.405(4)Å
C8	H81	0.924Å		C9	N4	1.422(4)Å
C10	N3	1.326(4)Å		C10	N4	1.379(4)Å
C10	P1	1.818(3)Å		C11	C12	1.346(5)Å
C11	N4	1.378(4)Å		C11	H111	0.925Å
C12	N3	1.379(4)Å		C12	H121	0.934Å
C13	C14	1.399(4)Å		C13	C18	1.394(4)Å
C13	P1	1.811(3)Å		C14	C15	1.397(4)Å
C14	H141	0.940Å		C15	C16	1.383(5)Å
C15	H151	0.925Å		C16	C17	1.387(5)Å

C16	H161	0.926Å		C17	C18	1.390(5)Å
C17	H171	0.927Å		C18	H181	0.928Å
C19	C20	1.408(4)Å		C19	C24	1.386(4)Å
C20	C21	1.370(4)Å		C20	H201	0.930Å
C21	C22	1.410(4)Å		C21	H211	0.933Å
C22	C23	1.419(4)Å		C22	C29	1.420(5)Å
C23	C24	1.425(4)Å		C23	C32	1.432(4)Å
C24	C25	1.499(4)Å		C25	C26	1.531(4)Å
C25	N5	1.518(4)Å		C25	H251	0.990Å
C26	H262	0.960Å		C26	H261	0.953Å
C26	H263	0.971Å		C27	N5	1.493(4)Å
C27	H272	0.958Å		C27	H271	0.964Å
C27	H273	0.940Å		C28	N5	1.481(4)Å
C28	H283	0.959Å		C28	H282	0.953Å
C28	H281	0.968Å		C29	C30	1.374(5)Å
C29	H291	0.927Å		C30	C31	1.400(5)Å
C30	H301	0.928Å		C31	C32	1.365(5)Å
C31	H311	0.926Å		C32	H321	0.929Å

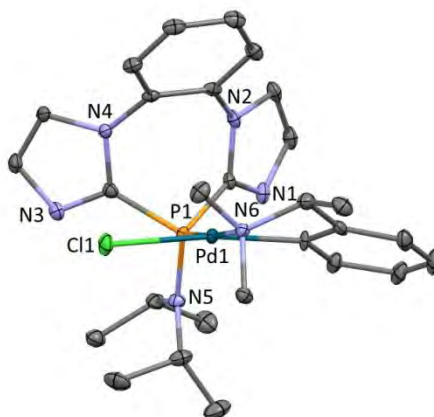
Angles

C19	Pd1	N5	80.01(11)°		C19	Pd1	Cl1	171.46(8)°
N5	Pd1	Cl1	96.22(7)°		C19	Pd1	P1	92.93(9)°
N5	Pd1	P1	169.17(7)°		Cl1	Pd1	P1	91.84(3)°
N1	C1	N2	112.0(3)°		N1	C1	P1	126.5(2)°
N2	C1	P1	121.4(2)°		C3	C2	N1	111.3(3)°
C3	C2	H21	124.230°		N1	C2	H21	124.507°
C2	C3	N2	107.0(3)°		C2	C3	H31	128.800°
N2	C3	H31	124.224°		C5	C4	C9	118.8(3)°
C5	C4	N2	118.3(3)°		C9	C4	N2	122.7(3)°
C4	C5	C6	120.3(3)°		C4	C5	H51	119.908°
C6	C5	H51	119.797°		C5	C6	C7	121.4(3)°
C5	C6	H61	120.137°		C7	C6	H61	118.511°
C6	C7	C8	119.1(3)°		C6	C7	H71	119.958°
C8	C7	H71	120.975°		C7	C8	C9	120.7(3)°
C7	C8	H81	120.179°		C9	C8	H81	119.109°
C4	C9	C8	119.7(3)°		C4	C9	N4	122.6(3)°
C8	C9	N4	117.5(3)°		N3	C10	N4	111.2(3)°
N3	C10	P1	128.1(2)°		N4	C10	P1	120.5(2)°

C12	C11	N4	106.1(3)°		C12	C11	H111	128.143°
N4	C11	H111	125.776°		C11	C12	N3	111.5(3)°
C11	C12	H121	124.816°		N3	C12	H121	123.731°
C14	C13	C18	120.5(3)°		C14	C13	P1	116.8(2)°
C18	C13	P1	122.7(2)°		C13	C14	C15	119.4(3)°
C13	C14	H141	120.097°		C15	C14	H141	120.510°
C14	C15	C16	120.0(3)°		C14	C15	H151	119.839°
C16	C15	H151	120.150°		C15	C16	C17	120.3(3)°
C15	C16	H161	119.839°		C17	C16	H161	119.811°
C16	C17	C18	120.6(3)°		C16	C17	H171	118.928°
C18	C17	H171	120.503°		C13	C18	C17	119.2(3)°
C13	C18	H181	120.186°		C17	C18	H181	120.596°
Pd1	C19	C20	125.7(2)°		Pd1	C19	C24	113.5(2)°
C20	C19	C24	119.4(3)°		C19	C20	C21	120.6(3)°
C19	C20	H201	119.482°		C21	C20	H201	119.895°
C20	C21	C22	120.9(3)°		C20	C21	H211	120.194°
C22	C21	H211	118.947°		C21	C22	C23	119.4(3)°
C21	C22	C29	121.1(3)°		C23	C22	C29	119.4(3)°
C22	C23	C24	118.2(3)°		C22	C23	C32	118.2(3)°
C24	C23	C32	123.6(3)°		C19	C24	C23	120.9(3)°
C19	C24	C25	116.7(3)°		C23	C24	C25	122.2(3)°
C24	C25	C26	111.9(2)°		C24	C25	N5	105.7(2)°
C26	C25	N5	111.3(2)°		C24	C25	H251	110.160°
C26	C25	H251	109.250°		N5	C25	H251	108.466°
C25	C26	H262	109.745°		C25	C26	H261	110.690°
H262	C26	H261	110.013°		C25	C26	H263	109.616°
H262	C26	H263	108.855°		H261	C26	H263	107.879°
N5	C27	H272	108.414°		N5	C27	H271	110.066°
H272	C27	H271	109.901°		N5	C27	H273	108.894°
H272	C27	H273	108.870°		H271	C27	H273	110.649°
N5	C28	H283	108.913°		N5	C28	H282	109.561°
H283	C28	H282	110.118°		N5	C28	H281	107.487°
H283	C28	H281	111.569°		H282	C28	H281	109.140°
C22	C29	C30	120.6(3)°		C22	C29	H291	119.982°
C30	C29	H291	119.385°		C29	C30	C31	119.9(3)°
C29	C30	H301	120.297°		C31	C30	H301	119.813°
C30	C31	C32	121.3(3)°		C30	C31	H311	119.269°
C32	C31	H311	119.437°		C23	C32	C31	120.5(3)°

C23	C32	H321	118.952°		C31	C32	H321	120.579°
C1	N1	C2	104.5(3)°		C1	N2	C3	105.2(3)°
C1	N2	C4	129.7(2)°		C3	N2	C4	125.0(3)°
C10	N3	C12	104.8(3)°		C9	N4	C10	130.4(2)°
C9	N4	C11	123.0(3)°		C10	N4	C11	106.5(3)°
Pd1	N5	C25	102.55(17)°		Pd1	N5	C27	111.28(18)°
C25	N5	C27	108.7(2)°		Pd1	N5	C28	115.62(18)°
C25	N5	C28	111.0(2)°		C27	N5	C28	107.5(2)°
Pd1	P1	C1	111.28(10)°		Pd1	P1	C10	118.66(10)°
C1	P1	C10	96.50(14)°		Pd1	P1	C13	117.26(11)°
C1	P1	C13	104.32(14)°		C10	P1	C13	106.04(15)°

Composé (S)-26d 300315



Maille

$a = 10.3278(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 17.7199(4) \text{ \AA}$ $\beta = 93.135(2)^\circ$

$c = 15.6429(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $2858.48(12) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1$

Formula $C_{28} H_{36} Cl_1 N_6 P_1$
 Pd_1

Cell determined from 19035 reflections

Temperature 110K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.46

μ 0.827 mm^{-1}

Crystal Class monoclinic

$Z = 4$

M_r 629.46

Cell θ range 3 - 29°
=

Size $0.15 \times 0.15 \times 0.20$
mm

F000 1296.000

Absorption correction	multi-scan		
T _{min}	0.78	T _{max}	0.88

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	62641
Independent reflections	14081
R _{int}	0.0637
θ _{max}	29.4257
h =	-13 → 13
k =	-24 → 24
l =	-21 → 21

Refinement

Δρ _{min} =	-1.10 e Å ⁻³
Δρ _{max} =	2.82 e Å ⁻³
Reflections used	12269
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	668
S =	1.08
R-factor	0.050
weighted R-factor	0.054
Δ/σ _{max}	0.0007
Flack parameter	-0.01(2)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, 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} =	28.3 -24.7 21.3

Distances

Pd1	P1	2.2199(12)Å		Pd1	Cl1	2.3694(11)Å
Pd1	N6	2.134(4)Å		Pd1	C19	2.017(4)Å
P1	C1	1.824(4)Å		P1	N5	1.651(4)Å
P1	C10	1.817(5)Å		C1	N1	1.314(6)Å
C1	N2	1.390(6)Å		N1	C2	1.368(7)Å

C2	C3	1.354(8)Å		C2	H21	0.931Å
N2	C3	1.394(6)Å		N2	C4	1.428(6)Å
C3	H31	0.917Å		N3	C10	1.334(6)Å
N3	C12	1.367(6)Å		C4	C5	1.391(7)Å
C4	C9	1.409(7)Å		N4	C9	1.422(6)Å
N4	C10	1.368(6)Å		N4	C11	1.388(6)Å
C5	C6	1.386(7)Å		C5	H51	0.927Å
N5	C13	1.496(7)Å		N5	C16	1.496(7)Å
C6	C7	1.386(8)Å		C6	H61	0.927Å
N6	C25	1.516(6)Å		N6	C27	1.482(6)Å
N6	C28	1.491(6)Å		C7	C8	1.385(7)Å
C7	H71	0.932Å		C8	C9	1.389(6)Å
C8	H81	0.928Å		C11	C12	1.359(7)Å
C11	H111	0.917Å		C12	H121	0.937Å
C13	C14	1.510(8)Å		C13	C15	1.530(9)Å
C13	H131	0.979Å		C14	H141	0.961Å
C14	H142	0.966Å		C14	H143	0.960Å
C15	H151	0.962Å		C15	H152	0.962Å
C15	H153	0.956Å		C16	C17	1.523(7)Å
C16	C18	1.529(7)Å		C16	H161	0.976Å
C17	H171	0.957Å		C17	H172	0.960Å
C17	H173	0.965Å		C18	H183	0.955Å
C18	H182	0.957Å		C18	H181	0.954Å
C19	C20	1.378(7)Å		C19	C24	1.409(6)Å
C20	C21	1.405(7)Å		C20	H201	0.918Å
C21	C22	1.356(9)Å		C21	H211	0.928Å
C22	C23	1.383(9)Å		C22	H221	0.935Å
C23	C24	1.414(7)Å		C23	H231	0.928Å
C24	C25	1.507(8)Å		C25	C26	1.521(8)Å
C25	H251	0.979Å		C26	H261	0.961Å
C26	H262	0.965Å		C26	H263	0.963Å
C27	H271	0.951Å		C27	H272	0.960Å
C27	H273	0.952Å		C28	H281	0.964Å
C28	H282	0.967Å		C28	H283	0.967Å
Pd2	P2	2.2194(13)Å		Pd2	Cl2	2.3836(11)Å
Pd2	N56	2.127(4)Å		Pd2	C69	1.992(5)Å
P2	C51	1.827(5)Å		P2	N55	1.657(4)Å
P2	C60	1.830(5)Å		C51	N51	1.310(6)Å

