



**HAL**  
open science

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

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

|   |            |
|---|------------|
| 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 ( $\alpha$ -) cationiques chirales .....  | 106        |
| I.2.1. Les phosphines $\alpha$ -cationiques P-chirogènes (racémiques) .....   | 106        |
| I.2.2 Phosphines $\alpha$ -cationiques C-chirogènes .....   | 107        |
| I.3. Objectif du travail .....  | 108        |
| <b>RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>   | <b>111</b> |
| <b>II. Résultats et discussion.....</b>   | <b>113</b> |
| II.1. Phosphines $\alpha$ -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<br>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 $\alpha$ -cationique.....  | 117        |
| II.1.2.3. Tentatives de dédoublement de BODIMOnIOP via des H,Me-BODIMIOP<br>hydrides chirales .....   | 121        |
| II.1.2.4. Dédoublement de BODIMOnIOP à chiralité électrostatique via des<br>complexes de palladium chiraux. ....  | 124        |
| II.1.2.5. Synthèse asymétrique de BODIMOnIOP à chiralité électrostatique par<br>méthylation stéréosélective de BODIMOP achirales coordonnées à un centre Pd(II)<br>chiral ..... | 130        |
| II.1.3 Libération du BODIMOnIOP 10a dédoublé par décomplexation de (S)-trans-<br>23a .....  | 136        |
| II.2. Phosphines $\alpha$ -cationiques à chiralité « électro-stérique ».....  | 137        |
| II.2.1. Contexte : chimie des cyclopropénio- et dicyclopropénio-phosphines .....  | 138        |
| II.2.2. La tert-butylphényl-cyclopropéniophosphine (TPCP), une phosphine $\alpha$ -<br>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<br>[PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] .....   | 142        |

## Sommaire

---

|  |            |
|--|------------|
| 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        |
| <b>Conclusion</b> .....  | <b>149</b> |
| <b>CHAPITRE III : LIGANDS C-DONNEURS IMIDAZOLYLES : DIAMINOCARBYLES VS DIAMINOCARBENES</b> ..... | <b>151</b> |
| <b>I. Introduction</b> .....   | <b>153</b> |
| 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        |
| <b>RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....   | <b>161</b> |
| <b>II. Résultats et discussion</b> .....   | <b>163</b> |
| <b>III. Conclusion</b> .....   | <b>169</b> |
| <b>CHAPITRE IV (PERSPECTIVES) : LES YLURES DE PHOSPHONIUM</b> .....                              | <b>171</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....   | <b>177</b> |
| <b>Conclusion générale</b> .....   | <b>179</b> |
| <b>PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....  | <b>181</b> |
| <b>ANNEXES</b> .....   | <b>211</b> |
| <b>REFERENCES</b> .....  | <b>331</b> |

**Résumé**

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont centrés sur la synthèse et la réactivité de ligands phosphorés à caractère faiblement  $\sigma$ -donneur et fortement  $\pi$ -accepteur. Il s'agit de ligands phosphines présentant une charge cationique en position  $\alpha$  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 un 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  $\alpha$ -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 coordiner 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  $\sigma$ -donor and strong  $\pi$ -acceptor properties. They correspond to phosphine ligands featuring a cationic charge in  $\alpha$  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  $\alpha$ -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, diamino-carbyles, diamino-carbenes, 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  $^{13}\text{C}$  et le  $^1\text{H}$ , l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le  $^{31}\text{P}$  et le complexe  $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$  (3,186477 MHz) pour le  $^{103}\text{Rh}$ . 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)-*1H*benzimidazole

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

CHCl<sub>3</sub> : 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

Et<sub>2</sub>O : diéthyl éther

Et<sub>3</sub>N : triéthylamine

H<sub>2</sub>O : eau

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)

g : gramme

## Liste des abréviations

---

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)naphthyl-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



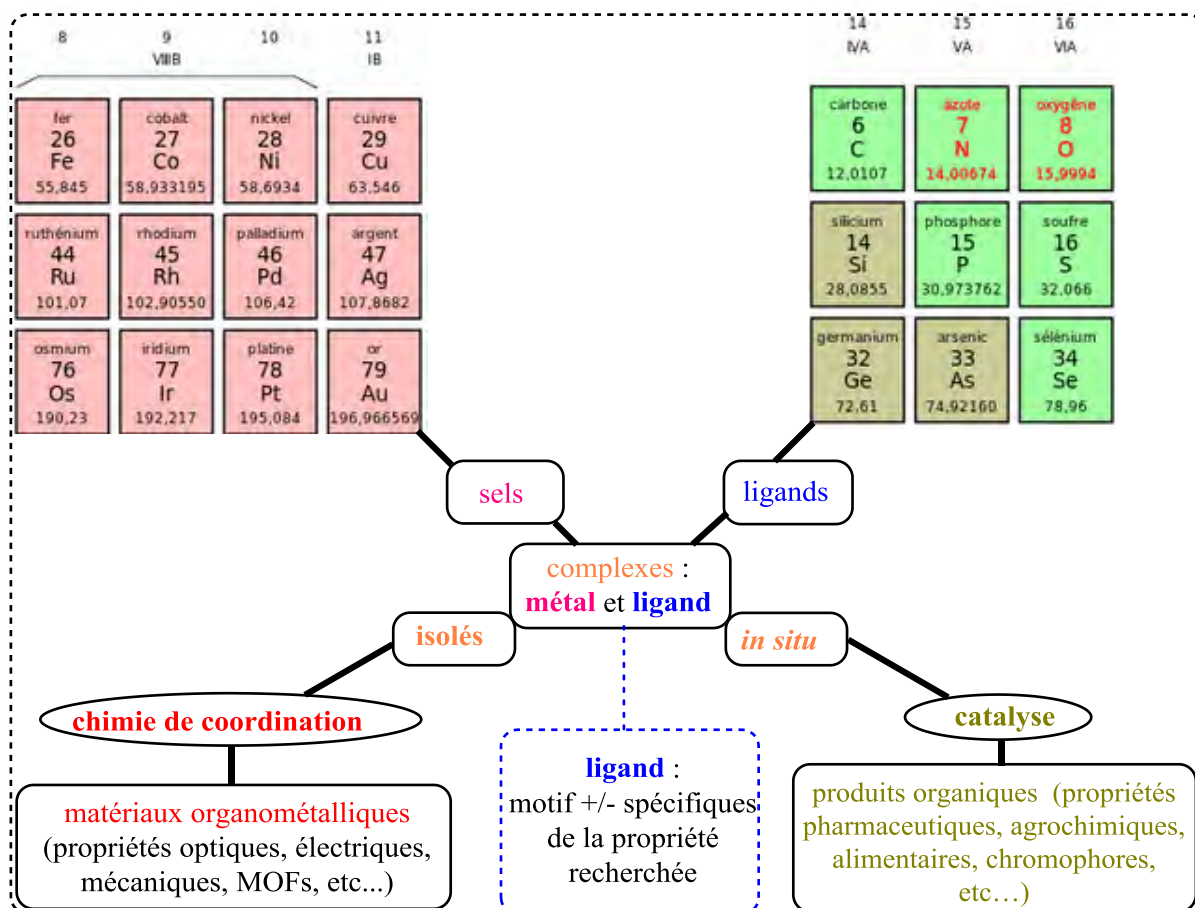
***INTRODUCTION GENERALE***





### 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),<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

Les ligands sont souvent comparés en fonction de leur « richesse en électron ». La notion de « richesse en électron » d'un atome coordinant 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 :<sup>3</sup> 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

<sup>1</sup> R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 734.

<sup>2</sup> K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, "Phosphorus: the carbon copy", Wiley, Chichester, **1998**.

<sup>3</sup> 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.).<sup>4</sup>

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 ( $\sigma^3, \lambda^3$ ) 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 = NR<sub>2</sub>), ou hybrides (phosphinites, phosphonites, phosphoramidites, etc.). A titre d'exemples :

- les phosphines encombrées permettent de stabiliser les centres métalliques de bas degré de coordination;<sup>5</sup>

- 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;<sup>6</sup>

---

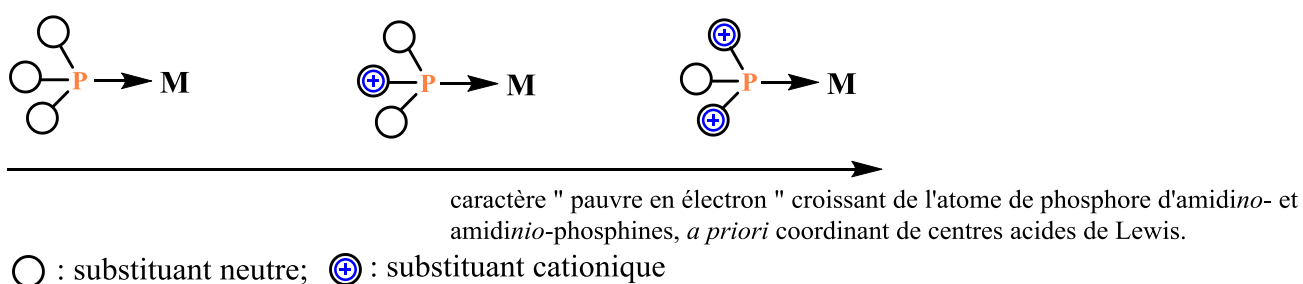
<sup>4</sup> a) A. E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 735; b) R.F.W. Bader, P.L.A. Popelier, T.A. Keith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 620 ; c) P.M.W. Gill, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15421.

<sup>5</sup> U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 366.

<sup>6</sup> 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  $\alpha$ -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 diimidazoliophosphines par rapport à l'imidazoliophosphine parente.

Dans le **Chapitre I** sont décrits la synthèse et la chimie de coordination de diimidazo- 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 annelé (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 monocationiques (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) :<sup>7</sup> la mono-N-quaternisation du BODIMOP parent induit en effet un caractère P-chirogène où l'influence stérique est *a priori* minime (en position  $\gamma$  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.

<sup>7</sup> L. Bellarosa, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1975.

La deuxième partie du mémoire concerne des ligands « carbonés riches » de type carbyle, apparenté à des diamino-carbènes. 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.<sup>8</sup> 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  $\pi$ -conjugante des substituants.<sup>9</sup>

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

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.<sup>11</sup> 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 imidazolophosphine, 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'imidazolophosphine, 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<sub>2</sub> a été récemment montré induire un transfert

---

<sup>8</sup> R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 577.

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

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

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

de charge C→Pd→P→C ternaire dans des états excités du complexe.<sup>12</sup> Le transfert de charge au travers d'un centre Rh<sup>+</sup> 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),<sup>13</sup> soit à chiralité centrale portée par un atome de soufre et/ou de carbone asymétriques (y compris le carbone coordinant de l'ylure).<sup>10,14</sup> Quelques résultats préliminaires sur des phosphino-triarylméthylphosphoniums P<sup>+</sup>-chirogènes seront présentés.

---

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

<sup>13</sup> 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.

<sup>14</sup> R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810.

***CHAPITRE I : PHOSPHINES  $\alpha$ - DICATIONIQUES  
(DICARBÉNIOPHOSPHINES)***





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

## 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 ( $-OR$ ). En 1969, Pruet et Smith ont aussi utilisé des phosphites peu encombrés [ $P(O(2-R-C_6H_4))_3$ ,  $R = H, Me, Cl$ ] 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).<sup>15</sup>

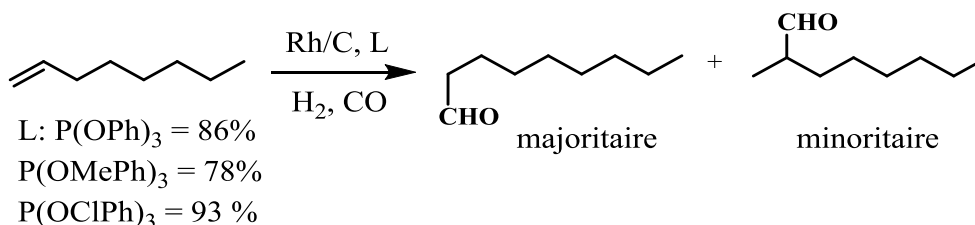


Schéma 2 : utilisation de ligands phosphites en catalyse d’hydroformylation d’alcènes.

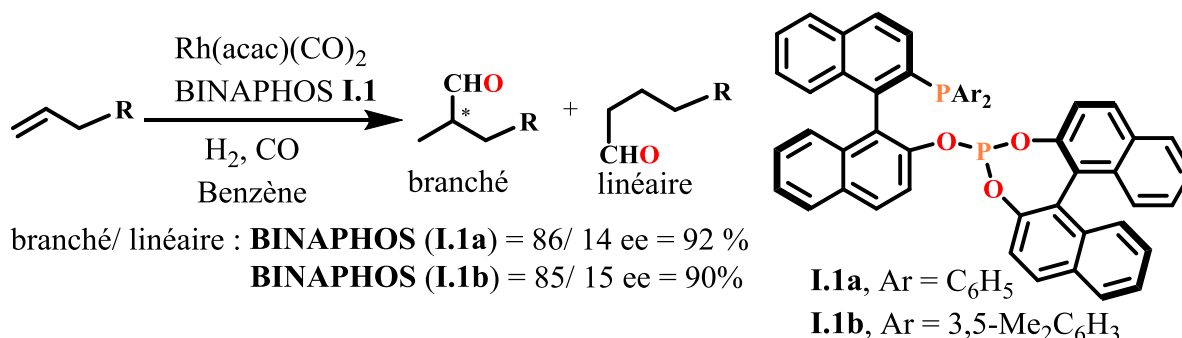
En 1983, Van Leeuwen et Roobek ont montré que l’utilisation de phosphites plus encombrés de type [ $P(O(2-R-C_6H_4))_3$ ,  $R = iPr, tBu$ ] permettait d’améliorer la régiosélectivité de la réaction d’hydroformylation d’alcènes.<sup>16</sup>

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

<sup>15</sup> R. L. Pruet, J. A. Smith, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 327.

<sup>16</sup> 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).<sup>17</sup>

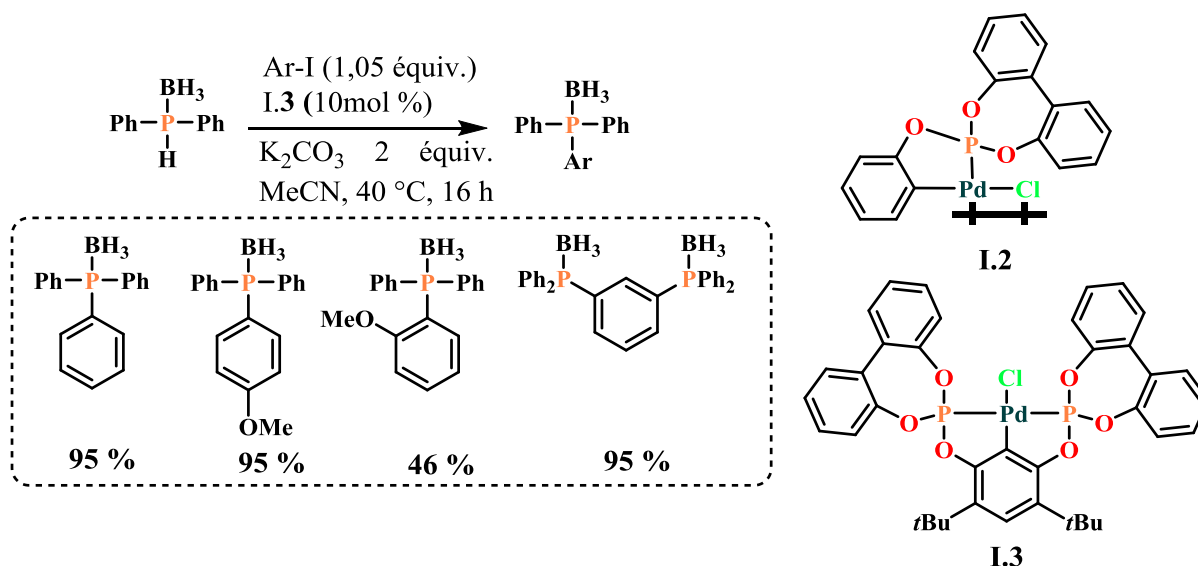


**Schéma 3** : catalyse d’hydroformylation d’alcènes avec les ligands chélatants de type BINAPHOS.

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).<sup>18</sup> 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).

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

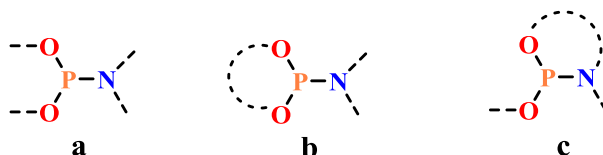
<sup>18</sup> J. Li, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, R. J.M. Klein Gebbink, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 2618.



**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  $\sigma$ -donneurs et fortement  $\pi$ -accepteurs, au même titre que les phosphites. Les phosphoramidites sont généralement préparés en deux étapes à partir de  $\text{PCl}_3$ , d'alcools et d'amines (**Schéma 6**).<sup>19</sup> Il est également possible d'obtenir des phosphoramidites en une seule étape par réaction directe de diols avec des triaminophosphines (voie c).<sup>20</sup>

<sup>19</sup> Y. Kawabata, M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1976**, 1213.

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

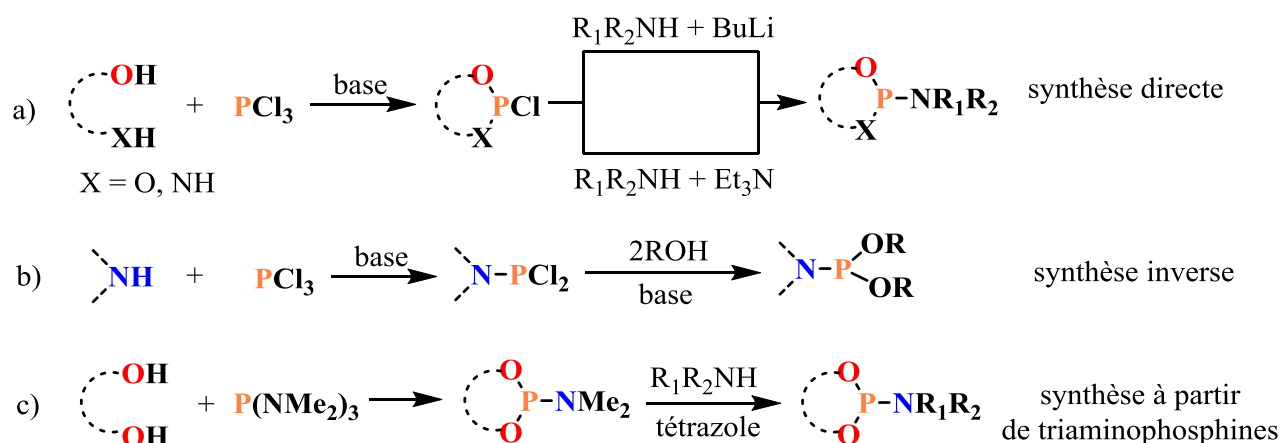


Schéma 6 : voies de synthèse des phosphoramidites.

En version monodente, on distingue les phosphoramidites acycliques<sup>21</sup> comportant deux substituants d'atome de phosphore identiques ou différents (Schéma 7a).<sup>22</sup> 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).<sup>23</sup> 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).<sup>24</sup> Des bis-phosphoramidites dérivés de diamines<sup>25</sup> et de diols<sup>26</sup> ont aussi été décrits, ainsi que des versions mixtes phosphoramidite-phosphines.

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

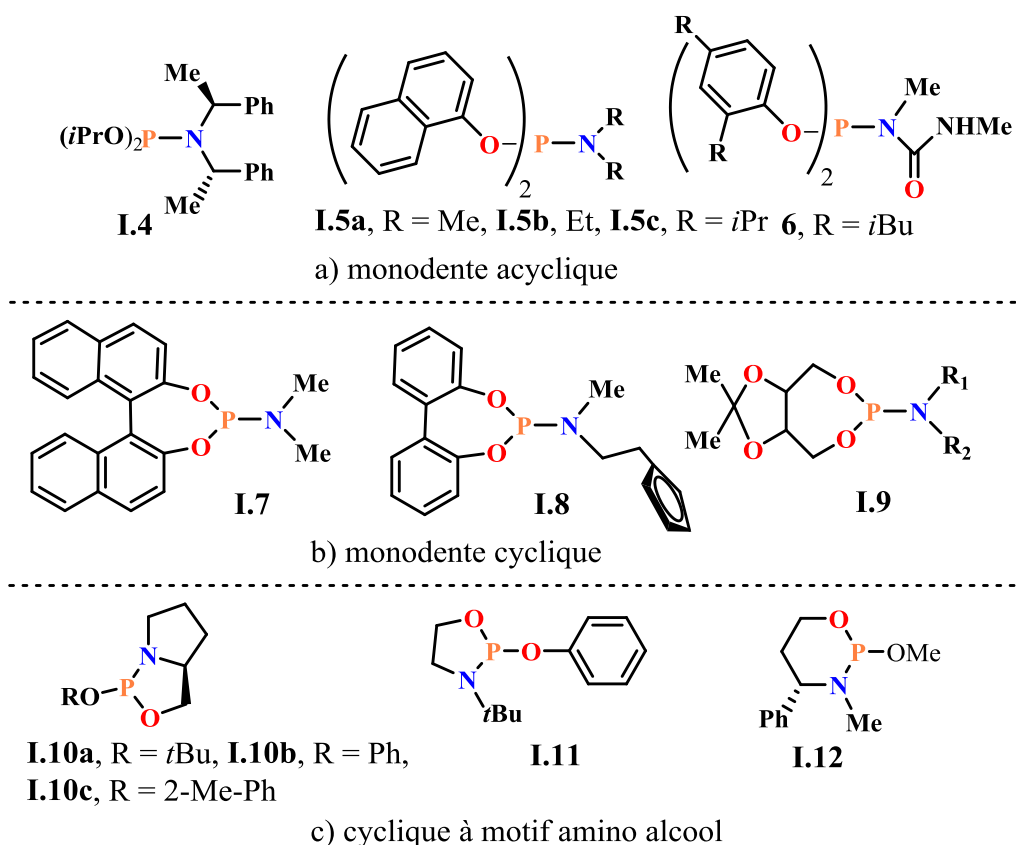
<sup>22</sup> E. J. Lukosius, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1922.

<sup>23</sup> 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.

<sup>24</sup> 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.

<sup>25</sup> O. Huttenloch, J. Spieler, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 671.

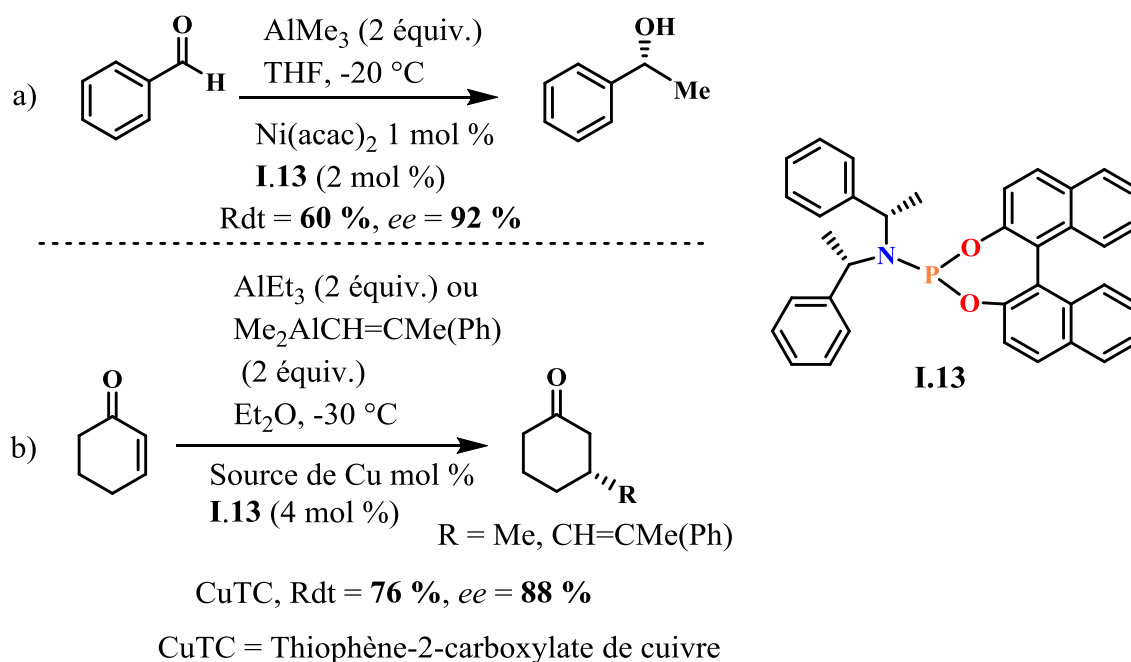
<sup>26</sup> a) E. N. Rasadkina, P. V. Slitkov, M. S. Mel'nik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2004**, *74*, 1080; E. E. Nifant'ev, E. N. Rasadkina, S. V. Suvorkin, D. V. Gusev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2001**, *71*, 1325.



**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 énones en présence de cuivre avec des *ee* pouvant atteindre 88 % (**Schéma 8**).<sup>27</sup>

<sup>27</sup> 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 trialkylalumiens sur des dérivés carbonylés.

### I.1.3. Les ligands fluorophosphines

La chimie de coordination des fluoro-phosphines les plus simples  $\text{PF}_3$ ,  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  et  $\text{PCl}_3$  est délicate; en effet,  $\text{PF}_3$  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  $\text{PCl}_3$  est un liquide irritant sensible à l'hydrolyse.<sup>28</sup> 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 :  $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

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,<sup>29</sup> 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

<sup>28</sup> 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.

<sup>29</sup> 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).<sup>30</sup>

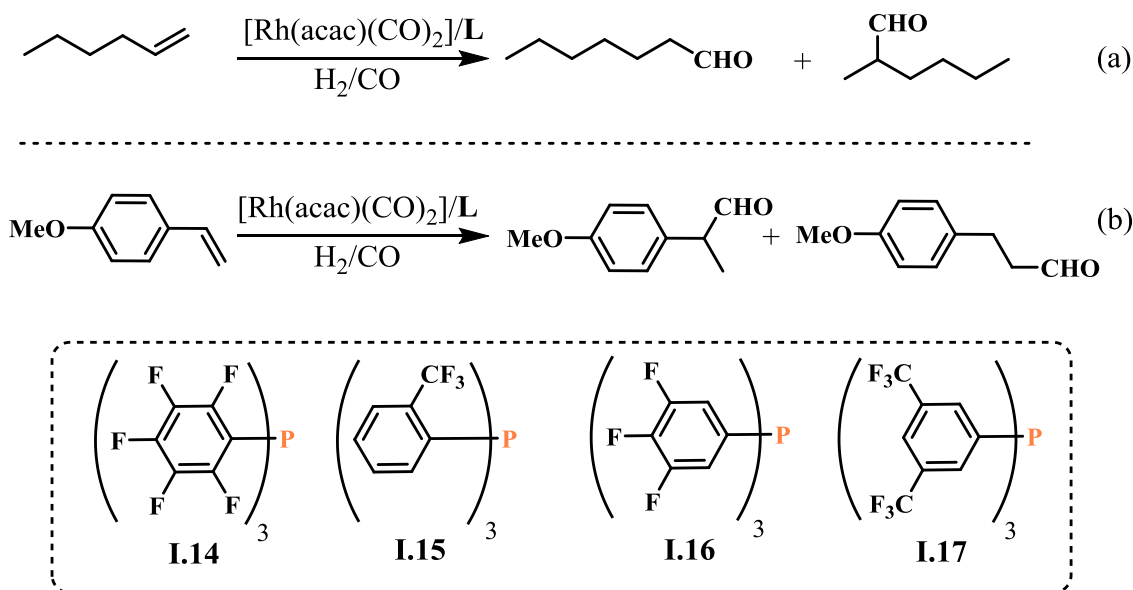


Schéma 9 : utilisation de ligands fluoroarylphosphines en catalyse d'hydroformylation.

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).<sup>31</sup>

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'hydroformylation du styrène. L'aldéhyde linéaire a été obtenu avec une sélectivité élevée à 120 °C sous 10 bars de  $CO/H_2$  (Schéma 10b).<sup>32</sup>

<sup>30</sup> 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.

<sup>31</sup> 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.

<sup>32</sup> 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,<sup>33</sup> de carbonylation,<sup>34</sup> de polymérisation d'alcènes,<sup>35</sup> d'oxydation de type Baeyer-Villiger,<sup>36</sup> ou encore d'hydrogénation.<sup>37</sup>

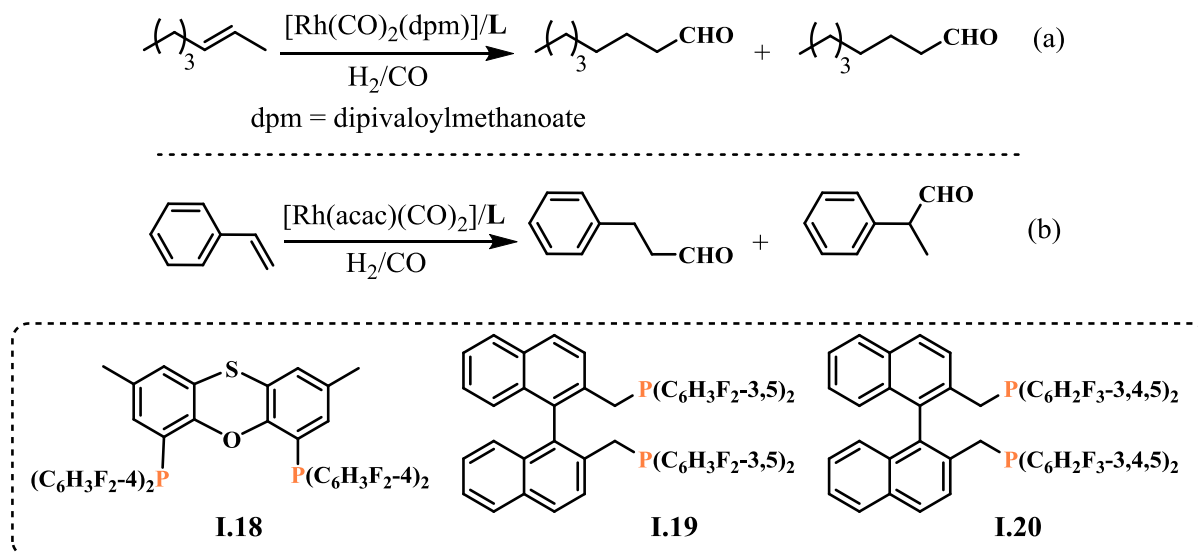


Schéma 10 : utilisation de fluoroarylphosphines chélatantes en catalyse d'hydroformylation.

#### 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  $\beta$  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 Sannicolò et coll. en 1996,<sup>38</sup> ce caractère pauvre est remarquable pour des phosphanes neutres de type phosphine

<sup>33</sup> D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, 7, 936.

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

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

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

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

<sup>38</sup> 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,

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.*<sup>39</sup>

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 $\alpha$ -cationiques (carbénylphosphanes)

### I.2.1. Phosphines cationiques : généralités et définitions

Les phosphines cationiques peuvent être classées en deux sous-catégories : les phosphines  $\omega$ -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  $\alpha$ -cationiques, à charge proximale, où la charge formelle est « conjuguée » à l'atome de phosphore.

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

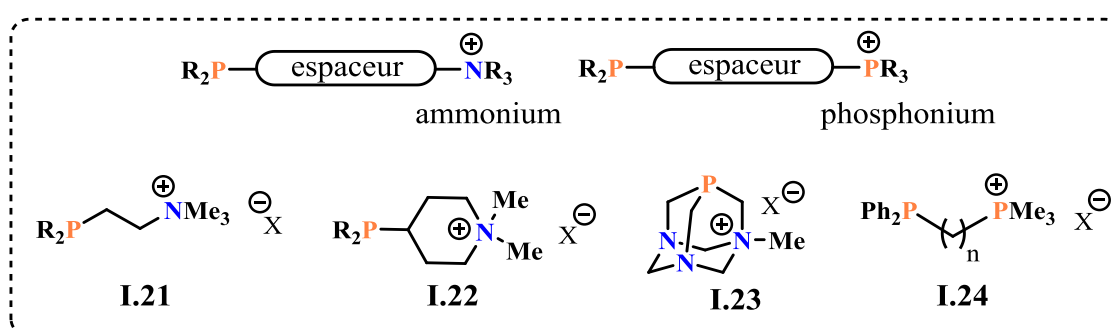


Schéma 11 : phosphines cationiques à charge distale (type ammonium et phosphonium).

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.

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

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

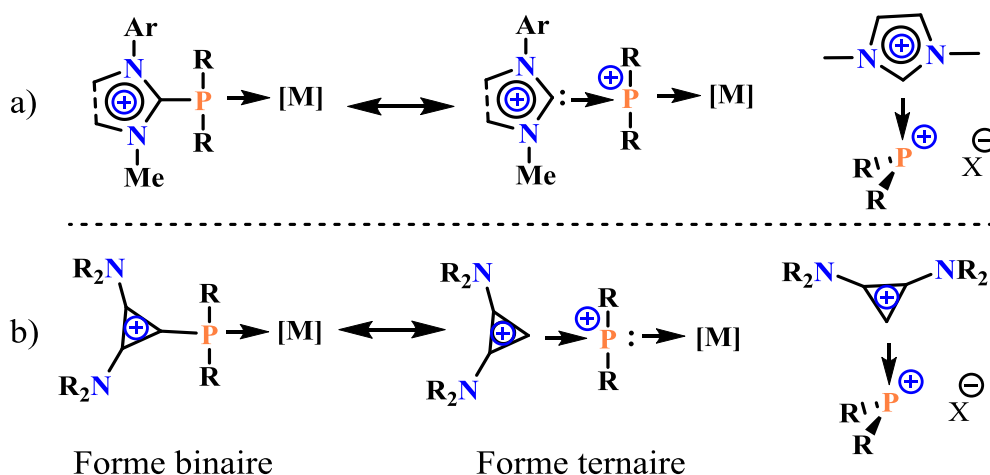
Dans le cas des phosphines  $\alpha$ -cationiques, aussi appelées « carbényiophosphines », la proximité de la charge induit une perturbation des propriétés électroniques de l'atome de phosphore et influe donc sur les propriétés des complexes correspondants. Le métal est ici plongé dans un champ électrostatique 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  $\alpha$ -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  $\beta$  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→phosphénium des imidazoliophosphines a été établie sur la base d'observations expérimentales et de calculs théoriques DFT.<sup>41</sup> 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**).

---

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



**Schéma 12** : mésonérie entre les motifs de coordination binaire et ternaire de complexes métalliques de phosphine  $\alpha$ -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,<sup>42a</sup> 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.<sup>40b</sup> La bibliographie antérieure ou parallèle aux travaux de l'équipe fait état de cinq méthodes générales pour accéder à ces composés : i) addition de ClPPh<sub>2</sub> sur un carbène libre (**Schéma 13a**),<sup>43</sup> ii) réaction entre un adduit NHC-CO<sub>2</sub> et une chlorophosphine ClPR<sub>2</sub> (R = alkyle, aryle); (**Schéma 13b**);<sup>44</sup> iii) réaction de PCl<sub>3</sub> avec un sel d'imidazolium silylé (**Schéma 13c**);<sup>45</sup> iv) quaternisation d'un atome d'azote du noyau imidazole d'un précurseur imidazolophosphine (**Schéma 13d**);<sup>46</sup> et enfin, v) addition d'une phosphine secondaire R<sub>2</sub>PH sur un imidazolium chloré (**Schéma 13e**).<sup>47</sup>

<sup>42</sup> 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.

<sup>43</sup> 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.

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

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

<sup>46</sup> 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.

<sup>47</sup> M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7868.

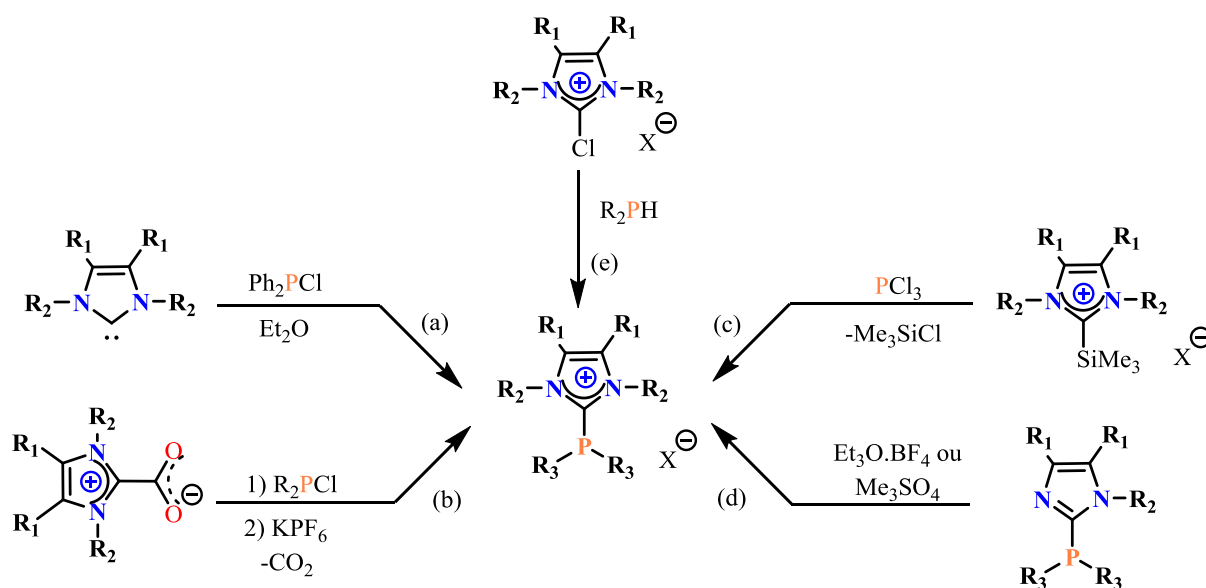


Schéma 13 : méthodes de synthèse des imidazoliophosphines.

La méthode de synthèse principalement utilisée dans l'équipe est inspirée de la méthode de Yurchenko et coll (Schéma 13d).<sup>44</sup> 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).<sup>48</sup>

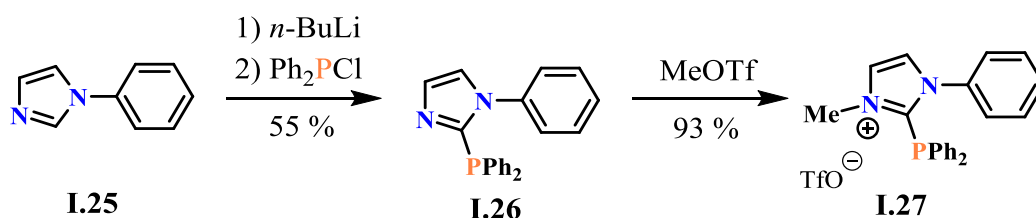
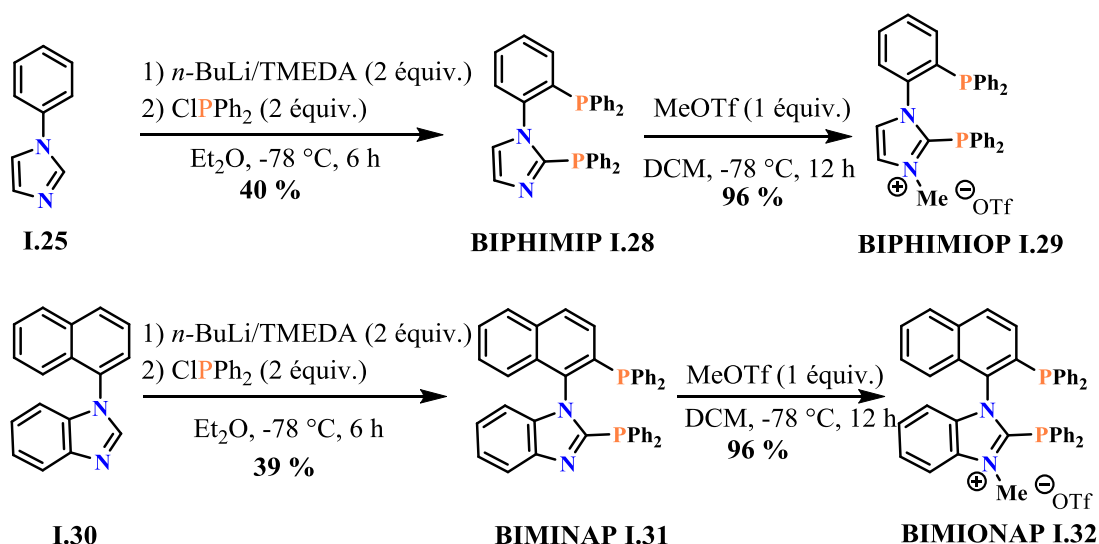


Schéma 14 : synthèse de l'imidazoliophosphine **I.27** à partir du 1*H*-phénylimidazole.

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

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

intermédiaires neutres BIPHIMIP<sup>49</sup> **I.28** et BIMINAP<sup>50</sup> **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 C=P classique : il est en effet par exemple rapporté que la longueur de la liaison C-P dans l'ylure de phosphonium non stabilisé  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  est de  $1,662\text{\AA}$ .<sup>51</sup> Cette liaison C1-P1 est aussi légèrement plus longue, donc plus faible, que les deux autres liaisons simples autour de

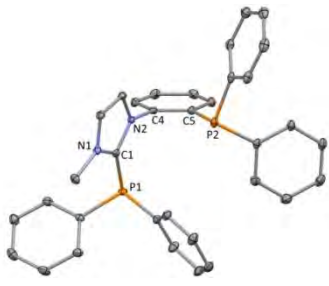
<sup>49</sup> a) C. D. Mboyi, I. Abdellah, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin; *ChemCatChem.*, **2013**, 5, 3014; b) N. V. Artemova, M. N. Chevykalova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 10365; c) I. Abdellah, Y. Canac, C. D. Mboyi, C. Duhayon, R. Chauvin, *J.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

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

<sup>51</sup> 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<sub>2</sub>C $\rightarrow$ <sup>+</sup>PR<sub>2</sub>.