C51	N52	1.371(6)Å		N51	C52	1.374(7)Å
C52	C53	1.332(9)Å		C52	H521	0.922Å
N52	C53	1.407(7)Å		N52	C54	1.416(7)Å
C53	H531	0.927Å		N53	C60	1.316(6)Å
N53	C62	1.388(6)Å		C54	C55	1.402(7)Å
C54	C59	1.396(7)Å		N54	C59	1.430(6)Å
N54	C60	1.373(6)Å		N54	C61	1.387(6)Å
C55	C56	1.374(9)Å		C55	H551	0.930Å
N55	C63	1.477(7)Å		N55	C66	1.467(7)Å
C56	C57	1.377(10)Å		C56	H561	0.929Å
N56	C75	1.499(7)Å		N56	C77	1.504(7)Å
N56	C78	1.481(7)Å		C57	C58	1.388(8)Å
C57	H571	0.924Å		C58	C59	1.397(7)Å
C58	H581	0.925Å		C61	C62	1.364(7)Å
C61	H611	0.932Å		C62	H621	0.932Å
C63	C64	1.528(7)Å		C63	C65	1.531(7)Å
C63	H631	0.980Å		C64	H641	0.951Å
C64	H642	0.962Å		C64	H643	0.960Å
C65	H651	0.958Å		C65	H652	0.959Å
C65	H653	0.954Å		C66	C67	1.523(11)Å
C66	C68	1.504(10)Å		C66	H661	0.979Å
C67	H671	0.958Å		C67	H672	0.963Å
C67	H673	0.963Å		C68	H683	0.952Å
C68	H682	0.955Å		C68	H681	0.961Å
C69	C70	1.406(7)Å		C69	C74	1.405(7)Å
C70	C71	1.395(7)Å		C70	H701	0.930Å
C71	C72	1.359(10)Å		C71	H711	0.933Å
C72	C73	1.382(9)Å		C72	H721	0.930Å
C73	C74	1.422(6)Å		C73	H731	0.928Å
C74	C75	1.497(8)Å		C75	C76	1.535(7)Å
C75	H751	0.978Å		C76	H761	0.952Å
C76	H762	0.959Å		C76	H763	0.961Å
C77	H771	0.961Å		C77	H772	0.958Å
C77	H773	0.956Å		C78	H781	0.962Å
C78	H782	0.962Å		C78	H783	0.963Å

Angles

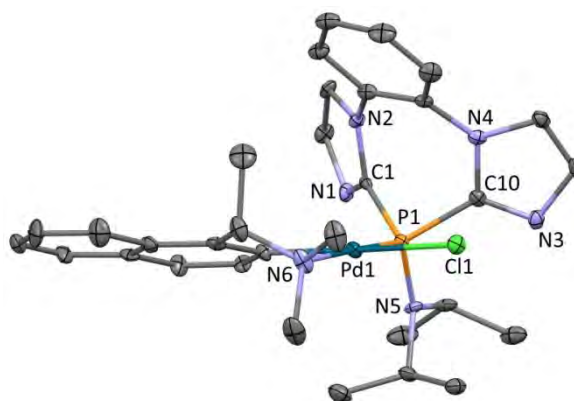
P1	Pd1	C11	88.69(4)°		P1	Pd1	N6	175.46(12)°
C11	Pd1	N6	92.99(11)°		P1	Pd1	C19	96.03(14)°
C11	Pd1	C19	171.51(14)°		N6	Pd1	C19	82.83(17)°
Pd1	P1	C1	113.60(14)°		Pd1	P1	N5	117.88(16)°
C1	P1	N5	108.1(2)°		Pd1	P1	C10	110.09(15)°
C1	P1	C10	95.6(2)°		N5	P1	C10	109.3(2)°
P1	C1	N1	129.2(4)°		P1	C1	N2	118.7(3)°
N1	C1	N2	112.1(4)°		C1	N1	C2	105.2(4)°
N1	C2	C3	111.6(4)°		N1	C2	H21	124.154°
C3	C2	H21	124.207°		C1	N2	C3	105.2(4)°
C1	N2	C4	129.4(4)°		C3	N2	C4	124.6(4)°
C2	C3	N2	105.9(4)°		C2	C3	H31	127.913°
N2	C3	H31	126.143°		C10	N3	C12	105.3(4)°
N2	C4	C5	118.3(4)°		N2	C4	C9	122.0(4)°
C5	C4	C9	119.7(4)°		C9	N4	C10	127.8(4)°
C9	N4	C11	125.7(4)°		C10	N4	C11	106.0(4)°
C4	C5	C6	120.4(5)°		C4	C5	H51	119.739°
C6	C5	H51	119.896°		P1	N5	C13	115.7(3)°
P1	N5	C16	119.5(3)°		C13	N5	C16	123.5(4)°
C5	C6	C7	119.8(5)°		C5	C6	H61	120.076°
C7	C6	H61	120.110°		Pd1	N6	C25	105.7(3)°
Pd1	N6	C27	112.2(3)°		C25	N6	C27	109.7(4)°
Pd1	N6	C28	107.4(3)°		C25	N6	C28	112.0(4)°
C27	N6	C28	109.8(4)°		C6	C7	C8	120.4(5)°
C6	C7	H71	119.958°		C8	C7	H71	119.607°
C7	C8	C9	120.4(5)°		C7	C8	H81	120.351°
C9	C8	H81	119.283°		C4	C9	N4	122.4(4)°
C4	C9	C8	119.3(4)°		N4	C9	C8	118.2(4)°
P1	C10	N3	127.5(4)°		P1	C10	N4	120.8(3)°
N3	C10	N4	111.6(4)°		N4	C11	C12	106.4(4)°
N4	C11	H111	126.117°		C12	C11	H111	127.510°
N3	C12	C11	110.8(4)°		N3	C12	H121	124.372°
C11	C12	H121	124.867°		N5	C13	C14	112.4(5)°
N5	C13	C15	114.0(5)°		C14	C13	C15	111.2(5)°
N5	C13	H131	106.623°		C14	C13	H131	105.987°
C15	C13	H131	105.967°		C13	C14	H141	110.534°
C13	C14	H142	109.704°		H141	C14	H142	110.020°
C13	C14	H143	108.853°		H141	C14	H143	108.884°

H142	C14	H143	108.808°		C13	C15	H151	110.027°
C13	C15	H152	109.917°		H151	C15	H152	109.185°
C13	C15	H153	109.817°		H151	C15	H153	109.101°
H152	C15	H153	108.767°		N5	C16	C17	113.3(5)°
N5	C16	C18	113.7(4)°		C17	C16	C18	110.5(4)°
N5	C16	H161	104.819°		C17	C16	H161	106.248°
C18	C16	H161	107.577°		C16	C17	H171	109.748°
C16	C17	H172	109.701°		H171	C17	H172	110.192°
C16	C17	H173	108.961°		H171	C17	H173	109.071°
H172	C17	H173	109.143°		C16	C18	H183	109.486°
C16	C18	H182	110.086°		H183	C18	H182	108.384°
C16	C18	H181	109.651°		H183	C18	H181	109.563°
H182	C18	H181	109.652°		Pd1	C19	C20	128.4(4)°
Pd1	C19	C24	111.9(3)°		C20	C19	C24	118.9(4)°
C19	C20	C21	120.9(5)°		C19	C20	H201	120.228°
C21	C20	H201	118.825°		C20	C21	C22	120.2(5)°
C20	C21	H211	119.923°		C22	C21	H211	119.859°
C21	C22	C23	120.6(5)°		C21	C22	H221	119.724°
C23	C22	H221	119.706°		C22	C23	C24	120.0(5)°
C22	C23	H231	120.524°		C24	C23	H231	119.450°
C19	C24	C23	119.3(5)°		C19	C24	C25	117.8(4)°
C23	C24	C25	122.9(5)°		N6	C25	C24	107.3(4)°
N6	C25	C26	113.7(4)°		C24	C25	C26	114.6(4)°
N6	C25	H251	106.417°		C24	C25	H251	107.932°
C26	C25	H251	106.430°		C25	C26	H261	108.495°
C25	C26	H262	109.742°		H261	C26	H262	109.863°
C25	C26	H263	110.047°		H261	C26	H263	109.258°
H262	C26	H263	109.419°		N6	C27	H271	109.055°
N6	C27	H272	109.503°		H271	C27	H272	109.408°
N6	C27	H273	109.460°		H271	C27	H273	109.833°
H272	C27	H273	109.567°		N6	C28	H281	107.842°
N6	C28	H282	111.003°		H281	C28	H282	108.752°
N6	C28	H283	109.300°		H281	C28	H283	109.707°
H282	C28	H283	110.194°		P2	Pd2	Cl2	88.38(4)°
P2	Pd2	N56	173.89(12)°		Cl2	Pd2	N56	94.65(11)°
P2	Pd2	C69	95.64(14)°		Cl2	Pd2	C69	170.87(13)°
N56	Pd2	C69	82.14(17)°		Pd2	P2	C51	113.34(16)°
Pd2	P2	N55	118.28(17)°		C51	P2	N55	108.0(2)°

Pd2	P2	C60	108.88(15)°		C51	P2	C60	95.5(2)°
N55	P2	C60	110.4(2)°		P2	C51	N51	128.1(4)°
P2	C51	N52	119.5(3)°		N51	C51	N52	112.4(4)°
C51	N51	C52	104.5(5)°		N51	C52	C53	112.3(5)°
N51	C52	H521	123.431°		C53	C52	H521	124.253°
C51	N52	C53	105.3(4)°		C51	N52	C54	129.0(4)°
C53	N52	C54	125.0(4)°		C52	C53	N52	105.4(5)°
C52	C53	H531	128.118°		N52	C53	H531	126.509°
C60	N53	C62	104.5(4)°		N52	C54	C55	118.7(5)°
N52	C54	C59	123.3(4)°		C55	C54	C59	118.0(5)°
C59	N54	C60	128.1(4)°		C59	N54	C61	125.2(4)°
C60	N54	C61	106.2(4)°		C54	C55	C56	121.3(6)°
C54	C55	H551	119.520°		C56	C55	H551	119.192°
P2	N55	C63	119.0(3)°		P2	N55	C66	116.3(4)°
C63	N55	C66	124.2(4)°		C55	C56	C57	120.6(5)°
C55	C56	H561	119.950°		C57	C56	H561	119.413°
Pd2	N56	C75	107.0(3)°		Pd2	N56	C77	111.6(3)°
C75	N56	C77	109.5(4)°		Pd2	N56	C78	108.1(3)°
C75	N56	C78	113.0(4)°		C77	N56	C78	107.7(4)°
C56	C57	C58	119.4(6)°		C56	C57	H571	120.281°
C58	C57	H571	120.338°		C57	C58	C59	120.4(5)°
C57	C58	H581	119.971°		C59	C58	H581	119.617°
C54	C59	N54	121.6(5)°		C54	C59	C58	120.3(5)°
N54	C59	C58	118.0(5)°		P2	C60	N53	127.6(4)°
P2	C60	N54	119.8(3)°		N53	C60	N54	112.6(4)°
N54	C61	C62	105.7(4)°		N54	C61	H611	126.717°
C62	C61	H611	127.613°		N53	C62	C61	111.0(4)°
N53	C62	H621	124.318°		C61	C62	H621	124.654°
N55	C63	C64	112.9(4)°		N55	C63	C65	114.5(5)°
C64	C63	C65	109.3(5)°		N55	C63	H631	106.259°
C64	C63	H631	106.848°		C65	C63	H631	106.596°
C63	C64	H641	109.778°		C63	C64	H642	109.368°
H641	C64	H642	109.209°		C63	C64	H643	109.823°
H641	C64	H643	110.043°		H642	C64	H643	108.597°
C63	C65	H651	108.844°		C63	C65	H652	109.960°
H651	C65	H652	109.260°		C63	C65	H653	109.199°
H651	C65	H653	109.561°		H652	C65	H653	109.997°
N55	C66	C67	114.8(6)°		N55	C66	C68	113.1(6)°

C67	C66	C68	113.0(7)°		N55	C66	H661	106.133°
C67	C66	H661	104.808°		C68	C66	H661	103.745°
C66	C67	H671	108.925°		C66	C67	H672	109.385°
H671	C67	H672	109.545°		C66	C67	H673	110.012°
H671	C67	H673	109.924°		H672	C67	H673	109.036°
C66	C68	H683	109.374°		C66	C68	H682	109.214°
H683	C68	H682	109.809°		C66	C68	H681	108.536°
H683	C68	H681	109.600°		H682	C68	H681	110.283°
Pd2	C69	C70	129.3(4)°		Pd2	C69	C74	112.3(3)°
C70	C69	C74	118.1(4)°		C69	C70	C71	121.4(5)°
C69	C70	H701	119.302°		C71	C70	H701	119.302°
C70	C71	C72	120.0(6)°		C70	C71	H711	119.924°
C72	C71	H711	120.088°		C71	C72	C73	120.9(5)°
C71	C72	H721	119.119°		C73	C72	H721	120.022°
C72	C73	C74	120.2(5)°		C72	C73	H731	120.557°
C74	C73	H731	119.195°		C69	C74	C73	119.3(5)°
C69	C74	C75	118.9(4)°		C73	C74	C75	121.7(5)°
N56	C75	C74	106.4(4)°		N56	C75	C76	114.1(5)°
C74	C75	C76	115.7(5)°		N56	C75	H751	106.105°
C74	C75	H751	107.139°		C76	C75	H751	106.758°
C75	C76	H761	108.687°		C75	C76	H762	109.872°
H761	C76	H762	109.006°		C75	C76	H763	110.509°
H761	C76	H763	109.026°		H762	C76	H763	109.710°
N56	C77	H771	108.673°		N56	C77	H772	108.931°
H771	C77	H772	109.438°		N56	C77	H773	110.134°
H771	C77	H773	109.722°		H772	C77	H773	109.918°
N56	C78	H781	109.217°		N56	C78	H782	110.083°
H781	C78	H782	108.445°		N56	C78	H783	110.713°
H781	C78	H783	109.596°		H782	C78	H783	108.750°