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

| Structure  | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins  |
|--|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><b>I.29</b></p> | <p>C1-P1 = 1,8393(10)<br/>                 C22-P1 = 1,8224(11)<br/>                 C28-P1 = 1,8298(11)<br/>                 N1-C1-P1 = 132,78(8)<br/>                 N1-C1-N2 = 106,48(8)<br/>                 N2-C4-C5 = 119,91(9)</p> | <p>formule : C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P<sub>2</sub>S<br/>                 système : monoclinique<br/>                 groupe d'espace P 1 2<sub>1</sub>/c1</p> |

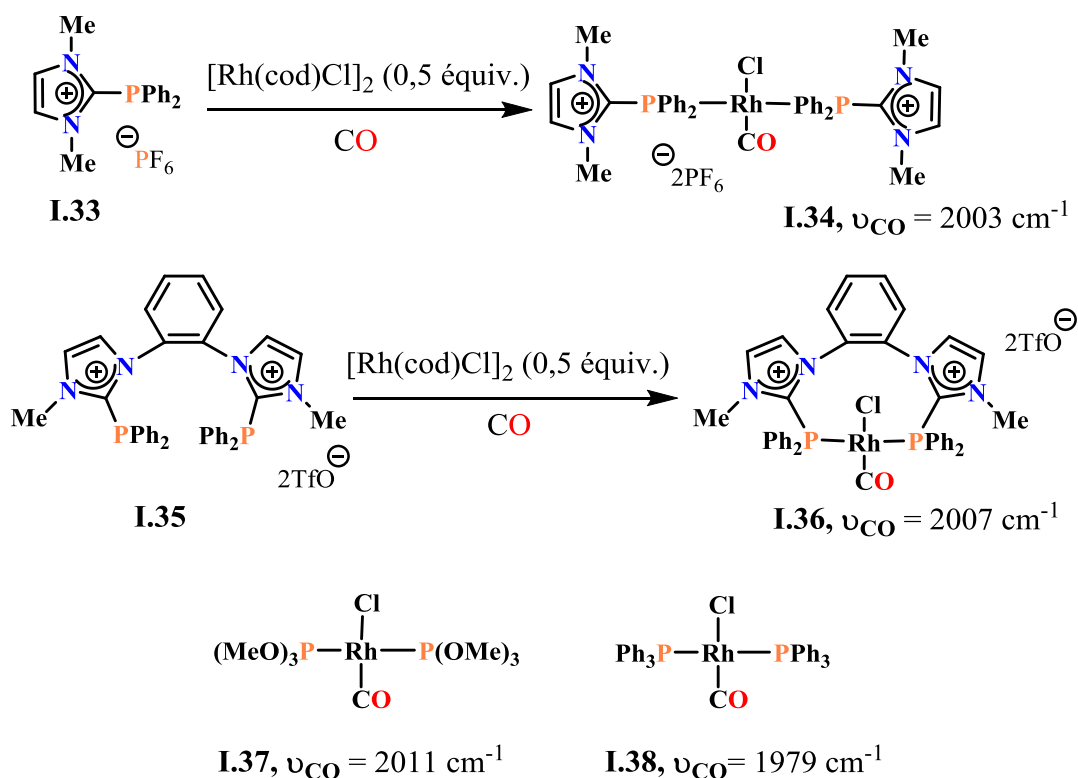
Comme pour les ligands phosphines et carbènes, la mesure ou le calcul de la fréquence d'élongation  $\nu_{CO}$  en spectroscopie IR dans des complexes de nickel ou de rhodium a été employée pour estimer le caractère donneur des ligands imidazoliophosphines.<sup>52</sup>

Les valeurs des fréquences d'élongation  $\nu_{CO}$  pour les complexes de rhodium(I) **I.34** et **I.36** mesurées à 2003 et 2007 cm<sup>-1</sup> respectivement, sont ainsi à rapprocher de celle du complexe de Rh(I) à ligand phosphite **I.37** ( $\nu_{CO}$  = 2011 cm<sup>-1</sup>) (**Schéma 16**).<sup>53, 54</sup> 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**).

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

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

<sup>54</sup> 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  $\nu_{\text{CO}}$ .

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

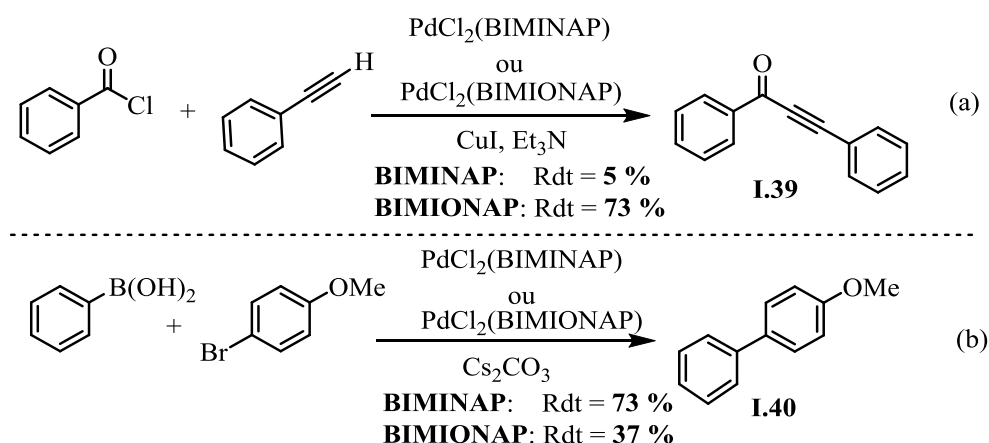
Quelques exemples représentatifs d'utilisation de ligands carbénylphosphines en catalyse et développés dans l'équipe sont décrits ci-après.

#### 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**).<sup>55</sup> 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.

<sup>55</sup> 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).

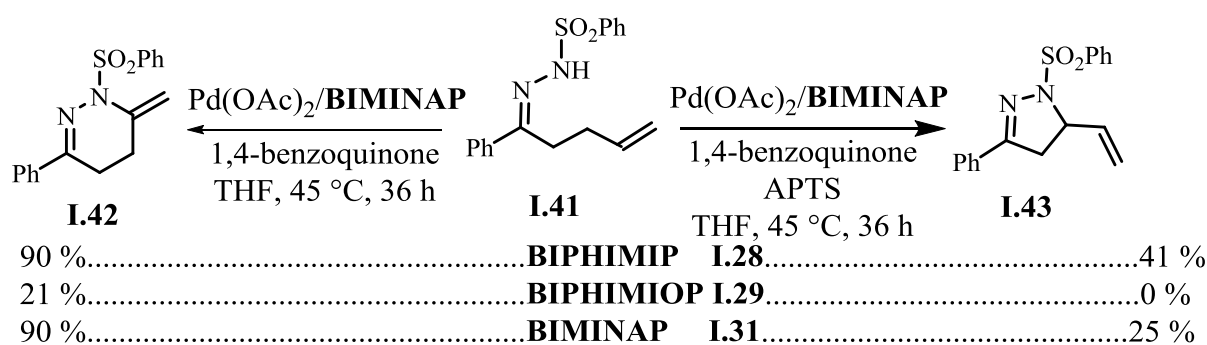
De façon opposée, pour la réaction de couplage C-C de Suzuki entre l'acide phénylboronique et le *para*-bromoanisole, il a été montré que le ligand mono-cationique BIMIONAP **I.32** était moins efficace que le ligand neutre BIMINAP **I.31** (**Schéma 17b**). Ce résultat est en accord avec le fait que 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 ( $\text{N}_2$ ) 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*-homoallyliques en utilisant le système catalytique suivant :  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{BIPHIMIP}$  (ou BIMINAP)/benzoquinone.<sup>56</sup> 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

<sup>56</sup> 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 imidazolium. Le premier exemple de telles phosphines  $\alpha$ -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**).<sup>57</sup> Des diimidazoliophosphines où les deux noyaux imidazolium 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.

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

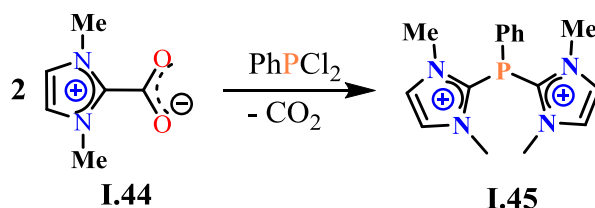


Schéma 19 : synthèse d'une di-imidazoliophosphine à partir de l'adduit NHC-CO<sub>2</sub>.

## 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**.<sup>58</sup>

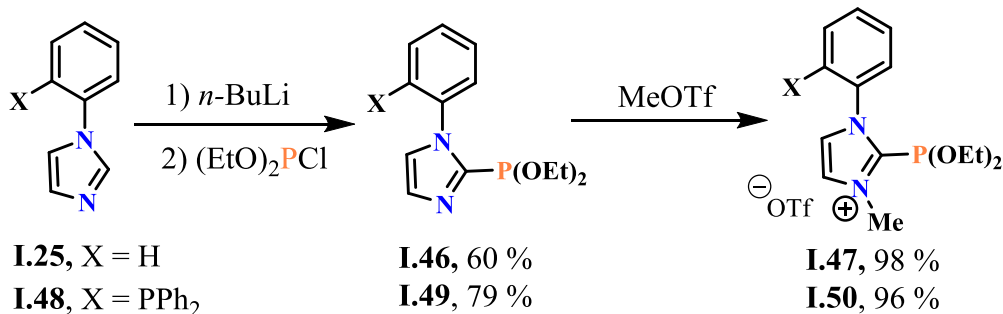
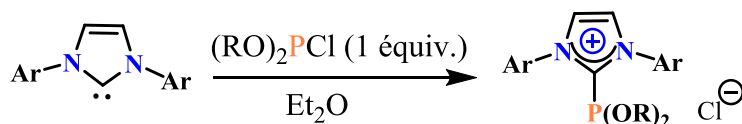


Schéma 20 : synthèse d'imidazoliophosphonites à partir de de N-arylimidazoles.

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

<sup>58</sup> 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-Me<sub>3</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)    **52a** = IMes; Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), OR = OEt, 70 %  
**51b** = IPr; Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)    **52b** = IPr; Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), OR = OEt = 89 %

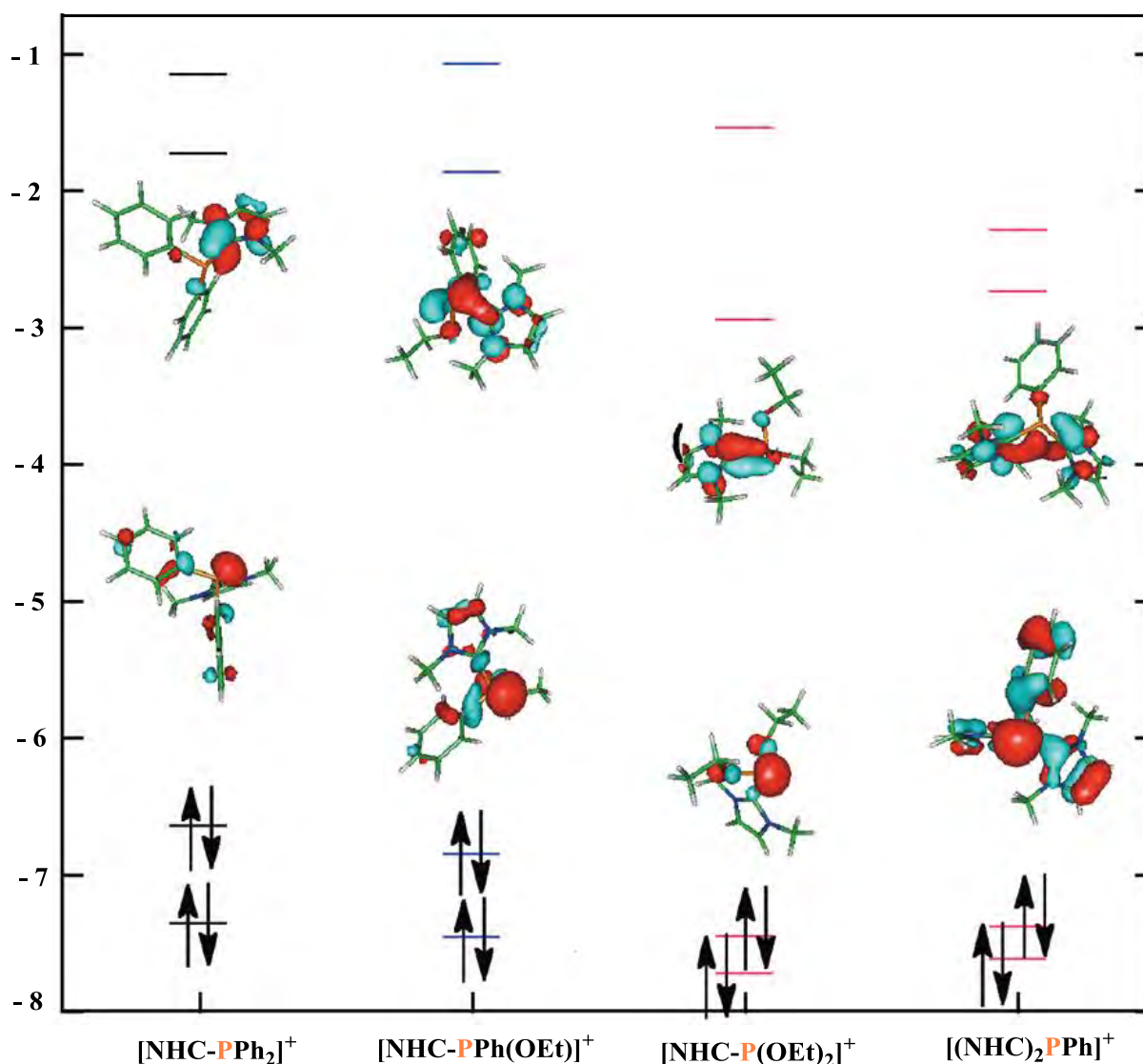
**Schéma 21** : synthèse d'imidazoliophosphonites à partir de diaminocarbènes libres.

Les amidiniophosphonites sont plus instables en solution que les amidiniophosphines parentes : leur décomposition s'effectue également par rupture de la liaison N<sub>2</sub>C-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→PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>]<sup>+</sup>, 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  $\pi^*$  du fragment NHCse mélangeant avec les orbitales  $\sigma^*_{P-C}$  ou  $\sigma^*_{P-O}$  du fragment phosphénium). Ces résultats indiquent que l'atome de phosphore de l'imidazoliophosphonite (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OEt) est moins  $\sigma$ -donneur et plus  $\pi$ -accepteur que celui de l'imidazoliophosphinite (R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = OEt) et de l'imidazoliophosphine (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ph).

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

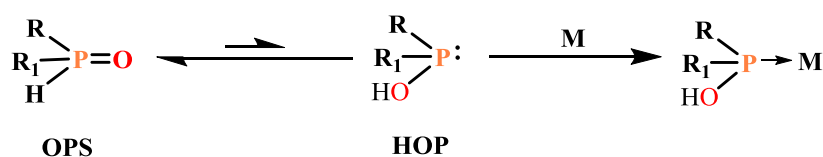


**Figure 2 :** OMFs d'adduits NHC→phosphéniums calculées au niveau PCM-B3PW91/6-31G\*\* en milieu acétonitrile ( $\epsilon = 35,688$ ).

Des calculs de fréquences d'élongation  $\nu_{CO}$  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  $[\text{RhLCl}(\text{CO})_2]$ . Les valeurs de  $\nu_{CO}$  ainsi calculées varient de  $2071,6 \text{ cm}^{-1}$  pour  $R_1 = R_2 = \text{Ph}$ , à  $2075,9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $R_1 = R_2 = \text{OEt}$ , confirmant de façon générale un caractère donneur faible, plus faible encore et comparable à celui de la trifluorophosphine ( $\nu_{CO} = 2077,9 \text{ cm}^{-1}$ ) 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.<sup>59</sup> 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).<sup>60</sup>



**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  $\alpha$  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**,<sup>61</sup> décrit par Hong *et coll.* en 2011 avoir été synthétisé à partir du 1*H*-phénylimidazole **I.25**.<sup>62</sup> 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.

<sup>59</sup> 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.

<sup>60</sup> 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.

<sup>61</sup> Résultats non publiés

<sup>62</sup> D. Hu, C. Weng, et F. Hong, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1139.

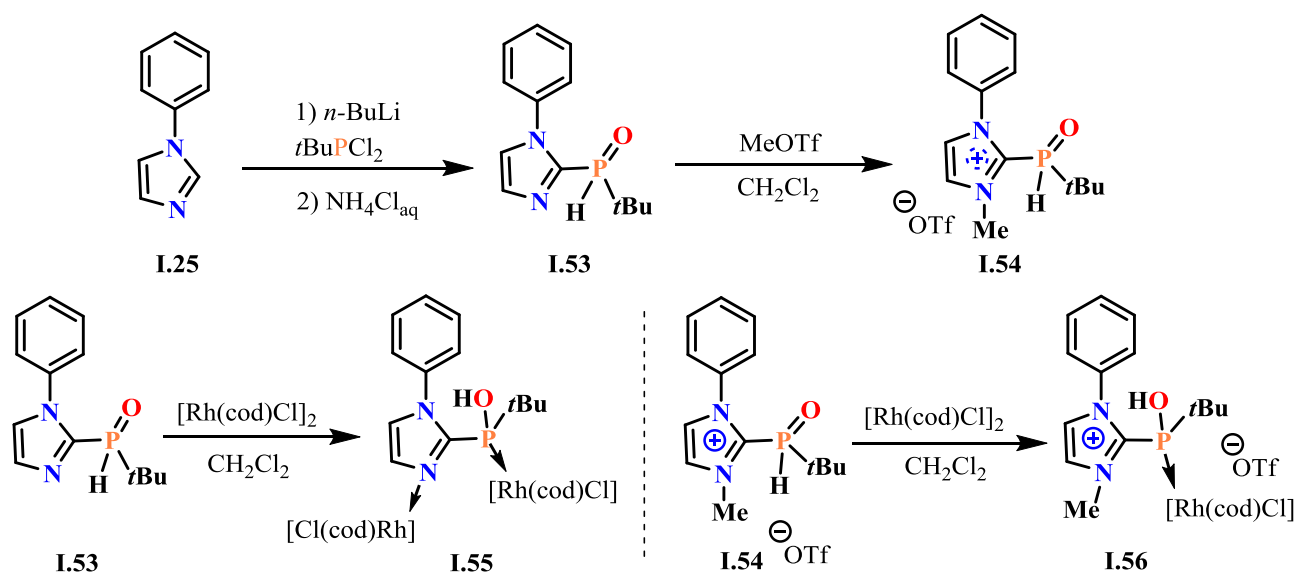


Schéma 23 : synthèse de l'imidazolio-OPS I.54 et de complexes de son tautomère HOP.

### 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  $[R_2P:]^+$  par  $\sigma$ -donation.<sup>63</sup> 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.<sup>64</sup> 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,<sup>65</sup> 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).<sup>66</sup> Dans l'équipe, la synthèse de cyclopropénylphosphines, tel que le représentant I.62 a été

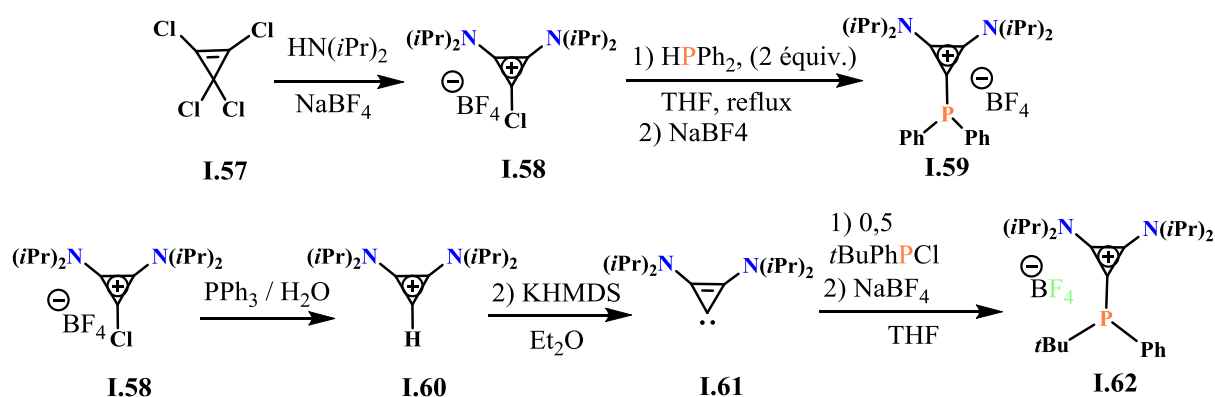
<sup>63</sup> a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 367; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 163, 71.

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

<sup>65</sup> 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.

<sup>66</sup> Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. Lillo, 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).



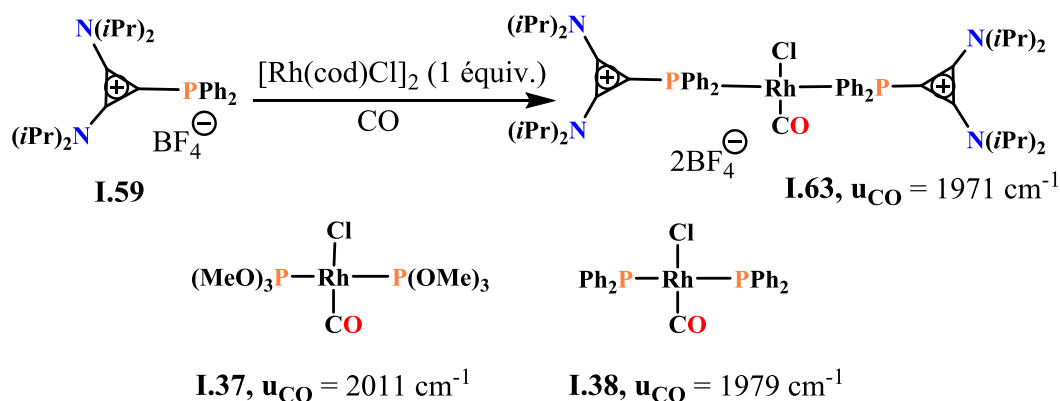
**Schéma 24** : synthèse des mono-cyclopropénylphosphines **I.59** et **I.62** en deux étapes à partir du tétrachlorocyclopropène **I.57** et du sel de cyclopropénium **I.58**, respectivement.

### 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  $\pi$ -accepteur plus marqué. Au bilan, les cyclopropénylphosphines sont donc des ligands cationiques plus donneurs que les imidazoliophosphines, résultat à relier directement avec le caractère  $\sigma$ -donneur du carbène BAC connu pour être supérieur à celui du carbène NHC.<sup>66</sup>

Le caractère donneur de la cyclopropénylphosphine **I.59** a été évalué par la mesure IR de la valeur de la fréquence d'élongation  $\nu_{\text{CO}}$  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 :  $\nu_{\text{CO}}(\mathbf{I.36}) = 2007 \text{ cm}^{-1} > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{I.34}) = 2003 \text{ cm}^{-1} > \nu_{\text{CO}}(\mathbf{I.63}) = 1971 \text{ cm}^{-1}$ .

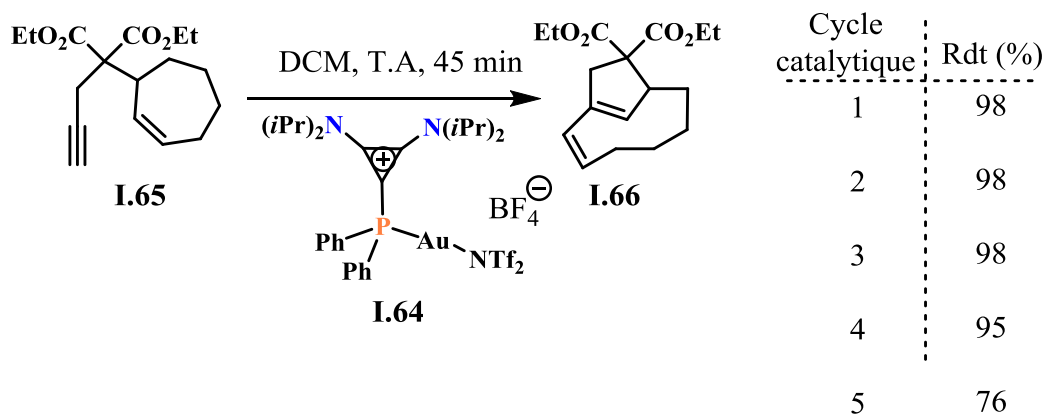




**Schéma 25** : synthèse du complexe de Rh(I) carbonyle **I.63** et comparaison des valeurs de fréquences d'élongation IR  $\nu_{\text{CO}}$  avec les complexes analogues **I.37** et **I.38**.

### 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'or **I.64** (**Schéma 26**).



**Schéma 26** : catalyse de cyclo-isomérisation d'alcynes par le complexe d'or **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 NaBF<sub>4</sub>. 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**.

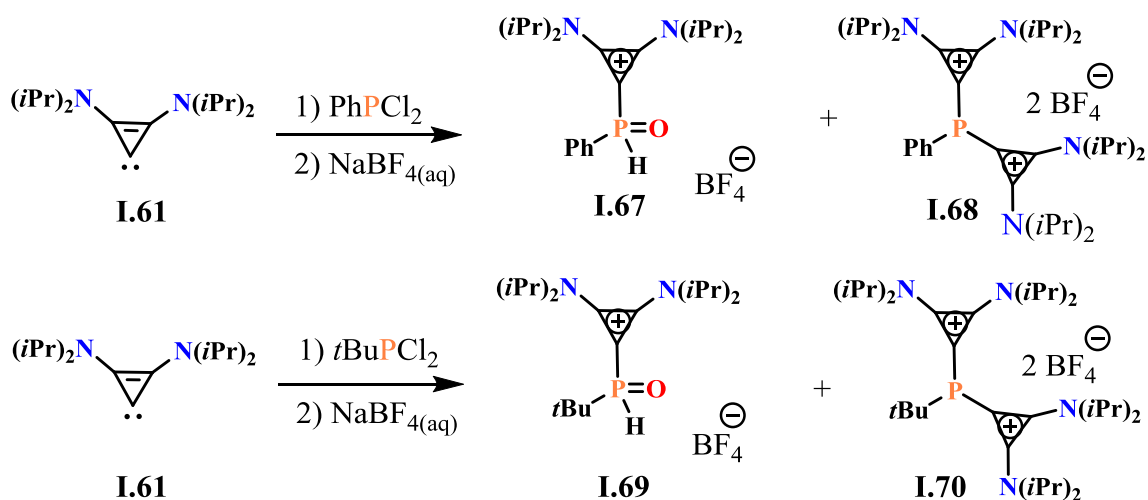


Schéma 27 : synthèse des OPS cationiques **I.67** et **I.69** par hydrolyse d'une liaison P-Cl.

## 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.<sup>67</sup> Par exemple, en série P-phénylée, l'arylphosphine PhPH<sub>2</sub> 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.

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

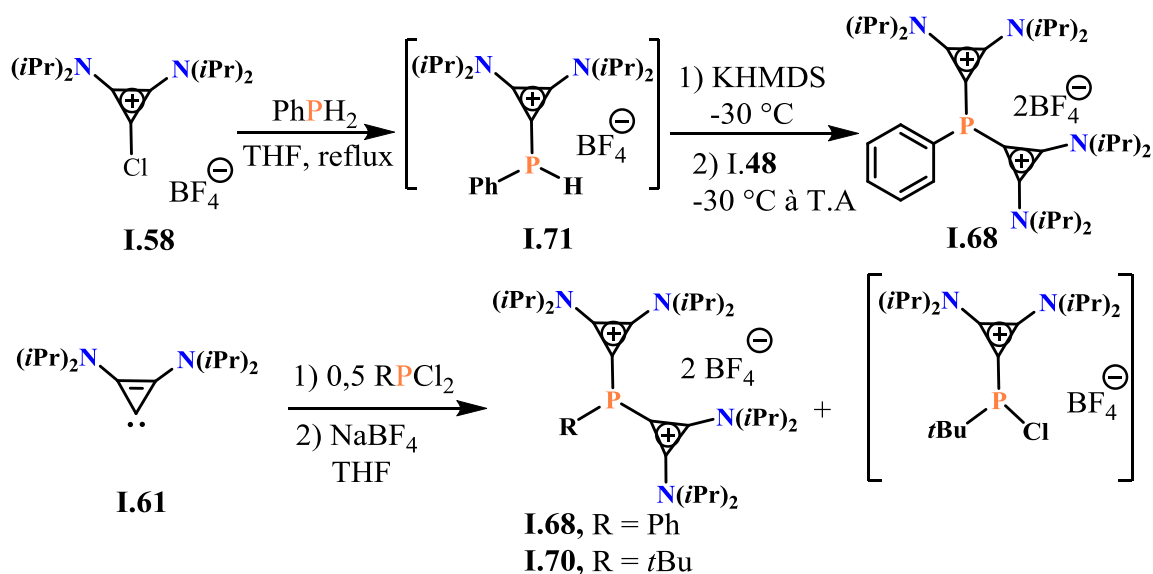


Schéma 28 : synthèse de dicyclopropénylphosphines selon deux stratégies distinctes.

### 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.

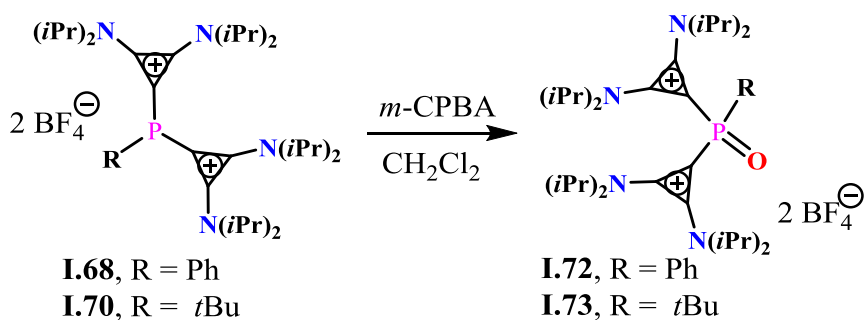


Schéma 29 : préparation des oxydes de phosphine dicationiques **I.72** et **I.73** en série dicyclopropényl.

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)  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  sur la dicyclopropénylphosphine *P-tert*-butylée **I.70** conduit aux

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

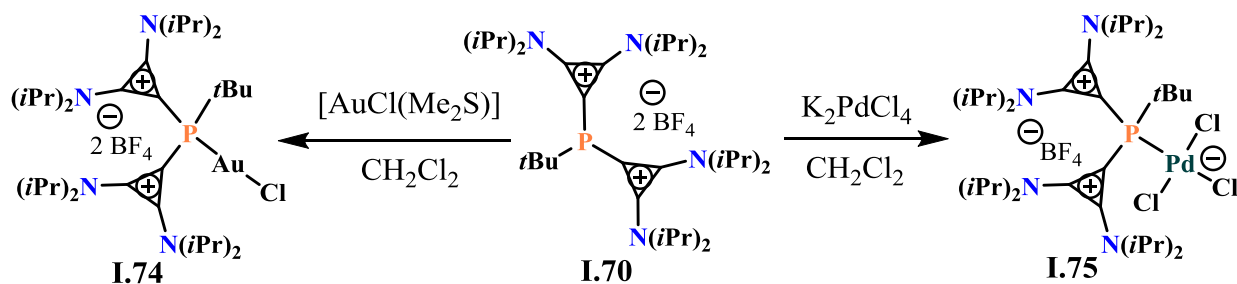


Schéma 30 : synthèse des complexes d'au(I) **I.74** et de Pd(II) **I.75** à partir du ligand dicyclopropénylphosphine **I.70**.

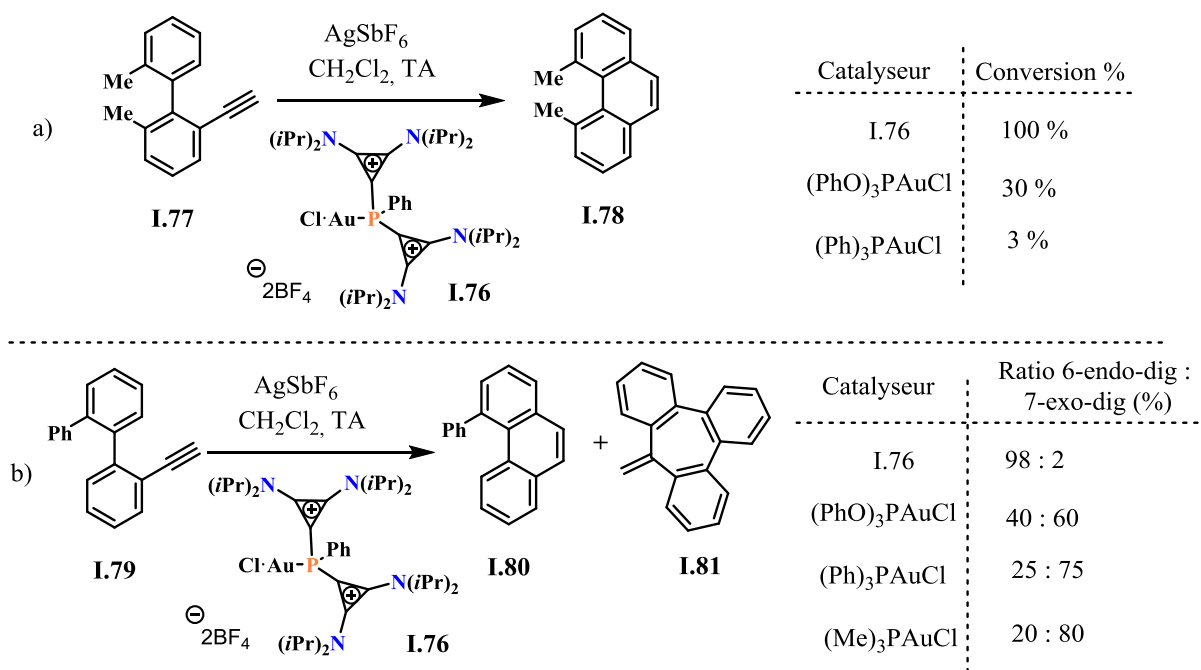
### I.2.8.3. Applications en catalyse de dicyclopropénylphosphines

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 biphényle-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).<sup>69</sup>

<sup>68</sup> Publication en préparation.

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



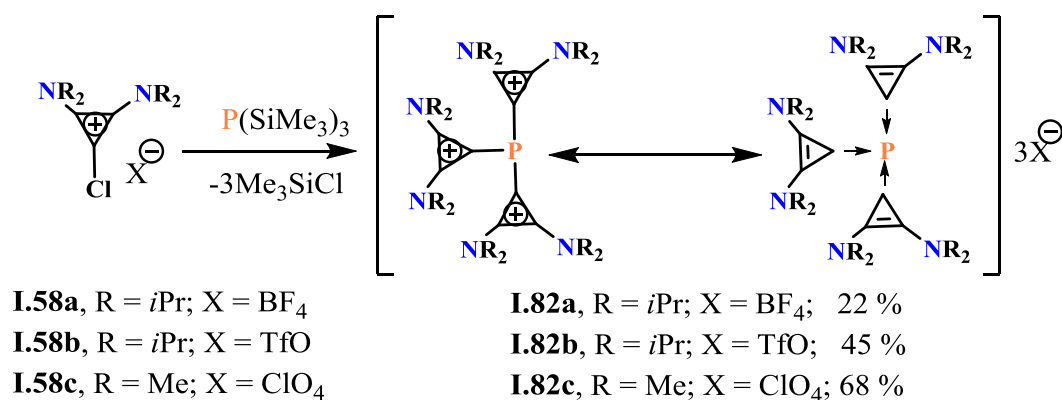
**Schéma 31** : influence du complexe d'au(I) **I.76** lors de la cyclisation catalysée des biphényles **I.77** et **I.79**.

### 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  $P(\text{SiMe}_3)_3$  permet ainsi d'obtenir la tricyclopropénylphosphine **I.82** après élimination de trois équivalents de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (**Schéma 32**).<sup>70</sup> Le changement de l'anion tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) par l'anion triflate ( $\text{OTf}^-$ ) 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*Pr<sub>2</sub>. En utilisant des groupements N-Me, le trication **I.63c** est en effet obtenu avec un rendement supérieur de 68 %.

<sup>70</sup> 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.

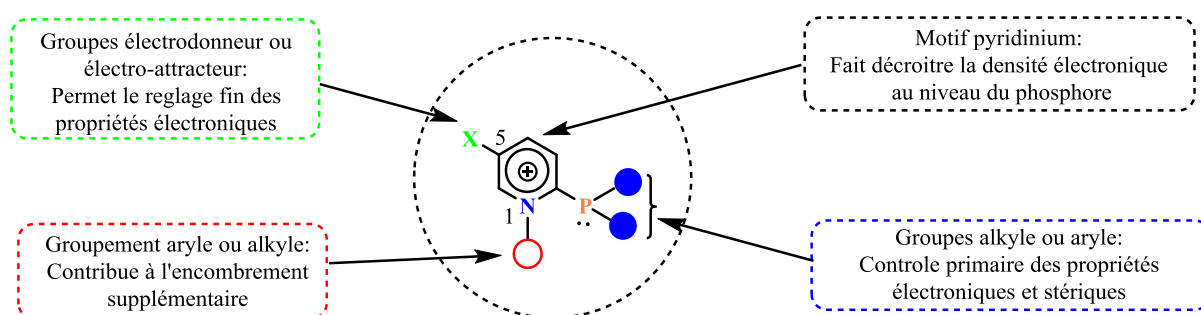


**Schéma 32** : synthèse des tri-cyclopropénylphosphines **I.82a-c** à partir des sels de chlorocyclopropénium **I.58a-c**.

## I.2.10. Les pyridiniophosphines

### I.2.10.1. Méthode de synthèse de pyridiniophosphines

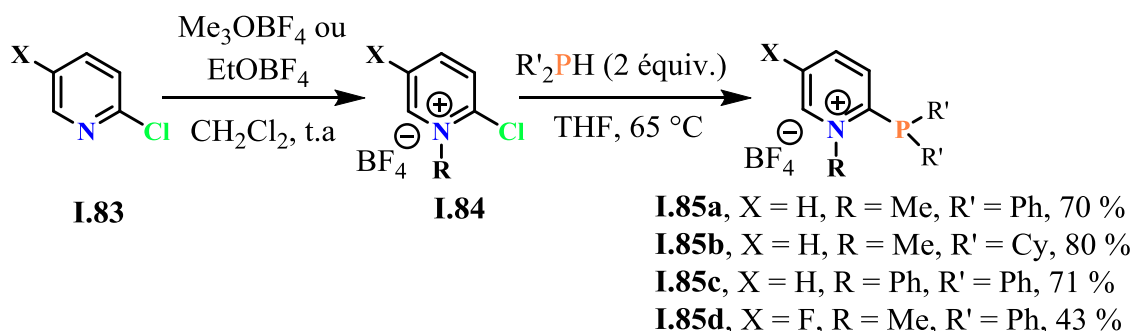
Tout récemment, M. Alcarazo *et coll.* ont synthétisé une nouvelle famille de phosphines cationiques, à savoir des pyridiniophosphines *via* une méthode simple et modulable.<sup>71</sup> Ce nouveau type de phosphines  $\alpha$ -cationiques présente deux avantages principaux : i) les orbitales  $\pi^*$  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.

<sup>71</sup> 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.<sup>72</sup> De plus, le degré de pyramidalisation autour de l'atome de phosphore (61,3 %) est légèrement plus important que celui observé pour PPh<sub>3</sub> (56,7 %),<sup>73</sup> indiquant une certaine rétention du doublet libre par l'atome de phosphore.

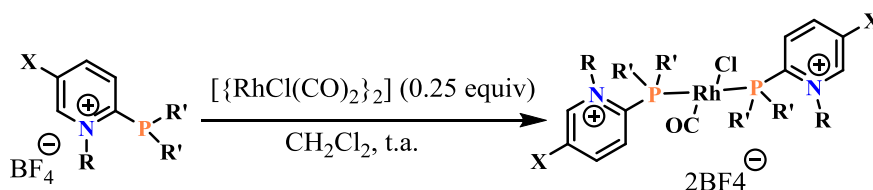
#### I.2.10.2. Évaluation du caractère donneur de pyridiniophosphines

Le caractère donneur de cette nouvelle famille de phosphines cationiques a été évalué de façon classique par l'analyse des fréquences d'élongation  $\nu_{\text{CO}}$  dans les complexes *trans*-[RhCl(CO)L<sub>2</sub>]. Les valeurs mesurées de  $\nu_{\text{CO}}$  sont ainsi situées dans la zone des ligands

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

<sup>73</sup> 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).



|   |   |
|---|---|
| <b>I.86a</b> , X = H, R = Me, R' = Ph, 99 %;  | $n_{\text{co}} = 1996$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.398$ |
| <b>I.86d</b> , X = F, R = Me, R' = Ph, 77 %;  | $n_{\text{co}} = 1994$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.355$ |
| <b>I.86e</b> , X = CF <sub>3</sub> , R = Me, R' = Ph, 57 %;   | $n_{\text{co}} = 2004$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.436$ |
| <b>I.86f</b> , X = F, R = Me, R' = Cy,  | $n_{\text{co}} = 1982$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.297$ |
| <b>I.86g</b> , X = OMe, R = Me, R' = Cy, 74 %;  | $n_{\text{co}} = 1974$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.269$ |
| <b>I.86h</b> , X = CF <sub>3</sub> , R = Et, R' = 3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ; | $n_{\text{co}} = 2001$ ; $E_p(\text{ox}) = 1.578$ |
| (MeO) <sub>3</sub> 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 CF<sub>3</sub> semble être plus donneur que le ligand du complexe **I.86e** qui a le même squelette mais qui ne présente qu'un seul substituant CF<sub>3</sub> (Schéma 34). Ce résultat semble indiquer que dans les complexes de Rh(I) **I.86a-h**, les fréquences d'élongation  $\nu_{\text{CO}}$  sont influencées non seulement par les propriétés électroniques des ligands, mais aussi par des facteurs stériques.<sup>74</sup> 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.<sup>75</sup> 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)<sub>3</sub>P, alors que les ligands des complexes **I.86a**, **I.86d**, **I.86e**, et **I.86h** sont plus faiblement donneurs (Schéma 34).

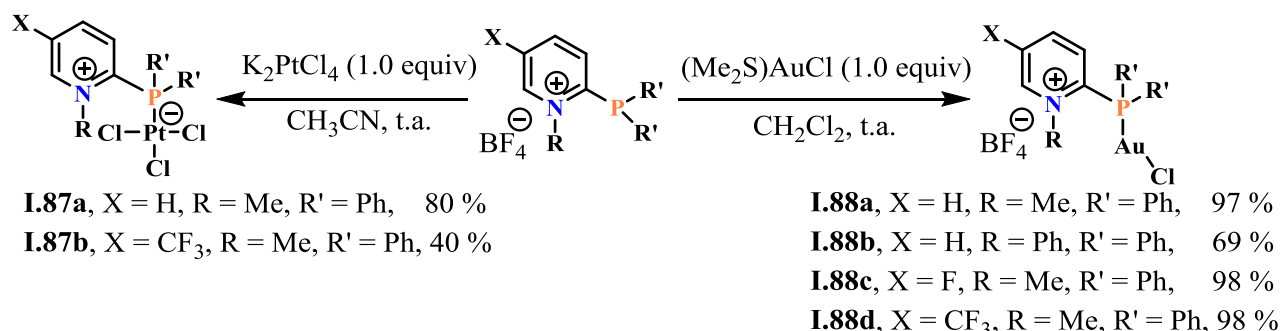
### I.2.10.3. Utilisation en catalyse de pyridiniophosphines

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 K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> et (Me<sub>2</sub>S)AuCl sur les ligands pyridiniophosphines correspondants (Schéma 35).

<sup>74</sup> 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. Luga, G. Lavigne, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4643.

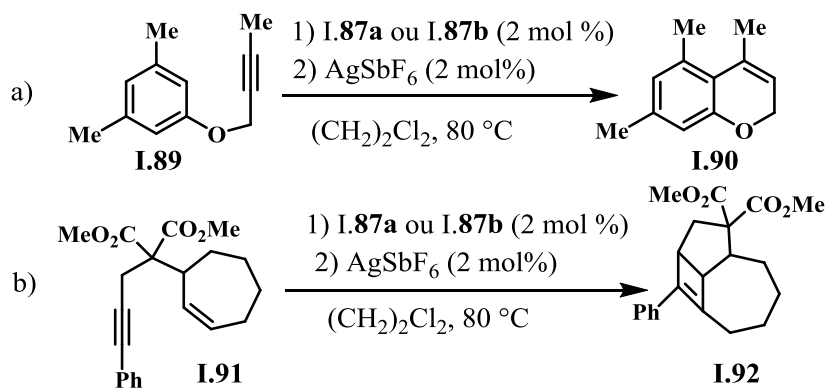
<sup>75</sup> a) C. Palau, Y. Berchadsky, F. Chalier, J. P. Finet, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 158; b) J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11205.





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

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**).

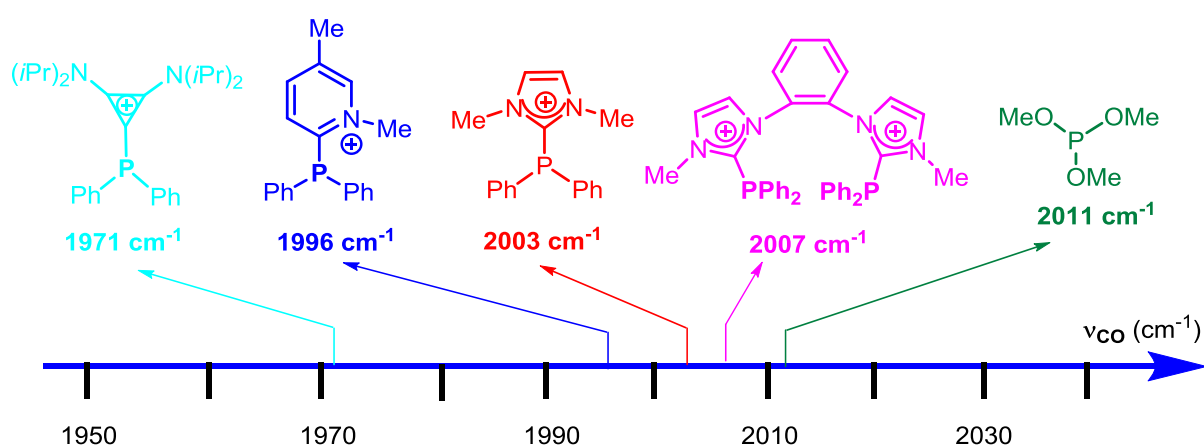


**Schéma 36** : effets des ligands pyridinophosphines dans des complexes de Pt(II) **I.9a-b** pour des réactions de cyclisation électrophile et de cyclo-isomérisation.

### 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  $\nu_{\text{CO}}$  dans des complexes de rhodium carbonyle de formule générale  $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}]$  (**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  $\alpha$ -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 ( $\nu_{CO}$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\alpha$ -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 carbone BAC fortement  $\sigma$ -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 'carbone  $\rightarrow$  phosphénium'.



***RESULTATS ET DISCUSSION***

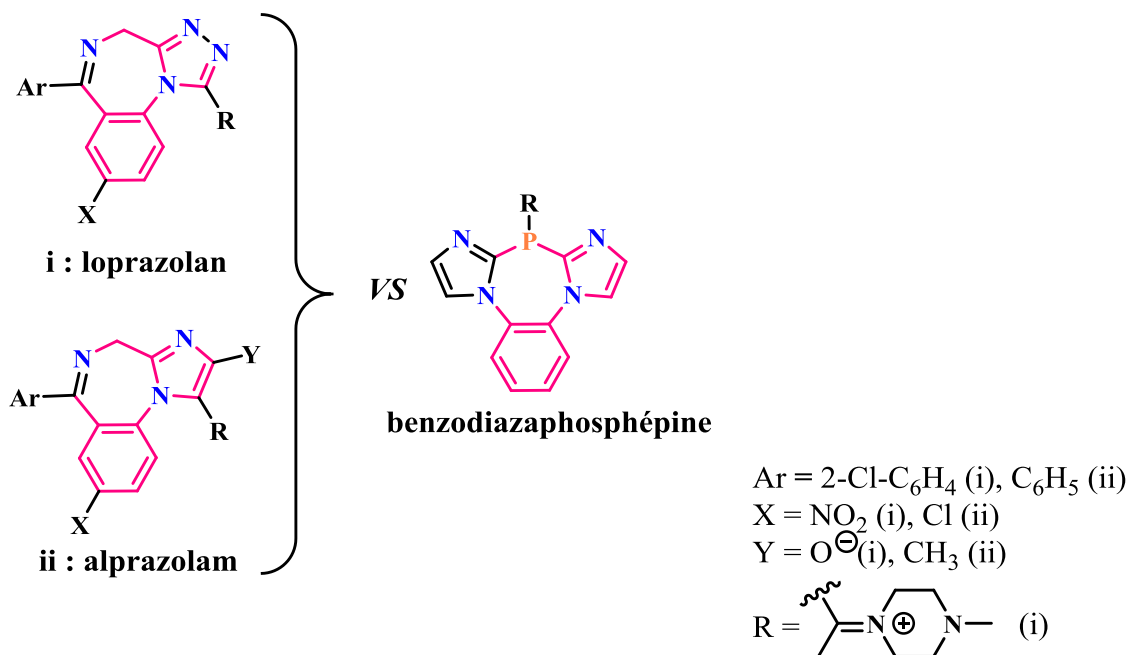


## II. Résultats et discussion

### II.1. Contexte

Le projet envisage des phosphines  $\alpha$ -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**).<sup>76,77</sup>

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<sup>®78</sup> et l'alprazolam<sup>®79</sup> (**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-**

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

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

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

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

b),<sup>76, 77</sup> aucune coordination vis-à-vis de divers acides de Lewis (métal ou chalcogène promu : 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 NMe<sub>2</sub> et NiPr<sub>2</sub>, ainsi ont donc été considérées.<sup>80</sup> L'effet du substituant P-exocyclique neutre (Ph vs *t*Bu vs NR<sub>2</sub>) sur la chimie de coordination a été examiné.

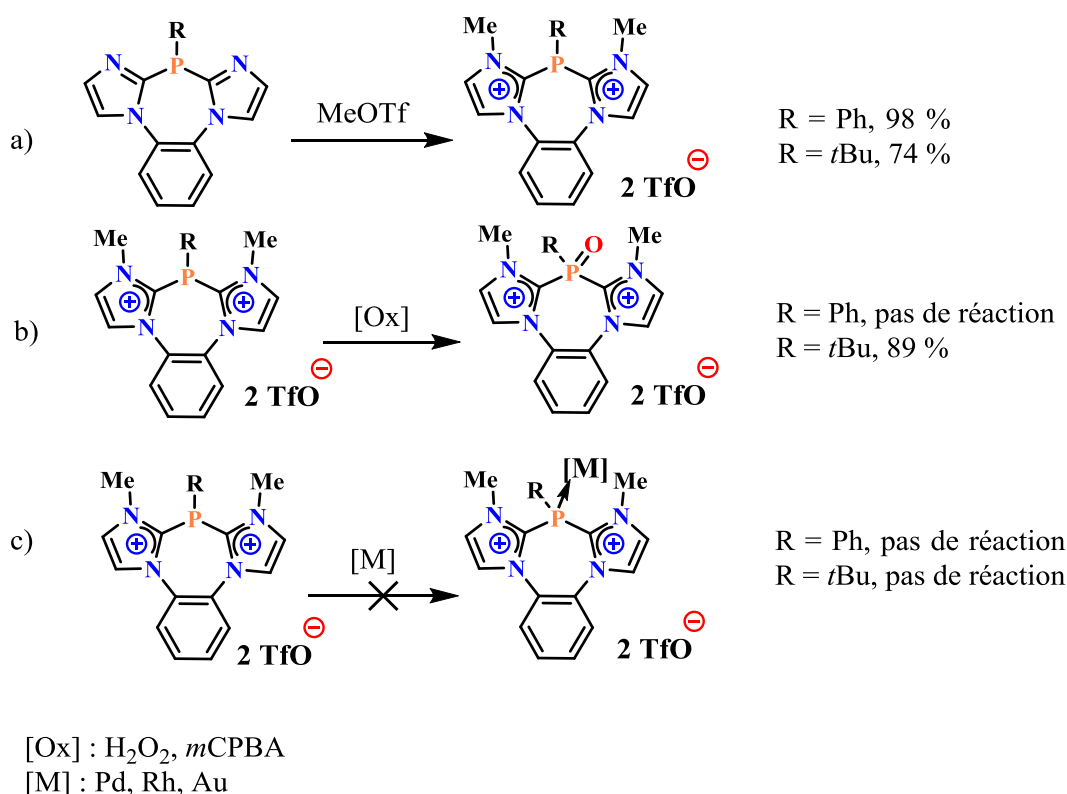


Schéma 38 : synthèse et coordination de diimidazolio-phosphines diversement P-substituées.

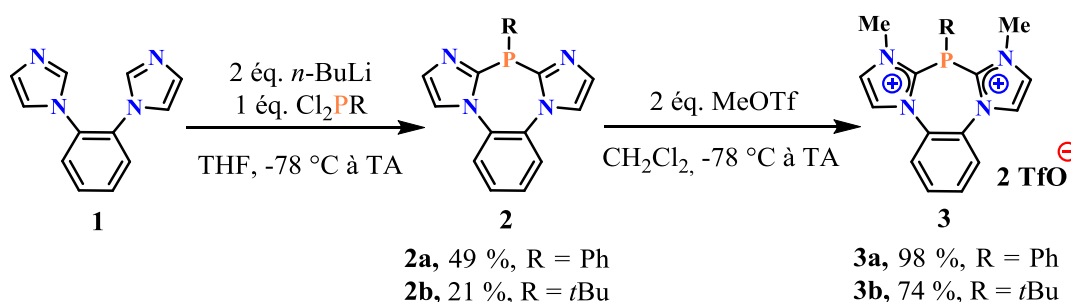
## II.2. Travaux antérieurs de l'équipe sur les diimidazo- et diimidazolio-phosphines cycliques

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.

<sup>80</sup> 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<sub>2</sub>PR, 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>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 <sup>31</sup>P, **2b** résonne à champ beaucoup plus faible ( $\delta_P = -19,7$  ppm) que son analogue P-phénylé **2a** ( $\delta_P = -60,8$  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 <sup>31</sup>P de **3a** ( $\delta_P = -76,2$  ppm) et **3b** ( $\delta_P = -48,6$  ppm) se sont avérés plus blindés que ceux de leurs précurseurs neutres **2a** ( $\delta_P = -60,8$  ppm) et **2b** ( $\delta_P = -19,7$  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<sub>2</sub>O pour **3a**, et THF/Et<sub>2</sub>O pour **3b**.



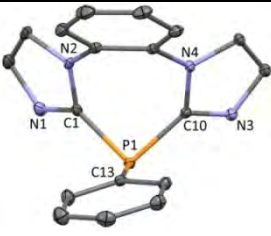

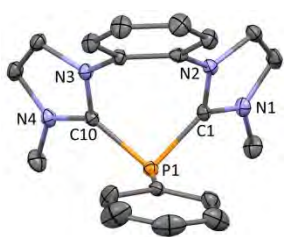
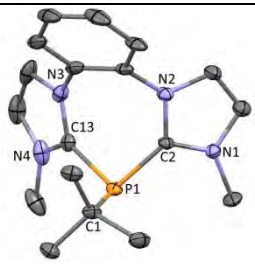
**Schéma 39** : synthèse de diimidazo- et diimidazoliophosphines.

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.

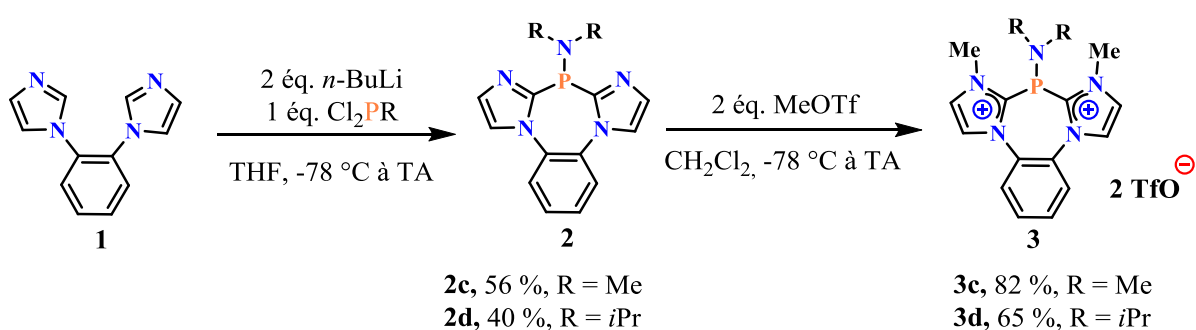
**Tableau 2** : structures et paramètres cristallographiques des phosphines **2a**, **2b**, **3a** et **3b**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

| Structures   | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins   |
|--|---|--|
|  <p><b>2a</b></p>   | <p>C1-P1 = 1.8084(12)<br/>                     C13-P1 = 1.8279(12)<br/>                     N1-C1 = 1.3229(16)<br/>                     N2-C1 = 1.3818(14)</p> <p>C1-P1-C10 = 95.75(5)<br/>                     C1-P1-C13 = 101.02(5)<br/>                     C10-P1-C13 = 103.40(6)</p>                                       | <p>formule : C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>P<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>C 1 c 1</i></p>  |
|  <p><b>2b</b></p>  | <p>C1-P1 = 1.8055(9)<br/>                     C13-P1 = 1.8696(15)<br/>                     N1-C1 = 1.3215(12)<br/>                     N2-C1 = 1.3838(11)</p> <p>C1-P1-C10 = 99.43(6)<br/>                     C1-P1-C13 = 107.11(4)<br/>                     C10-P1-C13 = 107.11(4)</p>  | <p>formule : C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>P<br/>                     système : orthorhombique<br/>                     groupe d'espace : <i>P n m a</i></p>  |
|  <p><b>3a</b></p> | <p>C1-P1 = 1.818(3)<br/>                     C13-P1 = 1.825(3)<br/>                     N1-C1 = 1.339(3)<br/>                     N2-C1 = 1.352(4)<br/>                     N1-C19 = 1.468(4)</p> <p>C1-P1-C10 = 92.61(12)<br/>                     C1-P1-C13 = 100.59(13)<br/>                     C10-P1-C13 = 102.29(13)</p> | <p>formule : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub><br/>                     système : orthorhombique<br/>                     groupe d'espace : <i>P b c a</i></p>   |
|  <p><b>3b</b></p> | <p>C1-P1 = 1.830(6)<br/>                     C13-P1 = 1.862(7)<br/>                     N1-C1 = 1.334(8)<br/>                     N2-C1 = 1.357(7)<br/>                     N1-C17 = 1.477(8)</p> <p>C1-P1-C10 = 95.5(3)<br/>                     C1-P1-C13 = 109.1(3)<br/>                     C10-P1-C13 = 108.7(3)</p>       | <p>formule : C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub><br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P 1 2 1/n 1</i></p> |

### II.3. Synthèse et caractérisation de diimidazo- et diimidazio-diazaphosphépinés : 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


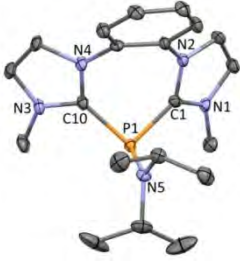
dans les séries P-phényle et P-alkyle (**Schéma 40**). Les diimidazo/phosphines **2c** et **2d**, obtenues avec des rendements respectifs de 56 et 40 %, se caractérisent en RMN  $^{31}\text{P}$  par un important déblindage à  $\delta_{\text{P}} = +30,2$  ppm et  $\delta_{\text{P}} = +15,1$  ppm par rapport 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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/ $\text{Et}_2\text{O}$  à  $-20$ °C pour **2d**, MeCN/ $\text{Et}_2\text{O}$  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<sub>2</sub> 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   |
|--|---|--|
|  <p><b>2d</b></p> | <p>C1-P1 = 1.8329(14)<br/>                     C10-P1 = 1.8302(14)<br/>                     N5-P1 = 1.6490(12)<br/>                     N1-C1 = 1.3229(16)<br/>                     N2-C1 = 1.3847(18)</p> <p>C1-P1-C10 = 93.97(6)<br/>                     C1-P1-N5 = 105.97(6)<br/>                     C10-P1-N5 = 106.29(6)</p> | <p>formule : C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>P<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : P 1 21/c 1</p>  |
|  <p><b>3d</b></p> | <p>C1-P1 = 1.808(4)<br/>                     C10-P1 = 1.848(5)<br/>                     N5-P1 = 1.676(4)<br/>                     N1-C1 = 1.339(6)<br/>                     N2-C1 = 1.320(6)</p> <p>C1-P1-C10 = 92.55(6)<br/>                     C1-P1-N5 = 109.27(6)<br/>                     C10-P1-N5 = 111.13(6)</p>           | <p>formule : C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub><br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : P 1 21/n 1</p> |

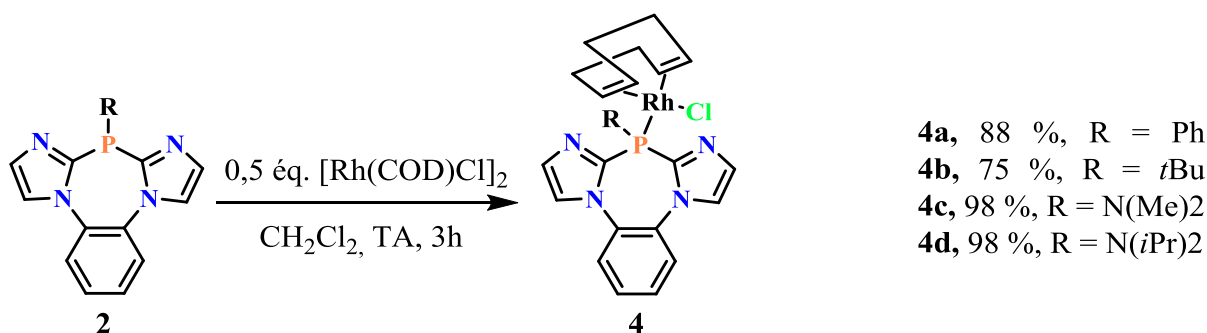
## II.4. Chimie de coordination de benzodiazéphosphines neutres (BODIMOP)

### 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 benzodiazéphosphines neutres (telles que **2a-d**) et les benzodiazéphosphines dicationiques (telles que **3a-d**). L'acronyme BODIMOP est choisi pour se distinguer du DIMOP, ligand diphosphinite dérivé du (*D*)-manitol utilisé par Chan.<sup>81</sup> 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 (AX<sub>2</sub>E) (les doublets des atomes d'azote tricoordinés (AX<sub>3</sub>E) sont en effet difficilement accessibles car impliqués dans la délocalisation  $\pi$  des noyaux imidazoles).

L'ajout d'un demi-équivalent de [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> 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**).

<sup>81</sup> 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 <sup>31</sup>P à champ faible sous forme de doublet, avec une constante de couplage <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> 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 <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> 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/Et<sub>2</sub>O (**Tableau 4**)

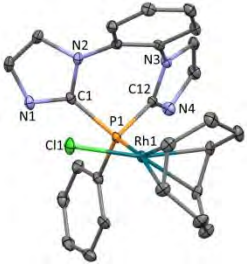
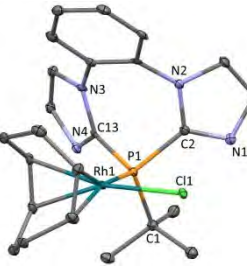
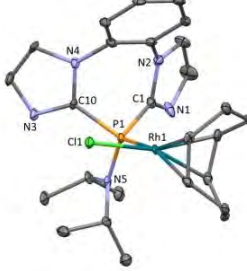
**Tableau 4** : caractéristiques structurales et spectroscopiques des BODIMOP (**2a-d**) et leurs complexes (**4a-d**).

| Complexes (ligands) | $\delta$ <sup>31</sup> P (ppm) <sup>a</sup> | <sup>1</sup> J <sub>PRh</sub> (Hz) | distances P-Rh (Å) <sup>b</sup> |
|---------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|
| <b>4a (2a)</b>      | +7,7 (-60,8)                                | 160,0                              | 2,2854(6)                       |
| <b>4b (2b)</b>      | +14,5 (-19,7)                               | 151,9                              | 2,2905(14)                      |
| <b>4c (2c)</b>      | +58,5 (+30,2)                               | 183,7                              | -                               |
| <b>4d (2d)</b>      | +53,2 (+15,1)                               | 167,6                              | 2,2626(17)                      |

a) 202,53 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 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).

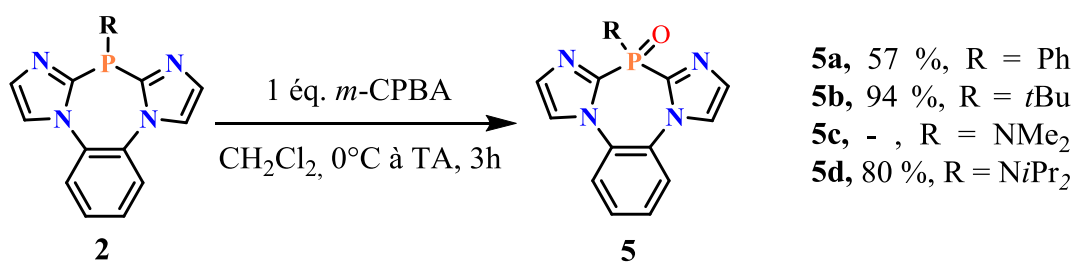
**Tableau 5** : données cristallographiques des complexes de Rh(I) **4a**, **4b** et **4d**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

| Structures  | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins  |
|---|---|---|
|  <p><b>4a</b></p>  | <p>C1-P1 = 1.815(3)<br/>                     C13-P1 = 1.811(2)<br/>                     P1-Rh1 = 2.2854(6)</p> <p>C1-P1-C10 = 95.80(11)<br/>                     C1-P1-C13 = 105.26(11)<br/>                     C10-P1-C13 = 103.70(11)<br/>                     C1-P1-Rh1 = 110.93(8)<br/>                     C13-P1-Rh1 = 121.72(8)</p> | <p>formule : C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>4</sub>PRh<br/>                     système : triclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P</i> -1</p>                   |
|  <p><b>4b</b></p>  | <p>C1-P1 = 1.812(5)<br/>                     C13-P1 = 1.873(5)<br/>                     P1-Rh1 = 2.2905(14)</p> <p>C1-P1-C10 = 96.1(2)<br/>                     C1-P1-C13 = 105.2(2)<br/>                     C10-P1-C13 = 115.65(18)<br/>                     C1-P1-Rh1 = 111.71(17)<br/>                     C13-P1-Rh1 = 118.88(18)</p>  | <p>formule : C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>ClN<sub>4</sub>PRh<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P</i> 1 2<sub>1</sub>/n 1</p> |
|  <p><b>4d</b></p> | <p>C1-P1 = 1.827(7)<br/>                     N5-P1 = 1.654(5)<br/>                     P1-Rh1 = 2.2626(17)</p> <p>C1-P1-C10 = 95.6(3)<br/>                     C1-P1-N5 = 107.8(3)<br/>                     C10-P1-N5 = 107.7(3)<br/>                     C1-P1-Rh1 = 112.5(2)<br/>                     N5-P1-Rh1 = 115.6(2)</p>            | <p>formule : C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>5</sub>PRh<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P</i> 2<sub>1</sub>/c</p>     |

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 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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 <sup>31</sup>P, 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   |
|------------------|--|--|
| <p><b>5b</b></p> | C1-P1 = 1.8071(9)<br>C10-P1 = 1.8033(11)<br>C13-P1 = 1.8289(10)<br>C1-N1 = 1.3178(13)<br>C1-N2 = 1.3754(13)<br>P1=O = 1.4848(7)<br><br>C1-P1-C10 = 98.70(4)<br>C1-P1-C13 = 108.07(5)<br>C10-P1-C13 = 108.34(5) | formule : C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1</sub> P <sub>1</sub><br>système : orthorhombique<br>groupe d'espace : <i>Pbc</i> a |

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.

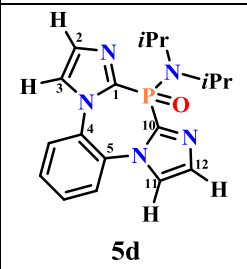
✓ Oxydation en version *P*-diméthylamino (**5c**)

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  $^{31}\text{P}$  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  $\text{NMe}_2$  et la sensibilité cinétique de la liaison  $(\text{O})\text{P}-\text{NMe}_2$

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

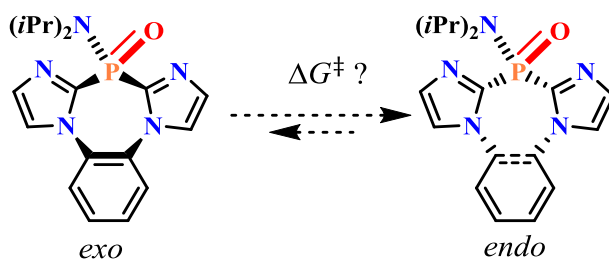
L'oxydation du BODIMOP **2d** conduit à un mélange de deux isomères de l'oxyde attendu **5d** mis en évidence par deux signaux RMN  $^{31}\text{P}$  singulets à  $\delta_{\text{P}} = +3,2$  ppm et  $\delta_{\text{P}} = -8,7$  ppm dans un rapport 1 : 3. La spectrométrie de masse indique en effet la présence 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  $^{13}\text{C}$  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  $J_{\text{CP}}$  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  $\text{NiPr}_2$ ).

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

a) 202,53 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  b) 125,80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

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  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , 1D-2D et à température variable ont été conduites. Ces deux isomères ont été supposés et démontrés correspondre aux stéréo-conformères **5d-endo**, où  $\text{NiPr}_2$  est orienté *syn* vis-à-vis du pont *o*-phénylène, et **5d-exo** où  $\text{NiPr}_2$  est orienté *anti* vis-à-vis du pont *o*-phénylène, (Schéma 43) qui diffèrent par l'orientation du groupement  $\text{NiPr}_2$  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  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (**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  $\text{NiPr}_2$  se situe donc du même côté que le phénylène. Pour rappel, un seul isomère du précurseur **2d** avait été observé avec le substituant  $\text{NiPr}_2$  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.

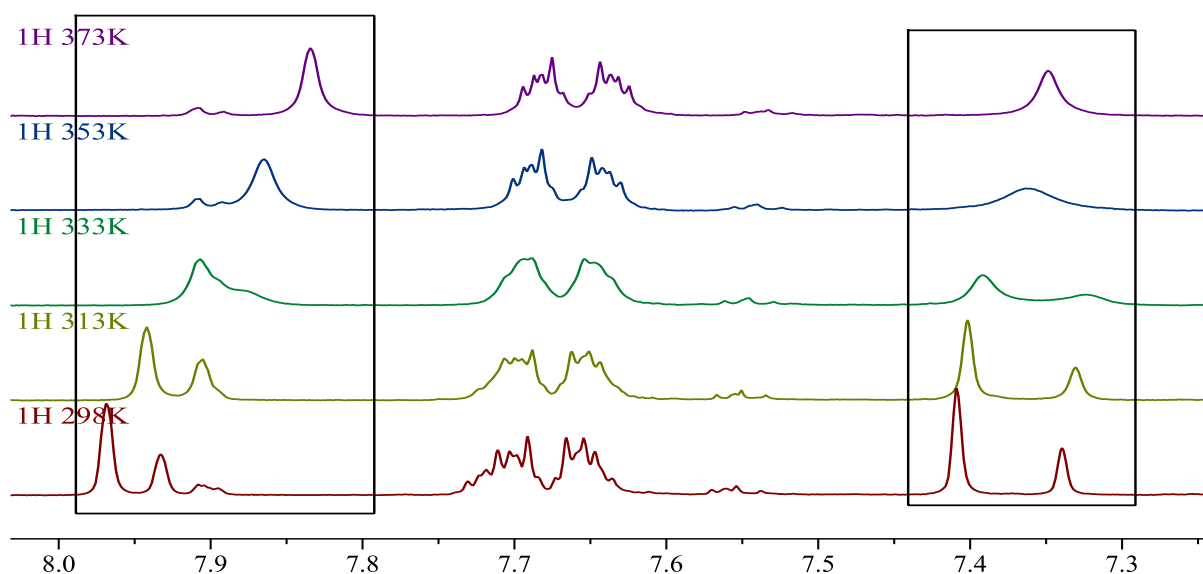
| Structure             | Distances (Å) et angles ( $^\circ$ )  | Paramètres cristallins   |
|-----------------------|---|--|
| <p><b>5d-endo</b></p> | $\text{C1-P1} = 1.7976(18)$<br>$\text{C10-P1} = 1.8001(18)$<br>$\text{N5-P1} = 1.6512(15)$<br>$\text{C1-N1} = 1.316(2)$<br>$\text{C1-N2} = 1.376(2)$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

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

Une étude RMN  $^1\text{H}$  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

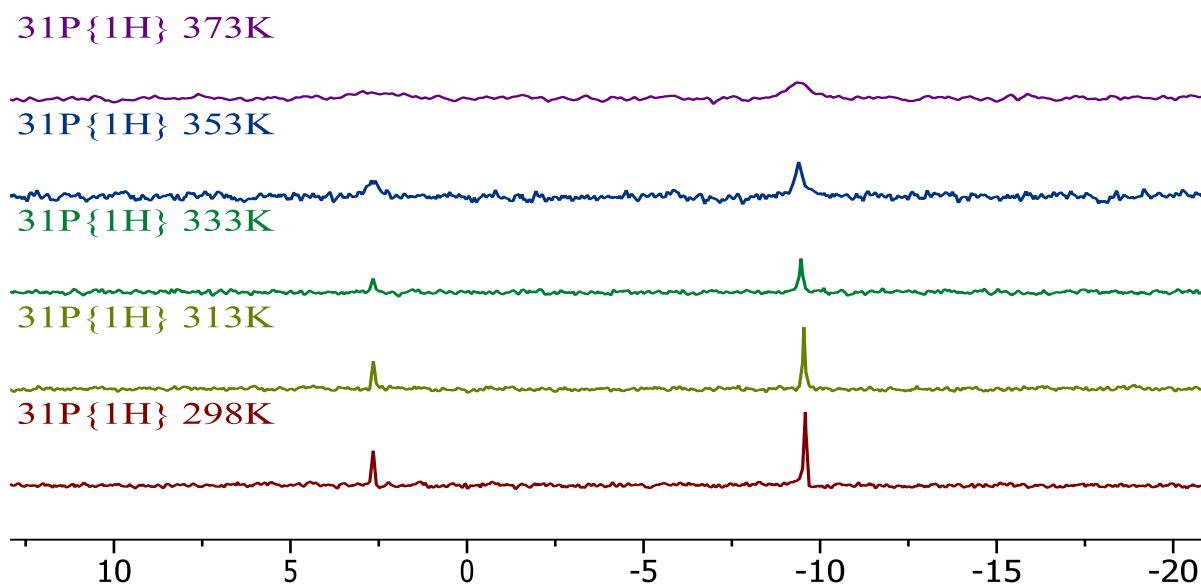


observés (**Figure 5**), démontrant ainsi un processus d'échange dynamique entre les formes *endo* et *exo* de **5d**.

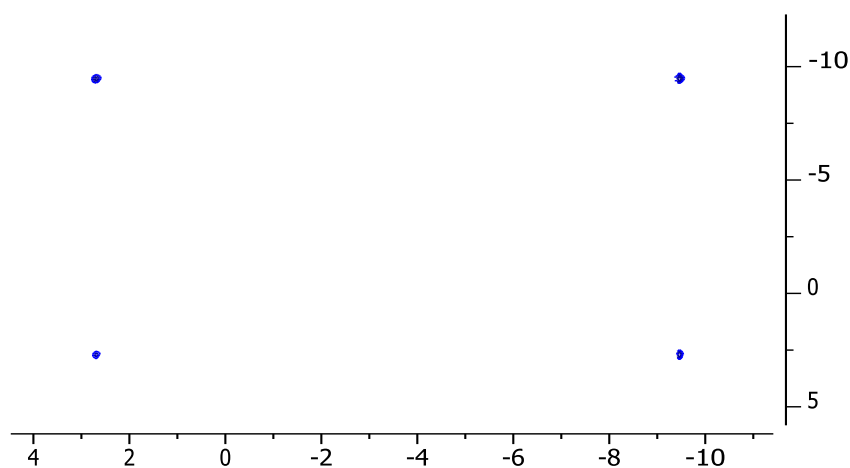


**Figure 5** : spectre RMN  $^1\text{H}$  à température variable (298-373 K) des oxydes de phosphine **5d-endo** et **5d-exo** enregistré dans le DMSO- $d^6$  à 500 MHz.

Dans une expérience RMN  $^{31}\text{P}$  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  $^{31}\text{P}$ . L'élargissement observé indique donc que la température de coalescence  $^{31}\text{P}$  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  $^1\text{H}$  (**Figure 7**).



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



**Figure 7** : spectre EXSY  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à 333 K dans le  $\text{DMSO-}d^6$  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) :

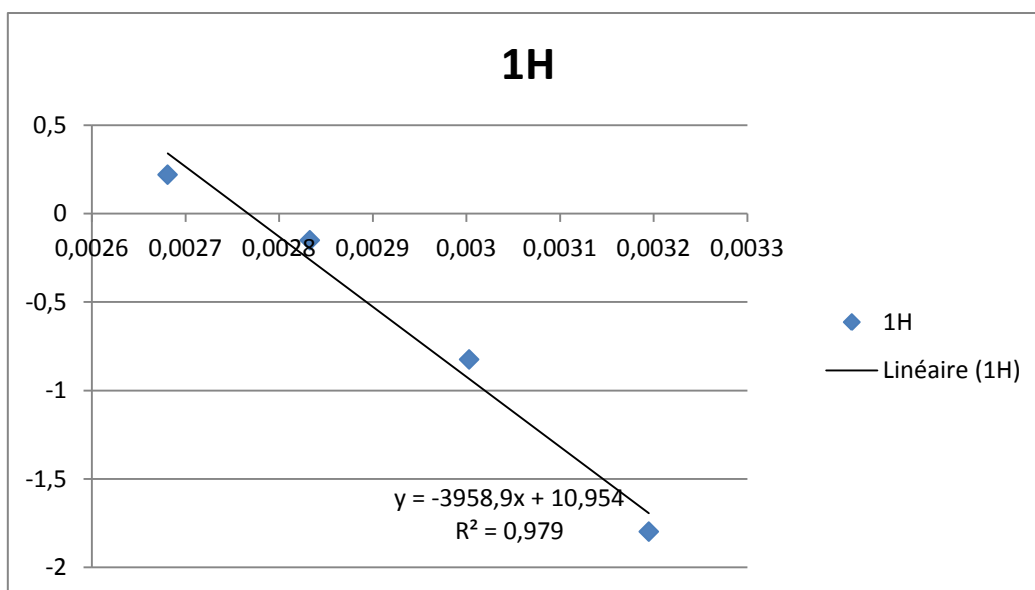
$$\log \frac{k}{T} = 10,32 - \frac{\Delta H^\ddagger}{4,58 T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4,58} \quad (3)$$

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  $^1\text{H}$  à température variable du mélange **5d** (DMSO- $d^6$ , 500,33 MHz).

| $T$ (K)    | $k$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|------------|-------------------------|
| 313        | 5                       |
| <b>333</b> | <b>58</b> (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  $^1\text{H}$  à température variable dans 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

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

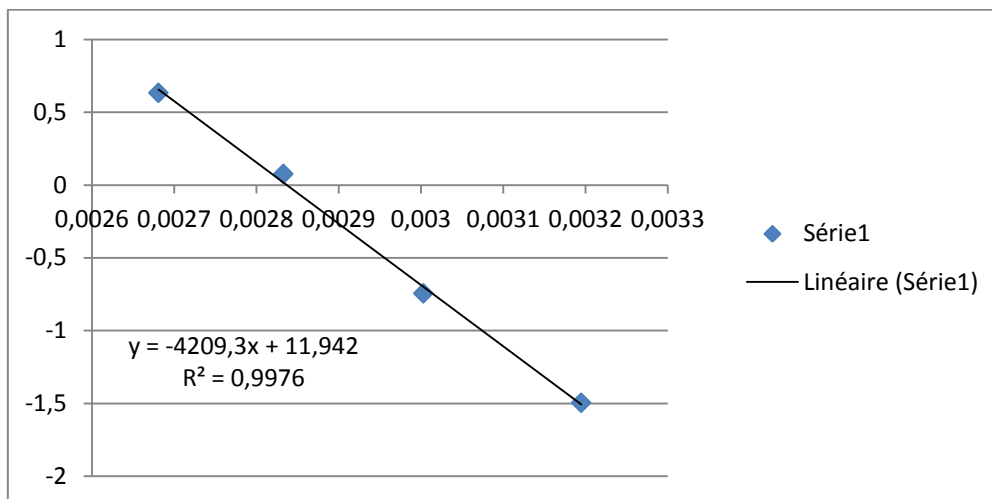
A 298 K, l'enthalpie libre d'activation est donc

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

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  $^{31}\text{P}$  (**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  $^{31}\text{P}$  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  $^{31}\text{P}$  à température variable dans DMSO- $d^6$  (500,33 MHz).