Composé (S)-28d 030615

**Maille**

$a = 20.6683(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 17.1120(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90.027(3)^\circ$

$c = 18.4493(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $6525.1(9) \text{ \AA}^3$

Space group $C 1 2 1$

Formula $C_{64} H_{76} Cl_2 N_{12} P_2$
 Pd_2

Cell determined from 49680 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.38

μ 0.730 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.62

Crystal Class monoclinic

$Z = 4$

M_r 1359.04

Cell θ range $2 - 22^\circ$

Size $0.20 \times 0.20 \times 0.25$
mm

F000 2800.000

$T_{\max}$ 0.86

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 8285

Independent reflections 8285

Rint 0.0519

$\theta_{\max}$ 22.3621

$h = -22 \rightarrow 22$

$k = -18 \rightarrow 18$

$l = 0 \rightarrow 19$

Refinement

$\Delta\rho_{\min}$	$-0.36 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\max}$	$0.60 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Reflections used	7405
Cutoff: $I >$	$2.40\sigma(I)$
Parameters refined	740
S =	1.10
R-factor	0.029
weighted R-factor	0.031
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0024
Flack parameter	-0.036(4)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$.
$P_0 - P_{n-1}$	0.306 0.596E-01 0.151

Distances

N1	C1	1.311(6)Å		N1	C2	1.374(6)Å
N2	C1	1.372(6)Å		N2	C3	1.374(6)Å
N2	C4	1.435(6)Å		N3	C10	1.309(6)Å
N3	C12	1.393(6)Å		N4	C9	1.432(6)Å
N4	C10	1.370(6)Å		N4	C11	1.377(6)Å
N5	C13	1.482(6)Å		N5	C16	1.506(6)Å
N5	P1	1.640(4)Å		N6	C25	1.498(8)Å
N6	C27	1.468(7)Å		N6	C28	1.489(6)Å
N6	Pd1	2.145(3)Å		N51	C51	1.311(6)Å
N51	C52	1.379(6)Å		N52	C51	1.388(6)Å
N52	C53	1.376(6)Å		N52	C54	1.432(6)Å
N53	C60	1.327(6)Å		N53	C62	1.377(6)Å
N54	C59	1.427(6)Å		N54	C60	1.366(6)Å
N54	C61	1.382(6)Å		N55	C63	1.498(6)Å
N55	C66	1.501(6)Å		N55	P2	1.641(4)Å
N56	C75	1.499(6)Å		N56	C77	1.487(6)Å
N56	C78	1.477(6)Å		N56	Pd2	2.143(4)Å
C1	P1	1.827(5)Å		C2	C3	1.348(7)Å
C2	H21	0.916Å		C3	H31	0.927Å

C4	C5	1.401(7)Å		C4	C9	1.385(7)Å
C5	C6	1.385(7)Å		C5	H51	0.934Å
C6	C7	1.373(8)Å		C6	H61	0.932Å
C7	C8	1.383(8)Å		C7	H71	0.915Å
C8	C9	1.394(7)Å		C8	H81	0.926Å
C10	P1	1.825(5)Å		C11	C12	1.326(7)Å
C11	H111	0.924Å		C12	H121	0.930Å
C13	C14	1.543(8)Å		C13	C15	1.539(8)Å
C13	H131	0.970Å		C14	H141	0.947Å
C14	H143	0.956Å		C14	H142	0.953Å
C15	H152	0.956Å		C15	H151	0.961Å
C15	H153	0.951Å		C16	C17	1.508(7)Å
C16	C18	1.506(7)Å		C16	H161	0.970Å
C17	H172	0.971Å		C17	H171	0.974Å
C17	H173	0.978Å		C18	H181	0.962Å
C18	H183	0.958Å		C18	H182	0.964Å
C19	C20	1.427(7)Å		C19	C24	1.387(7)Å
C19	Pd1	2.011(5)Å		C20	C21	1.361(7)Å
C20	H201	0.935Å		C21	C22	1.422(7)Å
C21	H211	0.917Å		C22	C23	1.408(7)Å
C22	C29	1.398(7)Å		C23	C24	1.422(7)Å
C23	C32	1.427(7)Å		C24	C25	1.510(7)Å
C25	C26	1.522(8)Å		C25	H251	0.988Å
C26	H262	0.949Å		C26	H263	0.953Å
C26	H261	0.962Å		C27	H271	0.956Å
C27	H273	0.963Å		C27	H272	0.964Å
C28	H282	0.961Å		C28	H281	0.956Å
C28	H283	0.960Å		C29	C30	1.360(8)Å
C29	H291	0.939Å		C30	C31	1.393(8)Å
C30	H301	0.928Å		C31	C32	1.356(8)Å
C31	H311	0.913Å		C32	H321	0.933Å
C51	P2	1.823(5)Å		C52	C53	1.342(7)Å
C52	H521	0.915Å		C53	H531	0.916Å
C54	C55	1.390(6)Å		C54	C59	1.391(6)Å
C55	C56	1.385(7)Å		C55	H551	0.923Å
C56	C57	1.377(7)Å		C56	H561	0.941Å
C57	C58	1.382(7)Å		C57	H571	0.919Å
C58	C59	1.390(7)Å		C58	H581	0.933Å

C60	P2	1.827(5)Å		C61	C62	1.342(7)Å
C61	H611	0.918Å		C62	H621	0.936Å
C63	C64	1.508(7)Å		C63	C65	1.502(7)Å
C63	H631	0.982Å		C64	H641	0.945Å
C64	H643	0.955Å		C64	H642	0.957Å
C65	H652	0.964Å		C65	H651	0.969Å
C65	H653	0.967Å		C66	C67	1.520(7)Å
C66	C68	1.518(7)Å		C66	H661	0.982Å
C67	H672	0.965Å		C67	H671	0.956Å
C67	H673	0.965Å		C68	H681	0.967Å
C68	H683	0.969Å		C68	H682	0.953Å
C69	C70	1.417(7)Å		C69	C74	1.377(7)Å
C69	Pd2	2.017(5)Å		C70	C71	1.368(7)Å
C70	H701	0.930Å		C71	C72	1.404(7)Å
C71	H711	0.938Å		C72	C73	1.409(7)Å
C72	C79	1.418(7)Å		C73	C74	1.440(7)Å
C73	C82	1.409(7)Å		C74	C75	1.514(7)Å
C75	C76	1.516(7)Å		C75	H751	0.972Å
C76	H762	0.954Å		C76	H763	0.965Å
C76	H761	0.951Å		C77	H771	0.958Å
C77	H773	0.964Å		C77	H772	0.955Å
C78	H782	0.969Å		C78	H781	0.978Å
C78	H783	0.969Å		C79	C80	1.361(8)Å
C79	H791	0.919Å		C80	C81	1.407(8)Å
C80	H801	0.924Å		C81	C82	1.368(7)Å
C81	H811	0.938Å		C82	H821	0.933Å
Pd1	P1	2.2444(11)Å		Pd1	Cl1	2.3991(12)Å
Pd2	P2	2.2582(10)Å		Pd2	Cl2	2.4109(12)Å

Angles

C1	N1	C2	104.8(4)°		C1	N2	C3	106.5(4)°
C1	N2	C4	128.8(4)°		C3	N2	C4	124.3(4)°
C10	N3	C12	103.7(4)°		C9	N4	C10	128.9(4)°
C9	N4	C11	124.4(4)°		C10	N4	C11	106.2(4)°
C13	N5	C16	114.5(4)°		C13	N5	P1	121.6(3)°
C16	N5	P1	122.2(3)°		C25	N6	C27	110.0(4)°
C25	N6	C28	110.6(4)°		C27	N6	C28	108.2(4)°

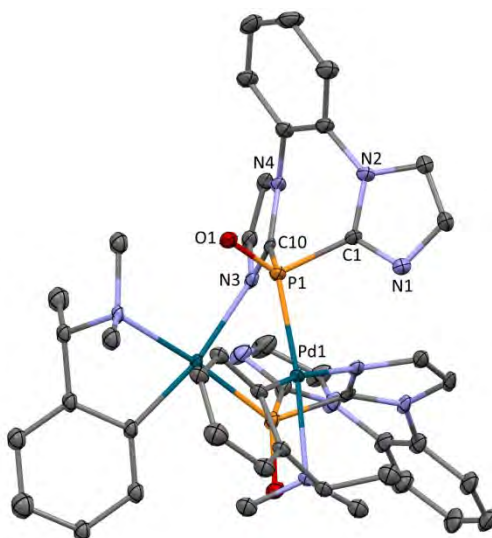
C25	N6	Pd1	105.9(3)°		C27	N6	Pd1	105.2(3)°
C28	N6	Pd1	116.7(3)°		C51	N51	C52	105.2(4)°
C51	N52	C53	106.2(4)°		C51	N52	C54	127.6(4)°
C53	N52	C54	126.0(4)°		C60	N53	C62	104.3(4)°
C59	N54	C60	127.6(4)°		C59	N54	C61	125.1(4)°
C60	N54	C61	106.6(4)°		C63	N55	C66	115.9(4)°
C63	N55	P2	123.3(3)°		C66	N55	P2	120.8(3)°
C75	N56	C77	108.7(4)°		C75	N56	C78	111.7(4)°
C77	N56	C78	107.4(4)°		C75	N56	Pd2	105.5(3)°
C77	N56	Pd2	106.2(3)°		C78	N56	Pd2	117.0(3)°
N1	C1	N2	111.6(4)°		N1	C1	P1	127.8(3)°
N2	C1	P1	120.6(3)°		N1	C2	C3	111.4(4)°
N1	C2	H21	124.016°		C3	C2	H21	124.615°
N2	C3	C2	105.6(4)°		N2	C3	H31	126.870°
C2	C3	H31	127.537°		N2	C4	C5	117.6(4)°
N2	C4	C9	122.0(4)°		C5	C4	C9	120.3(4)°
C4	C5	C6	119.4(5)°		C4	C5	H51	120.296°
C6	C5	H51	120.326°		C5	C6	C7	120.5(5)°
C5	C6	H61	118.979°		C7	C6	H61	120.510°
C6	C7	C8	120.1(5)°		C6	C7	H71	119.966°
C8	C7	H71	119.977°		C7	C8	C9	120.6(5)°
C7	C8	H81	120.347°		C9	C8	H81	119.080°
N4	C9	C4	123.0(4)°		N4	C9	C8	117.9(4)°
C4	C9	C8	119.0(4)°		N3	C10	N4	112.2(4)°
N3	C10	P1	127.9(4)°		N4	C10	P1	119.7(3)°
N4	C11	C12	106.0(4)°		N4	C11	H111	125.649°
C12	C11	H111	128.363°		N3	C12	C11	111.9(4)°
N3	C12	H121	123.187°		C11	C12	H121	124.941°
N5	C13	C14	110.8(4)°		N5	C13	C15	113.5(4)°
C14	C13	C15	111.5(4)°		N5	C13	H131	106.443°
C14	C13	H131	107.322°		C15	C13	H131	106.913°
C13	C14	H141	108.635°		C13	C14	H143	111.344°
H141	C14	H143	109.919°		C13	C14	H142	109.904°
H141	C14	H142	108.319°		H143	C14	H142	108.670°
C13	C15	H152	109.679°		C13	C15	H151	110.051°
H152	C15	H151	109.154°		C13	C15	H153	108.842°
H152	C15	H153	109.888°		H151	C15	H153	109.214°
N5	C16	C17	113.9(4)°		N5	C16	C18	113.6(4)°