Les valeurs exactes obtenues sont :

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

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

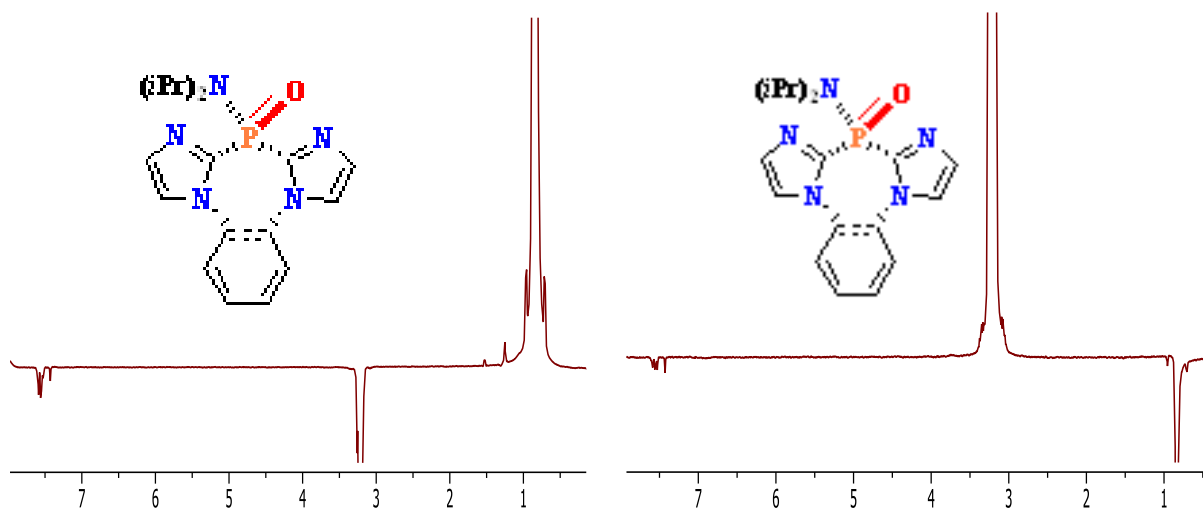
**Tableau 11** : température de coalescence en RMN  $^{31}\text{P}$  théorique.

| $T$ (K)    | $k$ ( $s^{-1}$ )                         |
|------------|--|
| 313        | 10                                       |
| 333        | 60                                       |
| 353        | 420                                      |
| 373        | 1600                                     |
| <b>403</b> | <b>15000</b><br>(coalescence extrapolée) |

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

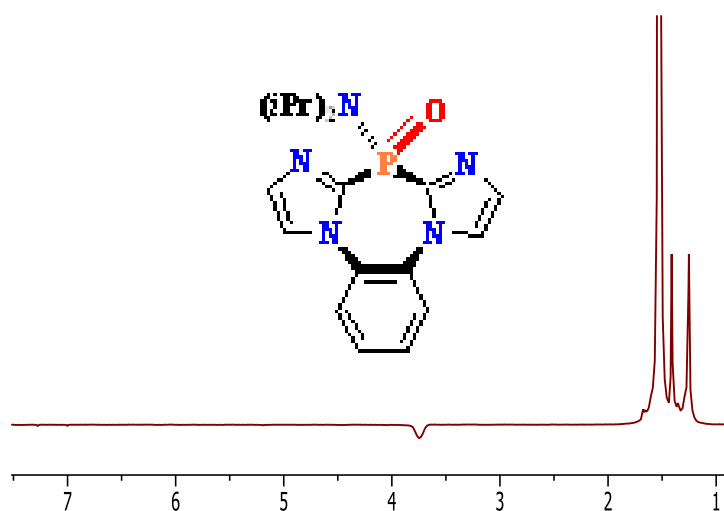
Il a été possible d'attribuer les isomères *endo* et *exo* de l'oxyde de BODIMOP **5d** en réalisant des expériences ROESY 1D à 253 K et en supposant que les protons des groupements  $CH_3$  du fragment  $NiPr_2$  sont corrélés avec ceux du phénylène benzannellé seulement s'ils sont situés du même côté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



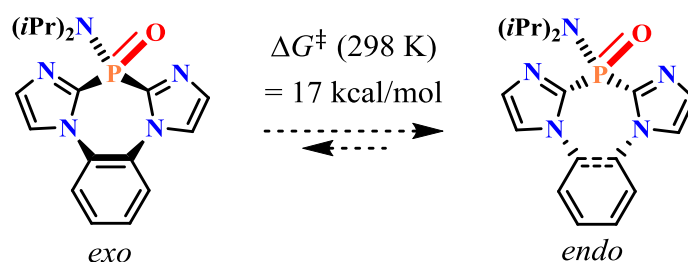
**Figure 10** : spectres RMN ROESY  $^1H$  1D avec irradiation à +0,8 ppm (à gauche) et +3,2 ppm (à droite) à 253 K, montrant que l'isomère majoritaire est **5d-endo**. (DMSO- $d_6$ , 500,33 MHz).

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  $^1\text{H}$  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.

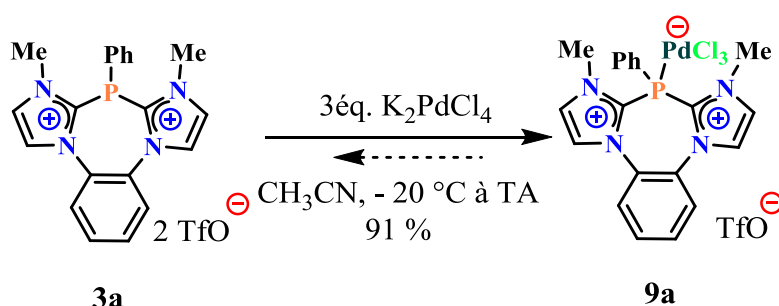
## II.5. Chimie de coordination de benzodiimidazophosphépines dicationiques (BODIMIOP)

### 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 coordiner les centres métalliques Rh(I) et Au(I). Cependant, l'addition de 3 équivalents de  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  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  $^{31}\text{P}$ , 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  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  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  $\alpha$ -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  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ <sup>82</sup> 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

<sup>82</sup> 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 ( $\text{Cl}^-$ ) entre deux centres Pd(II), soit par le départ d'un cation  $t\text{Bu}^+$  (équivalent à une déprotonation :  $\text{CH}_3\text{-Me}_2\text{C}^+ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CMe}_2 + \text{H}^+$ ).

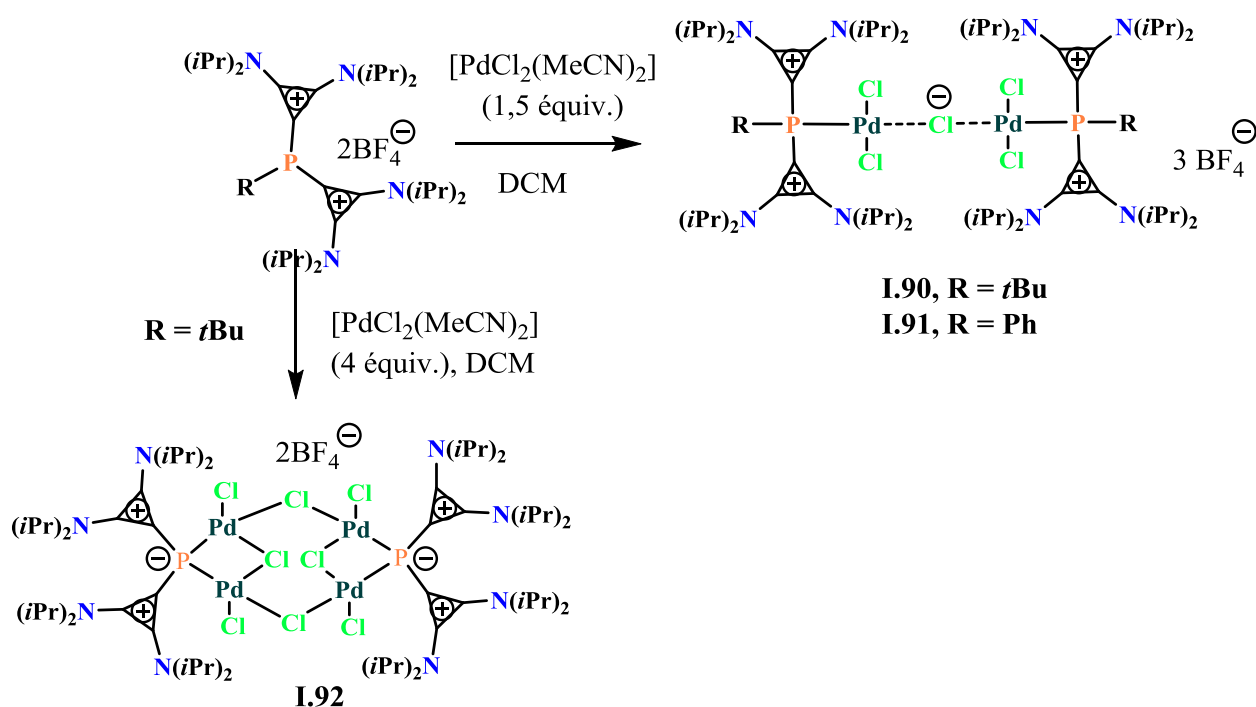


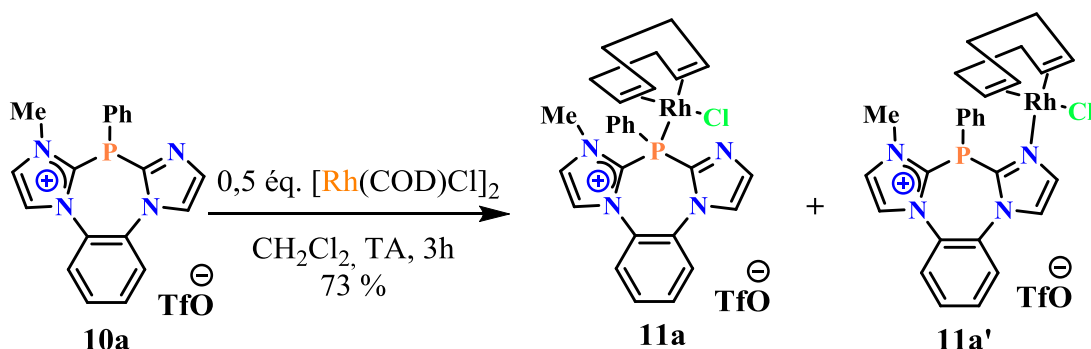
Schéma 46 : réactivité de dicyclopropénylphosphine avec  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ .

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

En série monocationique, la réaction de l'imidazo-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-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).<sup>83</sup>



**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  $\alpha$  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).<sup>76</sup> 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  $\sigma$ -donneur intrinsèquement plus élevé des bis aminocyclopropylidènes (BAC) par rapport aux imidazolylidènes (NHC), ici vis-à-vis d'un centre phosphénium.

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

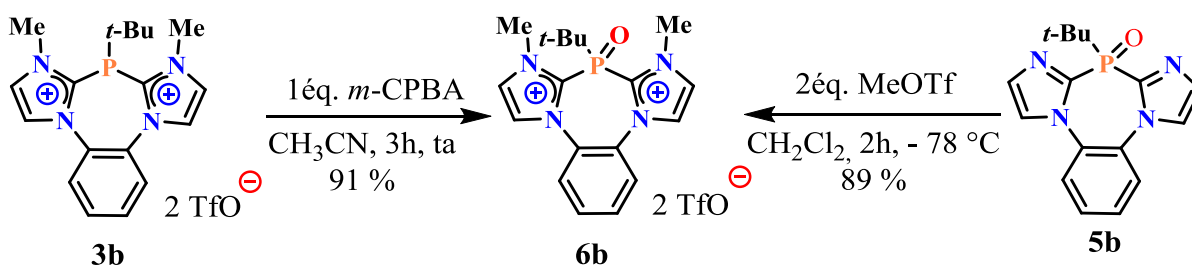


Schéma 48 : synthèse de l'oxyde de phosphine dicationique **6b** selon deux méthodes.<sup>76</sup>

• 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 <sup>31</sup>P ( $\delta_p = -11,0$  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  $\beta$  du centre P<sup>+</sup>) pourrait ouvrir une voie de décomposition.

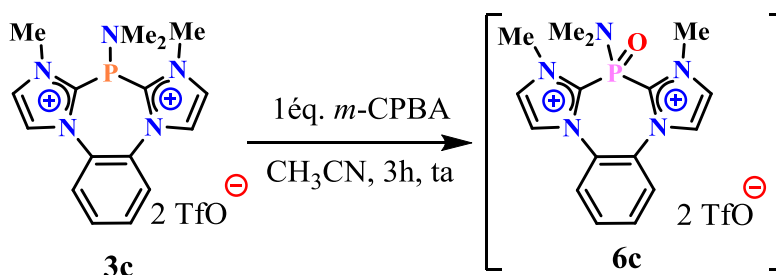


Schéma 49 : oxydation de la BODIMIOP **3c** en BODIMIOPO **6c** instable.

• 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 <sup>31</sup>P 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).

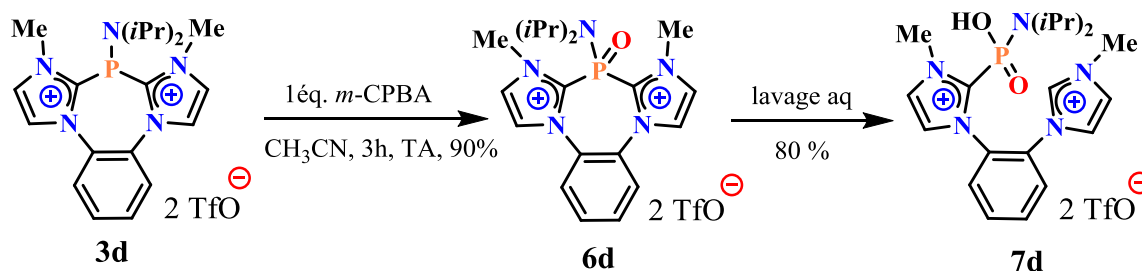


Schéma 50 : synthèse et hydrolyse de l'oxyde de BODIMIOP **6d**.

- 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).

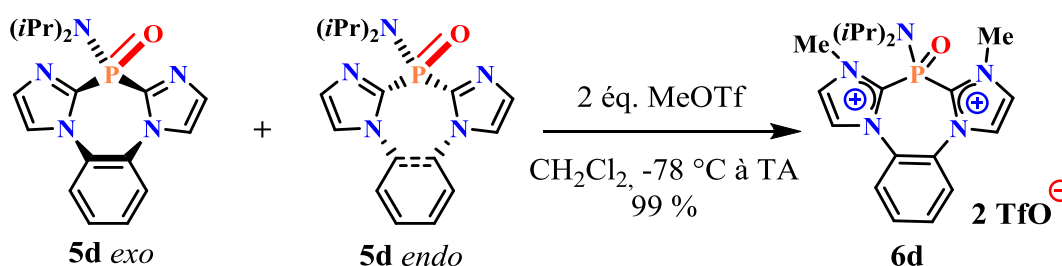
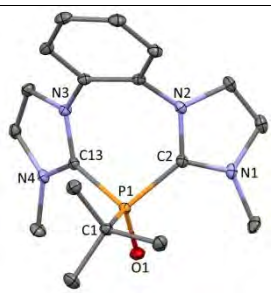
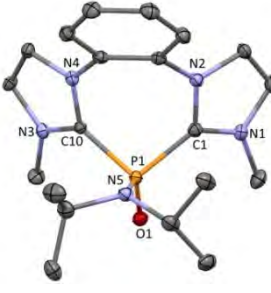


Schéma 51 : synthèse de l'oxyde de BODIMIOP **6d** à partir de l'oxyde de BODIMOP **5d**.

L'oxyde **6d** a été caractérisé par diffractométrie X de monocristaux obtenus dans un mélange MeCN/Et<sub>2</sub>O -20 °C. Le cycle phosphépine de **6d** adopte la conformation de type bateau classique des BODIMOP et BODIMIOP, et le substituant NiPr<sub>2</sub> 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**,<sup>76</sup> dont le P-substituent *t*Bu a des effets stérique et électronique donneur comparables à ceux de NiPr<sub>2</sub>.

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

| Structures   | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins   |
|--|---|--|
|  <p><b>6b</b></p> | <p>C1-P1 = 1.8260(19)<br/>           C10-P1 = 1.8274(19)<br/>           C13-P1 = 1.818(2)<br/>           C1-N1 = 1.339(3)<br/>           C1-N2 = 1.351(2)<br/>           P1-O = 1.4768(15)</p> <p>C1-P1-C10 = 98.58(8)<br/>           C1-P1-C13 = 111.36(9)<br/>           C10-P1-C13 = 112.18(9)</p> | <p>formule : C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P<sub>1</sub>S<sub>2</sub><br/>           système : triclinique<br/>           groupe d'espace : <i>P</i> - <i>I</i></p> |
|  <p><b>6d</b></p> | <p>C1-P1 = 1.811(3)<br/>           C10-P1 = 1.811(3)<br/>           N5-P1 = 1.621(2)<br/>           C1-N1 = 1.340(4)<br/>           C1-N2 = 1.353(4)<br/>           P1-O = 1.465(2)</p> <p>C1-P1-C10 = 98.56(12)<br/>           C1-P1-N5 = 106.21(12)<br/>           C10-P1-N5 = 103.64(12)</p>       | <p>formule : C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P<sub>1</sub>S<sub>2</sub><br/>           système : triclinique<br/>           groupe d'espace : <i>P</i> - <i>I</i></p> |

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 dépoliarisation de cette liaison P<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> ↔ P=O, induite par les charges positives formelles P<sup>+</sup> et deux noyaux imidazoliums.

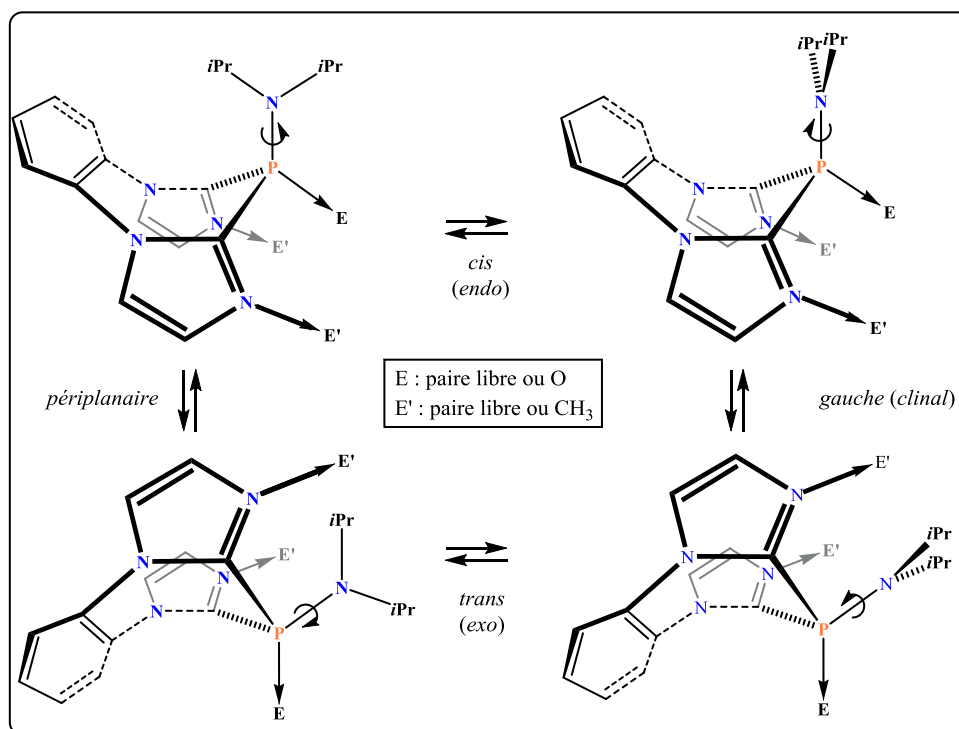
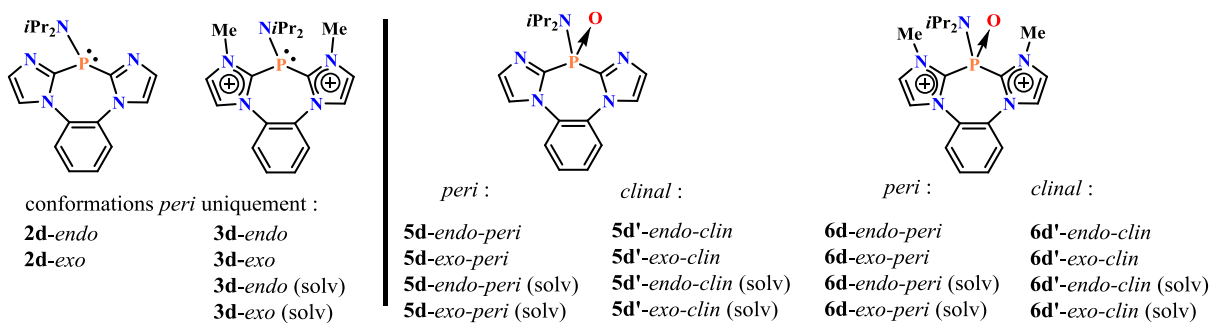
## II.6. Annexe du § II.3 : analyse conformationnelle théorique des BODIMOP, BODIMIOP et leurs oxydes en série P-NiPr<sub>2</sub>.

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-NiPr<sub>2</sub> (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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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-NiPr<sub>2</sub> (**Schéma 52**).

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

|                                   |       |                             |
|-----------------------------------|-------|-----------------------------|
| <b>5d-exo-<i>peri</i></b>         | 0,0   | CNC dans le plan            |
| <b>5d-endo-<i>peri</i></b>        | -     | <i>peri</i> → <i>clin</i>   |
| <b>5d-exo-<i>clin</i></b>         | +5,3  | CNC perpendiculaire au plan |
| <b>5d-endo-<i>clin</i></b>        | +7,1  | CNC perpendiculaire au plan |
| <b>5d-exo-<i>peri</i> (solv)</b>  | 0,0   | <i>peri</i>                 |
| <b>5d-endo-<i>peri</i> (solv)</b> | -     | <i>peri</i> → <i>clin</i>   |
| <b>5d-exo-<i>clin</i> (solv)</b>  | +4,0  | <i>peri</i>                 |
| <b>5d-endo-<i>clin</i> (solv)</b> | +0,7  | <i>clin</i>                 |
| <b>6d-exo-<i>peri</i></b>         | +22,8 | <i>peri</i>                 |
| <b>6d-endo-<i>clin</i></b>        | 0,0   | <i>clin</i>                 |
| <b>6d-exo-<i>peri</i> (solv)</b>  | +20,1 | <i>peri</i>                 |
| <b>6d-endo-<i>peri</i> (solv)</b> | -     | <i>peri</i> → <i>clin</i>   |
| <b>6d-exo-<i>clin</i> (solv)</b>  | +16,9 | <i>clin</i>                 |
| <b>6d-endo-<i>clin</i> (solv)</b> | 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-méthylum des noyaux imidazoles. En effet, en série neutre (cas de **2d** et **5d**), le substituant NiPr<sub>2</sub> 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 NiPr<sub>2</sub> se positionne préférentiellement *endo* par rapport au pont *o*-phénylène, en accord avec l'expérience (rapport *endo/exo* estimé par RMN <sup>31</sup>P en solution : 3/1).

L'effet des motifs N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> 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 NiPr<sub>2</sub> et des N<sup>+</sup>-Me ( $d_{C...C} \approx 3,29 \text{ \AA} \leq 2 r_{vdw}(C) = 3.40 \text{ \AA}$ ).

### Conclusion

Dans la catégorie des phosphines  $\alpha$ -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*<sub>2</sub>, *NMe*<sub>2</sub>). Il a ainsi été démontré que la BODIMIOP P-phénylée conserve un caractère coordinant 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 coordinant 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*<sub>2</sub>, *NiPr*<sub>2</sub>), et plus particulièrement la version *NiPr*<sub>2</sub>, manifestent un comportement inédit vis à vis de l'oxydation (par *m*CPBA ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), deux stéréoisomères conformationnels étant observés dans un rapport 1/3. Une étude RMN détaillée (RMN 1D-2D, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>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  $\alpha$ -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...),<sup>84</sup> les ligands phosphines monodentes s'avèrent aujourd'hui souvent supérieures en termes de réactivité et de régio- ou énatio-sélectivité.<sup>85</sup> 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  $PPh_3$ .<sup>86</sup> La même tendance a été rapportée en hydrogénation de diènes-1,3 catalysées par des complexes de palladium.<sup>87</sup> 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  $\alpha$ -cationiques (ou carbéniophosphines ; voir Chapitre 1). Tous ces phosphanes adoptent une géométrie pyramidale (**Schéma 53**), dont la barrière d'inversion ( $\sim 30$ - $35 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les phosphines), leur confère une stabilité configurationnelle à température ambiante (contrairement aux analogues azotés :  $\sim 5$ - $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les amines).<sup>88</sup> 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

---

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

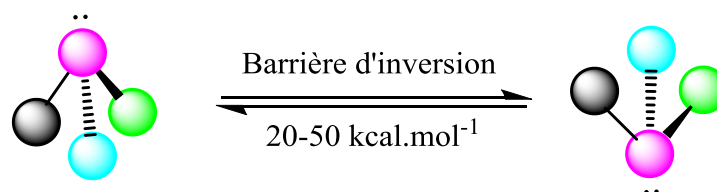
<sup>85</sup> a) F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.*, **2000**, *48*, 315; b) T. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, *50*, 259.

<sup>86</sup> 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.

<sup>87</sup> 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.

<sup>88</sup> 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  $\text{Me}_2\text{PF}$ .<sup>89</sup> Cette tendance laisse donc prévoir une stabilité configurationnelle élevée pour les phosphines  $\alpha$ -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  $\alpha$ -*cationiques*, et plus particulièrement  $\alpha$ -*cationiques*, d'autre part. Les premières étant exclusivement neutres ou éventuellement  $\alpha$ -anioniques, et les secondes exclusivement des diphosphines, l'objectif du travail apparaîtra naturellement : l'étude de *monophosphine* chirales  $\alpha$ -*cationiques*.

### **I.1. Les monophosphines chirales**

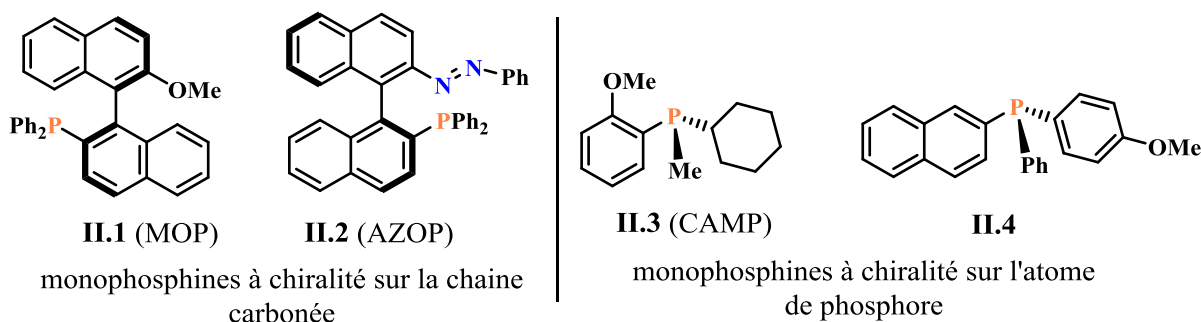
Bien que les diphosphines chirales, à commencer par la DIOP, la DIPAMP, la CHIRAPHOS ou le BINAP, se soient avérés les plus efficaces en terme d'énantioselectivité pour de nombreuses réactions (hydrogénation, hydrosilylation, C-allylation...), les monophosphines chirales restent irremplaçables dans les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

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

<sup>89</sup> K. Mislow *Trans. New York Acad. Sci.*, **1973**, 35, 227.

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

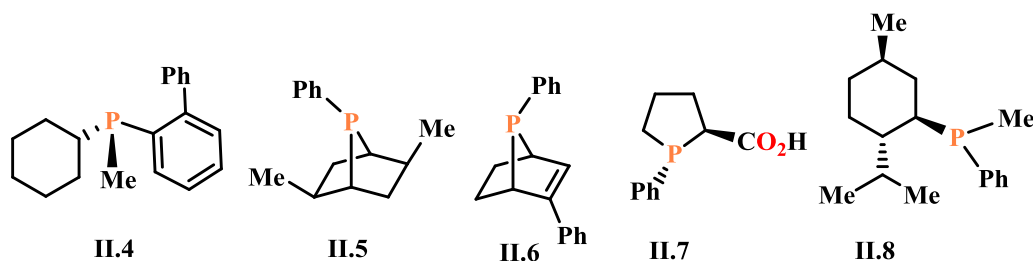
par les substituants de l'atome de phosphore (phosphines 'C-chirogènes').<sup>91</sup> Dans le deuxième cas, on peut distinguer les monophosphines à chiralité centrale, axiale, ou planaire.



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

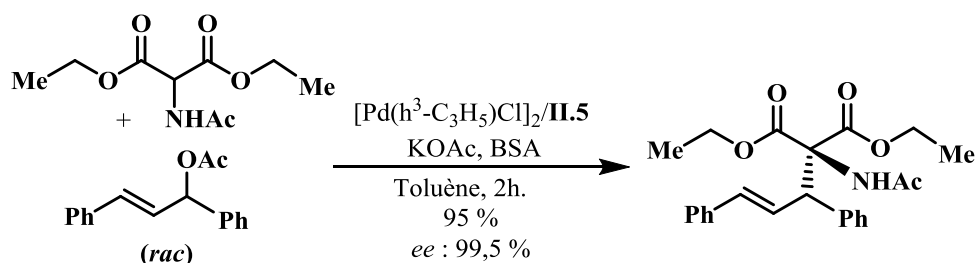
### I.1.1. Les monophosphines P-chirogènes

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



**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).<sup>93</sup>



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

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

<sup>92</sup> W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3029.

<sup>93</sup> 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 biphényles substitués ou binaphtyles comme le 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle (BINAP) décrit par Noyori et Takaya en 1980.<sup>94</sup> De nombreux exemples de monophosphines atropochirales sont aussi connus (Schéma 57).<sup>95</sup>

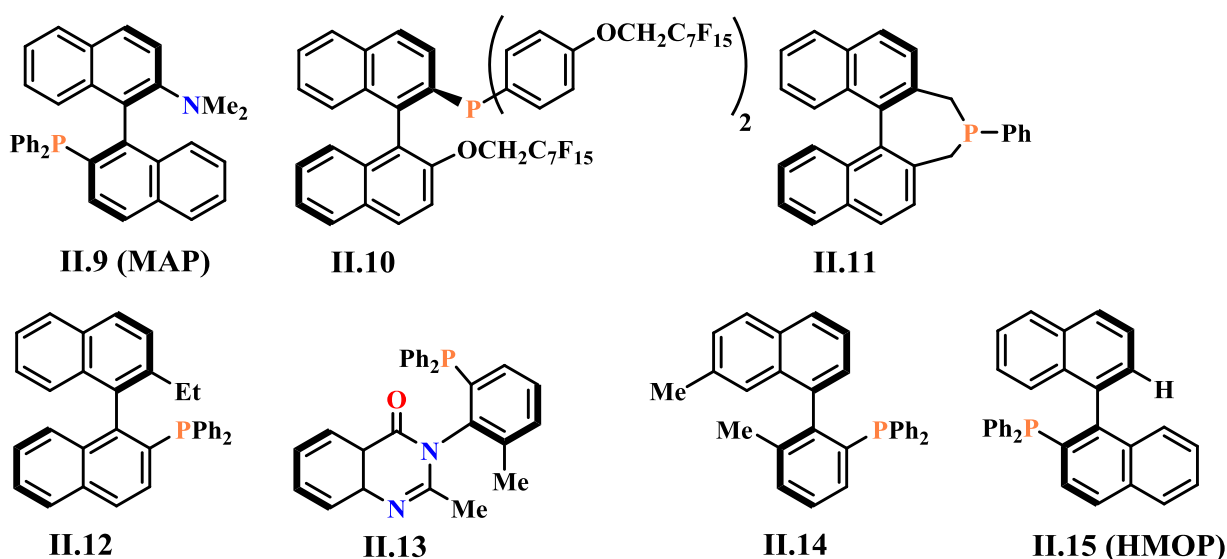


Schéma 57 : ligands monophosphines à chiralité axiale II.9-II.15.

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,<sup>96</sup> 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%).<sup>97</sup>

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

<sup>95</sup> 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.

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

<sup>97</sup> 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. Caeteruccio, E. Licandro, Dr. A. Marinetti, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 12373.

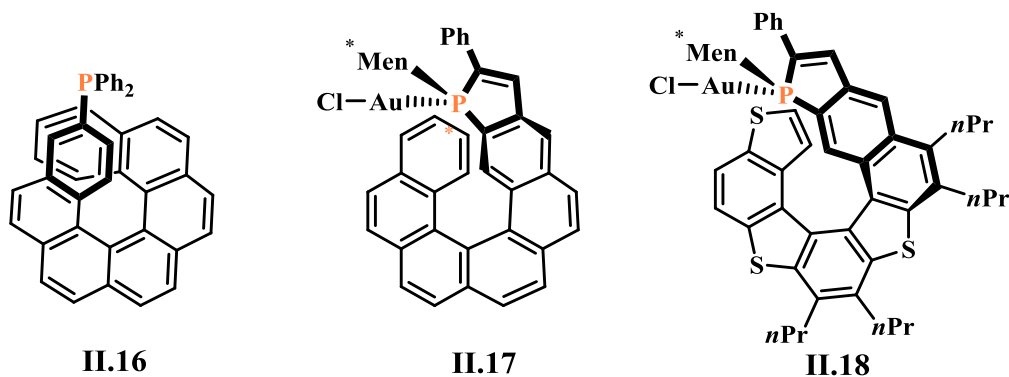


Schéma 58 : monophosphines hélicéniques et leur complexes d' Au(I).

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

Les ligands phosphanes à chiralité planaire sont représentés principalement par les diphosphines ferrocéniques.<sup>98,99</sup> 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.<sup>100</sup> Il en est de même des ligands benzoférocényles chiraux **II-20** décrits par Fang *et coll.* en 2007 (Schéma 59).<sup>101</sup> 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.<sup>102</sup>

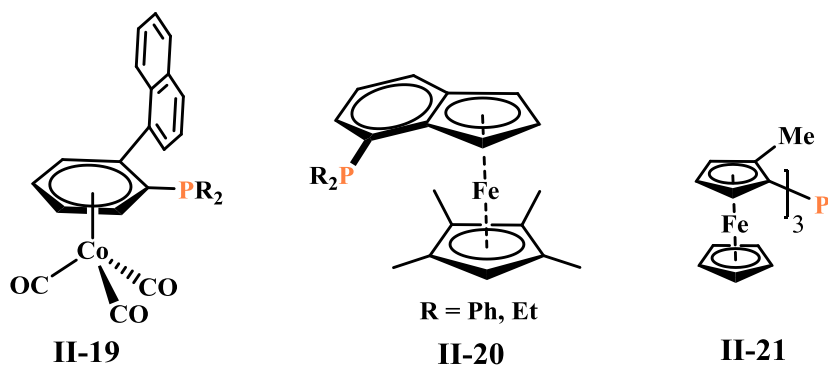


Schéma 59 : exemples de complexes de phosphines monodentes à chiralité planaire.

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

<sup>99</sup> 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.

<sup>100</sup> S. G. Nelson, M. A. Hilfiker, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1379.

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

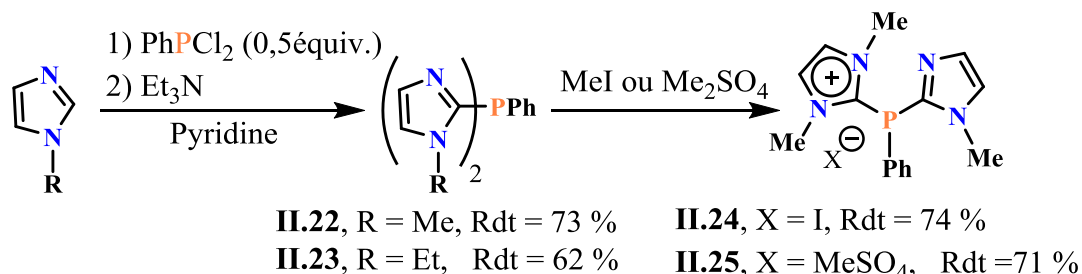
<sup>102</sup> a) T. E. Pickett, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3767; b) T. E. Pickett, F. X. Roca, C. J. Richards, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2592.

## I.2. Les phosphines ( $\alpha$ -) cationiques chirales

Comme indiqué dans le premier chapitre (§ I.2.1), les phosphines cationiques peuvent être classées en deux catégories : les phosphines  $\omega$ -cationiques (à charge formelle P-distale), et les phosphines  $\alpha$ -cationiques ou carbéniophosphines (à charge formelle P-proximale). Quelques exemples de phosphines  $\omega$ -cationiques chirales ont été rapportés (en série diphosphine principalement),<sup>103a</sup> 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  $\alpha$ -cationiques chirales, présentées de façon générale au Chapitre 1 (§ I.2).

### I.2.1. Les phosphines $\alpha$ -cationiques P-chirogènes (racémiques)

L'un des rares exemples et le premier exemple de phosphines  $\alpha$ -cationiques chirales a été décrit en série racémique par Tolmachev *et coll.* en 1999 :<sup>22b</sup> ces phosphines possèdent un centre P-chirogène porteur de deux substituants neutres (phényle et imidazol-2-yle) et un substituant cationique (imidazolio). Les diimidazoliophosphines 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 diimidazoliophosphines 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  $\alpha$ -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.

<sup>103</sup> 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.

### I.2.2 Phosphines $\alpha$ -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,<sup>104</sup> 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.

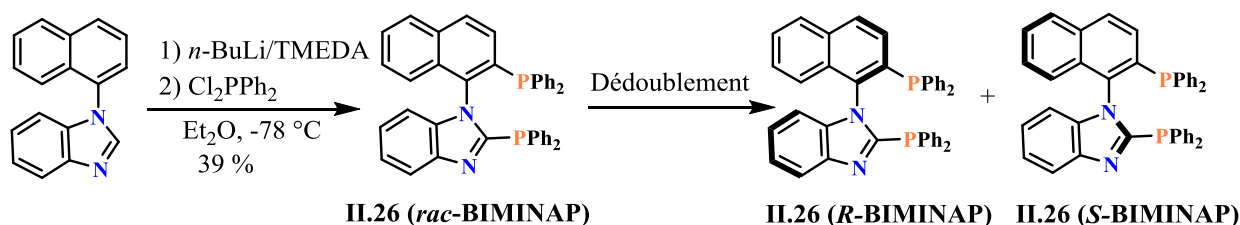


Schéma 61 : synthèse et dédoublement des énantiomères de la BIMINAP.

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

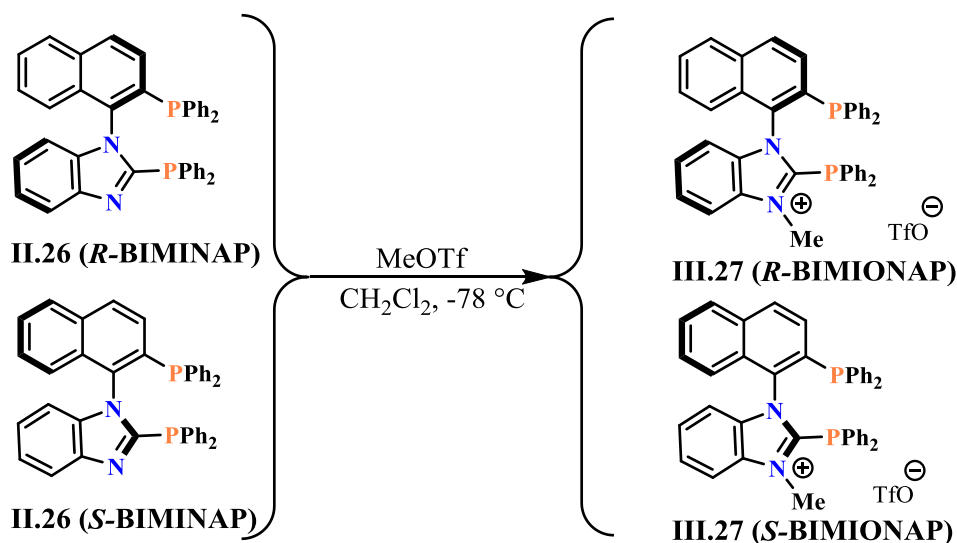
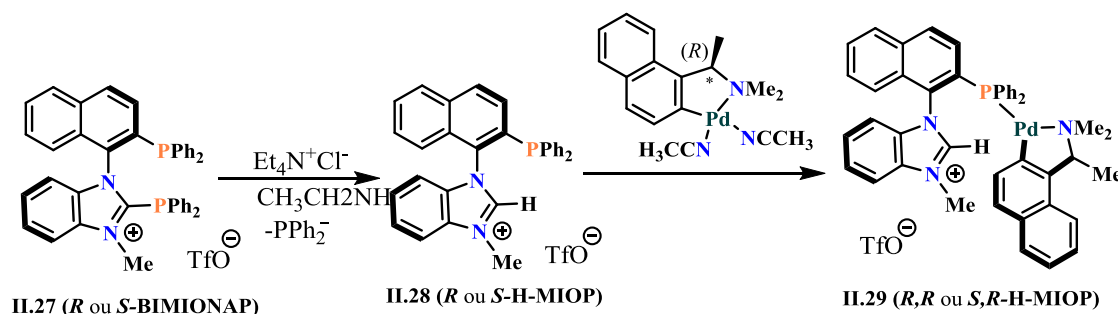


Schéma 62 : synthèse des énantiomères de la BIMIONAP.

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

Après la version bidente, la monophosphine H-MIOP **II.28** ( $\alpha$ -cationique) a également été visée.<sup>105</sup> 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 ( $\text{N}_2\text{C}^+-\text{PR}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{C}=\text{PR}_2^+$ ), et le fragment NHC libéré est piégé par un proton provenant du solvant ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ou par un centre acide de Lewis, Pd(II) par exemple.<sup>106</sup> 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  $\alpha$ -*cationiques* chirales étant des diphosphines, l'étude de *monophosphines* chirales  $\alpha$ -*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  $\alpha$ -cationiques chirales de deux types sont considérées (**Schéma 64**) :

(i) des phosphines  $\alpha$ -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

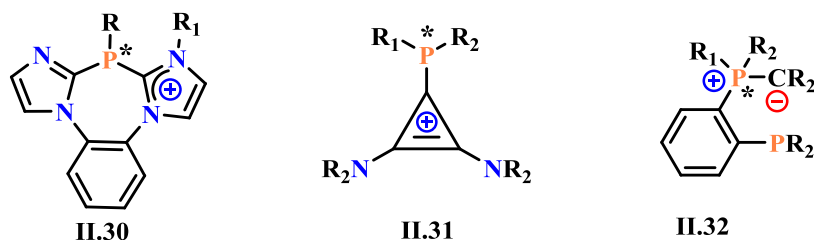
<sup>105</sup> I. Abdellah, M. Boggio-Pasqua, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 5110.

<sup>106</sup> 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  $\alpha$ -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 » ( $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 $\alpha$ -cationiques à chiralité électrostatique

Les phosphines  $\alpha$ -cationiques à chiralité électrostatique choisies pour cible sont des benzoimidazoimidazophosphépines (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<sup>+</sup>-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<sup>+</sup>-Me, dont l'effet stéréo-électronique vis-à-vis de P(III) n'est que légèrement supérieur à celui de N<sup>+</sup>-H ou de N :.

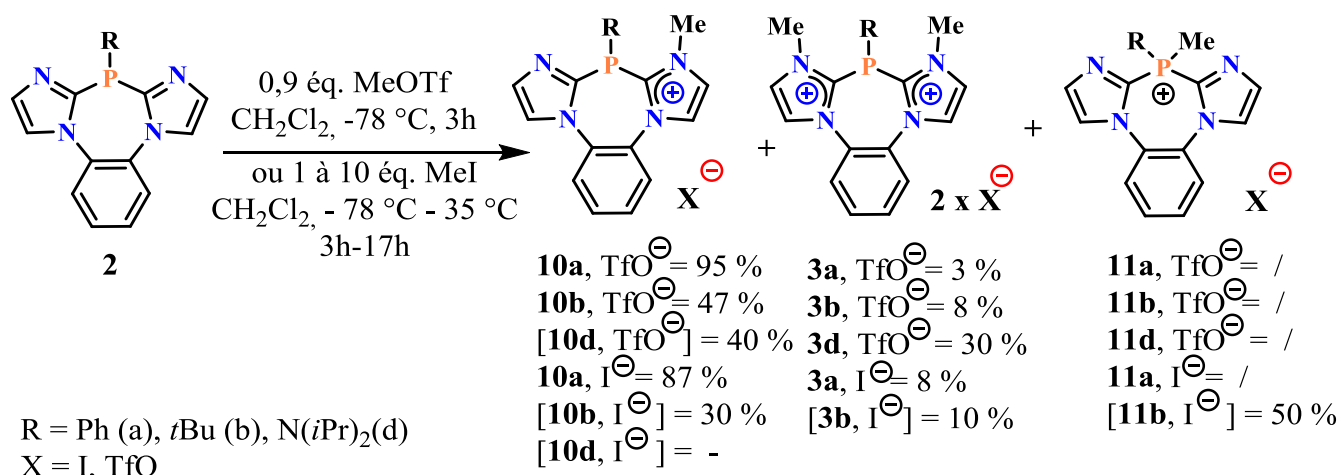
#### II.1.1. Synthèse des BODIMOnIOP racémiques

Les phosphines  $\alpha$ -cationiques à chiralité électrostatique cibles ont été envisagées par N-méthylation<sup>107</sup> ou N-protonation des BODIMOP achirales **2a-d** (Schémas 65 et 66).

---

<sup>107</sup> 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  $\alpha$ -cationiques P-chirogènes racémiques **10a**, **10b**, **10d** à contre-ion iodure ou triflate.

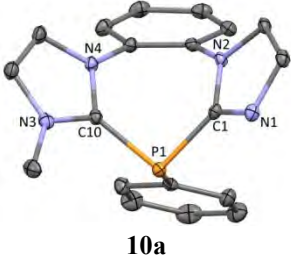
Deux agents de méthylation ont été utilisés : le triflate de méthyle (MeOTf) et l'iodométhane (MeI). Dans le cas de MeOTf, le réactif doit être ajouté en léger défaut par rapport au BODIMOP (0,9 éq.) et à  $-78^\circ\text{C}$  car en quantité stœchiométrique et à température ambiante, la formation du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

#### 1<sup>er</sup> 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  $^{31}\text{P}$ , les triflates des cations **10a** et **10b** ( $\mathbf{10a}\cdot\text{TfO}^\ominus$  et  $\mathbf{10b}\cdot\text{TfO}^\ominus$ ) 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  $\mathbf{10a}\cdot\text{TfO}^\ominus$ , formés dans une solution d'acétonitrile à  $-20^\circ\text{C}$ , a montré qu'il s'agit d'un racémate (**Tableau 14**).

Tableau 14 : paramètres cristallins du cation du sel racémique **10a**•TfO<sup>-</sup>.

| Structure   | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins  |
|---|---|---|
|  <p style="text-align: center;"><b>10a</b></p> | <p>C1-P1 = 1.808(3)<br/>                     C10-P1 = 1.836(3)<br/>                     C13-P1 = 1.834(3)<br/>                     C1-N1 = 1.323(3)<br/>                     C1-N2 = 1.376(3)<br/>                     C10-N3 = 1.333(3)<br/>                     C10-N4 = 1.358(3)</p> <p>C1-P1-C10 = 94.69(12)<br/>                     C1-P1-C13 = 101.43(12)<br/>                     C10-P1-C13 = 100.55(12)</p> | <p>formule: C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>1</sub>S<sub>1</sub><br/>                     système : triclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P</i> - <i>I</i></p> |

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 <sup>31</sup>P à  $\delta_p = -140,72$  ppm). L'absence d'encombrement stérique et la basicité intrinsèque du groupement NMe<sub>2</sub> et/ou peuvent permettre d'expliquer ce résultat.

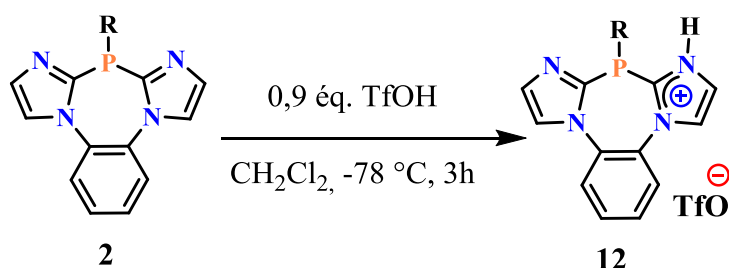
En version plus encombrée P-diisopropylamino, le monocation **10d** a été observé en mélange avec le dication **3d** avec un rendement spectroscopique de 40 %. Ce monocation a néanmoins pu être caractérisé par RMN multi-noyaux et spectroscopie de masse (SM :  $m/z = 354,18$ ). En RMN <sup>31</sup>P, 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<sup>ème</sup> 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<sup>-</sup>) avec 87 % de rendement, moyennant l'utilisation de dix équivalents de MeI à 35 °C pendant 17 h. Le diiodure du dication **3a** (**3a**•I<sub>2</sub>) a été observé comme sous-produit. Le sel **10a**•I<sup>-</sup> a le même déplacement chimique RMN <sup>31</sup>P ( $\delta_p = -68,5$  ppm) que **10a**•TfO<sup>-</sup>.

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<sup>-</sup>** et **11b•I<sup>-</sup>** résonnent en RMN <sup>31</sup>P 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<sup>-</sup>** Schéma 66).



**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 <sup>31</sup>P (de  $\delta_P = -60,8$  ppm dans **2a** à  $\delta_P = -63,1$  ppm dans **12a**). En RMN <sup>1</sup>H, le signal du proton NH<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> 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 <sup>13</sup>C, 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  $^{31}\text{P}$ . Ce dernier a été caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse.

Quand  $\mathbf{R} = \text{NiPr}_2$ , le traitement de  $\mathbf{2d}$  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  $\text{P-NH}(\text{iPr}_2)^+$ , 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 chiral, et de dédoublement à l'aide d'un complexe de palladium chiral, ont donc été étudiées.

#### II.1.2.1. Tentative de dédoublement du cation $\mathbf{10a}$ par un anion chiral

L'échange de l'ion iodure du sel racémique  $\mathbf{10a}\cdot\text{I}^-$  par un anion (*S*)-mandélate a été essayé en solution dans l'acétonitrile, mais aucune modification du signal RMN  $^{31}\text{P}$  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 chiral  $\mathbf{10a}$ . 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.

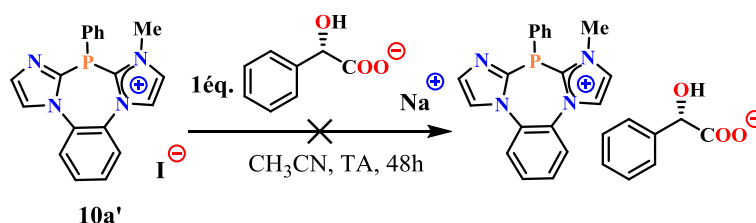


Schéma 67 : tentative de dédoublement du cation  $\mathbf{10a}$  par un anion (*S*)-mandélate.

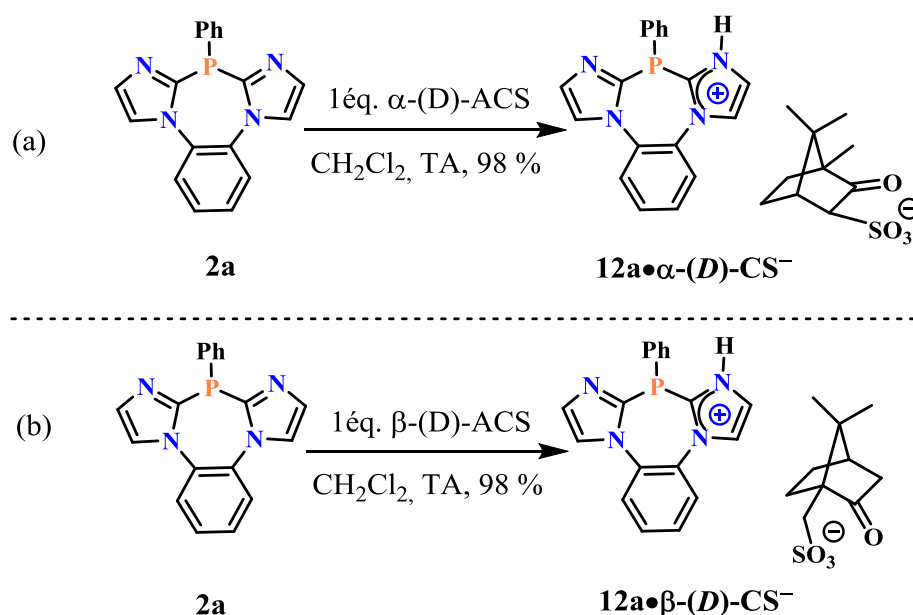
#### II.1.2.2. Tentatives de synthèse asymétrique de phosphines $\alpha$ -cationique

Des réactifs de protonation et méthylation chiraux énantiopurs ont été utilisés sur les substrats achiraux BODIMOP  $\mathbf{2a}$  ou  $\mathbf{2b}$ .

### 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  $\alpha$  ( $\alpha$ -(*D*)-ACS) ou  $\beta$  ( $\beta$ -(*D*)-ACS) ( $\alpha$  : lorsque la fonction acide sulfonique se trouve en  $\alpha$  de la fonction cétone ;  $\beta$  : lorsque la fonction acide sulfonique se trouve en  $\beta$  de la fonction cétone).

L'ajout d'une quantité stœchiométrique de (+)- $\alpha$ -(*D*)-ACS ou de (+)- $\beta$ -(*D*)-ACS sur le BODIMOP P-phénylée **2a** en solution dans le DCM à température ambiante a permis d'obtenir le sel **12a•(+)- $\alpha$ -CS<sup>-</sup>** ou **12a•(+)- $\beta$ -CS<sup>-</sup>** avec 98 % de rendement (Schéma 68).



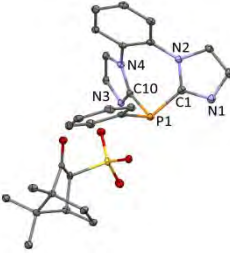
**Schéma 68** : synthèse du  $\alpha$ -(*D*)-camphosulfonate (a) et du  $\beta$ -(*D*)-camphosulfonate (b) de l'imidazolium **12a**.

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• $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup>** 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• $\alpha$ -(*D*)-(R)-CS<sup>-</sup>** (la série naturelle *D* du camphre correspond en effet à la

configuration *R* du carbone asymétrique quaternaire pilote dans le dérivé  $\alpha$ -camphosulfonique).

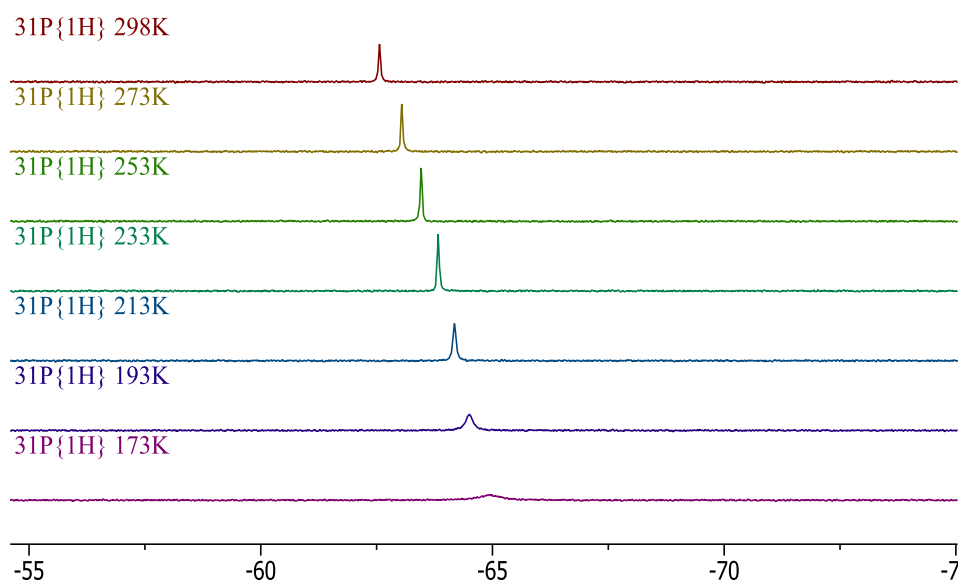
**Tableau 15** : caractéristiques cristallographiques du sel énantiopur **12a**• $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup>. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

| Structure   | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins   |
|---|---|--|
|  <p><b>12a</b>•<math>\alpha</math>-(<i>D</i>)-CS<sup>-</sup></p> | <p>C1-P1 = 1.8141(19)<br/>                     C10-P1 = 1.8218(18)<br/>                     C13-P1 = 1.832(2)<br/>                     C1-N1 = 1.314(3)<br/>                     C1-N2 = 1.382(3)</p> <p>C1-P1-C10 = 96.97(8)<br/>                     C1-P1-C13 = 104.84(9)<br/>                     C10-P1-C13 = 99.67(8)</p> | <p>formule : C<sub>28</sub> H<sub>29</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> P<sub>1</sub> S<sub>1</sub><br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P</i> 2<sub>1</sub></p> |

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  $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup> ? Le spectre RMN <sup>31</sup>P du sel **12a**• $\beta$ -(*D*)-CS<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> (§ 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,  $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup>.

Une autre hypothèse serait que l'unique signal <sup>31</sup>P 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 <sup>31</sup>P à température variable du sel **12a**• $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup> a donc été entreprise de 298 à 173 K dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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  $\alpha$ -(*D*)-CS<sup>-</sup>, en solution comme à l'état cristallin.





**Figure 12** : spectre RMN  $^{31}\text{P}$  à température variable (298-173 K) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du sel **12a**• $\alpha$ -**(D)**- $\text{CS}^-$  à 202,53 MHz.

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

#### II.1.2.2.2. Méthylation asymétrique de BODIMOP

Un possible équivalent chiral du MeOTf est le  $\beta$ -**(D)**-camphosulfonate de méthyle **(D)**-**14**( $\beta$ -**(D)**-MeCS), qui a été préparé à partir de l'acide **(S)**-**(+)**-**(D)**-camphosulfonique (**Schéma 69a**).<sup>108, 109</sup> 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  $\beta$ -**(D)**- $\text{CS}^-$ . 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' $\alpha$ -camphosulfonate  $\alpha$ -**(D)**-MeCS, où le carbone asymétrique le plus proche est en position  $\gamma$  du méthyle électrophile (en position  $\delta$  dans le régioisomère  $\beta$ -**(D)**-MeCS **(D)**-**14**) est une alternative naturellement envisageable.

<sup>108</sup> 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.

<sup>109</sup> T. G. Gant, S. Sarshar, *Us. Pat. Appl. Pub.*, 20080194529, **2008**.

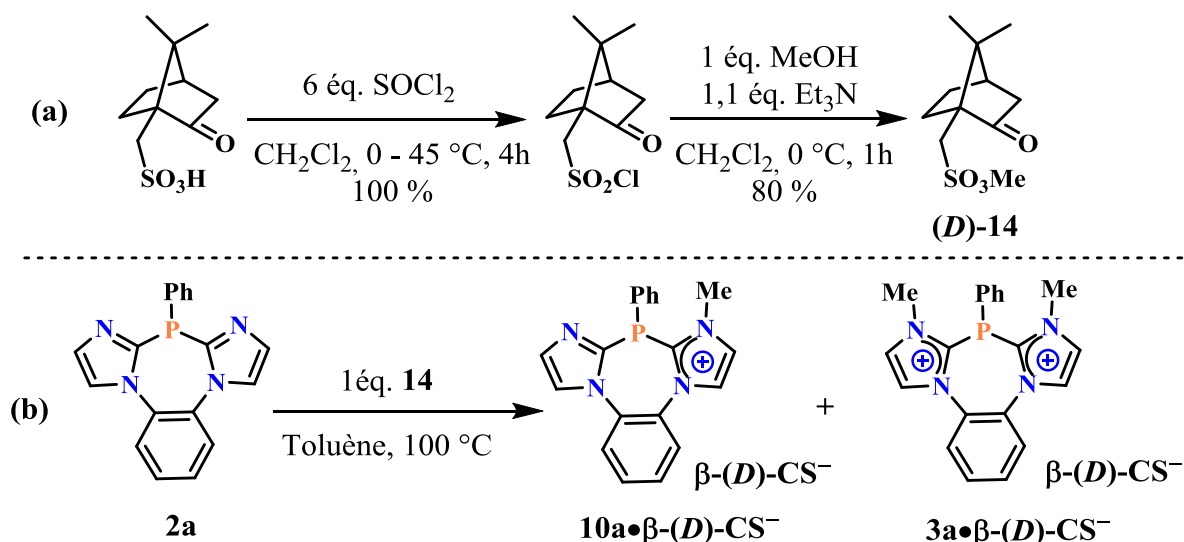


Schéma 69 : formation des  $\beta$ -(*D*)-camphosulfonates du monocation **10a** et du dication **3a**.

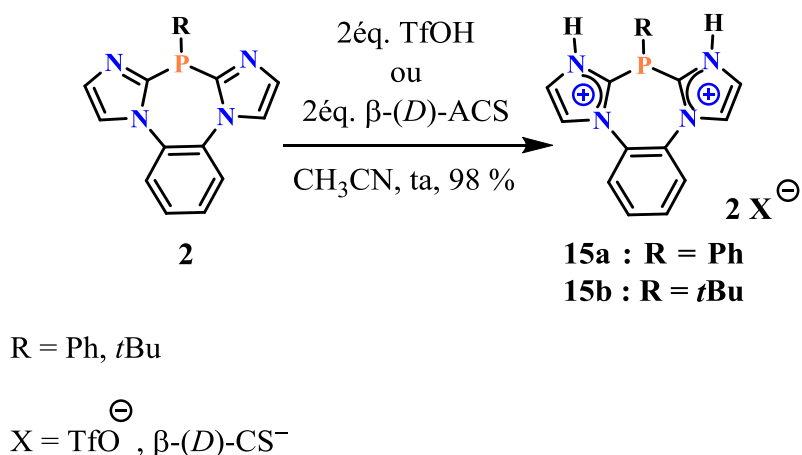
### II.1.2.3. Tentatives de dédoublement de BODIMOP via des H<sub>2</sub>Me-BODIMIOP hydrides chirales

Les « BODIMIOP » telles qu'elles ont été définies au Chapitre 1 sont des dications achirales 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 « Me<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-BODIMIOP **15a** et **15b**, achirales, et les H<sub>2</sub>Me-BODIMIOP mixtes **16a** et **16b**, chirales, ont donc été envisagées.

#### II.1.2.3.1. Synthèse et caractérisations de sels de H<sub>2</sub>-BODIMIOP

L'ajout de deux équivalents d'acide triflique ou d'acide  $\beta$ -(*D*)-camphosulfonique ( $\beta$ -(*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 H<sub>2</sub>-BODIMIOP achirales à anions achiraux ou chiraux.

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

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

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   |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;"><b>15a</b></p> | C1-P1 = 1.8230(16)<br>C10-P1 = 1.8302(16)<br>C13-P1 = 1.8285(16)<br>C1-N1 = 1.328(2)<br>C1-N2 = 1.353(2)<br><br>C1-P1-C10 = 93.24(7)<br>C1-P1-C13 = 100.75(8)<br>C10-P1-C13 = 101.42(7) | formule: C <sub>38</sub> H <sub>47</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> P <sub>1</sub> S <sub>2</sub><br>système : orthorhombique<br>groupe d'espace : P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> |
| <p style="text-align: center;"><b>15b</b></p> | C1-P1 = 1.811(4)<br>C10-P1 = 1.820(4)<br>C13-P1 = 1.869(4)<br>C1-N1 = 1.334(5)<br>C1-N2 = 1.376(7)<br><br>C1-P1-C10 = 95.75(17)<br>C1-P1-C13 = 107.79(18)<br>C10-P1-C13 = 107.51(17)    | formule: C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>1</sub> S <sub>2</sub><br>système : monoclinique<br>groupe d'espace P 2 <sub>1</sub>                                  |

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

L'ajout d'un équivalent d'acide  $\beta$ -(D)-camphosulfonique sur les sels racémiques  $\mathbf{10a}\cdot\text{TfO}^-$  et  $\mathbf{10b}\cdot\text{TfO}^-$  conduit respectivement aux di-sels  $\mathbf{16a}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  et  $\mathbf{16b}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  avec des rendements de 98 % (Schéma 71).

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des sels P-phénylé  $\mathbf{16a}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  et P-*tert*-butylé  $\mathbf{16b}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  présentent chacun deux singulets dans un rapport de 1 : 1 correspondant aux diastéréoisomères formés. Ils résonnent à  $\delta_{\text{P}} = -72,17$  ppm et  $-72,07$  ppm en version phényle et à  $\delta_{\text{P}} = -45,07$  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  $\mathbf{16a}$  et  $\mathbf{16b}$  qui restent non-élusés sur la phase stationnaire).

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  à température ambiante des sels ternaires  $\mathbf{16a}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  et  $\mathbf{16b}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$ , dont les énantiomères des cations  $\mathbf{16a}$  et  $\mathbf{16b}$  résonnent à des fréquences différentes, contrastent avec celui du sel binaire  $\mathbf{12a}\cdot\alpha\text{-(D)-CS}^-$  qui ne présentait qu'un unique signal RMN  $^{31}\text{P}$  pour un ou deux énantiomères du cation  $\mathbf{12a}$  (§ II.1.2.2.1, Figure 11). Dans le cas où les deux énantiomères de  $\mathbf{12a}$  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  $\alpha\text{-(D)-CS}^-$  par rapport à son régioisomère  $\beta\text{-(D)-CS}^-$  (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.

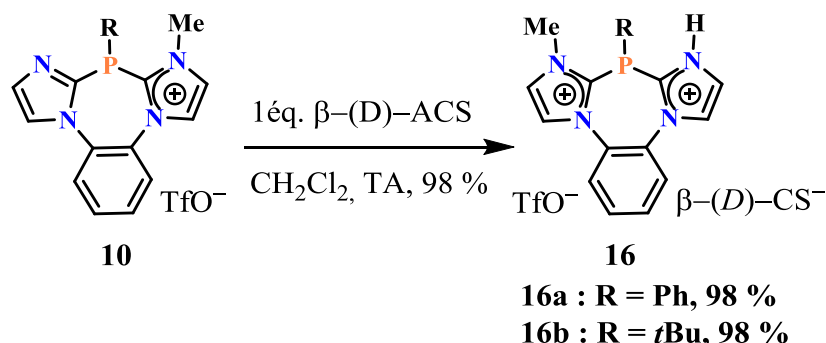
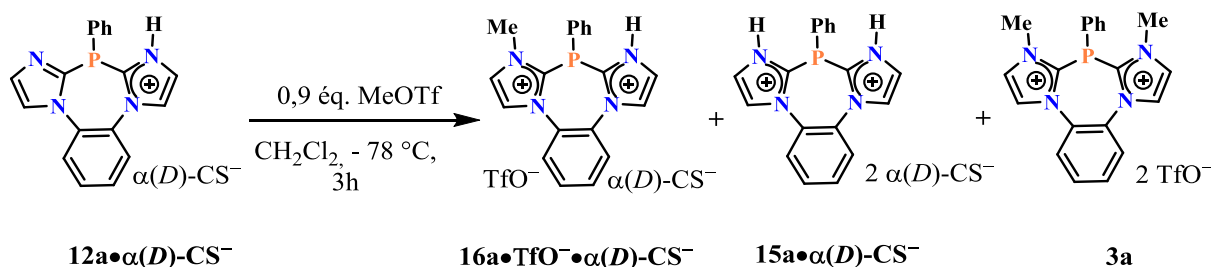


Schéma 71 : synthèse des di-sels de H,Me-BODIMIOP  $\mathbf{16a}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$  et  $\mathbf{16b}\cdot\text{TfO}^-\cdot\beta\text{-(D)-CS}^-$ . (Voie 1).

Une autre approche d'accès énantiosélectif aux énantiomères du dications **16a** a été envisagée en partant du sel supposé diastéréo-pur **12a**• $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> en vue d'obtenir, le cas échéant, un seul diastéréoisomère énantio-pur du sel du dication H<sub>2</sub>Me-BODIMIOP **16a**•TfO<sup>-</sup>• $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> (Schéma 72). La réaction de MeOTf avec **12a**• $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> a cependant conduit à un mélange des trois dications **16a**, **15a** et **3a** en interactions non spécifiques avec les anions TfO<sup>-</sup> et  $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> ultimement présents en quantités équivalentes. Ce résultat démontre l'échange rapide du proton NH<sup>+</sup> en solution et la labilité configurationnelle de **12a** en présence de l'anion  $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> (voir discussion § II.1.2.2.1).



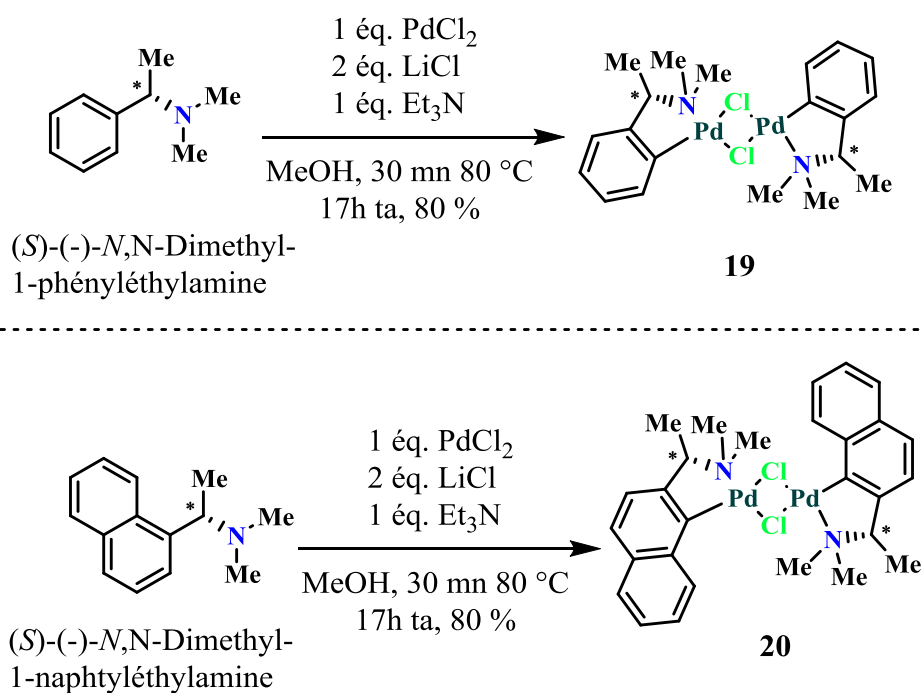
**Schéma 72** : synthèse d'un sel de la H<sub>2</sub>Me-BODIMIOP **16a** avec les anions TfO<sup>-</sup> et  $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup>, mettant en évidence la labilité configurationnelle du cation **12a**. (Voie 2).

#### 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),<sup>110</sup> 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 PdCl<sub>2</sub> avec une amine  $\beta$ -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).<sup>111</sup>

<sup>110</sup> 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.

<sup>111</sup> 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.

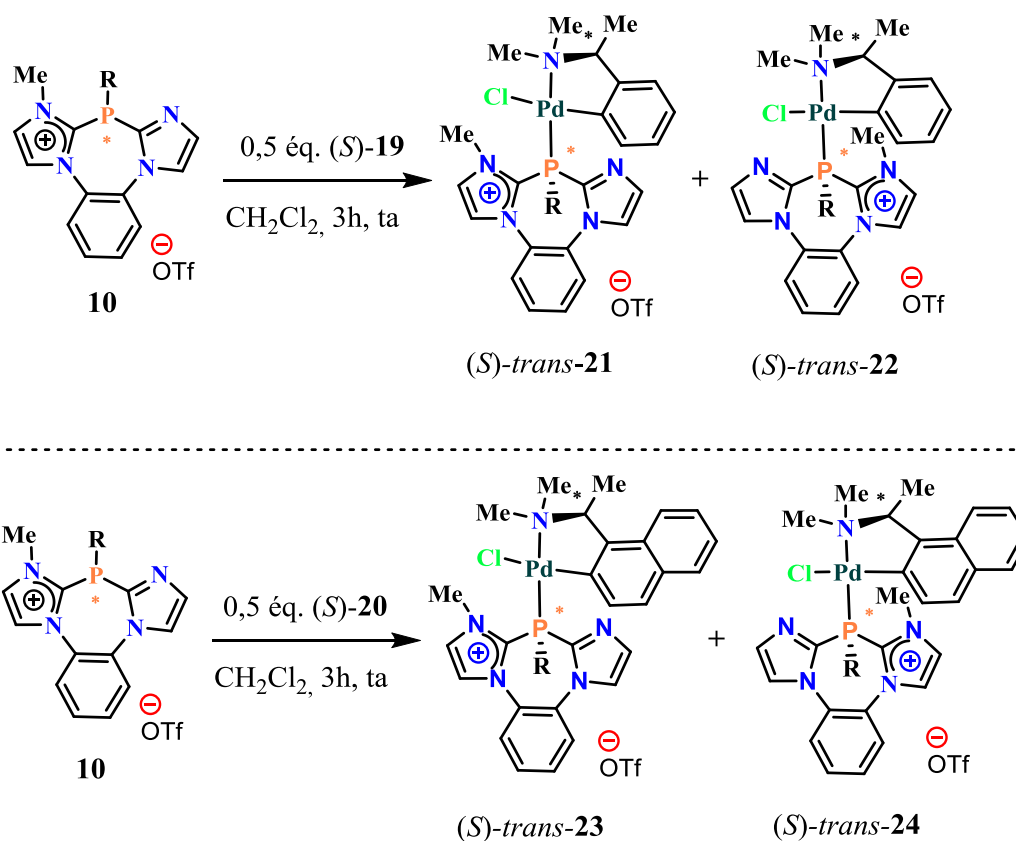


**Schéma 73** : préparation des complexes de palladium ortho-métallés (*S*)-**19** et (*S*)-**20**.

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 énantiopurs **21a-b** et **22a-b** d'une part, et **23a-b** et **24a-b** d'autre part (**Schéma 74**).<sup>112, 113</sup> Dans la notation adoptée, les complexes de types **21** et **23** correspondent à la configuration « érythro » (*R*<sup>\*</sup>,*R*<sup>\*</sup>), les complexes de types **22** et **24** à la configuration « thréo » (*R*<sup>\*</sup>,*S*<sup>\*</sup>). 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).

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

<sup>113</sup> 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<sup>-</sup> 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 <sup>31</sup>P, ils résonnent respectivement à  $\delta_p = +12,23$  ppm et  $\delta_p = +9,86$  ppm. Quatre autres signaux très minoritaires observés à plus haut champ ( $\delta_p = -69,18$  ;  $-69,50$  ;  $-70,25$  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<sub>p</sub>*,*S*)-*trans* et (*S<sub>p</sub>*,*S*)-*trans* d'une part, et (*R<sub>p</sub>*,*S*)-*cis* et (*S<sub>p</sub>*,*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

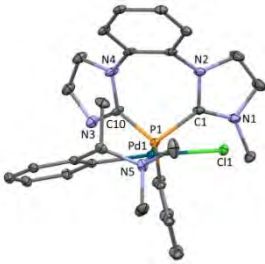
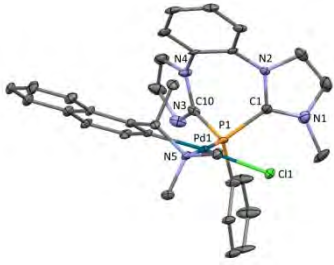
comme des isomères *cis*-(P-Pd-N). En absence du signal de **10a** libre ( $\delta_P = -68,5$  ppm, voir § II.1.1.1), la différence d'abondance des diastéréoisomères **21a** et **22a** peut *a priori* s'interpréter des trois façons différentes : (i) par un dédoublement cinétique lors de la coordination 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  $^{31}\text{P}$ ) ; (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).

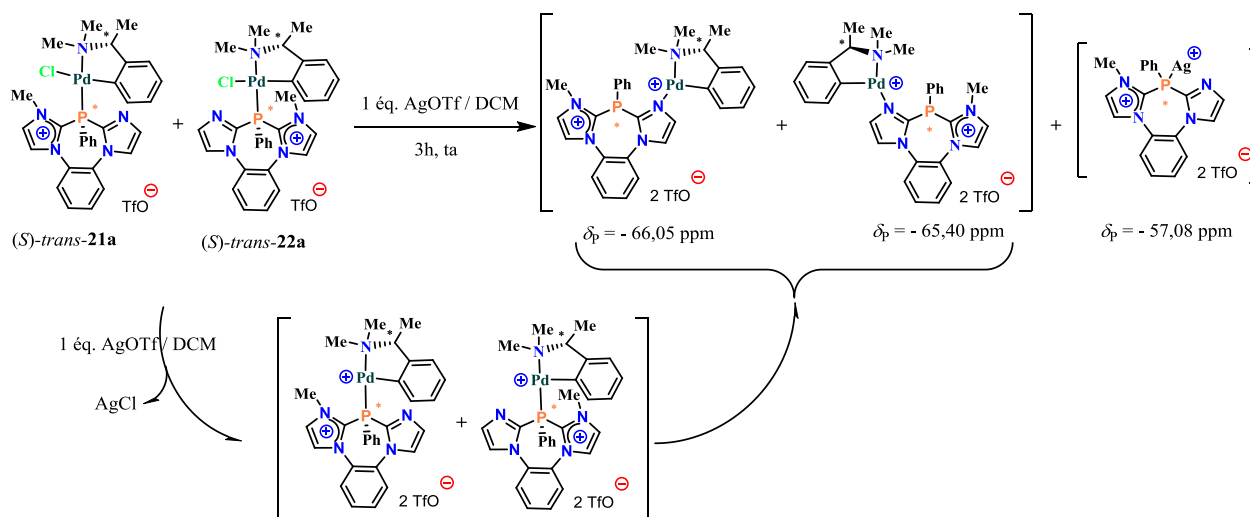


Tableau 17 : données cristallographiques des complexes **21a** et **23a** (Schéma 74).

| Structures  | Distances (Å) et angles (°)   | Paramètres cristallins   |
|---|---|--|
|  <p>(<i>S</i>)-<i>trans</i>-<b>21a</b></p> | <p>C1-P1 = 1.832(3)<br/>                     C10-P1 = 1.805(3)<br/>                     C13-P1 = 1.800(3)<br/>                     C1-N1 = 1.334(3)<br/>                     C1-N2 = 1.361(3)<br/>                     Pd-P1 = 2.2026(7)<br/>                     Pd-Cl = 2.4077(6)</p> <p>C1-P1-C13 = 105.75(12)<br/>                     C10-P1-C13 = 104.98(12)<br/>                     C1-P1-Pd = 108.91(9)<br/>                     C10-P1-Pd = 119.97(9)</p> | <p>formule: C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>P<sub>1</sub><br/>                     Pd<sub>1</sub>S<sub>1</sub><br/>                     système : orthorhombique<br/>                     groupe d'espace : <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i></p> |
|  <p>(<i>S</i>)-<i>trans</i>-<b>23a</b></p> | <p>C1-P1 = 1.806(3)<br/>                     C10-P1 = 1.818(3)<br/>                     C13-P1 = 1.811(3)<br/>                     C1-N1 = 1.317(4)<br/>                     C1-N2 = 1.386(4)<br/>                     Pd-P1 = 2.2290(7)<br/>                     Pd-Cl = 2.4044(7)</p> <p>C1-P1-C13 = 107.5(4)<br/>                     C10-P1-C13 = 101.9(4)<br/>                     C1-P1-Pd = 108.9(3)<br/>                     C10-P1-Pd = 121.6(2)</p>       | <p>formule: C<sub>39,25</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>1</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub><br/>                     P<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>S<sub>1</sub><br/>                     système : triclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P1</i></p>                                       |

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 isométrie 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)<sup>+</sup> par rapport à un centre neutre Pd(II)Cl. En RMN <sup>31</sup>P, 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 P→PdCl à N→Pd<sup>+</sup>.

• 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 <sup>31</sup>P à champ fort ( $\delta_P = -47,2 \text{ ppm}$ ,  $\delta_P = -47,9 \text{ ppm}$ ,  $\delta_P = -48,3 \text{ ppm}$  et  $\delta_P = -49,1 \text{ ppm}$ ) 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.

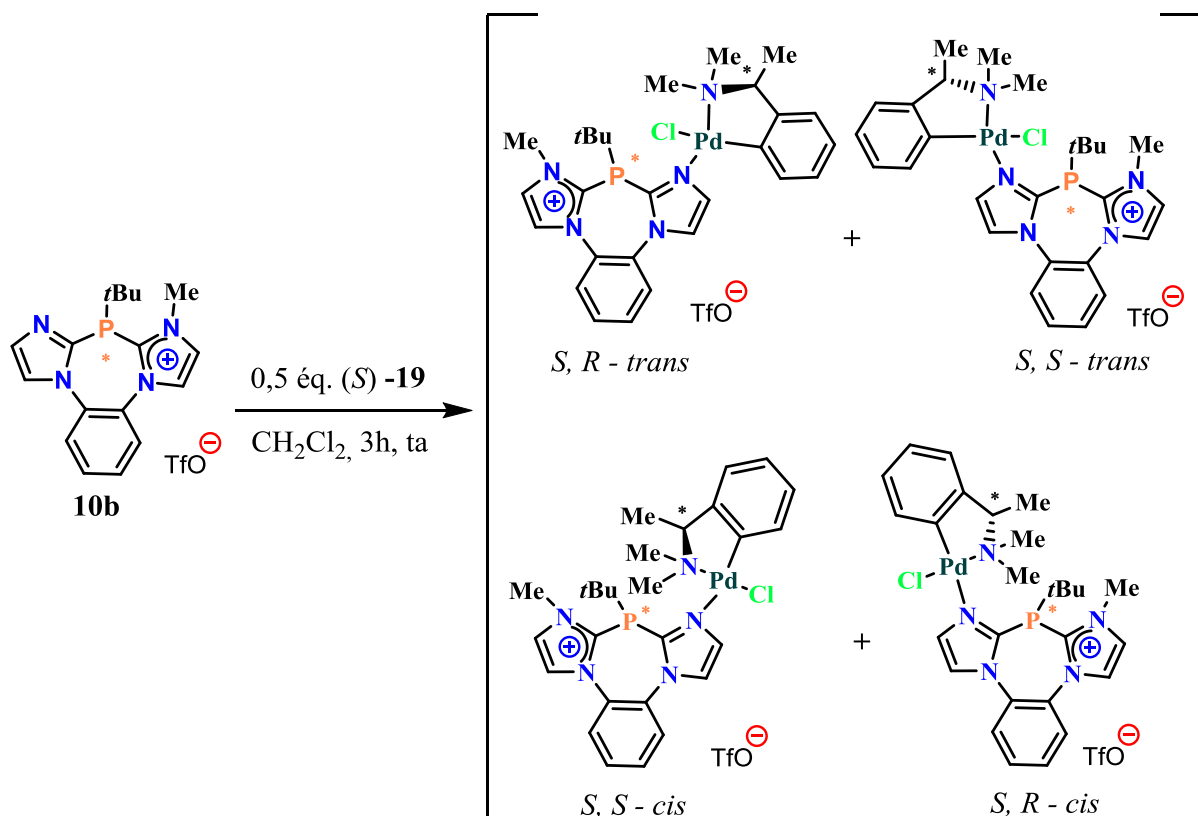
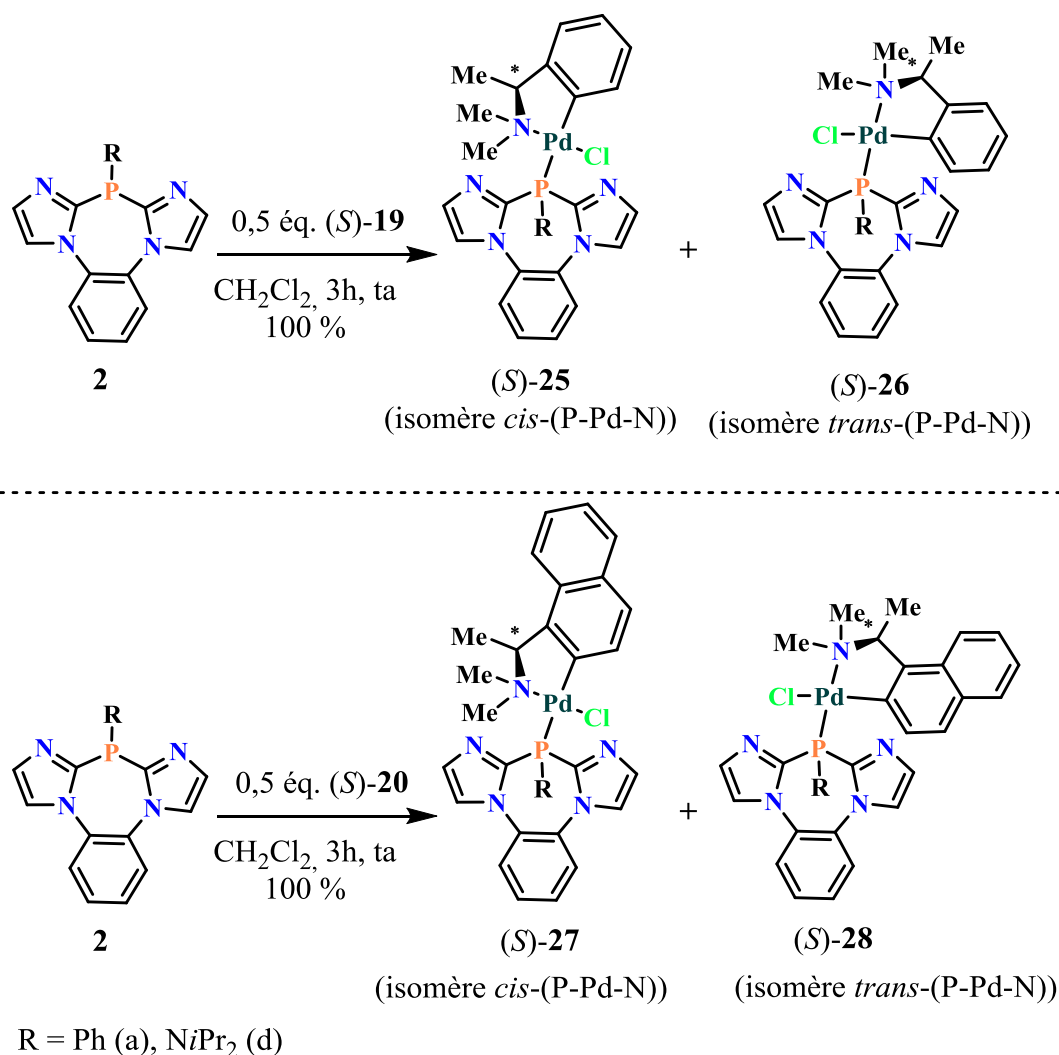


Schéma 76 : réaction du cation *P-tert*-butylé **10b** avec (S)-**19**, et interprétation du résultat par un processus de N-coordination exclusive.