C17	C16	C18	113.6(4)°		N5	C16	H161	103.916°
C17	C16	H161	105.400°		C18	C16	H161	105.188°
C16	C17	H172	109.943°		C16	C17	H171	110.463°
H172	C17	H171	108.175°		C16	C17	H173	110.631°
H172	C17	H173	108.557°		H171	C17	H173	109.011°
C16	C18	H181	110.552°		C16	C18	H183	109.640°
H181	C18	H183	108.137°		C16	C18	H182	109.642°
H181	C18	H182	110.024°		H183	C18	H182	108.810°
C20	C19	C24	117.8(4)°		C20	C19	Pd1	128.5(3)°
C24	C19	Pd1	113.7(3)°		C19	C20	C21	121.1(4)°
C19	C20	H201	119.838°		C21	C20	H201	119.093°
C20	C21	C22	122.1(4)°		C20	C21	H211	119.192°
C22	C21	H211	118.748°		C21	C22	C23	117.5(4)°
C21	C22	C29	122.1(4)°		C23	C22	C29	120.4(5)°
C22	C23	C24	120.1(4)°		C22	C23	C32	116.1(5)°
C24	C23	C32	123.8(5)°		C19	C24	C23	121.5(4)°
C19	C24	C25	117.4(4)°		C23	C24	C25	121.1(4)°
N6	C25	C24	107.9(4)°		N6	C25	C26	112.0(4)°
C24	C25	C26	109.6(4)°		N6	C25	H251	109.026°
C24	C25	H251	109.049°		C26	C25	H251	109.136°
C25	C26	H262	108.727°		C25	C26	H263	111.307°
H262	C26	H263	108.663°		C25	C26	H261	111.338°
H262	C26	H261	108.402°		H263	C26	H261	108.325°
N6	C27	H271	108.284°		N6	C27	H273	108.405°
H271	C27	H273	111.641°		N6	C27	H272	109.031°
H271	C27	H272	109.523°		H273	C27	H272	109.900°
N6	C28	H282	109.784°		N6	C28	H281	109.463°
H282	C28	H281	108.849°		N6	C28	H283	109.587°
H282	C28	H283	110.067°		H281	C28	H283	109.071°
C22	C29	C30	121.2(5)°		C22	C29	H291	118.292°
C30	C29	H291	120.468°		C29	C30	C31	119.8(5)°
C29	C30	H301	119.701°		C31	C30	H301	120.492°
C30	C31	C32	119.9(5)°		C30	C31	H311	120.714°
C32	C31	H311	119.401°		C23	C32	C31	122.5(5)°
C23	C32	H321	118.076°		C31	C32	H321	119.427°
N51	C51	N52	111.1(4)°		N51	C51	P2	129.1(4)°
N52	C51	P2	119.8(3)°		N51	C52	C53	111.3(4)°
N51	C52	H521	124.005°		C53	C52	H521	124.728°

N52	C53	C52	106.2(4)°		N52	C53	H531	126.093°
C52	C53	H531	127.734°		N52	C54	C55	118.8(4)°
N52	C54	C59	121.3(4)°		C55	C54	C59	119.7(4)°
C54	C55	C56	120.3(4)°		C54	C55	H551	120.311°
C56	C55	H551	119.421°		C55	C56	C57	119.6(4)°
C55	C56	H561	119.900°		C57	C56	H561	120.469°
C56	C57	C58	120.8(5)°		C56	C57	H571	119.458°
C58	C57	H571	119.729°		C57	C58	C59	119.8(5)°
C57	C58	H581	120.020°		C59	C58	H581	120.176°
N54	C59	C54	122.0(4)°		N54	C59	C58	118.3(4)°
C54	C59	C58	119.7(4)°		N53	C60	N54	111.6(4)°
N53	C60	P2	128.3(4)°		N54	C60	P2	120.0(3)°
N54	C61	C62	105.7(4)°		N54	C61	H611	126.292°
C62	C61	H611	127.959°		N53	C62	C61	111.7(4)°
N53	C62	H621	122.651°		C61	C62	H621	125.634°
N55	C63	C64	112.7(4)°		N55	C63	C65	113.5(4)°
C64	C63	C65	112.3(4)°		N55	C63	H631	105.422°
C64	C63	H631	106.181°		C65	C63	H631	105.961°
C63	C64	H641	109.389°		C63	C64	H643	110.351°
H641	C64	H643	109.775°		C63	C64	H642	108.973°
H641	C64	H642	108.892°		H643	C64	H642	109.434°
C63	C65	H652	108.072°		C63	C65	H651	110.308°
H652	C65	H651	108.612°		C63	C65	H653	111.349°
H652	C65	H653	108.574°		H651	C65	H653	109.850°
N55	C66	C67	112.0(4)°		N55	C66	C68	112.2(4)°
C67	C66	C68	111.0(4)°		N55	C66	H661	107.493°
C67	C66	H661	106.482°		C68	C66	H661	107.360°
C66	C67	H672	108.359°		C66	C67	H671	110.598°
H672	C67	H671	109.211°		C66	C67	H673	111.536°
H672	C67	H673	108.248°		H671	C67	H673	108.833°
C66	C68	H681	108.730°		C66	C68	H683	110.036°
H681	C68	H683	110.710°		C66	C68	H682	110.258°
H681	C68	H682	108.245°		H683	C68	H682	108.842°
C70	C69	C74	117.6(4)°		C70	C69	Pd2	128.7(3)°
C74	C69	Pd2	113.7(3)°		C69	C70	C71	121.1(4)°
C69	C70	H701	120.463°		C71	C70	H701	118.392°
C70	C71	C72	122.1(5)°		C70	C71	H711	119.525°
C72	C71	H711	118.353°		C71	C72	C73	118.4(4)°

C71	C72	C79	122.2(5)°		C73	C72	C79	119.4(4)°
C72	C73	C74	118.5(4)°		C72	C73	C82	117.8(4)°
C74	C73	C82	123.7(4)°		C69	C74	C73	122.3(4)°
C69	C74	C75	117.2(4)°		C73	C74	C75	120.4(4)°
N56	C75	C74	107.8(4)°		N56	C75	C76	112.0(4)°
C74	C75	C76	110.4(4)°		N56	C75	H751	108.748°
C74	C75	H751	110.057°		C76	C75	H751	107.780°
C75	C76	H762	108.826°		C75	C76	H763	109.811°
H762	C76	H763	110.670°		C75	C76	H761	109.579°
H762	C76	H761	108.143°		H763	C76	H761	109.780°
N56	C77	H771	108.316°		N56	C77	H773	109.791°
H771	C77	H773	109.463°		N56	C77	H772	109.558°
H771	C77	H772	109.522°		H773	C77	H772	110.162°
N56	C78	H782	107.675°		N56	C78	H781	109.194°
H782	C78	H781	110.422°		N56	C78	H783	108.935°
H782	C78	H783	110.209°		H781	C78	H783	110.345°
C72	C79	C80	121.8(5)°		C72	C79	H791	118.690°
C80	C79	H791	119.517°		C79	C80	C81	118.6(5)°
C79	C80	H801	120.882°		C81	C80	H801	120.512°
C80	C81	C82	120.9(5)°		C80	C81	H811	119.788°
C82	C81	H811	119.319°		C73	C82	C81	121.5(5)°
C73	C82	H821	118.490°		C81	C82	H821	119.991°
N6	Pd1	C19	81.09(17)°		N6	Pd1	P1	175.84(10)°
C19	Pd1	P1	95.28(13)°		N6	Pd1	Cl1	92.10(12)°
C19	Pd1	Cl1	173.00(13)°		P1	Pd1	Cl1	91.57(4)°
N56	Pd2	C69	80.82(16)°		N56	Pd2	P2	175.81(11)°
C69	Pd2	P2	97.50(13)°		N56	Pd2	Cl2	92.52(10)°
C69	Pd2	Cl2	172.93(13)°		P2	Pd2	Cl2	89.30(4)°
N5	P1	C1	105.94(19)°		N5	P1	C10	110.0(2)°
C1	P1	C10	95.3(2)°		N5	P1	Pd1	119.29(14)°
C1	P1	Pd1	115.45(15)°		C10	P1	Pd1	108.20(15)°
N55	P2	C51	106.4(2)°		N55	P2	C60	109.5(2)°
C51	P2	C60	94.0(2)°		N55	P2	Pd2	120.65(14)°
C51	P2	Pd2	114.25(14)°		C60	P2	Pd2	108.73(14)°

Dimer issu de la méthylation de (S)-25d + (S)-26d 300615



Maille

$a = 21.233(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 13.2120(12) \text{ \AA}$ $\beta = 113.836(3)^\circ$

$c = 18.6670(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $4790.0(8) \text{ \AA}^3$

Space group $C 2/c$

Formula $C_{44} H_{44} N_{10} O_2 P_2$
 Pd_2

Cell determined from 7108 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

D_x 1.41

μ 0.863 mm^{-1}

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$ 0.87

Crystal Class monoclinic

$Z = 4$

M_r 1019.65

Cell θ range $2 - 23^\circ$

Size $0.05 \times 0.08 \times 0.20 \text{ mm}$

F_{000} 2064.000

$T_{\max}$ 0.96

Data Collection

Diffractometer multi-scan

Scan type φ and ω scans

Reflections measured 42722

Independent reflections 4195

Rint 0.0731

$\theta_{\max}$	24.9933
$h =$	$-25 \rightarrow 22$
$k =$	$0 \rightarrow 15$
$l =$	$0 \rightarrow 22$

Refinement

$\Delta\rho_{\min} =$	$-0.78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\max} =$	$0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Reflections used	3116
Cutoff: $I >$	$3.00\sigma(I)$
Parameters refined	241
$S =$	1.10
R-factor	0.047
weighted R-factor	0.044
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.0015
Refinement on	F
$w =$	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
$w' =$	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, where P_i are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$, and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calemax}}$.
$P_0 - P_{n-1} =$	0.845 0.389 0.687

Distances

C20	C19	1.499(14)Å		C20	C220	0.535(11)Å
C20	H201	0.930Å		C20	H202	0.930Å
C20	H203	0.930Å		C20	H2201	0.884Å
C20	H2203	0.639Å		C21	N5	1.480(8)Å
C21	N50	1.521(8)Å		C21	H211	0.950Å
C21	H212	0.950Å		C21	H213	0.950Å
C21	H214	0.930Å		C21	H215	0.930Å
C21	H216	0.930Å		C22	N5	1.526(13)Å
C22	C190	1.578(13)Å		C22	C200	0.611(12)Å
C22	H2002	0.971Å		C22	H2003	0.733Å
C22	H221	0.930Å		C22	H222	0.930Å
C22	H223	0.930Å		N1	C1	1.335(6)Å
N1	C2	1.359(6)Å		N2	C1	1.371(5)Å
N2	C3	1.380(6)Å		N2	C4	1.420(6)Å
N3	C10	1.324(6)Å		N3	C11	1.398(6)Å

N3	Pd1	2.133(4)Å		N4	C9	1.443(6)Å
N4	C10	1.379(5)Å		N4	C12	1.384(7)Å
N5	C19	1.509(10)Å		N5	Pd1	2.204(6)Å
N5	C190	1.248(11)Å		N5	N50	0.739(8)Å
C1	P1	1.826(4)Å		C2	C3	1.350(7)Å
C2	H21	0.930Å		C3	H31	0.936Å
C4	C5	1.399(8)Å		C4	C9	1.389(8)Å
C5	C6	1.385(8)Å		C5	H51	0.937Å
C6	C7	1.384(10)Å		C6	H61	0.937Å
C7	C8	1.353(8)Å		C7	H71	0.929Å
C8	C9	1.395(7)Å		C8	H81	0.934Å
C10	P1	1.836(5)Å		C11	C12	1.328(7)Å
C11	H111	0.934Å		C12	H121	0.926Å
C19	C220	1.581(14)Å		C19	C190	0.977(11)Å
C19	N50	1.249(11)Å		C19	C18	1.513(11)Å
C19	C180	1.725(11)Å		C19	H191	0.930Å
C19	H1901	1.066Å		C220	N50	1.444(13)Å
C220	H202	0.960Å		C220	H203	0.696Å
C220	H2201	0.930Å		C220	H2202	0.930Å
C220	H2203	0.930Å		Pd1	P1 6_655	2.2298(10)Å
Pd1	N50	2.216(6)Å		Pd1	C13	2.026(7)Å
Pd1	C130	2.009(7)Å		P1	O1	1.496(3)Å
C190	C200	1.491(14)Å		C190	N50	1.510(11)Å
C190	C18	1.616(11)Å		C190	C180	1.496(10)Å
C190	H191	1.175Å		C190	H1901	0.930Å
C200	H2001	0.930Å		C200	H2002	0.930Å
C200	H2003	0.930Å		C200	H221	0.843Å
C200	H223	0.689Å		C13	C14	1.368(7)Å
C13	C18	1.416(7)Å		C13	C130	0.13(3)Å
C13	C140	1.393(17)Å		C13	C180	1.417(15)Å
C14	C15	1.410(7)Å		C14	C130	1.337(17)Å
C14	C140	0.21(2)Å		C14	C150	1.416(17)Å
C14	H1401	1.029Å		C14	H141	0.930Å
C15	C16	1.375(7)Å		C15	C140	1.458(17)Å
C15	C150	0.344(14)Å		C15	C160	1.346(15)Å
C15	H1501	1.069Å		C15	H151	0.930Å
C16	C17	1.424(7)Å		C16	C150	1.482(15)Å
C16	C160	0.275(15)Å		C16	C170	1.306(13)Å