### II.1.2.5. Synthèse asymétrique de BODIMOP 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).



**Sch\u00e9ma 77** : P-Coordination des BODIMOP **2a**, **2d** sur un centre Pd(II) \u00e0 partir des auxiliaires (S)-19 et (S)-20.

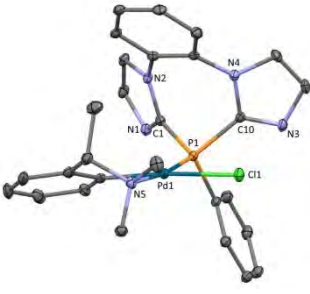
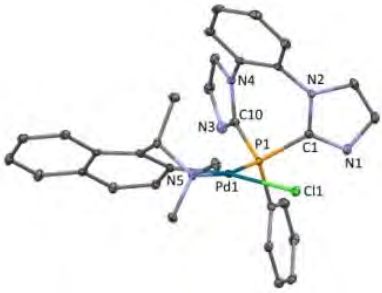
• Coordination de la BODIMOP P-ph\u00e9nyl\u00e9e **2a** \u00e0 des centres Pd(II) chiraux

La r\u00e9action du complexe (S)-19 avec le BODIMOP **2a** conduit aux isom\u00e8res (S)-25a (*cis*) et (S)-26a (*trans*) dans un rapport de 1:1 r\u00e9sonnant sous forme de singulet respectivement \u00e0  $\delta_p = +5,85$  ppm et  $\delta_p = +8,39$  ppm, leur structure \u00e9tant confirm\u00e9e par spectrom\u00e9trie de masse ( $m/z = 568,10$ ). Ces isom\u00e8res n'ont pas pu \u00eatre s\u00e9par\u00e9s, mais leur cristallisation par \u00e9vaporation lente d'une solution dans un m\u00e9lange chloroforme/tolu\u00e8ne a permis d'obtenir quelques cristaux dont l'analyse par DRX a permis de confirmer et pr\u00e9ciser la structure de l'isom\u00e8re *trans* **26a** (Tableau 18).

A partir de l'auxiliaire (S)-20, les complexes *trans* et *cis*, **28a** et **27a**, r\u00e9sonnant en RMN <sup>31</sup>P respectivement \u00e0  $\delta_p = +8,09$  ppm et  $+7,03$  ppm, sont obtenus dans un rapport de 9 : 1. L'isom\u00e8re *trans* majoritaire, **28a**, a \u00e9t\u00e9 obtenu pur avec 75 % de rendement par

cristallisation d'une solution dans un mélange  $\text{CHCl}_3$ /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  $[\alpha]_D \approx +50^\circ$  ( $c = 0.3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). 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   |
|--|---|--|
|  <p>(<i>S</i>)-<b>26a</b></p>       | <p>C1-P1 = 1.8134(19)<br/>           C10-P1 = 1.8104(18)<br/>           C13-P1 = 1.8095(17)<br/>           C1-N1 = 1.316(2)<br/>           C1-N2 = 1.378(2)<br/>           Pd-P1 = 2.2311(5)<br/>           Pd-Cl = 2.3985(4)</p> <p>C1-P1-C13 = 103.67(8)<br/>           C10-P1-C13 = 103.67(8)<br/>           C1-P1-Pd = 118.48(6)<br/>           C10-P1-Pd = 111.03(6)</p> | <p>formule: <math>\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_1\text{N}_5\text{P}_1\text{Pd}_1</math><br/>           système : orthorhombique<br/>           groupe d'espace : <math>P2_12_12_1</math></p> |
|  <p>(+)-(<i>S</i>)-<b>28a</b></p> | <p>C1-P1 = 1.806(3)<br/>           C10-P1 = 1.818(3)<br/>           C13-P1 = 1.811(3)<br/>           C1-N1 = 1.317(4)<br/>           C1-N2 = 1.386(4)<br/>           Pd-P1 = 2.2290(7)<br/>           Pd-Cl = 2.4044(7)</p> <p>C1-P1-C13 = 104.32(14)<br/>           C10-P1-C13 = 106.04(15)<br/>           C1-P1-Pd = 111.28(10)<br/>           C10-P1-Pd = 118.66(10)</p>   | <p>formule: <math>\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_1\text{N}_5\text{P}_1\text{Pd}_1</math><br/>           système : orthorhombique<br/>           groupe d'espace : <math>P2_12_12_1</math></p> |

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

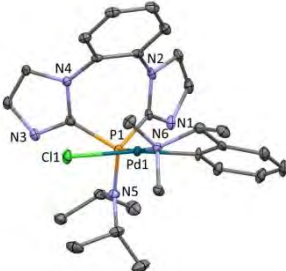
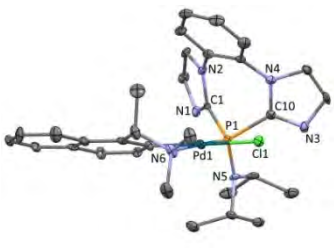
La réaction de la BODIMOP **2d** avec l'auxiliaire (*S*)-**19** conduit à un mélange des isomères (*S*)-**26d** (*trans*) et (*S*)-**25d** (*cis*) dans un rapport 3:1, résonnant en RMN  $^{31}\text{P}$  respectivement à  $\delta_p = +32,50$  ppm et  $\delta_p = +36,81$  ppm.

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  $^{31}\text{P}$  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/Et<sub>2</sub>O 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**).

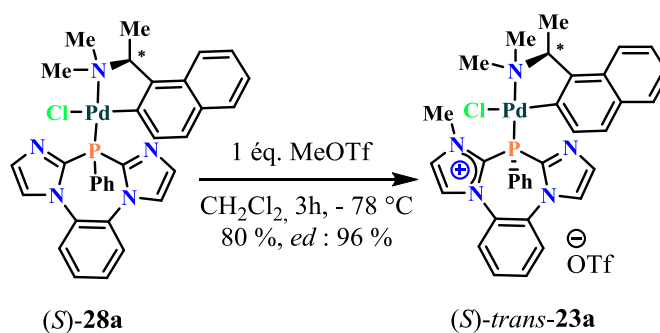
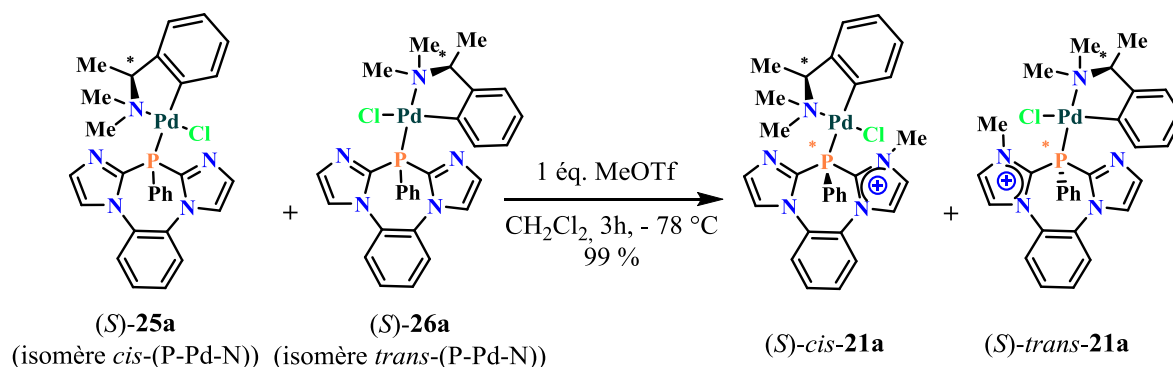
**Tableau 19** : données cristallographiques des complexes neutres (*S*)-**26d** et (*S*)-**28d**.

| Structures   | Distances (Å) et angles (°)  | Paramètres cristallins  |
|--|--|---|
|  <p>(<i>S</i>)-<b>26d</b></p>  | <p>C1-P1 = 1.824(4)<br/>                     C10-P1 = 1.817(5)<br/>                     N5-P1 = 1.651(4)<br/>                     C1-N1 = 1.314(6)<br/>                     C1-N2 = 1.368(7)<br/>                     Pd-P1 = 2.2199(12)<br/>                     Pd-Cl = 2.3694(11)</p> <p>C1-P1-N5 = 108.1(2)<br/>                     C10-P1-N5 = 109.3(2)<br/>                     C1-P1-Pd = 88.69(4)<br/>                     C10-P1-Pd = 110.09(15)</p>     | <p>formule: C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>1</sub>N<sub>6</sub>P<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub><br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>P2</i><sub>1</sub></p>   |
|  <p>(<i>S</i>)-<b>28d</b></p> | <p>C1-P1 = 1.827(5)<br/>                     C10-P1 = 1.825(5)<br/>                     N5-P1 = 1.640(4)<br/>                     C1-N1 = 1.311(6)<br/>                     C1-N2 = 1.372(6)<br/>                     Pd-P1 = 2.2444(11)<br/>                     Pd-Cl = 2.2582(10)</p> <p>C1-P1-N5 = 105.94(19)<br/>                     C10-P1-N5 = 110.0(2)<br/>                     C1-P1-Pd = 115.45(15)<br/>                     C10-P1-Pd = 108.20(15)</p> | <p>formule: C<sub>64</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub><br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace : <i>C12</i><sub>1</sub></p> |

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**).



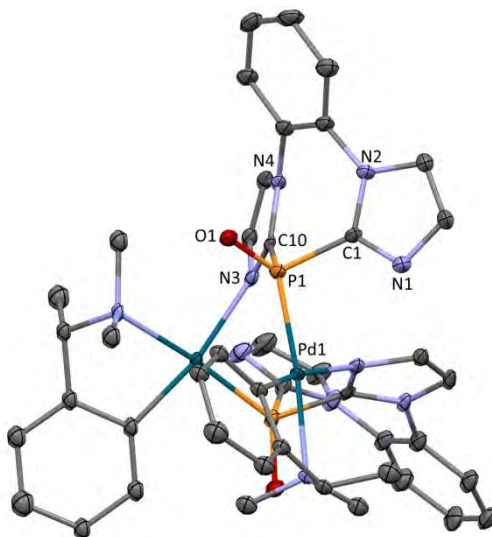
**Schéma 78** : méthylation stéréosélective de complexes de BODIMOP chiraux.

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  $^{31}\text{P}$  ( $\Delta\delta = 3,63$ ). 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  $^{31}\text{P}$  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'ai pu être confirmée ni par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  ni par spectroscopie de masse, une tentative de cristallisation à partir d'une solution du mélange a été entreprise dans une solution de DCM/Et<sub>2</sub>O. Au bout de quelques jours, l'évolution vers un nouveau produit a été mise en évidence par un nouveau signal RMN  $^{31}\text{P}$  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  $^{31}\text{P}$ ).



**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<sub>2</sub>, 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) :

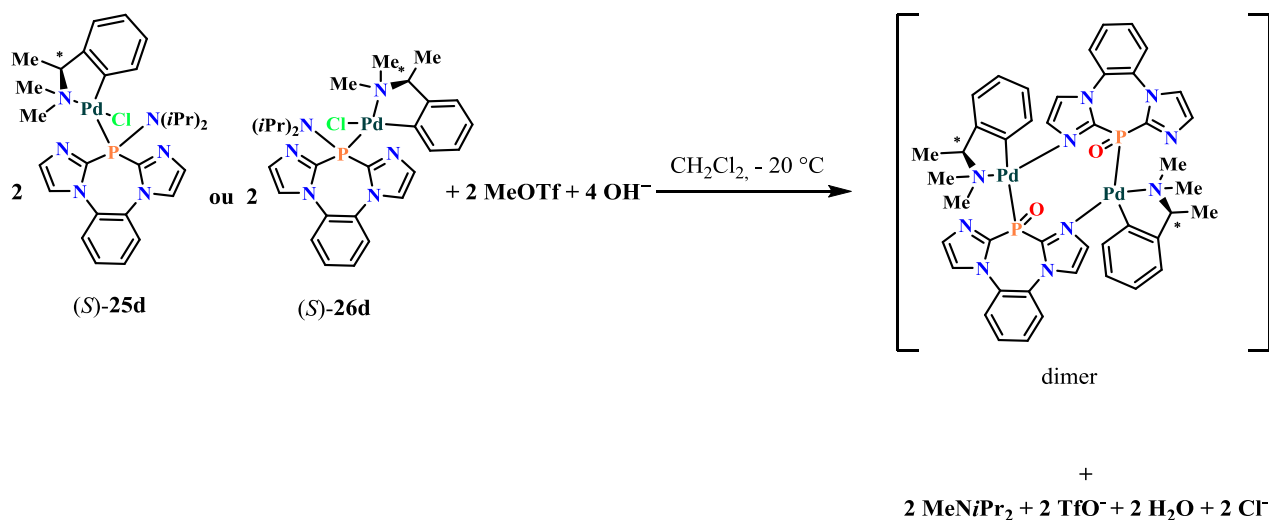
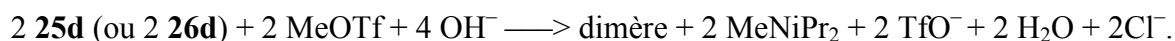


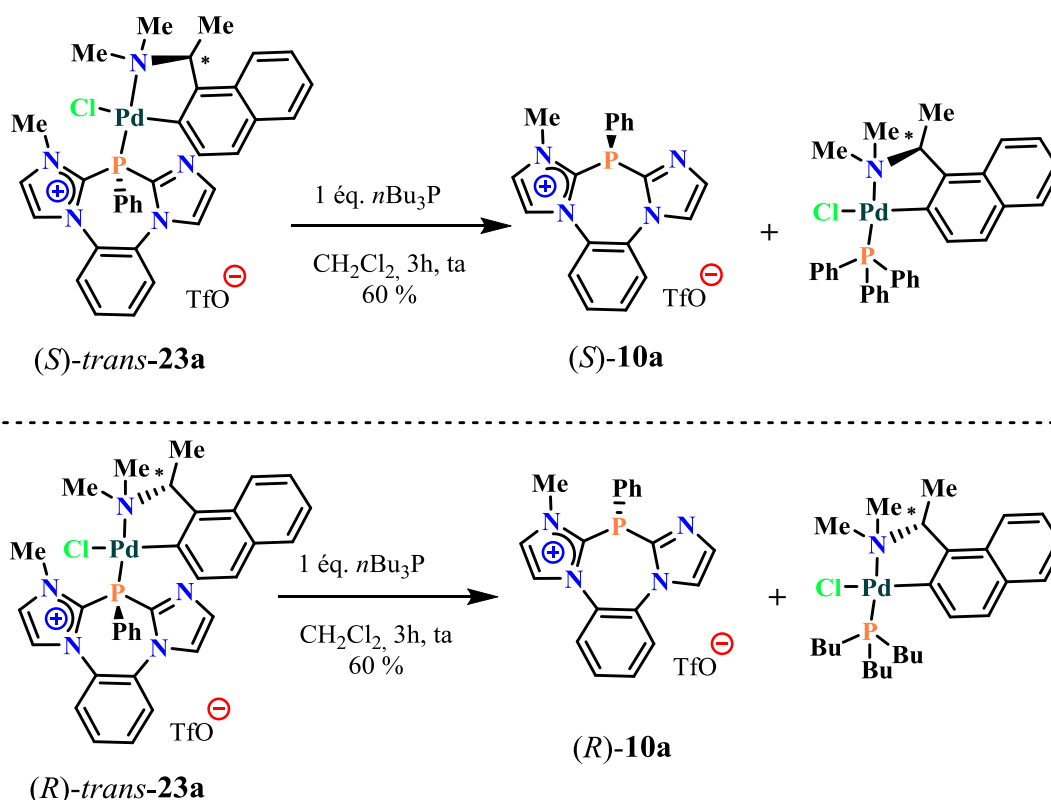
Schéma 79 : Issues de la réaction de MeOTf avec le mélange (S)-25d + (S)-26d.

### 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*-Bu<sub>3</sub>P depuis le complexe (R)-trans-23a.



**Schéma 80** : Méthylation stéréosélective de complexes de BODIMOP chiraux.

L'activité optique de l'échantillon de  $(S)\text{-10a}$  a finalement été mesurée à  $[\alpha]_D = -7$  ( $c = 0,4$  dans DCM). Celle de l'échantillon de  $(R)\text{-10a}$  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.

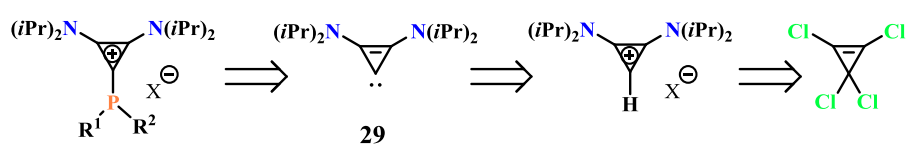
## II.2. Phosphines $\alpha$ -cationiques à chiralité « électro-stérique »

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  $\alpha$ -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**).

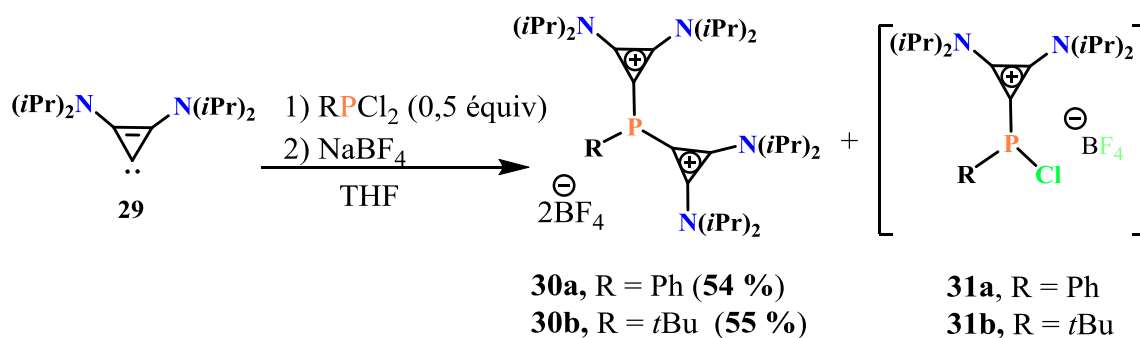


- R = Ph et R<sub>1</sub> = BAC : phosphine dicationique achirale
- R = *t*Bu et R<sub>1</sub> = BAC : phosphine dicationique achirale
- R = Ph et R<sub>1</sub> = *t*Bu : phosphine monocationique chirale

**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**).<sup>114</sup> Le carbène BAC **29** a été généré par addition de potassium hexaméthylsilazane (KHMDs) sur le sel de bis(diisopropylamino)cyclopropénium [BAC][HBF<sub>4</sub>] 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<sup>-</sup> avec des anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, les sels **30a**•(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> et **30b**•(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> ont été isolés avec des rendements respectifs de 55% et 54%. L'analyse RMN <sup>31</sup>P 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).

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

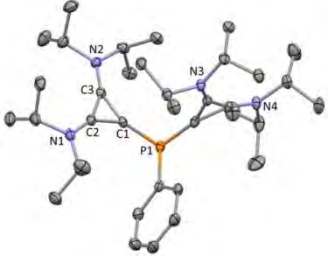
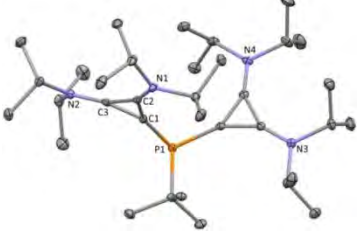


**Schéma 82** : préparation des tétrafluoroborates de dication dicyclopropéniophosphine **30a** et **30b** à partir du carbène BAC **29**.

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  $^{13}\text{C}$  par un signal doublet à constante de couplage élevée avec le noyau  $^{31}\text{P}$ , attribué aux atomes de carbone quaternaires directement liés à l'atome P(III) (**30a** :  $\delta_{\text{CP}} = +98,4$  ppm,  $^1J_{\text{CP}} = 59,4$  Hz ; **30b** :  $\delta_{\text{CP}} = +98,0$  ppm,  $^1J_{\text{CP}} = 72,9$  Hz).

Les structures de **30a** et **30b** ont été confirmées par analyse de DRX de monocristaux obtenus dans un mélange de solvants DCM/Et<sub>2</sub>O à  $-20^\circ\text{C}$  (**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.

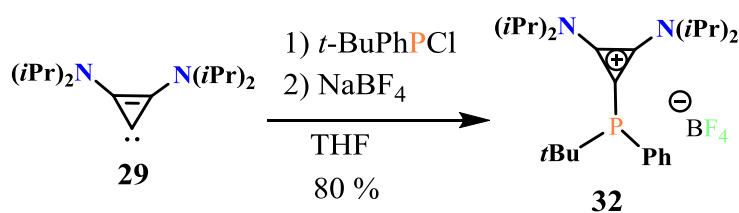
**Tableau 20:** structures à l'état solide des phosphines di-cationiques **30a** et **30b** obtenues par diffraction des rayons X et paramètres caractéristiques. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

| Structures   | Distances (Å) et angles (°)  | Paramètres cristallins  |
|--|--|---|
|  <p><b>30a</b></p>  | <p>C1- P1 = 1,808(3)<br/>                     C16- P1 = 1,804(3)<br/>                     C31- P1 = 1,819(3)</p> <p>C1- P1-C31 = 102,14(13)<br/>                     C1- P1-C16 = 98,46(13)<br/>                     C16- P1-C31 = 101,20(14)</p>    | <p>formule: C<sub>36</sub>H<sub>61</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace C 2/c</p>             |
|  <p><b>30b</b></p> | <p>C1- P1 = 1,8099(19)<br/>                     C16- P1 = 1,8152(19)<br/>                     C31- P1 = 1,8765(18)</p> <p>C1- P1-C31 = 100,75(8)<br/>                     C1- P1-C16 = 99,37(8)<br/>                     C16- P1-C31 = 107,07(8)</p> | <p>formule: C<sub>34</sub>H<sub>65</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/n</p> |

## II.2.2. La *tert*-butylphényl-cyclopropénylphosphine (TPCP), une phosphine $\alpha$ -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**•BF<sub>4</sub><sup>-</sup> avec un rendement de 80 % (Schéma **83**).

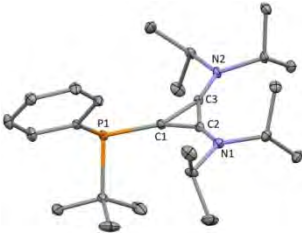


**Schéma 83 :** préparation du tétrafluoroborate de la TCPCP chirale **32** en série racémique.

La phosphine  $\alpha$ -cationique **32** est caractérisée en RMN <sup>31</sup>P par un signal singulet à  $\delta_P = -4,4$  ppm, et en RMN <sup>13</sup>C par un signal doublet à  $\delta_{CP} = +105,5$  ppm révélant la présence de la liaison C-P (<sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 78,9 Hz). La structure de **32** a été confirmée par analyse de DRX de monocristaux obtenus dans un mélange de solvants DCM/Et<sub>2</sub>O 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**•BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

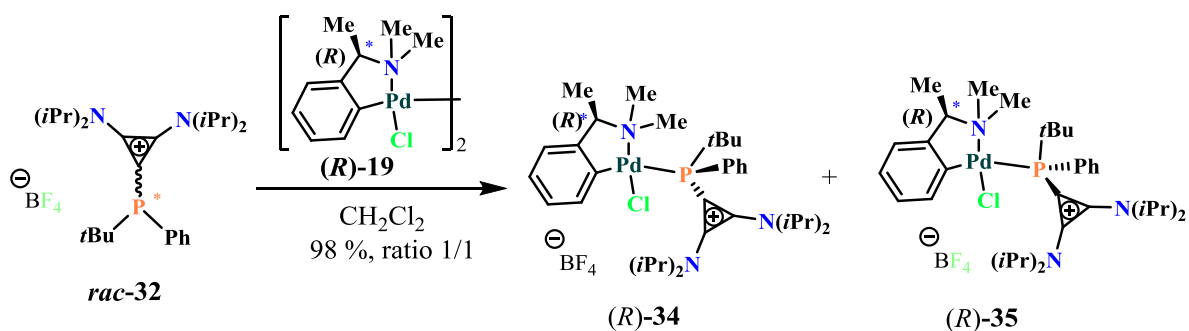
| Structure  | Distances (Å) et angles (°)  | Paramètres cristallins  |
|--|--|---|
|  <p>cation TPCP <b>32</b></p> | <p>C1- P1 = 1,8159(9)<br/>                     C16- P1 = 1,8891(9)<br/>                     C20- P1 = 1,8318(9)</p> <p>C1- P1-C20 = 100,19(4)<br/>                     C1- P1-C16 = 103,04(4)<br/>                     C16- P1-C20 = 107,51(4)</p> | <p>formule: C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>B<sub>1</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/n</p> |

#### II.2.2.2. Tentatives de dédoublement de la TPCP

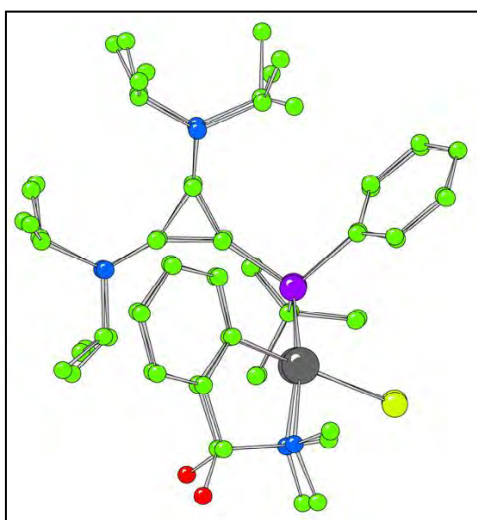
Suivant une stratégie dont les performances sont bien établies,<sup>115</sup> la réaction du sel de TPCP **32**•BF<sub>4</sub><sup>-</sup> avec 0,5 équivalent du complexe auxiliaire chiral de Pd(II) (*R*)-**19** décrit plus haut (§ II.1.2.4, Schéma 73)<sup>113</sup> dans le DCM a conduit à un mélange 1:1 de deux diastéréoisomères **34** et **35** avec un rendement global de 98 % (Schéma 84). Les déplacements chimiques RMN <sup>31</sup>P 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/Et<sub>2</sub>O. Ces complexes **34** et **35** correspondent respectivement aux configurations « érythro » (*R*<sub>P</sub><sup>\*</sup>, *R*<sub>C</sub><sup>\*</sup>) et « thréo » (*R*<sub>P</sub><sup>\*</sup>, *S*<sub>C</sub><sup>\*</sup>) des deux centres asymétriques P<sup>\*</sup> et C<sup>\*</sup>. 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).

<sup>115</sup> 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*)).

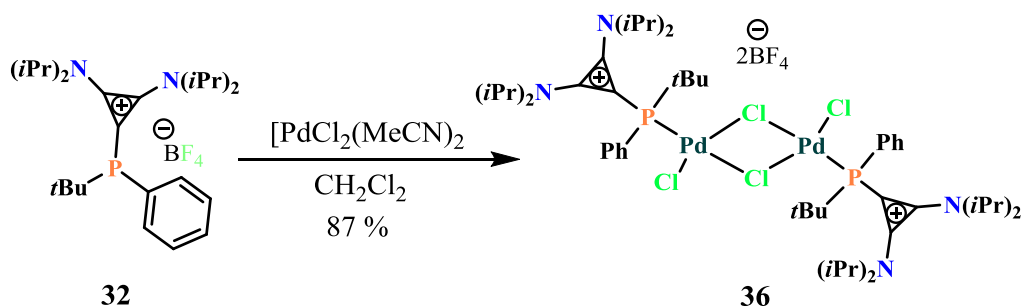


**Figure 14** : structures moléculaires cristallographiques de (*S*)-**34** (« *erythro* ») ou (*S*)-**35** (« *threo* »).

### 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 (*rac*)-**32**• $\text{BF}_4^-$  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  $^{31}\text{P}$  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 ( $\text{ESI}^+$ :  $m/z = 577,1$ ) indique la formation d'un complexe  $\text{PdCl}_2$ -dicationique ou  $\text{Pd}_2\text{Cl}_4$ -tétracationique. En accord avec cette dernière possibilité, et supposant la formation d'un pont  $\mu$ -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 de DRX de monocristaux jaunes, déposés dans un mélange de solvant DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$ , 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- $\mu$ -Cl en position *trans* du ligand phosphine [2,3097(7)] est plus longue que la liaison Pd- $\mu$ -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 Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [Pd --- Pd = 3,492 Å] où le cœur Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> adopte une géométrie parfaitement plane.<sup>116</sup> 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 Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cet arrangement permettant de minimiser la répulsion électrostatique entre les charges formelles des deux ligands TPCP.

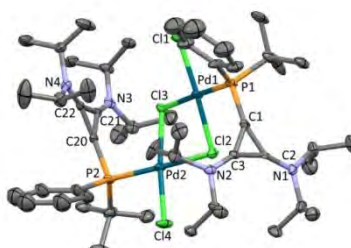


**Schéma 85** : préparation du complexe **36** par réaction du sel de TPCP (*rac*)-**32**•BF<sub>4</sub><sup>-</sup> avec le complexe [PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>].

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

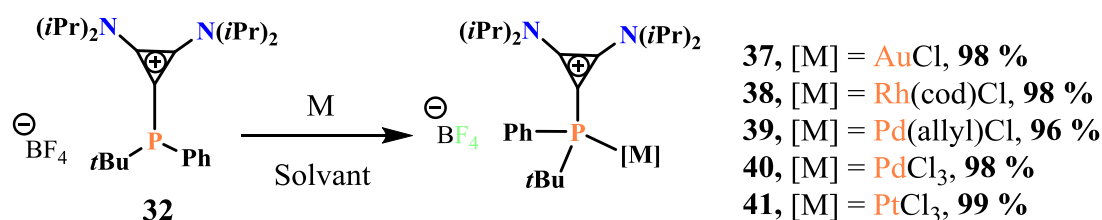


**Tableau 22** : données cristallographique du complexe **36** (Schéma 85). Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30 % de probabilité.

| Structure <b>36</b>   |  | Paramètres cristallins  |
|---|--|---|
|    |  | formule:<br>$C_{50}H_{84}B_{1.5}Cl_{4.5}F_6N_4P_2Pd_2$<br>système : triclinique<br>groupe d'espace $P-1$  |
| Distances (Å)   |  | Angles (°)  |
| C1-P1 = 1,783(9)<br>C20-P2 = 1,840(11)<br>C16-P1 = 1,840(11)<br>C39-P1 = 1,82(2)<br>P1-Pd1 = 2,233(2)<br>Pd1-Cl1 = 2,269(3)<br>Pd1-Cl2 = 2,319(2)<br>Pd1-Cl3 = 2,410(2) |  | C1-P1-C16 = 110,3(5)<br>C1-P1-C39 = 103,1(9)<br>C1-P1-Pd1 = 106,3(3)<br>P1-Pd1-Cl1 = 91,39(10)<br>P1-Pd1-Cl3 = 177,76(10)<br>Cl2-Pd1-Cl3 = 83,07(8)<br>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  $[K_2PtCl_4]$ . 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

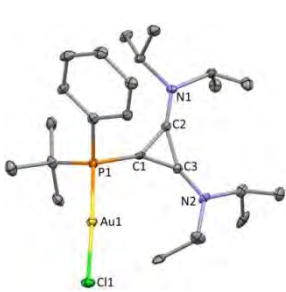
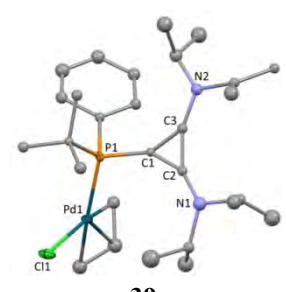
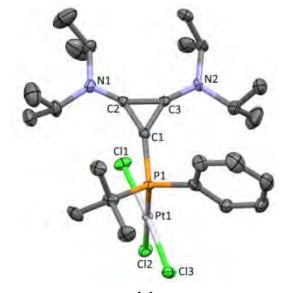
complexes de cyclopropéniophosphines résonnent à champ plus faible que les complexes de dicyclopropéniophosphines.

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

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

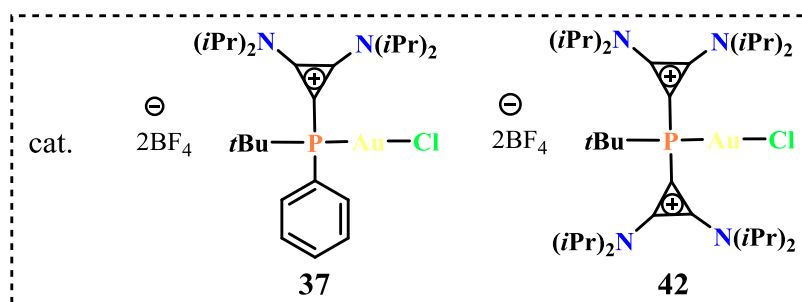
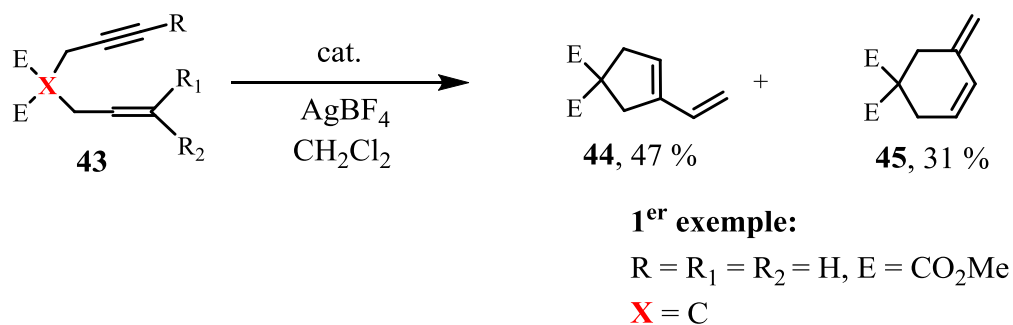
Les complexes d’Au(I) **37**, de Pd(II) **39** et de Pt(II) **41** ont été également caractérisés par analyse de DRX de monocristaux obtenus par cristallisation dans une solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  (Tableau 24). De façon attendue, l’environnement 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  |
|--|--|---|
|  <p><b>37</b></p>   | <p>C1-P1 = 1,789(8)<br/>                     C16-P1 = 1,847(8)<br/>                     C20-P1 = 1,823(8)<br/>                     P1-Au1 = 2,2316(18)<br/>                     Au1-Cl1 = 2,2860(18)</p> <p>C1-P1-C20 = 100,8(3)<br/>                     C1-P1-C16 = 106,4(3)<br/>                     C16-P1-C20 = 112,9(4)<br/>                     P1-Au1-Cl1 = 177,51(7)</p>  | <p>formule: C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>AuBCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OP<br/>                     système : orthorhombique<br/>                     groupe d'espace <i>Fdd</i>2</p>  |
|  <p><b>39</b></p>  | <p>C1-P1 = 1,805(8)<br/>                     C16-P1 = 1,901(8)<br/>                     C20-P1 = 1,761(18)<br/>                     P1-Pd1 = 2,3096(18)<br/>                     Pd1-Cl1 = 2,361(4)<br/>                     P1-C26 = 2,157(9)</p> <p>C1-P1-C20 = 101,4(5)<br/>                     C1-P1-C16 = 99,6(4)<br/>                     C16-P1-C20 = 110,8(6)<br/>                     P1-Pd1-Cl1 = 104,27(9)</p> | <p>formule: C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>B<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>PPd<br/>                     système : monoclinique<br/>                     groupe d'espace <i>P2</i><sub>1</sub>/<i>n</i></p>                  |
|  <p><b>41</b></p> | <p>C1-P1 = 1,816(7)<br/>                     C16-P1 = 1,883(8)<br/>                     C20-P1 = 1,827(8)<br/>                     P1-Pt1 = 2,2286(18)<br/>                     Pt1-Cl1 = 2,292(2)</p> <p>C1-P1-C20 = 99.1(3)<br/>                     C1-P1-C16 = 108.2(4)<br/>                     C16-P1-C20 = 106.5(4)<br/>                     P1-Pt1-Cl1 = 92.63(7)</p>  | <p>formule: C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>P<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub><br/>                     système : orthorhombique<br/>                     groupe d'espace <i>P2</i><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></p> |

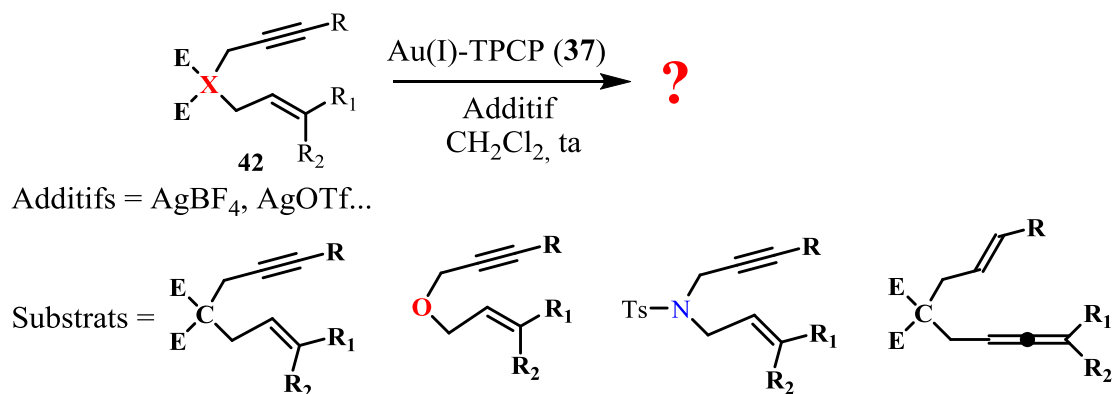
### II.2.2.5. Utilisation du ligand (*rac*)-TPCP en catalyse de cycloisomérisation

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 = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, E = CO<sub>2</sub>Me, X = C), en présence de AgBF<sub>4</sub>, 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- $\alpha$ -cationique **42** a donné approximativement le même résultat.



**Schéma 87** : cycloisomérisation d'un ényne catalysée par des complexes d'or à ligands phosphines  $\alpha$ -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  $\text{Au(I)-TPCP}$ .



### **Conclusion**

Au-delà des résultats de chimie de coordination, permettant de mieux cerner les propriétés coordinantes de phosphines mono- et di- $\alpha$ -cationiques, deux cas de phosphines  $\alpha$ -cationiques P-chirogènes ont été envisagés: (i) le cas de phosphines  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.



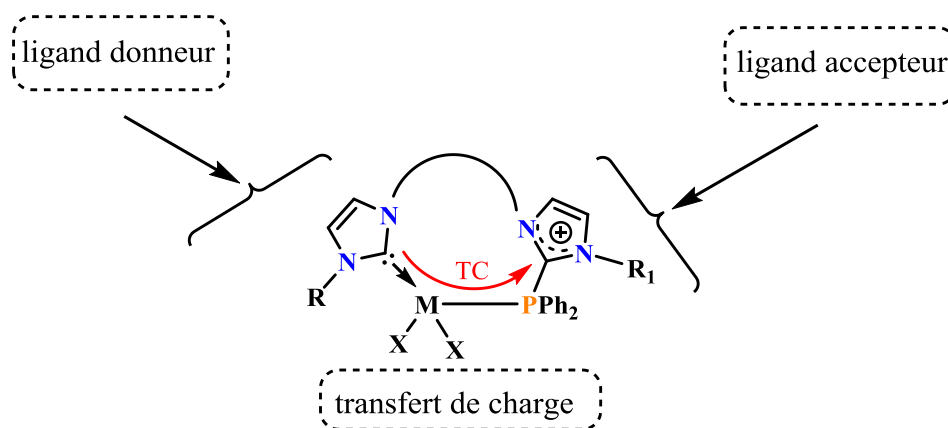
***CHAPITRE III : LIGANDS C-DONNEURS  
IMIDAZOLYLES : DIAMINOCARBYLES VS  
DIAMINOCARBENES***





## 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  $\alpha$ -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 représenté sur le **Schéma 89**, la partie donneuse des ligands hybrides que nous voyons 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**).<sup>117</sup> 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

<sup>117</sup> 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.

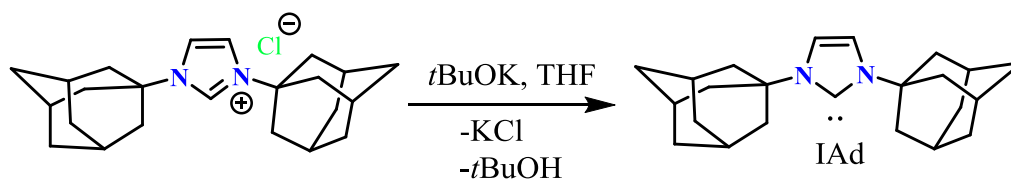


Schéma 90 : synthèse du 1<sup>er</sup> carbène IAd par déprotonation de son précurseur imidazolium.

Les NHCs sont généralement obtenus par déprotonation du sel imidazolium avec une base forte (Schéma 91, éq.1).<sup>118</sup> 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,<sup>119</sup> dioxyde de carbone,<sup>120</sup> chlorure de méthylène,<sup>121</sup> ou le pentafluorobenzène (Schéma 91, éq. 3 et 4).<sup>122</sup>

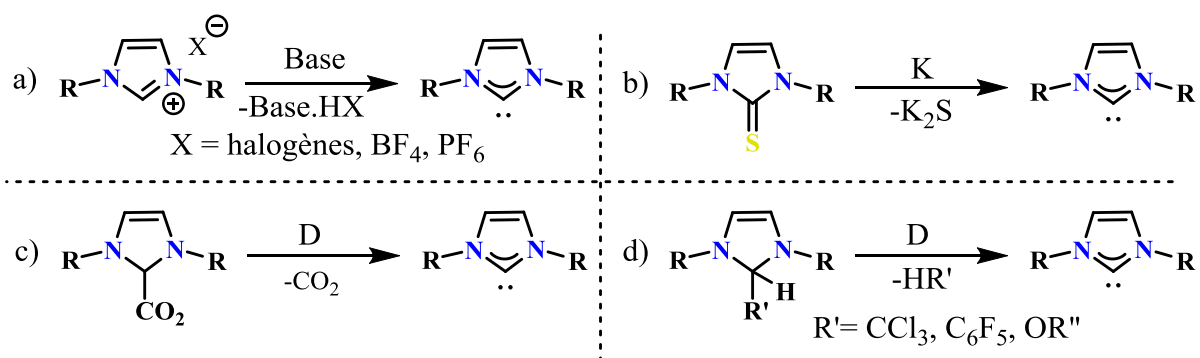


Schéma 91 : différentes méthodes de synthèse des NHCs.

### 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

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

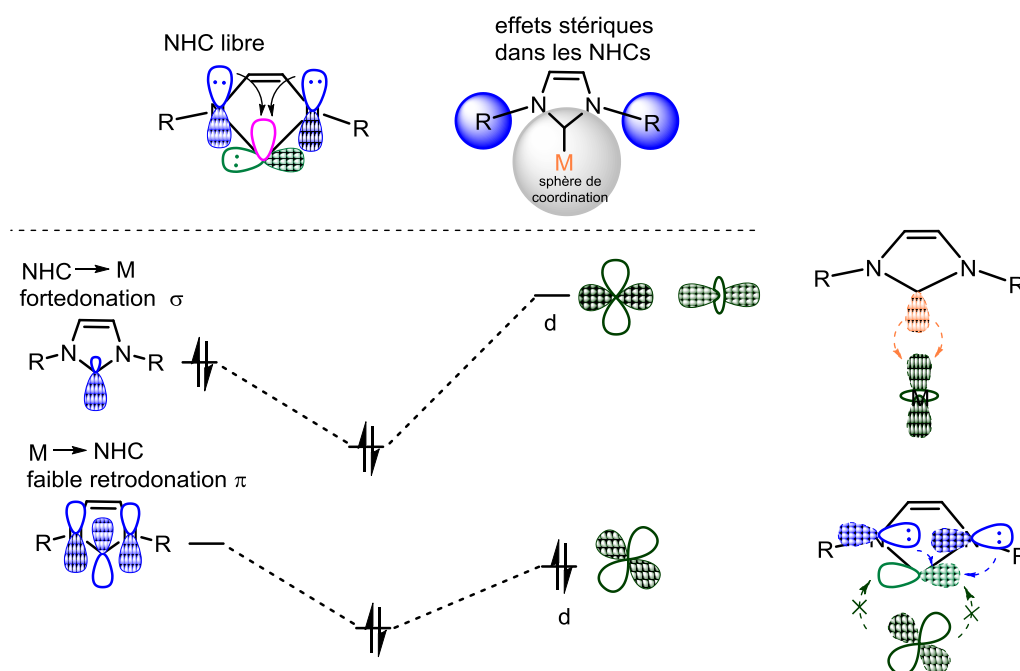
<sup>119</sup> D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1021.

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

<sup>121</sup> H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 75.

<sup>122</sup> G. W. Nycce, 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  $p_\pi$  du carbène. Cette donation entraîne une déstabilisation de l'orbitale  $p$  et à l'augmentation de son écart avec l'orbitale  $\sigma$  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.



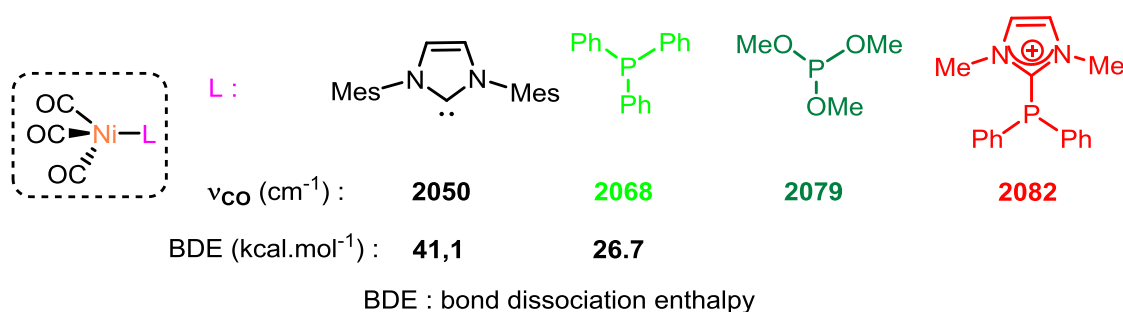
**Schéma 92** : différents effets stériques dans le NHC libre et interactions orbitales entre le centre métallique et le ligand NHC.

### 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  $\sigma$  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.<sup>123</sup> 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  $\sigma$ -donneur de la liaison NHC→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  $\text{LNi}(\text{CO})_3$  ( $\text{L} = \text{NHC}$ ).<sup>123</sup> Par comparaison avec les ligands phosphines, trialkyles phosphines, triphosphites et

<sup>123</sup> S. Diez-Gonzalez, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 874.

imidazoliophosphines, il apparait que les NHCs sont des ligands plus  $\sigma$ -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 valeurs d'énergie de dissociation «BDE» des carbènes supérieures aux valeurs des phosphines).<sup>123</sup>

### 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<sub>occ</sub> 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<sub>occ</sub> 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<sub>occ</sub> sont plus grandes (**Schéma 95**).

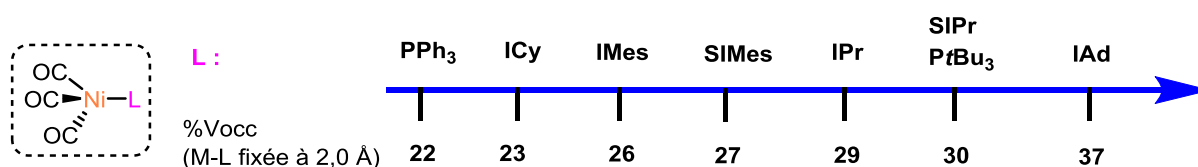


Schéma 94 : paramètres stériques (%Vocc) pour quelques ligands NHCs et phosphines.

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

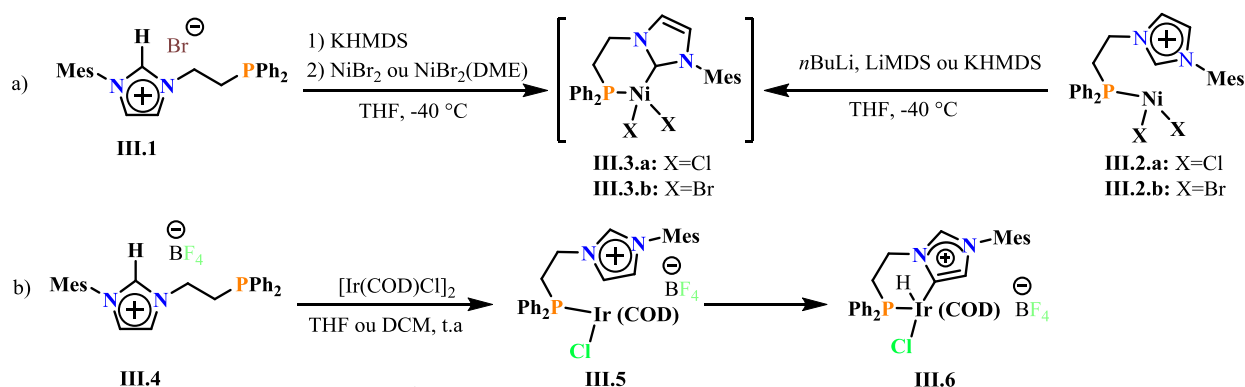
Après avoir présenté les caractéristiques des ligands donneurs et accepteurs, ces deux familles peuvent être combinées dans un seul complexe métallique pour conduire à un complexe hybride Ligand Donneur-Métal-Ligand Accepteur (LD-M-LA). Des complexes de ce type existent dans la bibliographie, par exemple les complexes hybrides amphiphiles phosphine-métal-borane ont été décrits par Stephan et Erker.<sup>124</sup> 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<sup>II</sup> zwitterioniques et leur utilisation dans le couplage de Kumada Corriu (Schéma 96).<sup>125</sup> Dans le premier test visant à l'obtention d'un complexe Ni<sup>II</sup>-carbene, le ligand **8** a été déprotoné en utilisant une base à basse température suivi par l'ajout du précurseur Ni<sup>II</sup> (NiBr<sub>2</sub> or NiBr<sub>2</sub>(DME)). La formation du complexe **10** est mise en évidence par analyse RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P 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]<sub>2</sub> dans les mêmes conditions qu'en version nickel mais en absence d'une base.<sup>126</sup> En partant du sel **III.4**, le complexe **III.6** hydrure est obtenu via l'intermédiaire Ir<sup>I</sup> **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).

<sup>124</sup> 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.

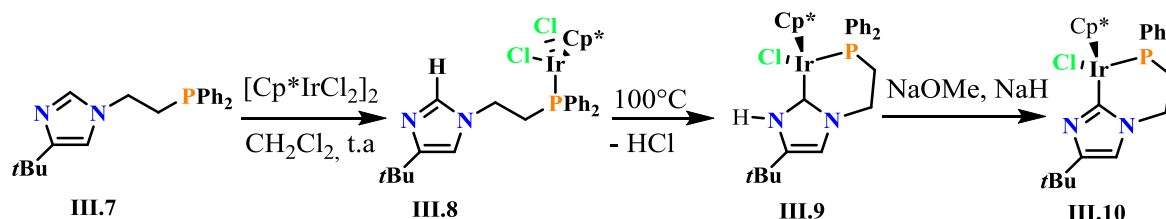
<sup>125</sup> a) J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 433; b) J. Wolf, A. Labande, M. Natella, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 259, 205.

<sup>126</sup> 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.<sup>127</sup> L'action du précurseur phosphine-imidazolyle III.7 avec le complexe [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 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.

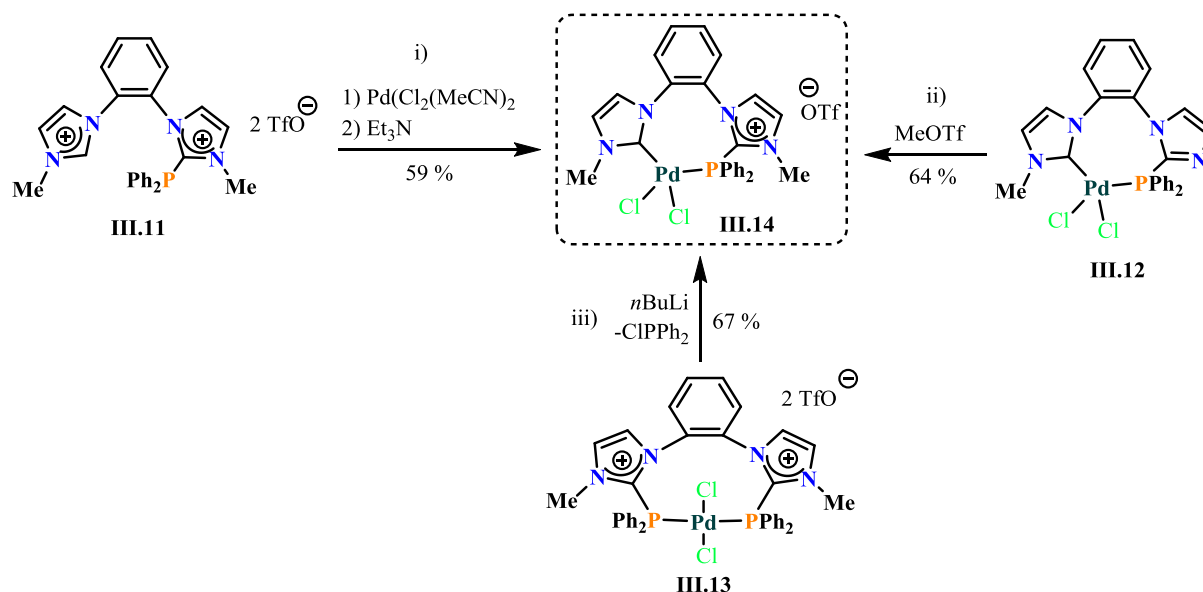
### I.3. Travaux antérieurs et nouveaux objectifs

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 PdCl<sub>2</sub> neutre et cationique basés sur le motif ligands hybrides riche-pauvre de type NHC-M-phosphine pauvre.<sup>128</sup> Le complexe cible hybride III.14 (Schéma 98) a été préparé, il est obtenu de trois manières : i)

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

<sup>128</sup> 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)phosphine *cis*-chelatatant<sup>129</sup> **III.11**; par extrusion du motif phosphénium Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup> à partir du précurseur Pd<sup>II</sup>(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.

<sup>129</sup> Y. H. So, *Macromolecules* **1992**, *25*, 516.



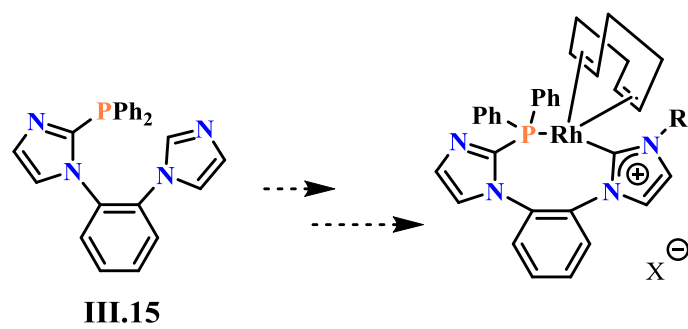


Schéma 98 : complexe hybride envisagé en série rhodium.

## ***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**<sup>128</sup> par le *n*BuLi suivi de l'ajout de 0,5 équivalent du dimère [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> 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.

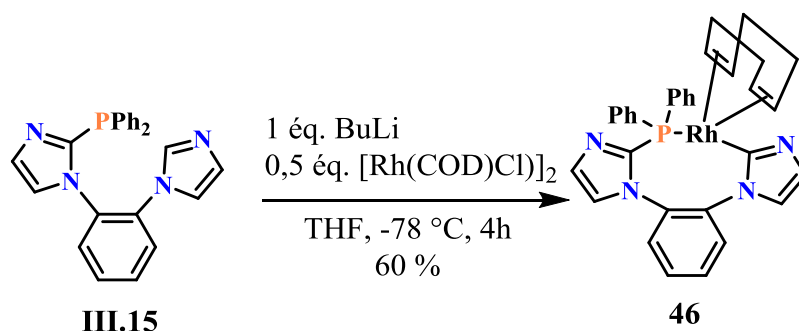
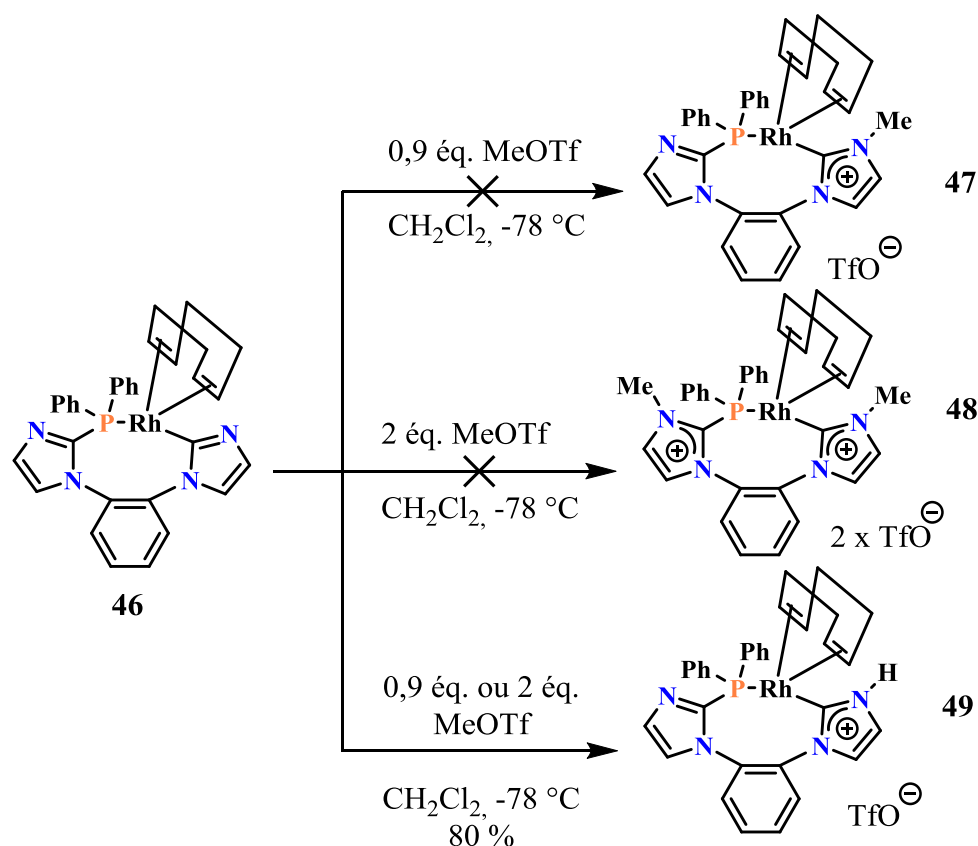


Schéma 99 : préparation du complexe de Rh(I) neutre **46** à partir du ligand **III.15**.

Le complexe **46** a été caractérisé par RMN multi-noyaux et par spectrométrie de masse (ESI :  $m/z = 605,13$ ). Alors qu'en RMN <sup>31</sup>P, 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 <sup>13</sup>C 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  $^{31}\text{P}$  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).

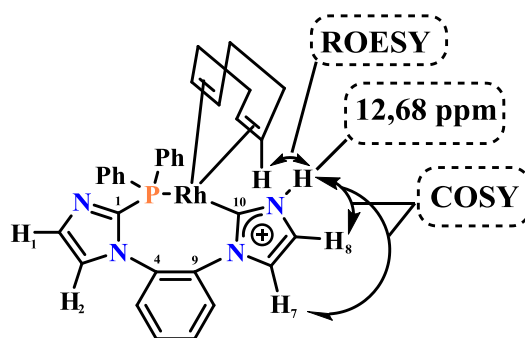


**Schéma 100** : tentatives de synthèse des complexes **46** et **47** à partir du complexe neutre **46**, et obtention spontanée du complexe cationique **49**.

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  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  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).

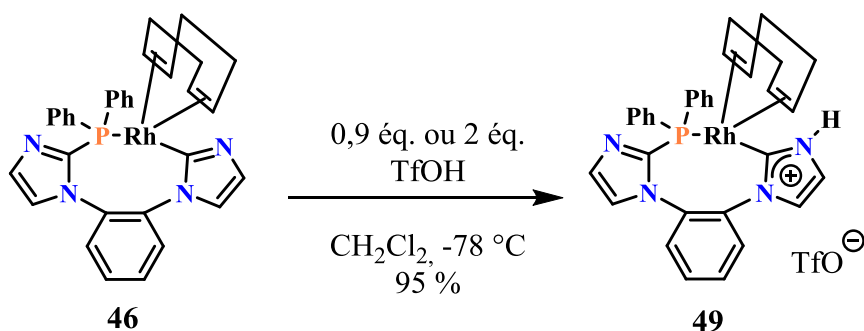
Cependant la différence des déplacements chimiques des deux composés ( $\delta_P = +9,5$  ppm pour **46** et  $\delta_P = +12,55$  ppm pour **49**) ainsi que la différence de multiplicité entre les protons  $H_7$  et  $H_8$  (doublet) dans le complexe neutre **46** et  $H_7$  et  $H_8$  (triplet) dans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

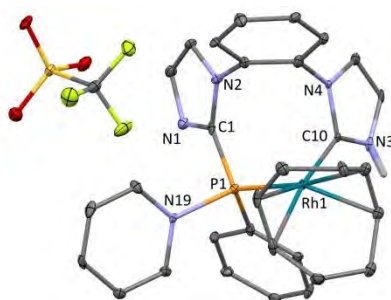


**Figure 15** : représentation du complexe **49** et mise en évidence des corrélations H-H.

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**).



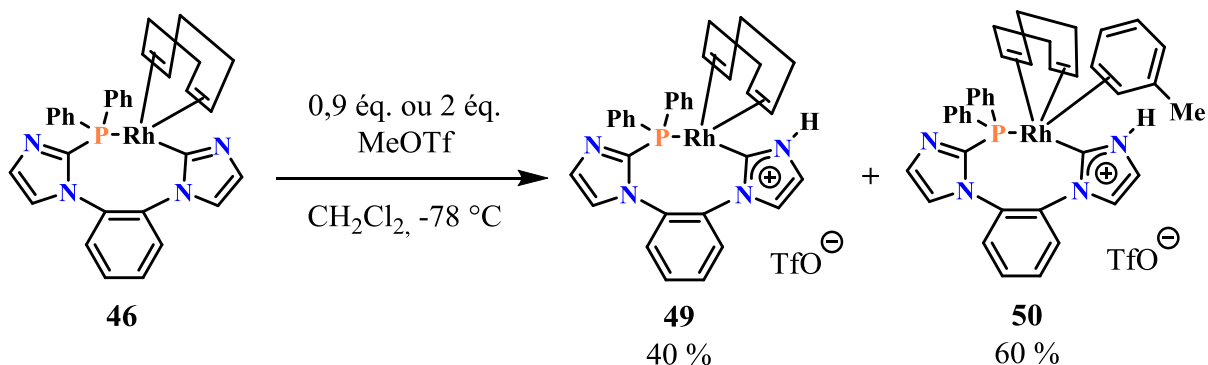
**Schéma 101** : préparation du complexe cationique **49** par protonation à l'acide triflique (TfOH).



**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  $^{31}\text{P}$  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  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  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**).<sup>130</sup>

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



**Sch\u00e9ma 102** : protonation du complexe neutre **46** avec activation du tolu\u00e8ne.

A ce niveau d'\u00e9tude, il est trop t\u00f4t pour proposer un m\u00e9canisme justifiant la formation de **49** puisque aucun interm\u00e9diaire n'a \u00e9t\u00e9 formellement d\u00e9tect\u00e9 en RMN  $^{31}\text{P}$ . Il est possible d'envisager que le chemin r\u00e9actionnel fait d'abord intervenir la m\u00e9thylation sur le centre m\u00e9tallique, formant un complexe interm\u00e9diaire puis migration de l'hydrog\u00e8ne port\u00e9 par le groupement m\u00e9thyle sur l'azote libre du noyau imidazole.

Par comparaison avec les r\u00e9sultats en s\u00e9rie palladium, il apparait que le ligand **III.15** pr\u00e9sente une r\u00e9activit\u00e9 diff\u00e9rente. Alors qu'en s\u00e9rie palladium, la quaternisation de l'atome d'azote se produit facilement, en s\u00e9rie rhodium, l'action du MeOTf conduit \u00e0 une protonation. Ces travaux m\u00e9riteraient une \u00e9tude encore plus pouss\u00e9e pour comprendre d'avantage la r\u00e9activit\u00e9 observ\u00e9e. D'autres agents de m\u00e9thylation pourront \u00eatre \u00e9galement test\u00e9s.





### 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.



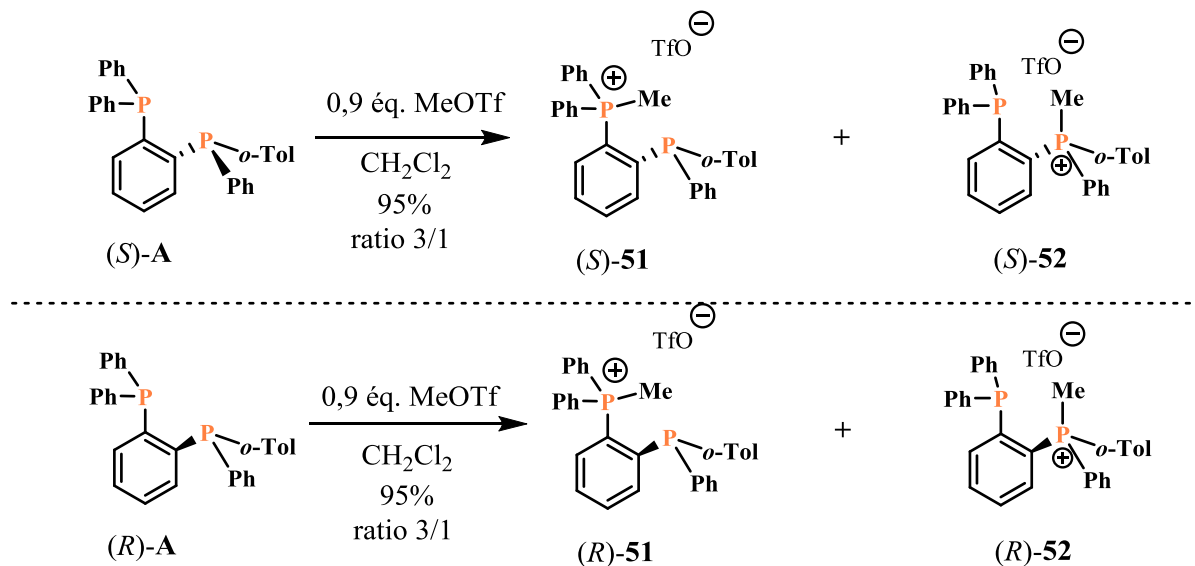
***CHAPITRE IV (PERSPECTIVES) : LES YLURES DE  
PHOSPHONIUM***



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.<sup>131</sup>

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. Jugé a développé une méthode efficace de synthèse asymétrique de mono- et diphosphines à phosphore stéréogénique.<sup>132</sup> La diphosphine **A** (**Schéma 103**), synthétisée par ce groupe a été choisie comme précurseur des ylures de phosphonium visés dans ce projet.<sup>133</sup>

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**.

<sup>131</sup> Thèse C. Maaliki, soutenue le 22 Novembre 2012.

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

<sup>133</sup> 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  $^{31}\text{P}$  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/ $\text{Et}_2\text{O}$ . 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%.

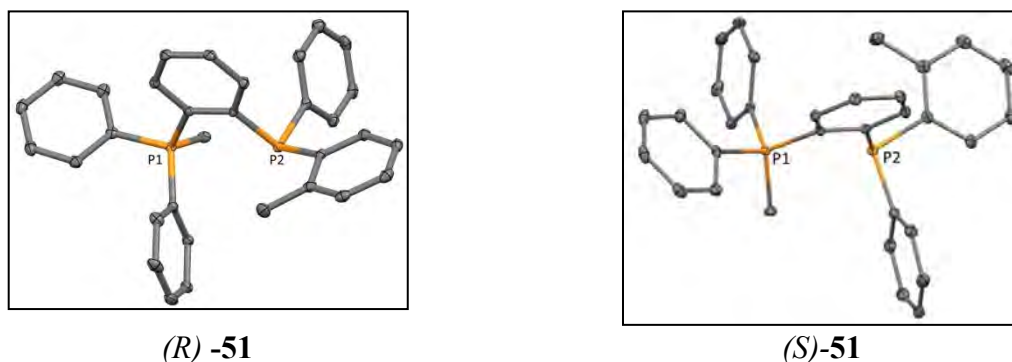


Figure 17 : structure cristallographique des phosphoniums (*R*)-**51** et (*S*)-**51**.

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*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*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  $^{31}\text{P}$  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.

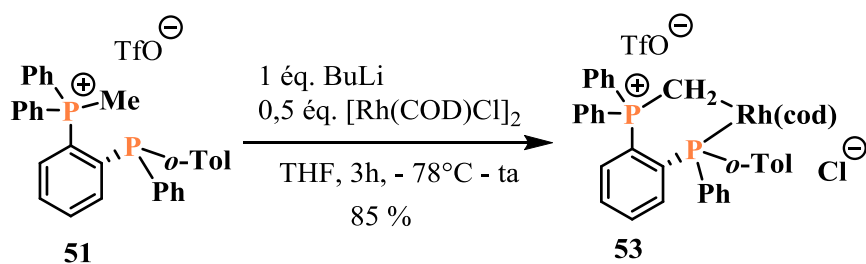


Schéma 104 : synthèse du complexe de rhodium **53**.

L'activité optique de **53** a été évaluée à  $[\alpha]_D \approx +8^\circ$  ( $c = 0,4$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

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  $\alpha$ -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<sub>2</sub>, NiPr<sub>2</sub>), et plus particulièrement la version NiPr<sub>2</sub>, manifestent un comportement inédit vis à vis de l'oxydation (par *m*CPBA ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), deux stéréo-conformères du BODIMOPO produit étant observés dans un rapport 1/3. Une étude RMN détaillée (RMN 1D-2D, 1H, <sup>31</sup>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'anxiolytiques 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  $\alpha$  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 chiral,

## *Conclusion générale*

---

dont l'analyse en diffraction des rayons X met en évidence un raccourcissement de la liaison N<sup>+</sup>-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.

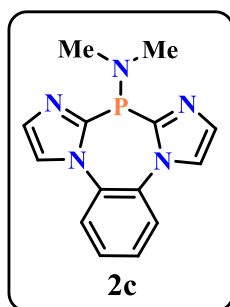
Dans le troisième chapitre de cette thèse, les travaux ont été focalisés sur le centre métallique rhodium. La stratégie de synthèse est toujours la même que dans les deux chapitres précédents. Deux complexes de rhodium (I) **45** et **46** ont été isolés. Il a été démontré que la quaternisation de l'atome 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  $-78^{\circ}\text{C}$  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  $-30^{\circ}\text{C}$ , 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.



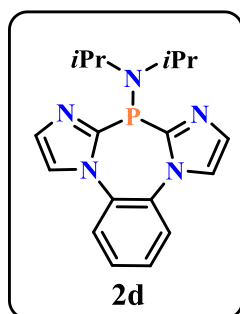
White powder; mp:  $215^{\circ}\text{C}$ ; yield: 56%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.48$  (brs, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.10$  (d,  $J_{\text{CP}} = 17.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.76 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.80 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.57 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.98 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.20 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 34.94 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +35.73$  ppm.

**MS (DCI- $\text{CH}_4$ ):** 284.10 [ $\text{MH}$ ] $^+$ . **HRMS (DCI- $\text{CH}_4$ ):** *m/z*: calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{P}$  284.1065; found, 284.1067.



White crystals (Recrystallization at  $-20^{\circ}\text{C}$  in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ ); mp:  $209^{\circ}\text{C}$ ; yield: 40%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.47$  (brs, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.25 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.76 (brs, 2H, CH), 1.37 (brs, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.25$  (d,  $J_{\text{CP}} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.47 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.46 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.27 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.84 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.24 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 46.68 (CH), 19.18 ( $\text{CH}_3$ ).

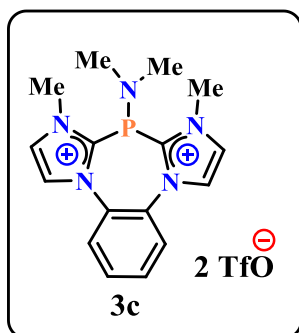
$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +15.14$  ppm.

**MS (DCI- $\text{CH}_4$ ):** 340.16 [ $\text{MH}$ ] $^+$ . **HRMS (DCI- $\text{CH}_4$ ):** *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  $-78^{\circ}\text{C}$  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.

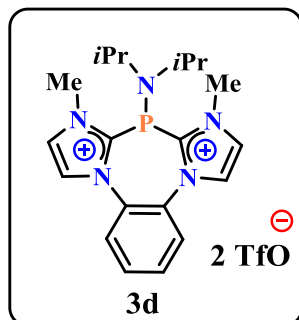


White solid, mp:  $280^{\circ}\text{C}$ , yield 82%.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.07 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.96-7.90 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 4.21 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 144.74 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 42.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 132.38 (CH<sub>ar</sub>), 129.10 (C<sub>ar</sub>), 127.88 (CH<sub>ar</sub>), 127.61 (CH<sub>ar</sub>), 126.01 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 1.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 120.44 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 317.0 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 44.55 (d,  $J$  = 20.0 Hz, NCH<sub>3</sub>), 37.53 (d,  $J$  = 20.0 Hz, NCH<sub>3</sub>), 34.50 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  =  $-18.01$  ppm.



Colorless crystals (recrystallization at  $-20^{\circ}\text{C}$  in DCM/Et<sub>2</sub>O); mp:  $184^{\circ}\text{C}$ ; yield 65%.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.05-8.04 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.96 (brs, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.88-7.89 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.21 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.83 (br hept,  $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H, CH), 1.01 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

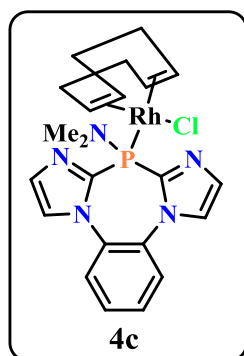
<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 144.19 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 38.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 132.68 (CH<sub>ar</sub>), 129.06 (C<sub>ar</sub>), 127.87 (CH<sub>ar</sub>), 127.79 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 1.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 126.37 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 121.06 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 319.0 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 52.14 (CH), 52.02 (CH), 37.61 (NCH<sub>3</sub>), 37.40 (NCH<sub>3</sub>), 22.55 (CH<sub>3</sub>), 22.48 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  =  $-31.37$  ppm.

**MS (ESI):** 518.16 [M-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$ : calcd for C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>PS 518.1603; found, 518.1600.

**General procedure for the synthesis of 4c-d.**

To a solution of **2c-d** (0.44 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) at room temperature, was added [Rh(COD)(Cl)]<sub>2</sub> (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 %).

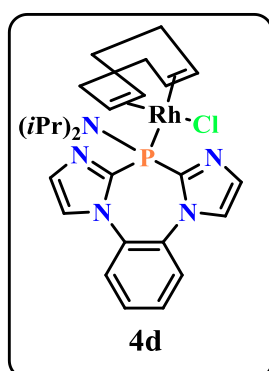


**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 7.48 (brs, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.34 (brs, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.31 (brs, 2H, H<sub>ar</sub>), 3.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.60 (brs, 1H, CH<sub>cod</sub>), 5.40 (brs, 1H, CH<sub>cod</sub>), 4.28 (brs, 2H, CH<sub>cod</sub>), 3.22 (brs, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). 2.60-2.40 (m, 2H, CH<sub>2cod</sub>), 2.20-1.94 (m, 3H, CH<sub>2cod</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 144.1 (d,  $J_{CP}$  = 80.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 142.8 (d,  $J_{CP}$  = 68.5 Hz, C<sub>ar</sub>), 138.6 (d,  $J_{CP}$  = 15.7 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.5 (d,  $J_{CP}$  = 9.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.3 (C<sub>ar</sub>), 131.2 (d,  $J_{CP}$  = 10.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.0 (C<sub>ar</sub>), 128.8 (d,  $J_{CP}$  = 12.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 127.2, 125.6, 124.8 and 124.7 (CH<sub>ar</sub>), 109.1 (d,  $J_{CP}$  = 11.2 Hz, CH<sub>cod</sub>), 107.8 (d,  $J$  = 11.2 Hz, CH<sub>cod</sub>), 71.7 (d,  $J$  = 12.1 Hz, CH<sub>cod</sub>), 71.4 (d,  $J$  = 11.2 Hz, CH<sub>cod</sub>), 35.9, 30.4, 29.4 and 26.4 (CH<sub>2cod</sub>), 33.95 and 32.65 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = +58.05 (d,  $J_{PRh}$  = 183.7 Hz) ppm.

**MS (ESI):** 526.1 [M-Cl]<sup>+</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$ : calcd for C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>PRh 526.161; found, 526.1588.



mp : 209°C

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 7.69-7.63 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.62-7.57 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.53-7.51 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.52-7.47 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.41 (brs, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.23 (brs, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.23 (brs, 1H, H<sub>ar</sub>), 5.19 (brs, 1H, H<sub>cod</sub>), 4.97 (brs, 1H, CH<sub>cod</sub>), 4.54 (brs, 1H, CH<sub>2cod</sub>), 4.27 (brs, 1H, CH<sub>2cod</sub>), 3.54 (brs, 2H, CH<sub>cod</sub>), 2.60-2.46 (m, 2H, CH), 2.24-2.12 (m, 2H, CH<sub>cod</sub>), 1.99-1.79 (m, 4H, CH<sub>2cod</sub>), 1.74 (d,  $J$  = 7.00 Hz, 1H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (d,  $J$  =

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta$  = 147.92 (d,  $J_{CP}$  = 70.2 Hz, C<sub>ar</sub>), 146.98 (d,  $J_{CP}$  = 77.1 Hz, C<sub>ar</sub>), 131.95 (C<sub>ar</sub>), 131.44 (C<sub>ar</sub>), 130.58 (d,  $J_{CP}$  = 9.4 Hz, CH<sub>ar</sub>), 130.33 (d,  $J_{CP}$  = 10.7 Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.67,

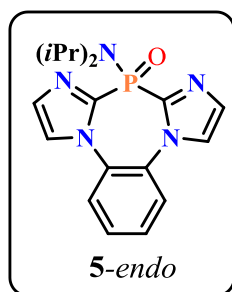
128.44, 127.12 and 125.10 (CH<sub>ar</sub>), 123.36 (d,  $J_{CP} = 1.61$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 123.01 (CH<sub>ar</sub>), 107.42 (dd,  $J_{CRh} = 12.2$ ,  $J_{CP} = 6.2$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 105.66 (dd,  $J_{CRh} = 14.6$ ,  $J_{CP} = 7.0$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 78.56 (d,  $J_{CP} = 13.9$  Hz, CH), 72.10 (d,  $J_{CP} = 14.0$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 70.54 (d,  $J_{CP} = 12.9$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 55.28 (d,  $J_{CP} = 9.1$  Hz, CH), 35.09, 30.86, 29.67 and 26.33 (CH<sub>2cod</sub>), 26.11 (d,  $J_{CP} = 2.2$  Hz, CH<sub>3</sub>), 24.78 (d,  $J_{CP} = 5.7$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = +53.08$  (d,  $J_{PRh} = 167.6$  Hz) ppm.

MS (ESI): 582.22 [M-Cl]<sup>+</sup>. HRMS (ESI):  $m/z$ : calcd for C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub>PRh 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 Et<sub>2</sub>O (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.



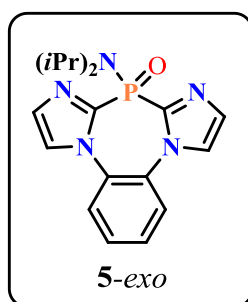
White solid (recrystallization at  $-20^{\circ}\text{C}$  from MeCN/Et<sub>2</sub>O).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.60\text{--}7.50$  (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.52 (brs, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.43 (brs, 2H, H<sub>ar</sub>), 3.25 (hept,  $J = 6.7$  Hz, 2H, CH), 0.87 (d,  $J = 6.7$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 143.5$  (d,  $J_{CP} = 186.0$  Hz, C<sub>ar</sub>), 132.3 (d,  $J_{CP} = 17.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.0 (C<sub>ar</sub>), 129.0 (CH<sub>ar</sub>), 126.4 (CH<sub>ar</sub>), 124.4 (d,  $J_{CP} = 4.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 48.2 (d,  $J_{CP} = 3.0$  Hz, CH), 22.8 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -8.8$  ppm.

MS (ESI): 356.2 [MH]<sup>+</sup>. HRMS (ESI):  $m/z$ : calcd for C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>OP 356.1640; found, 356.1638.

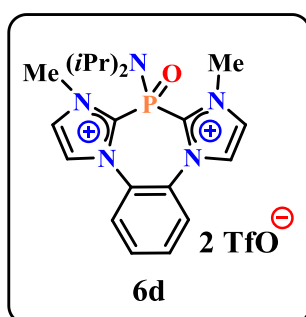


$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta = 7.68\text{--}7.57$  (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.46 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.28 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.77 (hept,  $J = 6.9$  Hz, 2H, CH), 1.56 (d,  $J = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta = 147.73$  (d,  $J_{\text{CP}} = 177.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.75 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.37 (d,  $J_{\text{CP}} = 17.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.82 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.02 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.04 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 47.79 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.0$  Hz, CH), 22.79 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta = +3.24$  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.



Way a: Colorless crystals (recrystallization at  $-20^\circ\text{C}$  from MeCN/Et<sub>2</sub>O); mp: 233–235  $^\circ\text{C}$ ; yield 65 %.

Way b: To a solution of **5d** mixture (0.48 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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 Et<sub>2</sub>O

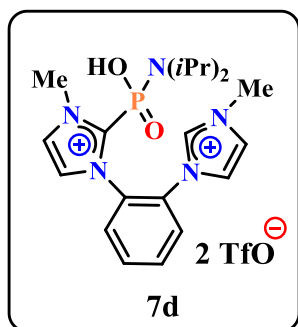
(10 mL), **6d** was isolated as a white solid (256 mg, 100 %). Recrystallization at  $-20^\circ\text{C}$  in MeCN /Et<sub>2</sub>O afforded colorless crystals.