Annexes

C16	H161	0.930Å		C16	H1601	1.024Å
C17	C18	1.392(7)Å		C17	C160	1.445(14)Å
C17	C170	0.543(11)Å		C17	C180	1.471(11)Å
C17	H171	0.930Å		C17	H1701	1.156Å
C18	C130	1.473(14)Å		C18	C170	1.523(11)Å
C18	C180	0.542(10)Å		C130	C140	1.381(7)Å
C130	C180	1.424(7)Å		C140	C150	1.413(7)Å
C140	H1401	0.930Å		C140	H141	0.915Å
C150	C160	1.390(7)Å		C150	H1501	0.930Å
C150	H151	0.969Å		C160	C170	1.429(7)Å
C160	H161	1.015Å		C160	H1601	0.930Å
C170	C180	1.400(7)Å		C170	H171	1.218Å
C170	H1701	0.930Å		H2002	H223	0.357Å
H2003	H221	0.567Å		H202	H2203	0.493Å
H203	H2201	0.590Å		H191	H1901	0.413Å
H211	H214	0.708Å		H212	H215	0.709Å
H213	H216	0.363Å		H161	H1601	0.641Å
H1501	H151	0.511Å		H1401	H141	0.394Å

Angles

C19	C20	C220	89(2)°		C19	C20	H201	109.852°
C220	C20	H201	155.825°		C19	C20	H202	109.475°
C220	C20	H202	76.690°		H201	C20	H202	109.476°
C19	C20	H203	109.072°		C220	C20	H203	47.988°
H201	C20	H203	109.475°		H202	C20	H203	109.477°
C19	C20	H2201	89.935°		C220	C20	H2201	77.595°
H201	C20	H2201	86.944°		H202	C20	H2201	147.207°
H203	C20	H2201	37.826°		C19	C20	H2203	98.945°
C220	C20	H2203	104.384°		H201	C20	H2203	88.184°
H202	C20	H2203	29.905°		H203	C20	H2203	138.330°
H2201	C20	H2203	170.906°		N5	C21	N50	28.5(3)°
N5	C21	H211	81.791°		N50	C21	H211	109.509°
N5	C21	H212	126.961°		N50	C21	H212	109.313°
H211	C21	H212	109.476°		N5	C21	H213	114.902°
N50	C21	H213	109.576°		H211	C21	H213	109.476°
H212	C21	H213	109.477°		N5	C21	H214	109.092°
N50	C21	H214	125.926°		H211	C21	H214	44.227°

H212	C21	H214	65.276°		H213	C21	H214	123.167°
N5	C21	H215	109.876°		N50	C21	H215	81.945°
H211	C21	H215	153.426°		H212	C21	H215	44.267°
H213	C21	H215	87.711°		N5	C21	H216	109.430°
N50	C21	H216	115.846°		H211	C21	H216	87.543°
H212	C21	H216	122.353°		H213	C21	H216	22.210°
H214	C21	H215	109.476°		H214	C21	H216	109.476°
H215	C21	H216	109.476°		N5	C22	C190	47.4(5)°
N5	C22	C200	117.3(18)°		C190	C22	C200	70.6(16)°
N5	C22	H2002	110.771°		C190	C22	H2002	100.620°
C200	C22	H2002	67.625°		N5	C22	H2003	123.772°
C190	C22	H2003	115.727°		C200	C22	H2003	87.034°
H2002	C22	H2003	125.453°		N5	C22	H221	108.156°
C190	C22	H221	80.238°		C200	C22	H221	62.297°
H2002	C22	H221	126.382°		H2003	C22	H221	37.592°
N5	C22	H222	110.351°		C190	C22	H222	157.564°
C200	C22	H222	131.825°		H2002	C22	H222	89.837°
H2003	C22	H222	71.903°		N5	C22	H223	109.886°
C190	C22	H223	84.838°		C200	C22	H223	47.780°
H2002	C22	H223	21.491°		H2003	C22	H223	122.335°
H221	C22	H222	109.476°		H221	C22	H223	109.476°
H222	C22	H223	109.476°		C1	N1	C2	105.7(4)°
C1	N2	C3	106.8(4)°		C1	N2	C4	128.5(4)°
C3	N2	C4	124.4(4)°		C10	N3	C11	107.2(4)°
C10	N3	Pd1	126.6(3)°		C11	N3	Pd1	120.7(3)°
C9	N4	C10	127.9(4)°		C9	N4	C12	123.9(4)°
C10	N4	C12	106.6(4)°		C21	N5	C22	107.3(6)°
C21	N5	C19	109.0(6)°		C22	N5	C19	108.3(7)°
C21	N5	Pd1	120.2(4)°		C22	N5	Pd1	107.2(5)°
C19	N5	Pd1	104.3(5)°		C21	N5	C190	126.1(6)°
C22	N5	C190	68.5(6)°		C19	N5	C190	40.1(5)°
Pd1	N5	C190	111.5(5)°		C21	N5	N50	78.9(9)°
C22	N5	N50	163.6(10)°		C19	N5	N50	55.4(8)°
Pd1	N5	N50	81.3(8)°		C190	N5	N50	95.5(9)°
N1	C1	N2	110.4(4)°		N1	C1	P1	124.2(3)°
N2	C1	P1	124.7(3)°		N1	C2	C3	111.2(4)°
N1	C2	H21	123.806°		C3	C2	H21	124.932°
N2	C3	C2	105.9(4)°		N2	C3	H31	126.240°

C2	C3	H31	127.845°		N2	C4	C5	116.7(5)°
N2	C4	C9	124.4(4)°		C5	C4	C9	118.9(4)°
C4	C5	C6	119.6(6)°		C4	C5	H51	118.568°
C6	C5	H51	121.782°		C5	C6	C7	120.7(6)°
C5	C6	H61	120.277°		C7	C6	H61	118.985°
C6	C7	C8	119.7(5)°		C6	C7	H71	120.405°
C8	C7	H71	119.857°		C7	C8	C9	121.0(6)°
C7	C8	H81	120.017°		C9	C8	H81	119.027°
N4	C9	C4	124.2(4)°		N4	C9	C8	115.9(5)°
C4	C9	C8	120.0(5)°		N3	C10	N4	109.4(4)°
N3	C10	P1	126.3(3)°		N4	C10	P1	124.3(4)°
N3	C11	C12	108.7(5)°		N3	C11	H111	124.886°
C12	C11	H111	126.415°		N4	C12	C11	108.1(4)°
N4	C12	H121	124.828°		C11	C12	H121	127.060°
C20	C19	N5	108.2(7)°		C20	C19	C220	19.8(4)°
N5	C19	C220	89.1(7)°		C20	C19	C190	163.2(10)°
N5	C19	C190	55.4(7)°		C220	C19	C190	144.5(9)°
C20	C19	N50	79.3(7)°		N5	C19	N50	29.2(4)°
C220	C19	N50	60.0(6)°		C190	C19	N50	84.5(8)°
C20	C19	C18	113.3(8)°		N5	C19	C18	105.7(7)°
C220	C19	C18	115.4(7)°		C190	C19	C18	77.6(8)°
N50	C19	C18	114.7(7)°		C20	C19	C180	130.1(7)°
N5	C19	C180	92.8(6)°		C220	C19	C180	128.6(7)°
C190	C19	C180	59.9(7)°		N50	C19	C180	108.9(7)°
C20	C19	H191	109.972°		N5	C19	H191	109.471°
C220	C19	H191	123.274°		C190	C19	H191	76.009°
N50	C19	H191	125.295°		C20	C19	H1901	132.406°
N5	C19	H1901	95.968°		C220	C19	H1901	143.517°
C190	C19	H1901	53.917°		N50	C19	H1901	119.883°
C18	C19	C180	17.8(4)°		C18	C19	H191	110.149°
C180	C19	H191	104.219°		C18	C19	H1901	97.953°
C180	C19	H1901	87.285°		H191	C19	H1901	22.567°
C20	C220	C19	71(2)°		C20	C220	N50	119(2)°
C19	C220	N50	48.5(5)°		C20	C220	H202	70.468°
C19	C220	H202	101.751°		N50	C220	H202	106.800°
C20	C220	H203	97.199°		C19	C220	H203	118.087°
N50	C220	H203	118.935°		H202	C220	H203	132.247°
C20	C220	H2201	68.210°		C19	C220	H2201	83.364°

N50	C220	H2201	109.949°		H202	C220	H2201	134.064°
H203	C220	H2201	39.311°		C20	C220	H2202	130.074°
C19	C220	H2202	157.504°		N50	C220	H2202	109.024°
H202	C220	H2202	82.811°		H203	C220	H2202	70.527°
C20	C220	H2203	41.740°		C19	C220	H2203	81.943°
N50	C220	H2203	109.425°		H202	C220	H2203	30.170°
H203	C220	H2203	128.790°		H2201	C220	H2202	109.477°
H2201	C220	H2203	109.474°		H2202	C220	H2203	109.477°
N3	Pd1	N5	88.63(19)°		N3	Pd1	P1 6_655	92.81(9)°
N5	Pd1	P1 6_655	164.5(2)°		N3	Pd1	N50	92.58(19)°
N5	Pd1	N50	19.2(2)°		P1 6_655	Pd1	N50	173.65(18)°
N3	Pd1	C13	168.6(4)°		N5	Pd1	C13	81.1(3)°
P1 6_655	Pd1	C13	95.8(3)°		N50	Pd1	C13	79.3(3)°
N3	Pd1	C130	167.0(4)°		N5	Pd1	C130	81.7(3)°
P1 6_655	Pd1	C130	94.2(3)°		N50	Pd1	C130	81.1(3)°
C13	Pd1	C130	3.8(8)°		C1	P1	C10	96.6(2)°
C1	P1	Pd1 6_655	104.65(13)°		C10	P1	Pd1 6_655	108.61(14)°
C1	P1	O1	108.74(19)°		C10	P1	O1	106.26(17)°
Pd1 6_655	P1	O1	127.65(12)°		C22	C190	N5	64.1(6)°
C22	C190	C19	147.7(10)°		N5	C190	C19	84.5(8)°
C22	C190	C200	22.8(5)°		N5	C190	C200	86.5(7)°
C19	C190	C200	165.5(11)°		C22	C190	N50	93.2(6)°
N5	C190	N50	29.2(4)°		C19	C190	N50	55.4(7)°
C200	C190	N50	115.5(7)°		C22	C190	C18	132.0(7)°
N5	C190	C18	113.9(7)°		C19	C190	C18	66.1(7)°
C200	C190	C18	128.2(8)°		N50	C190	C18	96.3(6)°
C22	C190	C180	114.3(7)°		N5	C190	C180	117.3(7)°
C19	C190	C180	85.7(8)°		C200	C190	C180	108.6(8)°
N50	C190	C180	108.2(6)°		C22	C190	H191	134.718°
N5	C190	H191	112.896°		C19	C190	H191	50.172°
C200	C190	H191	124.557°		N50	C190	H191	91.711°
C22	C190	H1901	123.582°		N5	C190	H1901	124.906°

C19	C190	H1901	67.935°		C200	C190	H1901	108.672°
N50	C190	H1901	108.249°		C18	C190	C180	19.6(4)°
C18	C190	H191	91.980°		C180	C190	H191	106.651°
C18	C190	H1901	97.582°		C180	C190	H1901	107.431°
H191	C190	H1901	18.293°		C22	C200	C190	86.7(18)°
C22	C200	H2001	159.881°		C190	C200	H2001	109.326°
C22	C200	H2002	74.934°		C190	C200	H2002	109.166°
H2001	C200	H2002	109.475°		C22	C200	H2003	51.928°
C190	C200	H2003	109.908°		H2001	C200	H2003	109.476°
H2002	C200	H2003	109.475°		C22	C200	H221	77.730°
C190	C200	H221	88.278°		H2001	C200	H221	90.266°
H2002	C200	H221	146.340°		H2003	C200	H221	36.918°
C22	C200	H223	91.124°		C190	C200	H223	101.046°
H2001	C200	H223	97.441°		H2002	C200	H223	18.908°
H2003	C200	H223	128.194°		H221	C200	H223	165.106°
C21	N50	N5	72.7(8)°		C21	N50	C19	122.7(6)°
N5	N50	C19	95.4(9)°		C21	N50	C220	110.7(6)°
N5	N50	C220	166.4(10)°		C19	N50	C220	71.5(7)°
C21	N50	Pd1	117.4(4)°		N5	N50	Pd1	79.4(8)°
C19	N50	Pd1	114.6(6)°		C220	N50	Pd1	109.1(5)°
C21	N50	C190	106.8(6)°		N5	N50	C190	55.4(8)°
C19	N50	C190	40.1(5)°		C220	N50	C190	111.6(7)°
Pd1	N50	C190	100.7(5)°		Pd1	C13	C14	128.9(5)°
Pd1	C13	C18	112.2(5)°		C14	C13	C18	118.41(9)°
Pd1	C13	C130	81(5)°		C14	C13	C130	74(7)°
C18	C13	C130	113(8)°		Pd1	C13	C140	128.9(6)°
C14	C13	C140	8.8(9)°		C18	C13	C140	118.8(6)°
C130	C13	C140	82(7)°		Pd1	C13	C180	109.7(7)°
C14	C13	C180	114.1(6)°		C18	C13	C180	22.1(4)°
C130	C13	C180	91(8)°		C140	C13	C180	118.2(8)°
C13	C14	C15	121.43(9)°		C13	C14	C130	5.5(13)°
C15	C14	C130	122.3(5)°		C13	C14	C140	92(5)°
C15	C14	C140	99(5)°		C130	C14	C140	97(5)°
C13	C14	C150	122.2(6)°		C15	C14	C150	14.0(6)°
C130	C14	C150	124.6(9)°		C140	C14	C150	85(5)°
C13	C14	H1401	114.025°		C15	C14	H1401	120.157°
C130	C14	H1401	115.128°		C140	C14	H1401	57.042°
C150	C14	H1401	112.080°		C13	C14	H141	118.452°

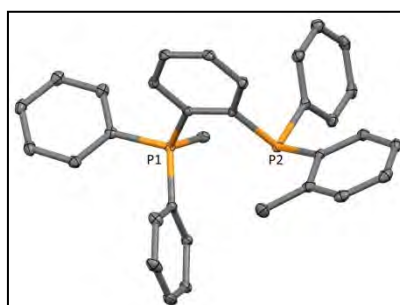
C15	C14	H141	120.112°		C130	C14	H141	117.177°
C140	C14	H141	79.495°		C150	C14	H141	117.646°
H1401	C14	H141	22.475°		C14	C15	C16	120.11(10)°
C14	C15	C140	8.3(9)°		C16	C15	C140	121.3(6)°
C14	C15	C150	84(3)°		C16	C15	C150	102(3)°
C140	C15	C150	76(3)°		C14	C15	C160	120.7(6)°
C16	C15	C160	11.5(7)°		C140	C15	C160	120.0(9)°
C150	C15	C160	90(3)°		C14	C15	H1501	112.958°
C16	C15	H1501	119.911°		C140	C15	H1501	107.478°
C150	C15	H1501	57.414°		C160	C15	H1501	112.480°
C14	C15	H151	120.251°		C16	C15	H151	119.621°
C140	C15	H151	118.623°		C150	C15	H151	85.965°
C160	C15	H151	118.019°		H1501	C15	H151	28.571°
C15	C16	C17	118.08(10)°		C15	C16	C150	13.1(6)°
C17	C16	C150	114.1(6)°		C15	C16	C160	78(3)°
C17	C16	C160	89(3)°		C150	C16	C160	65(3)°
C15	C16	C170	118.3(5)°		C17	C16	C170	22.4(5)°
C150	C16	C170	120.0(8)°		C160	C16	C170	111(3)°
C15	C16	H161	121.801°		C17	C16	H161	120.048°
C150	C16	H161	123.458°		C160	C16	H161	100.111°
C170	C16	H161	116.177°		C15	C16	H1601	115.034°
C17	C16	H1601	111.025°		C150	C16	H1601	107.763°
C160	C16	H1601	62.607°		C170	C16	H1601	123.192°
H161	C16	H1601	37.936°		C16	C17	C18	119.58(10)°
C16	C17	C160	11.0(6)°		C18	C17	C160	119.5(6)°
C16	C17	C170	66.5(13)°		C18	C17	C170	93.3(13)°
C160	C17	C170	77.4(14)°		C16	C17	C180	109.8(5)°
C18	C17	C180	21.6(4)°		C160	C17	C180	113.9(7)°
C170	C17	C180	71.7(12)°		C16	C17	H171	119.521°
C18	C17	H171	120.891°		C160	C17	H171	118.612°
C170	C17	H171	108.710°		C180	C17	H171	126.208°
C16	C17	H1701	95.375°		C18	C17	H1701	116.565°
C160	C17	H1701	104.007°		C170	C17	H1701	52.375°
C180	C17	H1701	100.779°		H171	C17	H1701	56.397°
C19	C18	C190	36.2(4)°		C19	C18	C13	118.1(6)°
C190	C18	C13	111.3(7)°		C19	C18	C17	121.7(6)°
C190	C18	C17	116.3(6)°		C13	C18	C17	120.25(9)°
C19	C18	C130	118.9(6)°		C190	C18	C130	108.9(7)°

C13	C18	C130	4.8(12)°		C17	C18	C130	119.3(6)°
C19	C18	C170	125.7(7)°		C190	C18	C170	106.7(6)°
C13	C18	C170	112.3(5)°		C17	C18	C170	20.9(4)°
C130	C18	C170	109.7(7)°		C19	C18	C180	103.8(13)°
C190	C18	C180	67.6(11)°		C13	C18	C180	79.0(15)°
C17	C18	C180	87.5(13)°		C130	C18	C180	74.2(13)°
C170	C18	C180	66.7(12)°		Pd1	C130	C13	96(5)°
Pd1	C130	C14	132.6(7)°		C13	C130	C14	100(8)°
Pd1	C130	C18	110.5(6)°		C13	C130	C18	63(7)°
C14	C130	C18	116.6(8)°		Pd1	C130	C140	131.2(5)°
C13	C130	C140	92(8)°		C14	C130	C140	8.8(9)°
C18	C130	C140	115.8(6)°		Pd1	C130	C180	110.3(5)°
C13	C130	C180	84(7)°		C14	C130	C180	115.6(6)°
C18	C130	C180	21.5(4)°		C140	C130	C180	118.46(9)°
C13	C140	C14	79(5)°		C13	C140	C15	116.4(8)°
C14	C140	C15	73(5)°		C13	C140	C130	5.5(12)°
C14	C140	C130	74(5)°		C15	C140	C130	115.9(5)°
C13	C140	C150	120.6(5)°		C14	C140	C150	86(5)°
C15	C140	C150	13.6(6)°		C130	C140	C150	121.47(9)°
C13	C140	H1401	119.409°		C14	C140	H1401	111.841°
C15	C140	H1401	123.855°		C130	C140	H1401	118.975°
C150	C140	H1401	119.531°		C13	C140	H141	117.349°
C14	C140	H141	87.236°		C15	C140	H141	116.770°
C130	C140	H141	114.415°		C150	C140	H141	119.033°
H1401	C140	H141	24.628°		C14	C150	C15	82(3)°
C14	C150	C16	112.7(8)°		C15	C150	C16	65(2)°
C14	C150	C140	8.7(9)°		C15	C150	C140	91(3)°
C16	C150	C140	117.0(5)°		C14	C150	C160	117.3(5)°
C15	C150	C160	76(3)°		C16	C150	C160	10.3(6)°
C140	C150	C160	120.12(10)°		C14	C150	H1501	123.047°
C15	C150	H1501	104.443°		C16	C150	H1501	121.385°
C140	C150	H1501	120.741°		C160	C150	H1501	119.127°
C14	C150	H151	116.669°		C15	C150	H151	73.304°
C16	C150	H151	107.922°		C140	C150	H151	119.692°
C160	C150	H151	111.425°		H1501	C150	H151	31.160°
C15	C160	C16	90(3)°		C15	C160	C17	118.6(8)°
C16	C160	C17	80(3)°		C15	C160	C150	14.3(6)°
C16	C160	C150	104(3)°		C17	C160	C150	118.7(5)°

C15	C160	C170	112.1(6)°		C16	C160	C170	59(3)°
C17	C160	C170	21.8(4)°		C150	C160	C170	118.12(10)°
C15	C160	H161	117.498°		C16	C160	H161	64.432°
C17	C160	H161	112.038°		C150	C160	H161	125.091°
C170	C160	H161	101.385°		C15	C160	H1601	125.501°
C16	C160	H1601	102.186°		C17	C160	H1601	115.783°
C150	C160	H1601	122.168°		C170	C160	H1601	119.625°
H161	C160	H1601	38.186°		C16	C170	C17	91.1(14)°
C16	C170	C18	118.5(7)°		C17	C170	C18	65.9(12)°
C16	C170	C160	10.3(7)°		C17	C170	C160	80.8(14)°
C18	C170	C160	112.3(5)°		C16	C170	C180	122.1(6)°
C17	C170	C180	86.7(13)°		C18	C170	C180	20.8(4)°
C160	C170	C180	119.62(10)°		C16	C170	H171	108.446°
C17	C170	H171	46.305°		C18	C170	H171	95.072°
C160	C170	H171	101.859°		C180	C170	H171	110.676°
C16	C170	H1701	116.958°		C17	C170	H1701	100.064°
C18	C170	H1701	122.681°		C160	C170	H1701	119.986°
C180	C170	H1701	120.334°		H171	C170	H1701	53.820°
C19	C180	C190	34.4(4)°		C19	C180	C13	105.8(7)°
C190	C180	C13	118.7(6)°		C19	C180	C17	104.8(6)°
C190	C180	C17	119.0(6)°		C13	C180	C17	114.9(8)°
C19	C180	C18	58.4(11)°		C190	C180	C18	92.8(12)°
C13	C180	C18	79.0(14)°		C17	C180	C18	70.9(12)°
C19	C180	C130	109.1(7)°		C190	C180	C130	118.9(5)°
C13	C180	C130	5.4(12)°		C17	C180	C130	117.2(5)°
C18	C180	C130	84.4(15)°		C19	C180	C170	119.3(6)°
C190	C180	C170	120.8(6)°		C13	C180	C170	120.2(6)°
C17	C180	C170	21.6(5)°		C18	C180	C170	92.5(13)°
C130	C180	C170	120.29(9)°		C22	H2002	C200	37.441°
C22	H2002	H223	72.747°		C200	H2002	H223	38.732°
C22	H2003	C200	41.038°		C22	H2003	H221	90.384°
C200	H2003	H221	63.144°		C22	H221	C200	39.973°
C22	H221	H2003	52.024°		C200	H221	H2003	79.938°
C22	H223	C200	41.095°		C22	H223	H2002	85.762°
C200	H223	H2002	122.360°		C20	H202	C220	32.842°
C20	H202	H2203	40.289°		C220	H202	H2203	71.515°
C20	H203	C220	34.813°		C20	H203	H2201	66.872°
C220	H203	H2201	92.242°		C20	H2201	C220	34.195°

C20	H2201	H203	75.302°		C220	H2201	H203	48.447°
C20	H2203	C220	33.877°		C20	H2203	H202	109.806°
C220	H2203	H202	78.316°		C19	H191	C190	53.820°
C19	H191	H1901	97.627°		C190	H191	H1901	44.984°
C19	H1901	C190	58.148°		C19	H1901	H191	59.806°
C190	H1901	H191	116.723°		C21	H211	H214	66.387°
C21	H212	H215	66.368°		C21	H213	H216	75.795°
C21	H214	H211	69.386°		C21	H215	H212	69.366°
C21	H216	H213	81.995°		C17	H171	C170	24.985°
C17	H1701	C170	27.561°		C16	H161	C160	15.457°
C16	H161	H1601	78.988°		C160	H161	H1601	63.716°
C16	H1601	C160	15.207°		C16	H1601	H161	63.076°
C160	H1601	H161	78.098°		C15	H1501	C150	18.143°
C15	H1501	H151	60.454°		C150	H1501	H151	78.583°
C15	H151	C150	20.731°		C15	H151	H1501	90.975°
C150	H151	H1501	70.257°		C14	H1401	C140	11.117°
C14	H1401	H141	64.516°		C140	H1401	H141	75.620°
C14	H141	C140	13.269°		C14	H141	H1401	93.009°
C140	H141	H1401	79.751°					

Composé 51 120613



Maille

$a = 12.3282(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 13.4759(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 17.9124(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volume $2975.84(14) \text{ \AA}^3$

Space group $P 2_1 2_1 2_1$

Formula $C_{33} H_{29} F_3 O_3 P_2$
 S_1

Cell determined from 7893 reflections

Crystal Class orthorhombic

$Z = 4$

$M_r = 624.60$

Cell θ range $3 - 70^\circ$
 $=$

Temperature	100K		
Shape	block		
Colour	colorless	Size	0.05 × 0.10 × 0.15 mm
D _x	1.39	F000	1296.000
μ	2.436 mm ⁻¹		
Absorption correction	multi-scan		
T _{min}	0.66	T _{max}	0.89

Data Collection

Diffractometer	multi-scan
Scan type	φ and ω scans
Reflections measured	20365
Independent reflections	5543
R _{int}	0.0504
θ _{max}	69.8617
h =	-11 → 14
k =	-16 → 16
l =	-21 → 21

Refinement

Δρ _{min} =	-0.57 e Å ⁻³
Δρ _{max} =	0.58 e Å ⁻³
Reflections used	4636
Cutoff: I >	3.00σ(I)
Parameters refined	380
S =	0.82
R-factor	0.040
weighted R-factor	0.034
Δ/σ _{max}	0.0004
Flack parameter	0.014(16)
Refinement on	F
w =	$w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$
w' =	$[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$, 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} =	13.3 -10.4 8.64

Distances

C1	P1	1.816(2)Å		C1	C2	1.403(3)Å
C1	C6	1.398(3)Å		P1	C7	1.788(2)Å
P1	C8	1.795(3)Å		P1	C14	1.789(3)Å
C2	P2	1.840(2)Å		C2	C3	1.398(3)Å
P2	C20	1.836(3)Å		P2	C26	1.836(3)Å
C3	C4	1.390(4)Å		C3	H31	0.932Å
C4	C5	1.377(4)Å		C4	H41	0.933Å
C5	C6	1.391(3)Å		C5	H51	0.939Å
C6	H61	0.956Å		C7	H71	0.946Å
C7	H72	0.954Å		C7	H73	0.959Å
C8	C9	1.398(4)Å		C8	C13	1.393(4)Å
C9	C10	1.376(4)Å		C9	H91	0.951Å
C10	C11	1.384(4)Å		C10	H101	0.941Å
C11	C12	1.368(4)Å		C11	H111	0.944Å
C12	C13	1.392(4)Å		C12	H121	0.930Å
C13	H131	0.935Å		C14	C15	1.394(4)Å
C14	C19	1.394(4)Å		C15	C16	1.401(4)Å
C15	H151	0.955Å		C16	C17	1.369(4)Å
C16	H161	0.930Å		C17	C18	1.388(5)Å
C17	H171	0.919Å		C18	C19	1.380(4)Å
C18	H181	0.941Å		C19	H191	0.940Å
C20	C21	1.396(4)Å		C20	C25	1.389(4)Å
C21	C22	1.380(4)Å		C21	H211	0.936Å
C22	C23	1.376(4)Å		C22	H221	0.934Å
C23	C24	1.379(4)Å		C23	H231	0.940Å
C24	C25	1.383(4)Å		C24	H241	0.953Å
C25	H251	0.945Å		C26	C27	1.398(4)Å
C26	C31	1.407(4)Å		C27	C28	1.386(4)Å
C27	H271	0.951Å		C28	C29	1.376(4)Å
C28	H281	0.947Å		C29	C30	1.383(4)Å
C29	H291	0.927Å		C30	C31	1.399(4)Å
C30	H301	0.939Å		C31	C32	1.503(4)Å
C32	H321	0.952Å		C32	H322	0.974Å
C32	H323	0.983Å		S33	O34	1.425(2)Å
S33	O35	1.445(2)Å		S33	O36	1.4397(19)Å
S33	C37	1.818(3)Å		C37	F38	1.344(3)Å
C37	F39	1.330(3)Å		C37	F40	1.331(3)Å

Angles

P1	C1	C2	122.17(18)°		P1	C1	C6	117.72(18)°
C2	C1	C6	120.1(2)°		C1	P1	C7	112.89(12)°
C1	P1	C8	107.63(11)°		C7	P1	C8	106.65(13)°
C1	P1	C14	109.88(12)°		C7	P1	C14	111.21(12)°
C8	P1	C14	108.38(12)°		C1	C2	P2	120.65(18)°
C1	C2	C3	118.1(2)°		P2	C2	C3	121.25(19)°
C2	P2	C20	100.88(11)°		C2	P2	C26	102.56(11)°
C20	P2	C26	104.10(12)°		C2	C3	C4	121.5(2)°
C2	C3	H31	118.544°		C4	C3	H31	119.963°
C3	C4	C5	120.0(2)°		C3	C4	H41	119.299°
C5	C4	H41	120.658°		C4	C5	C6	119.7(2)°
C4	C5	H51	120.033°		C6	C5	H51	120.254°
C1	C6	C5	120.6(2)°		C1	C6	H61	119.637°
C5	C6	H61	119.752°		P1	C7	H71	109.897°
P1	C7	H72	109.026°		H71	C7	H72	111.069°
P1	C7	H73	108.752°		H71	C7	H73	109.081°
H72	C7	H73	108.975°		P1	C8	C9	118.5(2)°
P1	C8	C13	121.6(2)°		C9	C8	C13	119.9(3)°
C8	C9	C10	119.7(3)°		C8	C9	H91	119.814°
C10	C9	H91	120.527°		C9	C10	C11	120.8(3)°
C9	C10	H101	119.434°		C11	C10	H101	119.791°
C10	C11	C12	119.5(3)°		C10	C11	H111	120.038°
C12	C11	H111	120.504°		C11	C12	C13	121.4(3)°
C11	C12	H121	120.234°		C13	C12	H121	118.389°
C8	C13	C12	118.8(3)°		C8	C13	H131	120.138°
C12	C13	H131	121.049°		P1	C14	C15	120.3(2)°
P1	C14	C19	119.0(2)°		C15	C14	C19	120.6(2)°
C14	C15	C16	118.7(2)°		C14	C15	H151	121.593°
C16	C15	H151	119.746°		C15	C16	C17	120.5(3)°
C15	C16	H161	119.137°		C17	C16	H161	120.361°
C16	C17	C18	120.6(3)°		C16	C17	H171	120.629°
C18	C17	H171	118.791°		C17	C18	C19	120.0(3)°
C17	C18	H181	121.395°		C19	C18	H181	118.601°
C14	C19	C18	119.7(3)°		C14	C19	H191	118.795°
C18	C19	H191	121.531°		P2	C20	C21	116.7(2)°
P2	C20	C25	124.6(2)°		C21	C20	C25	118.4(2)°
C20	C21	C22	120.5(3)°		C20	C21	H211	120.196°

C22	C21	H211	119.271°		C21	C22	C23	120.4(3)°
C21	C22	H221	120.713°		C23	C22	H221	118.871°
C22	C23	C24	119.7(3)°		C22	C23	H231	120.132°
C24	C23	H231	120.146°		C23	C24	C25	120.3(3)°
C23	C24	H241	120.110°		C25	C24	H241	119.588°
C20	C25	C24	120.6(3)°		C20	C25	H251	119.452°
C24	C25	H251	119.956°		P2	C26	C27	121.5(2)°
P2	C26	C31	118.8(2)°		C27	C26	C31	119.3(2)°
C26	C27	C28	120.5(3)°		C26	C27	H271	119.978°
C28	C27	H271	119.502°		C27	C28	C29	120.2(3)°
C27	C28	H281	118.963°		C29	C28	H281	120.847°
C28	C29	C30	120.2(3)°		C28	C29	H291	119.236°
C30	C29	H291	120.526°		C29	C30	C31	120.8(3)°
C29	C30	H301	120.859°		C31	C30	H301	118.370°
C26	C31	C30	118.9(3)°		C26	C31	C32	121.6(3)°
C30	C31	C32	119.5(3)°		C31	C32	H321	110.018°
C31	C32	H322	113.037°		H321	C32	H322	107.377°
C31	C32	H323	111.149°		H321	C32	H323	105.493°
H322	C32	H323	109.427°		O34	S33	O35	115.24(17)°
O34	S33	O36	115.74(15)°		O35	S33	O36	114.94(13)°
O34	S33	C37	103.44(14)°		O35	S33	C37	102.21(13)°
O36	S33	C37	102.45(12)°		S33	C37	F38	111.66(18)°
S33	C37	F39	111.51(19)°		F38	C37	F39	107.3(2)°
S33	C37	F40	112.9(2)°		F38	C37	F40	106.6(2)°
F39	C37	F40	106.4(2)°					

REFERENCES

Références

- ¹ R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.
- ² K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, "Phosphorus: the carbon copy", Wiley, Chichester, **1998**.
- ³ R. Chauvin, communication privée et résultats non-publiés.
- ⁴ a) A. E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 735; b) R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier, T.A. Keith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 620 ; c) P.M.W. Gill, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15421.
- ⁵ U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 366.
- ⁶ a) Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1936; b) T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12003.
- ⁷ L. Bellarosa, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1975.
- ⁸ R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 577.
- ⁹ C. Lepetit, V. Maraval, Y. Canac, R. Chauvin, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 308 II, 59.
- ¹⁰ R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron Asymmetry*, **2010**, 21, 1777.
- ¹¹ A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
- ¹² L. Dubrulle, C. Poidevin, C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 313.
- ¹³ a) T. Ohta, T. Fujii, N. Kurahashi, H. Sasayama, I. Furukawa, *Sci. Eng. Rev. Doshisha University*, **1998**, 39, 133; *Chem. Abstr.*, **1998**, 130, 139441r; b) L. Viau, C. Lepetit, G. Commenges, R. Chauvin, *Organometallics*, **2001**, 20, 808; c) Y. Canac, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 16, 2325.
- ¹⁴ R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810.
- ¹⁵ R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 327.
- ¹⁶ P.W. N. M. Van Leeuwen, F. C. Roobek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, 343.
- ¹⁷ F. Shibahara, K. Nozaki, T. Matsuo, T. Hiyama, *bioorg Med Chem Lett.*, **2002**, 12, 1825.
- ¹⁸ 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.
- ¹⁹ Y. Kawabata, M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1976**, 1213.
- ²⁰ I. Joedicke, H. V. Studer, J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1352.
- ²¹ T. V. Rajan Babu, A. L. Casalnuova, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6265.

- ²² E. J. Lukosius, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1922.
- ²³ a) J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2486; b) A. J. Minnaard, B. L. Feringa, L. Lefort, J. G. de Vries, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1267.
- ²⁴ a) A. I. Polusukhin, O. G. Bondarev, S. E. Lyubimov, A. A. Shiryaev, P. V. Petrovskii, K. A. Lysenko, K. N. Gavrilov, *Russ.J. Coord. Chem.*, **2001**, *27*, 591; b) S. D. Pastor, J. L. Hyun, P. A. Odorisio, R. K. Rodebaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6547; c) E. B. Benetsky, S. V. Zheglov, T. B. Grishina, F. Z. Macaev, L. P. Bet, V. A. Davankov, K. N. Gavrilov, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8326.
- ²⁵ O. Huttenloch, J. Spieler, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 671.
- ²⁶ a) E. N. Rasadkina, P. V. Slitkov, M. S. Mel'nik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2004**, *74*, 1080; E. E. Nifant'ev, E. N. Rasadkina, S. V. Suvorkin, D. V. Gusev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2001**, *71*, 1325.
- ²⁷ V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2549.
- ²⁸ a) Bennet, F. ; Brandt, G. R. A.; Emeléus, H. J.; Haszeldine, R. N. *Nature*, **1950**, *166*, 225; b) Drews, T.; Rusch, D.; Siedel, S.; Willemsen, S.; Seppelt, K. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 4280.
- ²⁹ L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846.
- ³⁰ 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.
- ³¹ 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.
- ³² H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3408.
- ³³ D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, *7*, 936.
- ³⁴ M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, **1993**, *18*, 325.
- ³⁵ R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *9*, 2063.
- ³⁶ R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1012.
- ³⁷ K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2004**, *15*, 2621.
- ³⁸ a) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6244; b) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò,

- L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, G. Zotti, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 529, 445; c) G. Celentano, T. Benincori, S. Radaelli, M. Sada, F. Sannicolò, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 643.
- ³⁹ M. Enders, O. Fritz and H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1501
- ⁴⁰ D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 42.
- ⁴¹ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.
- ⁴² a) U. Zoller, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 7413 ; b) Komarov, I. V.; Kornilov, M. Y.; Tolmachev, A. A.; Yurchenko, A. A.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 11271.
- ⁴³ a) N. Kuhn, J. Fahl, D. Blaser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 729; b) N. Kuhn, M. Gohner, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1415.
- ⁴⁴ S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 1621.
- ⁴⁵ J. J. Weigand, K. O. Feldmann and F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16321.
- ⁴⁶ 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.
- ⁴⁷ M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 7868.
- ⁴⁸ C. Maaliki, C. Lepetit, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 16153.
- ⁴⁹ 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; c) I. Abdellah, Y. Canac, C. D. Mboyi, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 776, 149.
- ⁵⁰ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- ⁵¹ 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.
- ⁵² M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4877.
- ⁵³ M. L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 679.
- ⁵⁴ Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5562.
- ⁵⁵ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- ⁵⁶ a) T-T. Dang, I. Abdellah, Y. Canac, R. Chauvin, *ChemCatChem.*, **2011**, 3, 1491; b) C. D. Mboyi, I. Abdellah, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *ChemCatChem.*, **2013**, 5, 3014.

- ⁵⁷ M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg Chem.*, **2009**, 48, 1236.
- ⁵⁸ 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.
- ⁵⁹ a) J. Chatt, B. Heaton, *J. Chem. Soc (A)*., **1968**, 2745; b) T. Achard, L. Giordano, A. Tenaglia, Y. Gimbert, G. Buono, *Organometallics*, **2010**, 29, 3936.
- ⁶⁰ 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.
- ⁶¹ Résultats non publiés
- ⁶² D. Hu, C. Weng, et F. Hong, *Organometallics*, **2011**, 30, 1139.
- ⁶³ a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 367; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 163, 71.
- ⁶⁴ J. Petuskova, H. Bruns and M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3799.
- ⁶⁵ 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.
- ⁶⁶ Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. . ille, J. Petuškova, J. Rust, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 2208.
- ⁶⁷ J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuškova, . Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18815.
- ⁶⁸ Publication en préparation.
- ⁶⁹ J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuškova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18815.
- ⁷⁰ a) Á. Kozma, J. Petuškova, C. . 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.
- ⁷¹ H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 8732.
- ⁷² G. A. Bowmaker, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, R. I. Papasergio, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3533.
- ⁷³ Z. B. Maksic', B. Kovac'evic', *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, **1999**, 2623.

- ⁷⁴ a) A. Ferstner, M. Alcarazo, H. Krause, C.W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12676; b) V. Cesar, L. C. M. Castro, T. Dombray, J. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4643.
- ⁷⁵ a) C. Palau, Y. Berchadsky, F. Chalier, J. P. Finet, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 158; b) J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11205.
- ⁷⁶ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7705.
- ⁷⁷ C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 20391.
- ⁷⁸ J. Bourgeois; M. Elseviers, M. Azermai, L. Bortel, M. Petrovic, R. Stichele, *Eur. J. of Clini. Pharma.*, **2012**, *68*(5), 833.
- ⁷⁹ I. Odsbu, S. Skurtveit, R. Selmer, C. Roth, S. Hernandez-Diaz, M. Handal, *Eur. J. of Clini. Pharma.*, **2015**, *71*(3), 283.
- ⁸⁰ A. Mankou, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2015**, *190*, 789.
- ⁸¹ Y. Chen, X. Li, K. S. Tong, M. C. K. Choi, ASC. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 973.
- ⁸² C. D. Mboyi, thèse, Université de Toulouse, 7 mai **2015**
- ⁸³ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*(25), 7705.
- ⁸⁴ P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2741.
- ⁸⁵ a) F. Lagasse, H. B Kagan, *Chem. Pharm. Bull.*, **2000**, *48*, 315; b) T. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, *50*, 259.
- ⁸⁶ a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.*, **1971**, 481. b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 2567.
- ⁸⁷ a) T. Hayashi, *Acta. Chem. Scand.*, **1996**, *50*, 259; b) H. L. Pedersen, M. J. Johannsen, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 2517; T. Hayashi, J. W. Han, A. Takeda, J. Tang, K. Nohmi, K. Mukaide, H. Tsuji, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, 279.
- ⁸⁸ R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3090.
- ⁸⁹ K. Mislow *Trans. New York Acad. Sci.*, **1973**, *35*, 227.
- ⁹⁰ A. Togni, L. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 497.

- ⁹¹ J. Fleming, A. Ficks, P.G. Waddell, R. W. Harrington, L. J. Higham, *Dalton Transactions*, **2016**, 45(5), 1886.
- ⁹² W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3029.
- ⁹³ Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4521.
- ⁹⁴ A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932.
- ⁹⁵ a) T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 195; b) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 354; c) S. Vyskocil, M. Smrcina, V. Hanus, M. Polasek, P. Kocovsky, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7738.
- ⁹⁶ R. El Abed, F. Aloui, J.-P. Genêt, B. Ben Hassine, A. Marinetti, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1156.
- ⁹⁷ a) K. Yavari, P. Aillard, Y. Zhang, F. Nuter, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 861; b) P. Aillard, A. Voituriez, D. Dova, S. Cauteruccio, E. Licandro, Dr. A. Marinetti, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 12373.
- ⁹⁸ L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis, Synthesis and Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- ⁹⁹ a) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4062; b) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Topics in catalysis*, **2002**, 19, 3.
- ¹⁰⁰ S. G. Nelson, M. A. Hilfiker, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1379.
- ¹⁰¹ M. Thimmaiah, R. L. Luck, S. Fang, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1956.
- ¹⁰² a) T. E. Pickett, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3767; b) T. E. Pickett, F. X. Roca, C. J. Richards, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 2592.
- ¹⁰³ a) I. Toth, B. E. Hanson, *Tetrahedron Asymmetry*, **1990**, 1, 895 ; b) A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chem.*, **1999**, 10, 585.
- ¹⁰⁴ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- ¹⁰⁵ C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.
- ¹⁰⁶ X. Guo, Q. Yang, J. Xu, L. Zhang, H. Chu, P. Yu, Y. Zhu, J. Wei, W. Chen, Y. Zhang, X. Zhang, H. Sun, Y. Tang, Q. You, *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, 21, 6466.
- ¹⁰⁷ T. G. Gant, S. Sarshar, *Us. Pat. Appl. Pub.*, 20080194529, **2008**.

- ¹⁰⁸ a) A. Figge, H. J. Altenbach, D. J. Brauer, R. Tielmann, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2002**, *13*, 137 ; b) T. Mino, Y. Tanaka, Y. Hattori, T. Yabusaki, H. Saotome, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 7346 ; c) G. He, K. F. Mok, P. H. Leung, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4027.
- ¹⁰⁹ 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.
- ¹¹⁰ V. V Dunina, Kuz'mina, M. Kazakova, G. Yu, K. Yu, A. Yu, E. I. Kazakova, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, *8*, 2537.
- ¹¹¹ 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.
- ¹¹² C. D. Mboyi, A. A. Mankou Makaya, C. Maaliki, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, manuscrit en fin de rédaction.
- ¹¹³ A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *5*, 621.
- ¹¹⁴ C. Sui-Seng, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Acta Cryst.*, **2003**, E59, m618.
- ¹¹⁵ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801.
- ¹¹⁶ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027.
- ¹¹⁷ D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1021.
- ¹¹⁸ A. Tudose, A. Demonceau and L. Delaude, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 5356.
- ¹¹⁹ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 75.
- ¹²⁰ G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem.–Eur. J.*, **2004**, *10*, 4073.
- ¹²¹ S. Diez-Gonzalez, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 874.
- ¹²² a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50; b) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- ¹²³ a) J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 433; b) J. Wolf, A. Labande, M. Natella, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 205.
- ¹²⁴ J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3024.
- ¹²⁵ Y. H. So, *Macromolecules* **1992**, *25*, 516.
- ¹²⁶ A. Capapé, M. Crespo, J. Granell, A. Vizcarro, J. Zafrilla, M. Font-Bardía, X. Solans, *Chem. Commun.* **2006**, 4128.
- ¹²⁷ Thèse C. Maaliki, soutenue le 22 Novembre **2012**.
- ¹²⁸ S. Juge, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357.

¹²⁹ S. Juge, J. Bayardon, E. Remond, H. Laureano, J. C. Henry, F. Leroux, F. Colobert, *PCT Int. Appl.* 2013007724, **2013**.

ABSTRACT

The project developed during this PhD thesis aims at the synthesis and reactivity of phosphorus ligands with weak σ -donor and strong π -acceptor properties. They correspond to phosphine ligands featuring a cationic charge in α position of the phosphorus atom. The cationic charge can be introduced alternatively through an amidinium or a cyclopropenium moiety affording amidinio- and cyclopropeniophosphines, respectively.

In the first chapter, after a bibliographical section, the synthesis of di-imidazolo- and di-imidazoliophosphines with aryl, alkyl and dialkylamino P-substituents is described. The study of the reactivity of these phosphine ligands towards metallic (or not) Lewis acids demonstrates that the nature of the P-substituent influences dramatically the corresponding coordination properties. Various cationic metal complexes and phosphine oxides are obtained and fully characterized.

The second chapter of the thesis is focused on the development of chiral α -cationic phosphines. Two different cases are considered: cationic phosphines with electrostatic chirality where steric effects may be neglected and cationic phosphines with predominant steric chirality. In both cases, despite electron-poor character, these phosphines were shown to coordinate various transition metal centers. In the case of phosphines featuring electrostatic chirality, a representative was isolated in an optically pure form through the use of chiral orthometallated palladium(II) complexes as resolving agents.

Finally, the third chapter concerns the development of imidazolyl carbon ligands and the corresponding complexes. In order to balance the electron-richness of the anionic imidazolyl donor extremity, an electron-poor phosphorus coordinating end, namely an imidazolophosphine is introduced. In the rhodium(I) series, two chelating complexes of these hybrid 'rich-poor' carbon-phosphorus ligands have been isolated and characterized.

Keywords: *dicarbeniophosphines, chiral cationic phosphines, diaminocarbyles, diaminocarbenes, phosphonium ylide, coordination.*

RESUME

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont centrés sur la synthèse et la réactivité de ligands phosphorés à caractère faiblement σ -donneur et fortement π -accepteur. Il s'agit de ligands phosphines présentant une charge cationique en position α de l'atome de phosphore. Cette charge positive est amenée alternativement par un fragment amidinium ou bien cyclopropénium, conduisant respectivement aux amidinio- et cyclopropéniophosphines. Ces travaux sont présentés en trois chapitres. Dans le premier chapitre, après une partie bibliographique, nous avons décrit la synthèse de di-imidazolo- et di-imidazoliophosphines diversement P-substituées par des groupements aryle, alkyle et di(alkyl)amino. L'étude de la réactivité de ces ligands vis-à-vis d'acides de Lewis métalliques ou non a permis de démontrer que la nature du substituant porté par l'atome de phosphore influençait de façon critique les propriétés de coordination. Divers complexes métalliques et oxydes de phosphines ont été ainsi obtenus et entièrement caractérisés. Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation de phosphines α -cationiques chirales. Deux cas distincts ont été ainsi considérés : des phosphines cationiques à chiralité électrostatique dans lesquelles l'effet électrostatique prime sur l'effet stérique et des phosphines cationiques à chiralité stérique dans lesquelles l'effet stérique est cette fois-ci prédominant. Il a été démontré qu'en dépit des effets électroniques et stériques présents, ces phosphines étaient capables de se coordonner à un centre métallique. Divers complexes de métaux de transition de ces phosphines P-chirogènes ont été ainsi préparés et entièrement caractérisés. Dans le cas des phosphines à chiralité électrostatique, une version énantiopure a été isolée grâce à l'utilisation d'un complexe de palladium(II) orthométallé optiquement actif comme agent de dédoublement. Le troisième chapitre est axé sur le développement de ligands carbonés anioniques fortement donneurs de type imidazolyle et de leurs complexes. Afin de contre-balancer l'extrémité carbonée donneuse, une partie phosphorée acceptrice de type imidazolophosphine a été introduite. En série rhodium(I), deux complexes de ces ligands chélatants hybrides phospho-carbonés ont été ainsi isolés et caractérisés.

Mots – Clefs : dicarbényiophosphines, phosphines cationiques chirales, diaminocarbyles, diaminocarbenes, ylure de phosphonium, coordination.