$^1\text{H NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = 8.09$  (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.00–7.94 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.33 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.57 (brhept,  $J = 6.8$  Hz, 2H, CH), 0.95 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = 135.0$  (d,  $J_{\text{CP}} = 164.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.9 (q,  $J_{\text{CF}} = 320.0$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 50.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.0$  Hz, CH), 38.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 22.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = -13.4$  ppm.

**MS (ESI)**: 534.1 [ $\text{M-CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ . **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.



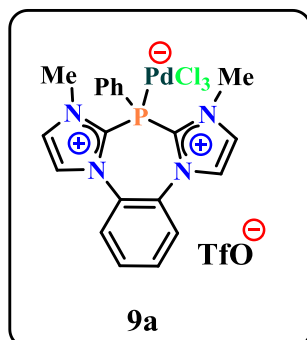
The aqueous treatment of **6d** leads to phosphinic acid **7d** (80 %).

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 8.00 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90-7.86 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.46-7.55 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.30 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.50-3.22 (m, 2H, CH), 1.01 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 139.3 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 75.5 Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.8 (s, CH), 132.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.5 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 3.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.3 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.3, 124.8 and 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.9 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 320.0 Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 49.8 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 3.8 Hz, CH), 38.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 36.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.8 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 3.9 Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = -5.9 ppm.

**MS (ESI):** 402.2 [ $\text{M}$ ] $^+$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}^{2+}$ , 403.213; found, 402.2054.



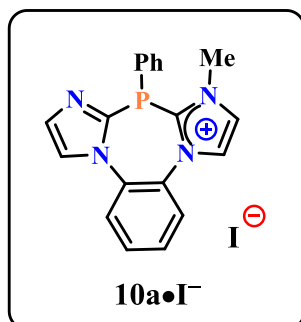
To a solution of **3a** (100 mg, 0.15 mmol) in dry  $\text{CH}_3\text{CN}$  (8.0 mL) was added  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (116 mg, 0.45 mmol) cooled to  $-20^\circ\text{C}$ . The suspension was warmed to room temperature and stirred overnight, then filtered through the Buchner funnel and the filtrate was concentrated under reduced pressure affording **9a** as a yellow solid (31 mg, 30%).

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 8.87-8.77 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.22 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.13 (brt,  $J_{\text{HH}}$  = 7.22 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.07-8.06 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.01-7.97 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.99 (brt,  $J_{\text{HH}}$  = 7.41 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.87-7.85 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.33 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = 138.66 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 51.25 Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.88 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.50 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 135.07 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.02 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.56 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 13.75 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.24 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 1.25 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.36 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.53 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.50 Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.92 (q,  $J_{\text{CF}}$  = 320.08 Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 112.89 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 58.75 Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 40.34 ( $\text{NCH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta$  = + 6.82 ppm.

**MS (ESI):** 556.01 [ $\text{M}$ ] $^+$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OP}$  556.944; found, 556.9448.



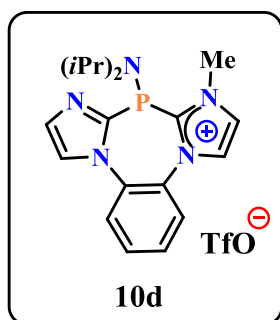
To a solution of **2a** (0.16 g, 0.50 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) at –78°C, was added methyl iodide (300 μL, 5.0 mmol). The solution was then stirred for 2 hours at room temperature. After evaporation of the solvent, and washing with Et<sub>2</sub>O (30 mL), **10a•I<sup>-</sup>** was isolated as a white solid 144 mg, 87 %).

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):** δ = 7.97 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.87 (t, *J* = 5.0 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.83 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.50-7.47 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 7.42-7.35 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.12-7.03 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 6.91 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.29 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN):** δ = 144.6 (d, *J*<sub>CP</sub> = 39.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 141.3 (d, *J*<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, C<sub>ar</sub>), 132.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 17.6 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.4 (CH<sub>ar</sub>), 129.7 (d, *J*<sub>CP</sub> = 15.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 129.4 (CH<sub>ar</sub>), 129.2 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 5.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 127.3 (CH<sub>ar</sub>), 126.9 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>ar</sub>), 126.6 (d, *J*<sub>CP</sub> = 3.8 Hz, C<sub>ar</sub>), 126.5 (CH<sub>ar</sub>), 126.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 126.3 (CH<sub>ar</sub>), 125.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, C<sub>ar</sub>), 37.7 (d, *J*<sub>CP</sub> = 16.4 Hz, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN, 301 K):** δ = –68.5 ppm.

**MS (DCI-CH<sub>4</sub>):** *m/z*: 331.1 [M]<sup>+</sup>; **HRMS (DCI-CH<sub>4</sub>):** calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>P 331.1113; found, 331.1112.



To a solution of **2d** (400 mg, 1.17 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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.

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 8.01 (pseudo-t, *J* = 1.5 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.93-7.88 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.85-7.81 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 7.79-7.75 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.58 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 4.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.60-3.46 (m, 2H, CH), 1.0 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

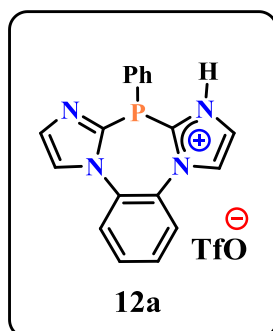
**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 145.0 (d, *J*<sub>CP</sub> = 26.4 Hz, C<sub>ar</sub>), 141.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 35.2 Hz, C<sub>ar</sub>), 136.6 (C<sub>ar</sub>), 135.3 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.2 (d, *J*<sub>CP</sub> = 10.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.8 (C<sub>ar</sub>), 130.4 (CH<sub>ar</sub>), 130.3 (CH<sub>ar</sub>), 130.1, 129.5, 128.5, and 125.7 (CH<sub>ar</sub>), 36.2 (NCH<sub>3</sub>), 47.79 (CH), 22.79 (CH<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -21.2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) at  $-0^\circ\text{C}$ , 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 %).

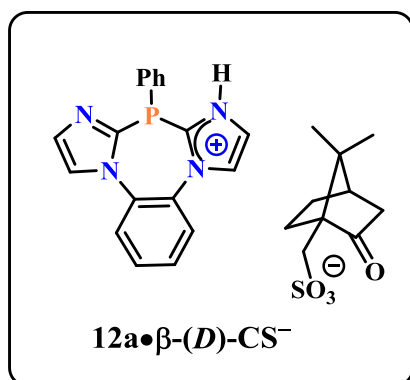


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.70$  (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.66 (brs, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.38 (brs, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.05-7.02 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.91 (brt,  $J = 7.48$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 144.30 (d,  $J_{\text{CP}} = 8.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144.18 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.40 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.19 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.40 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.25 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.83 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.74 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.58 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.09 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.86 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.47 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.91 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.89 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.32 (brd,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.28 (dbr,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.92 (q,  $J_{\text{CF}} = 320.08$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.1$  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.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.81$  (brd,  $J = 2.46$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (brs, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.09-7.06 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.03 (brt,  $J = 6.37$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.88 (brt,  $J = 7.58$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.35 (d,  $J = 14.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (d,  $J = 14.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66 (brt,  $J = 14.53$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (d,  $J = 18.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06-2.05 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-1.99 (m, 1H, CH), 1.89 (d,  $J = 18.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.71 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-

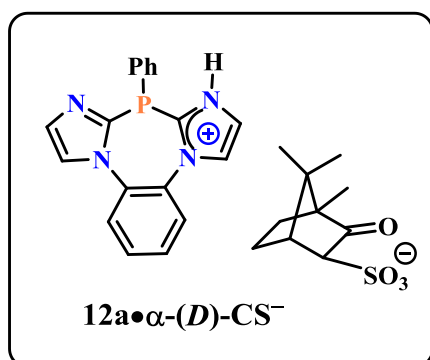
1.47 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 216.84 (C=O), 143.70 (d, J<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, C<sub>ar</sub>), 143.55 (d, J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, C<sub>ar</sub>), 138.39 (C<sub>ar</sub>), 138.18 (C<sub>ar</sub>), 130.22 (CH<sub>ar</sub>), 130.01 (CH<sub>ar</sub>), 129.65 (d, J<sub>CP</sub> = 15.4 Hz, CH<sub>ar</sub>), 129.17 (CH<sub>ar</sub>), 128.62 (d, J<sub>CP</sub> = 4.9 Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.48-128.35 (m, 2C, CH<sub>ar</sub>), 128.45 (CH<sub>ar</sub>), 128.40 (CH<sub>ar</sub>), 127.43 (d, J<sub>CP</sub> = 5.9 Hz, C<sub>ar</sub>), 126.10 (CH<sub>ar</sub>), 126.08 (CH<sub>ar</sub>), 125.97 (CH<sub>ar</sub>), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH<sub>2</sub>), 42.85 (CH), 42.77 (CH<sub>2</sub>), 26.94 (CH<sub>2</sub>), 24.74 (CH<sub>2</sub>), 19.71 (CH<sub>3</sub>), 19.63 (CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 216.85 (C=O), 143.65 (C<sub>ar</sub>), 143.60 (C<sub>ar</sub>), 138.39 (C<sub>ar</sub>), 138.18 (C<sub>ar</sub>), 130.22 (CH<sub>ar</sub>), 130.01 (CH<sub>ar</sub>), 129.64 (CH<sub>ar</sub>), 129.19 (CH<sub>ar</sub>), 128.62 (CH<sub>ar</sub>), 128.45 (CH<sub>ar</sub>), 128.40 (CH<sub>ar</sub>), 127.44 (C<sub>ar</sub>), 126.10 (CH<sub>ar</sub>), 126.08 (CH<sub>ar</sub>), 125.97 (CH<sub>ar</sub>), 125.96 (CH<sub>ar</sub>), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 (CH<sub>2</sub>), 42.85 (CH), 42.77 (CH<sub>2</sub>), 26.94 (CH<sub>2</sub>), 24.74 (CH<sub>2</sub>), 19.71 (CH<sub>3</sub>), 19.63 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -63.62 ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 317.09 [M]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>P 317.0956; found, 317.0956.



Recrystallization in CH<sub>3</sub>CN at room temperature.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.70 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.66 (brs, 3H, CH<sub>ar</sub>), 7.38 (brs, 4H, CH<sub>ar</sub>), 7.05-7.02 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.91 (brt, J = 7.48 Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 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<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 211.97 (C=O), 144.30 (d, J<sub>CP</sub> = 8.6 Hz, C<sub>ar</sub>), 144.18 (d, J<sub>CP</sub> = 6.0 Hz, C<sub>ar</sub>), 138.40 (C<sub>ar</sub>), 138.19 (C<sub>ar</sub>), 130.40 (CH<sub>ar</sub>), 130.25 (CH<sub>ar</sub>), 129.83 (CH<sub>ar</sub>), 129.74 (CH<sub>ar</sub>), 129.58 (d, J<sub>CP</sub> = 15.2 Hz, CH<sub>ar</sub>), 129.09 (d, J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, C<sub>ar</sub>), 128.86 (CH<sub>ar</sub>), 128.47 (d, J<sub>CP</sub> = 4.7 Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.91 (CH<sub>ar</sub>), 125.89 (CH<sub>ar</sub>), 125.32 (brd, J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.28 (dbr, J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>ar</sub>), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 30.38 (CH<sub>2</sub>), 20.97 (CH<sub>2</sub>), 19.37 (CH<sub>3</sub>), 18.40 (CH<sub>3</sub>), 9.58 (CH<sub>3</sub>).



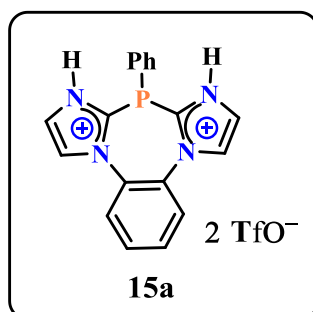
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 211.97$  (C=O), 144.30 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144, 18 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.40 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.19 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.40 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.25 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.83 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.74 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.56 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.81 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.46 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.91 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.89 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.32 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.28 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 30.38 ( $\text{CH}_2$ ), 20.97 ( $\text{CH}_2$ ), 19.37 ( $\text{CH}_3$ ), 18.40 ( $\text{CH}_3$ ), 9.58 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -62.53$  ppm.

MS ( $\text{ES}^+$ ): 317.09 [ $\text{M}$ ] $^+$ . HRMS ( $\text{ES}^+$ ): 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL), **15a-b** was isolated as a white solid (98 %).

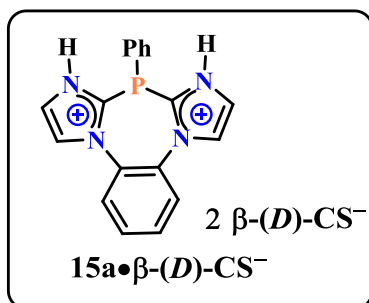


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 7.95$  (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.96 (t,  $J = 5.0$  Hz, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.22-7.19 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13-7.08 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 141.0$  (d,  $J_{\text{CP}} = 32.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 16.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.9 (q,  $J_{\text{CF}} = 320.8$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 120.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -66.2$  ppm.

MS ( $\text{ES}$ ): m/z: 467,05 [ $\text{M} - \text{OTf}$ ] $^+$ .



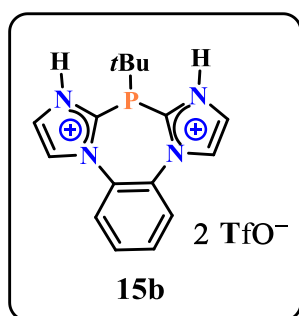
Recrystallization to  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ .

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 7.95$  (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.96 (t,  $J = 5.0$  Hz, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60 (s, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.22-7.19 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13-7.08 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.35 (d,  $J = 14.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (d,  $J = 14.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66 (brt,  $J = 14.53$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06-2.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.47 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 211.97$  (C=O), 141.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 32.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 16.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 ( $\text{CH}_2$ ), 42.85 (CH), 42.77 ( $\text{CH}_2$ ), 26.94 ( $\text{CH}_2$ ), 24.74 ( $\text{CH}_2$ ), 19.71 ( $\text{CH}_3$ ), 19.63 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -66.2$  ppm.

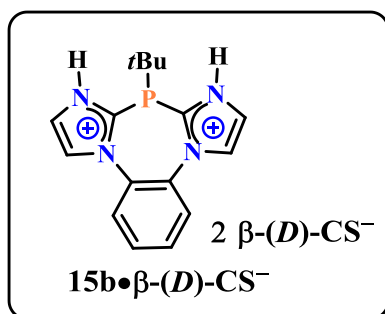
**MS (ES):**  $m/z$ : 549,19 [ $\text{M} + \beta\text{-(D)-CS}^-$ ] $^+$ .



**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 8.11$  (sbr, 2H, Har), 7.97 (sbr, 3H, Har,), 7.92 (sbr, 5H, Har,), 1.02 (d,  $J = 18.6$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 141.2$  (d,  $J_{\text{CP}} = 38.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 38.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 27.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -37,0$  ppm



Recrystallization to  $-20$  °C in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ .

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 8.11$  (sbr, 2H, Har), 7.97 (sbr, 3H, Har,), 7.92 (sbr, 5H, Har,), 3.35 (d,  $J = 14.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (d,  $J = 14.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66 (brt,  $J = 14.53$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06-2.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),

1.77-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.47 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (d,  $J = 18.6$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

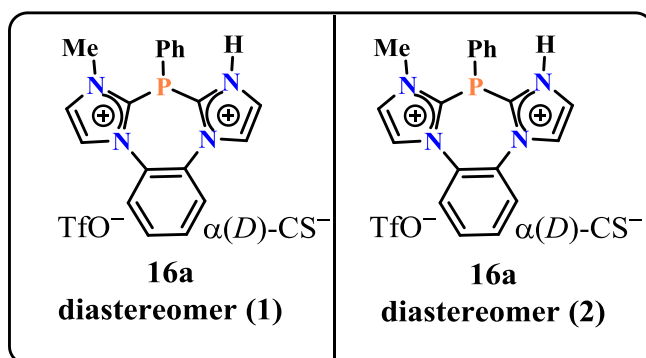
**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 211.97$  (C=O), 141.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 38.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 38.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 27.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 17.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 58.51 (C), 47.89 (C), 47.61 ( $\text{CH}_2$ ), 42.85 (CH), 42.77 ( $\text{CH}_2$ ), 26.94 ( $\text{CH}_2$ ), 24.74 ( $\text{CH}_2$ ), 19.71 ( $\text{CH}_3$ ), 19.63 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -37,0$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL), **16a-b** was isolated as a white solid (98 %).



**16a (1):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 8.01$ -7.97 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.99 (brt,  $J_{\text{HH}} = 7.41$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.95 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.92-7.88 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.87-7.85 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (brs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.33 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.01 (brs, 1H, CH), 2.52 (brs, 2H, CH), 1.83 (brs, 1H, CH), 1.71

(brs, 2H, CH), 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

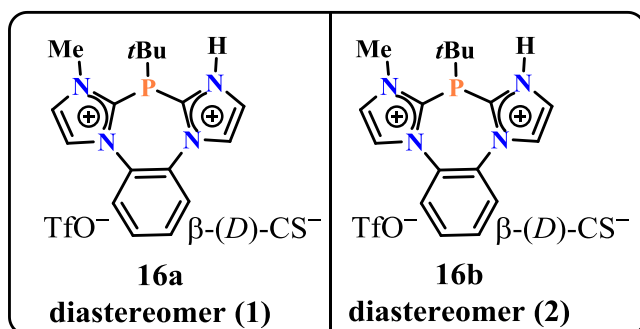
**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 211.66$  (C=O), 142.33 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140.49 (d,  $J = 10.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.40 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.19 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.75 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.40 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.25 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.83 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.74 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.58 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.09 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.86 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.47 (d,  $J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.91 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.89 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.32 (brd,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.28 (dbr,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 69.65 (CH), 59.12 (C), 47.41 (CH), 45.30 (C), 36.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 30.38 ( $\text{CH}_2$ ), 20.97 ( $\text{CH}_2$ ), 19.37 ( $\text{CH}_3$ ), 18.40 ( $\text{CH}_3$ ), 9.58 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -72.07$  ppm

**16a (2):  $^1\text{H NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = 7.92\text{-}7.90$  (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.80\text{-}7.78$  (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.75$  (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.70\text{-}7.65$  (m, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.60\text{-}7.57$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.49$  (brs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $3.33$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ),  $4.01$  (brs, 1H, CH),  $2.52$  (brs, 2H, CH),  $1.83$  (brs, 1H, CH),  $1.71$  (brs, 2H, CH),  $1.04$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.88$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.87$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = 211.66$  (C=O),  $142.03$  (d,  $J_{\text{CP}} = 2.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $140.24$  (d,  $J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $131.50$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $138.40$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $138.19$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $130.40$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $130.25$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.83$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.74$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.58$  (d,  $J_{\text{CP}} = 15.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.09$  (d,  $J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $128.86$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $128.47$  (d,  $J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $125.91$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $125.89$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $125.32$  (brd,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $125.28$  (dbr,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $69.65$  (CH),  $59.12$  (C),  $47.41$  (CH),  $45.30$  (C),  $36.0$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $30.38$  ( $\text{CH}_2$ ),  $20.97$  ( $\text{CH}_2$ ),  $19.37$  ( $\text{CH}_3$ ),  $18.40$  ( $\text{CH}_3$ ),  $9.58$  ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = -72.17$  ppm



**16b (1):  $^1\text{H NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = 8.01$  (brt,  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.93\text{-}7.88$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.85\text{-}7.81$  (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.79\text{-}7.75$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $7.58$  (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ),  $4.34$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.35$  (d,  $J = 14.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.86$  (d,  $J = 14.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.66$  (brt,  $J = 14.53$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.32$

(d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.06\text{-}2.05$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.01\text{-}1.99$  (m, 2H, CH),  $1.89$  (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.77\text{-}1.71$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.42\text{-}1.47$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.11$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.86$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.0$  (d,  $J = 20.0$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = 211.65$  (C=O),  $139.7$  (d,  $J_{\text{CP}} = 140.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $139.1$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $133.5$  (d,  $J_{\text{CP}} = 3.40$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $132.5$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.5$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $127.4$  (d,  $J_{\text{CP}} = 2.90$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.7$  (d,  $J_{\text{CP}} = 2.26$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $69.65$  (CH),  $59.12$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $47.41$  (CH),  $45.30$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $37.6$  (d,  $J_{\text{CP}} = 79.4$  Hz, C),  $36.2$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $30.38$  ( $\text{CH}_2$ ),  $21.9$  ( $\text{CH}_3$ ),  $20.97$  ( $\text{CH}_2$ ),  $19.37$  ( $\text{CH}_3$ ),  $18.40$  ( $\text{CH}_3$ ),  $9.58$  ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P NMR (CD}_3\text{CN)}$ :**  $\delta = -45.07$  ppm.

**16b (2):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 8.04$  (brt,  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.93-7.88 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.85-7.81 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.79-7.75 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.58 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (d,  $J = 14.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (d,  $J = 14.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.66 (brt,  $J = 14.53$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06-2.05 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01-1.99 (m, 2H, CH), 1.89 (d,  $J = 18.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.47 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.0 (d,  $J = 20.0$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

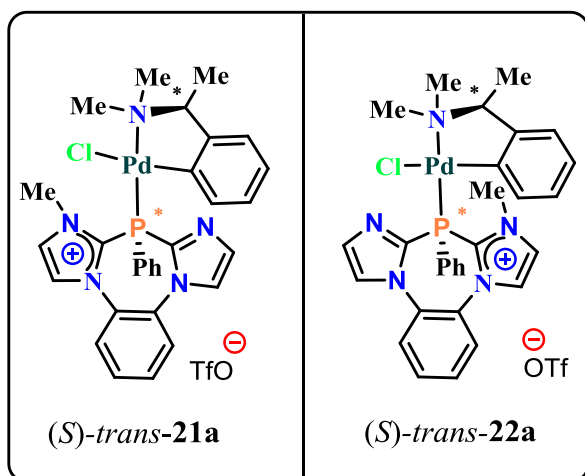
**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 211.63$  (C=O), 138.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 140.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.40$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.90$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.26$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 69.65 (CH), 59.12 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 47.41 (CH), 45.30 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 37.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 79.4$  Hz, C), 36.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 30.38 ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ), 20.97 ( $\text{CH}_2$ ), 19.37 ( $\text{CH}_3$ ), 18.40 ( $\text{CH}_3$ ), 9.58 ( $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -44.98$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ , 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  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL), the crude residue was obtained as a yellow solid.



**(S)-trans-21a:**

Recrystallization to  $-20^\circ\text{C}$  in DCM/Toluène afforded yellow crystals.

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 8.88$ -8.84 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.56-8.52 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.98 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.96 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.94 (brs, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.81 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.78 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.55 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.48 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.92 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.88 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.55 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.12 (t, 1H,  $J = 8.40$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.44 (brt,  $J =$

$\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.88 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.55 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.12 (t, 1H,  $J = 8.40$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.44 (brt,  $J =$

6.8 Hz, 1H,CH), 3.36 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.73 (d,  $J = 2.2$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.55 (d,  $J = 4.1$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 0.96 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 155.11$  (d,  $J = 2.0$  Hz, C<sub>ar</sub>), 147.22 (C<sub>ar</sub>), 143.73 (d,  $J = 40.5$  Hz, C<sub>ar</sub>), 141.77 (d,  $J = 59.1$  Hz, C<sub>ar</sub>), 138.91 (d,  $J = 16.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 136.91 (d,  $J = 64.4$  Hz, C<sub>ar</sub>), 135.90 (d,  $J = 2.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 134.28 (d,  $J = 14.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.41 (CH<sub>ar</sub>), 132.48 (CH<sub>ar</sub>), 130.38 (CH<sub>ar</sub>), 128.04 (CH<sub>ar</sub>), 127.90 (CH<sub>ar</sub>), 126.63 (d,  $J = 7.4$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.82 (d,  $J = 1.4$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.18 (CH<sub>ar</sub>), 125.15 (d,  $J = 2.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 123.99 (CH<sub>ar</sub>), 75.58 (CH), 51.28 (d,  $J = 3.5$  Hz, CH<sub>3</sub>), 47.55 (d,  $J = 2.9$  Hz, CH<sub>3</sub>), 38.82 (CH<sub>3</sub>), 24.99 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = +12.23$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 734.08 [M-TfO]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>PPdS<sup>+</sup> 734.07915; found, 734.0804.

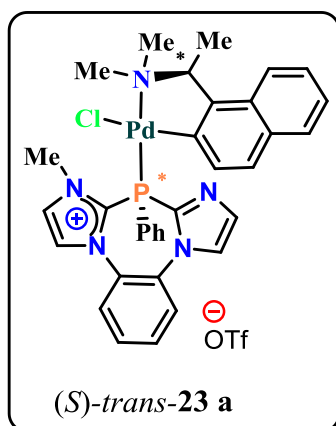
**(S)-trans-22a:**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.88$ -8.84 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.99 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.96 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.84 (brs, 1H,CH<sub>ar</sub>), 7.83 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.76 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.67 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.56 (brs, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.45 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.93 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.75 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.54 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.02 (t, 1H,  $J = 8.40$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 3.57 (q,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 3.39 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.69 (d,  $J = 3.9$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.41 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H, NCH<sub>3</sub>), 1.30 (d,  $J = 6.7$  Hz, 1H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 151.61$  (d,  $J = 2.1$  Hz, C<sub>ar</sub>), 150.96 (C<sub>ar</sub>), 144.17 (d,  $J = 41.5$  Hz, C<sub>ar</sub>), 142.41 (d,  $J = 60.4$  Hz, C<sub>ar</sub>), 138.68 (d,  $J = 16.4$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 136.22 (d,  $J = 63.0$  Hz, C<sub>ar</sub>), 135.84 (d,  $J = 2.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.99 (d,  $J = 15.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.23 (CH<sub>ar</sub>), 131.94 (CH<sub>ar</sub>), 130.14 (CH<sub>ar</sub>), 127.90 (CH<sub>ar</sub>), 127.45 (CH<sub>ar</sub>), 126.00 (d,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.42 (d,  $J = 1.4$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.03 (CH<sub>ar</sub>), 125.15 (d,  $J = 2.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 122.90 (CH<sub>ar</sub>), 72.70 (CH), 48.84 (d,  $J = 3.2$  Hz, CH<sub>3</sub>), 42.35 (d,  $J = 3.6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 38.54 (CH<sub>3</sub>), 11.19 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = +9.86$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 734.08 [M-TfO]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>PPdS<sup>+</sup> 734.07915; found, 734.0804.



Recrystallization to  $-20^{\circ}\text{C}$  in DCM/Toluène afforded yellow crystals.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.90$  (brs, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.00-7.98 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90-7.85 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.79-7.76 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.74 (brd, 1H,  $J = 1.59$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68 (d, 1H,  $J = 7.72$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59-7.58 (2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.53 (brd, 1H,  $J = 0.97$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.51 (d, 1H,  $J = 7.55$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44-7.37 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.10 (d, 2H,  $J = 8.56$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.03 (dd, 1H,  $J = 1.16$  Hz,  $J = 8.10$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.41 (t, 1H,  $J = 8.76$

Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.22 (q, 1H,  $J = 6.52$  Hz, CH), 3.40 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.78 (d, 3H,  $J = 2.1$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 2.69 (d, 3H,  $J = 4.2$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 3H,  $J = 6.4$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 149.49$  (d,  $J_{\text{CP}} = 1.25$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 147.06 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 143.75 (d,  $J_{\text{CP}} = 40.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.94 (d,  $J_{\text{CP}} = 16.25$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.60 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.92 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.44 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.42 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.40 (d,  $J_{\text{CP}} = 16.25$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.46 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.86 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.36 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.45 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.25$ ,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.93 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.54 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.10 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.87 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.16 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.98 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.75 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.25$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.48 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.23 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.80 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.37 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 116.23 (d,  $J_{\text{CP}} = 56.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 72.97 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz, CH), 51.74 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 48.04 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 38.90 (NCH<sub>3</sub>), 23.86 (CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 149.49$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 147.05 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 143.75 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.94 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.26 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.92 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.44 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.42 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.40 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.46 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.86 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.36 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.45 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.93 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.54 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.10 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.87 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.16 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.16 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.98 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.98 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.48 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.23 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.80 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.37 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 116.23 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 72.97 (CH), 51.74 (NCH<sub>3</sub>), 48.04 (NCH<sub>3</sub>), 38.90 (NCH<sub>3</sub>), 23.86 (CH<sub>3</sub>).

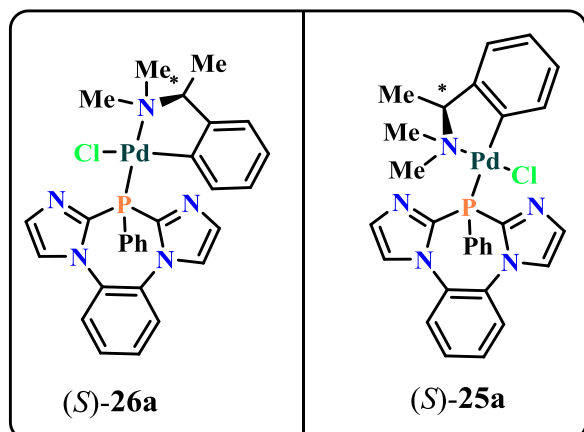
$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11.74$  ppm.

**MS** (ES<sup>+</sup>): 670.11 [ $\text{M-OTf}$ ]<sup>+</sup>. **HRMS** (ES<sup>+</sup>):  $m/z$ : 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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 CHCl<sub>3</sub>/Toluène afforded yellow crystals.

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 8.59-8.56 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.78 (brs, *J* = 7.93 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.74 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.68-7.66 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.60-7.57 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.43 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.40 (t, *J* = 7.64 Hz, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.24 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.05 (d, *J* = 7.64 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.83 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.74 (d, *J* = 7.04 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.63-6.62 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.58-6.56 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 3.57 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, CH), 2.68 (brd, *J* = 2.19 Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.51 (d, *J* = 3.7 Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 151.36 (C<sub>ar</sub>), 152.49 (C<sub>ar</sub>), 144.25 (d, *J*<sub>CP</sub> = 79.6 Hz, C<sub>ar</sub>), 138.59 (d, *J*<sub>CP</sub> = 16.6 Hz, CH<sub>ar</sub>), 135.78 (d, *J*<sub>CP</sub> = 13.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 138.57 (d, *J*<sub>CP</sub> = 16.6 Hz, CH<sub>ar</sub>), 132.51 (C<sub>ar</sub>), 129.07 (CH<sub>ar</sub>), 128.70 (d, *J*<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.88 (CH<sub>ar</sub>), 126.99 (CH<sub>ar</sub>), 125.65 (d, *J*<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.34 (CH<sub>ar</sub>), 124.29 (CH<sub>ar</sub>), 123.68 (CH<sub>ar</sub>), 122.03 (CH<sub>ar</sub>), 72.11 (d, *J* = 2.9 Hz, CH), 51.01 (d, *J*<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, NCH<sub>3</sub>), 47.56 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, NCH<sub>3</sub>), 29.69 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = +8.39 ppm.

**MS (ES<sup>+</sup>):** 570.10 [M]<sup>+</sup>. **HRMS (ES<sup>+</sup>):** m/z: calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>PPd 570.1076; found, 568.1044.

**(S)-26a:**

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 8.62-8.60 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.78 (brs, *J* = 7.93 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.75 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.71-7.69 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.66-7.62 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.44 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.32 (brs, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.31 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.19 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.88 (d, *J* = 7.32 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.85 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.70 (d, *J* = 7.43 Hz, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.60-6.59 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.55-6.52 (m, 1H,

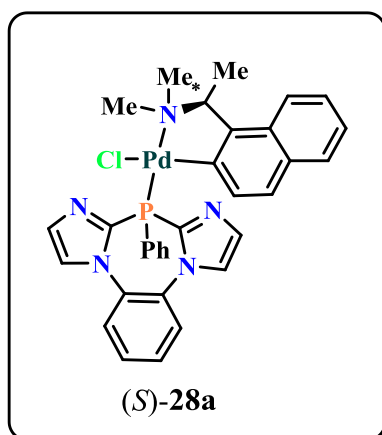


CH<sub>ar</sub>), 3.32 (qt,  $J = 6.5$  Hz, 1H, CH), 2.65 (d,  $J = 3.4$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.36 (d,  $J = 2.4$  Hz, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.01 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 154.97$  (C<sub>ar</sub>), 148.27 (C<sub>ar</sub>), 142.57 (d,  $J = 64.8$  Hz, C<sub>ar</sub>), 138.79 (d,  $J = 16.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 135.49 (d,  $J = 14.3$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.46 (d,  $J = 2.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.24 (C<sub>ar</sub>), 128.86 (d,  $J = 12.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.90 (CH<sub>ar</sub>), 128.42 (C<sub>ar</sub>), 126.73 (CH<sub>ar</sub>), 126.32 (d,  $J = 6.3$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.28 (CH<sub>ar</sub>), 124.25 (CH<sub>ar</sub>), 124.08 (CH<sub>ar</sub>), 123.78 (brd,  $J = 1.25$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 123.55 (CH<sub>ar</sub>), 122.97 (CH<sub>ar</sub>), 75.53 (d,  $J = 3.6$  Hz, CH), 48.60 (d,  $J = 3.2$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 41.83 (d,  $J = 3.4$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 24.94 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = + 5.85$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 570.10 [M]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>PPd 570.1076; found, 568.1044.



Recrystallization to  $-20^{\circ}\text{C}$  in CHCl<sub>3</sub>/Toluène afforded yellow crystals.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.66$  (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<sub>3</sub>), 2.64 (d, 3H,  $J = 3.60$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.16 (d, 3H,  $J = 6.40$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 143.86$  (d,  $J_{\text{CP}} = 91.25$  Hz, C<sub>ar</sub>), 142.19 (d,  $J_{\text{CP}} = 77.1$  Hz, C<sub>ar</sub>), 138.84 (d,  $J_{\text{CP}} = 16.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 134.04 (d,  $J_{\text{CP}} = 14.1$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.53 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.97 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.85 (C<sub>ar</sub>), 131.79 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.25 (C<sub>ar</sub>), 131.16 (C<sub>ar</sub>), 129.07 (CH<sub>ar</sub>), 128.89 (CH<sub>ar</sub>), 128.79 (d,  $J_{\text{CP}} = 13.75$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.73 (CH<sub>ar</sub>), 128.69 (C<sub>ar</sub>), 126.89 (CH<sub>ar</sub>), 125.59 (CH<sub>ar</sub>), 125.40 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 125.30 (CH<sub>ar</sub>), 124.27 (CH<sub>ar</sub>), 124.13 (CH<sub>ar</sub>), 123.83 (CH<sub>ar</sub>), 123.08 (CH<sub>ar</sub>), 120.41 (d,  $J = 62.5$  Hz,

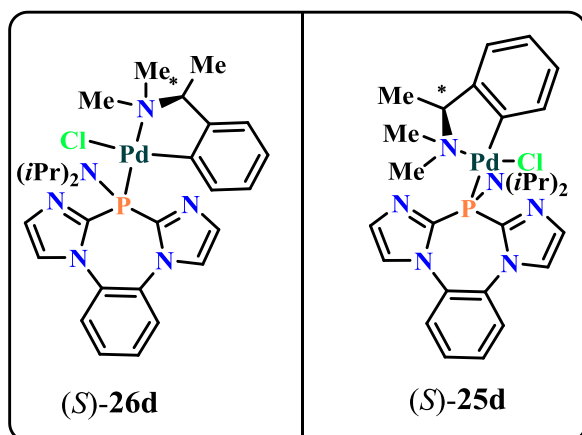
$C_{ar}$ , 72.61 (d,  $J = 3.6$  Hz, CH), 51.41 (d,  $J = 3.3$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 48.01 (d,  $J = 2.7$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 23.57 (CH<sub>3</sub>).

$^{13}C\{^1H\}\{^31P\}$  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 (NCH<sub>3</sub>), 48.01 (NCH<sub>3</sub>), 23.57 (CH<sub>3</sub>).

$^{31}P$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = + 8.23$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 620.1206 [M-Cl]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>PPd 620.0957; found, 620.1206.

$[\alpha]_D \approx +50^\circ$  ( $c = 0.3$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



**(S)-26d:**

Recrystallization to  $-20^\circ C$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 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, NCH<sub>3</sub>), 2.32 (d, 3H,  $J = 3.60$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.75 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 3H,  $J = 6.40$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  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, NCH<sub>3</sub>), 42.74 (CH), 41.83 (d,  $J = 3.4$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 24.94 (CH<sub>3</sub>), 12.08 (CH<sub>3</sub>).

$^{31}P$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = +32.50$  ppm.

**MS (ES+):** 593.17 [M-Cl]<sup>+</sup>. **HRMS (ES+):** m/z: calcd for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>PPd 593.1785; found, 593.1785.

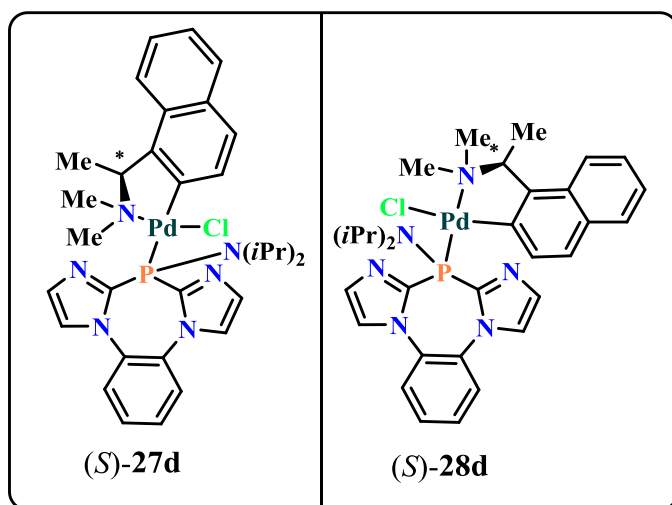
**(S)-25d:**

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 7.69 (d, 1H, *J*<sub>HP</sub> = 10.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.50-7.47 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.34-7.31 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.22-7.19 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 7.11 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.86 (d, 1H, *J* = 5.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 6.75 (d, 1H, *J* = 10.00 Hz, CH<sub>ar</sub>), 4.33-4.22 (m, 2H, CH), 3.29-3.24 (m, 1H, CH), 2.63 (brd, 3H, *J* = 5.0 Hz, NCH<sub>3</sub>), 2.38 (d, 3H, *J* = 3.60 Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 3H, *J* = 6.40 Hz, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 151.18 (C<sub>ar</sub>), 148.20 (C<sub>ar</sub>), 145.67 (d, *J* = 82.8 Hz, C<sub>ar</sub>), 142.19 (d, *J*<sub>CP</sub> = 77.1 Hz, C<sub>ar</sub>), 136.19 (d, *J*<sub>CP</sub> = 11.3 Hz, CH<sub>ar</sub>), 134.04 (d, *J*<sub>CP</sub> = 14.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.53 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.97 (d, *J*<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.85 (C<sub>ar</sub>), 131.79 (d, *J*<sub>CP</sub> = 10.2 Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.25 (C<sub>ar</sub>), 131.16 (C<sub>ar</sub>), 129.07 (CH<sub>ar</sub>), 128.89 (CH<sub>ar</sub>), 128.79 (d, *J*<sub>CP</sub> = 13.75 Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.73 (CH<sub>ar</sub>), 128.69 (C<sub>ar</sub>), 126.89 (CH<sub>ar</sub>), 125.59 (CH<sub>ar</sub>), 123.83 (CH<sub>ar</sub>), 123.08 (CH<sub>ar</sub>), 72.61 (d, *J* = 3.6 Hz, CH), 51.41 (d, *J* = 3.3 Hz, NCH<sub>3</sub>), 48.01 (d, *J* = 2.7 Hz, NCH<sub>3</sub>), 29.70 (CH), 23.57 (CH<sub>3</sub>), 12.08 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = +36.81 ppm.

**MS (ES+):** 593.17 [M-Cl]<sup>+</sup>. **HRMS (ES+):** m/z: calcd for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>PPd 593.1785; found, 593.1785.



**(S)-28d:**

Recrystallization to -20°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O afforded yellow crystals.

**<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 7.70 (d, 1H, *J*<sub>HP</sub> = 10.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.29-7.28 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.19-7.16 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.07-7.06 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.90 (d, 1H, *J* = 10.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 6.69 (d, 1H, *J* = 10.00 Hz, CH<sub>ar</sub>), 4.33-4.22 (m, 2H,

CH), 3.52-3.45 (m, 1H, CH), 2.48 (brd, 3H,  $J = 1.5$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 2.32 (d, 3H,  $J = 3.60$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.75 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (d, 3H,  $J = 6.40$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 149.01$ (C<sub>ar</sub>), 148.58 (C<sub>ar</sub>), 145.75 (d,  $J = 95.60$  Hz, C<sub>ar</sub>), 135.79 (d,  $J = 16.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 135.49 (d,  $J = 13.8$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.46 (d,  $J = 2.5$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.24 (C<sub>ar</sub>), 128.90 (CH<sub>ar</sub>), 128.42 (C<sub>ar</sub>), 126.73 (CH<sub>ar</sub>), 125.28 (CH<sub>ar</sub>), 124.25 (CH<sub>ar</sub>), 124.08 (CH<sub>ar</sub>), 123.55 (CH<sub>ar</sub>), 122.97 (CH<sub>ar</sub>), 75.53 (d,  $J = 3.6$  Hz, CH), 48.60 (d,  $J = 3.2$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 42.74 (CH), 41.83 (d,  $J = 3.4$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 24.94 (CH<sub>3</sub>), 12.08 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = +37.12$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 593.17 [M-Cl]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>PPd 643.1945; found, 643.1942.

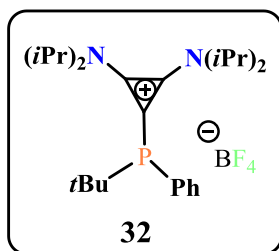
**(S)-27d:**

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.69$  (d, 1H,  $J_{HP} = 10.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.50-7.47 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.34-7.31 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.22-7.19 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 7.11 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.86 (d, 1H,  $J = 5.0$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 6.75 (d, 1H,  $J = 10.00$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 4.33-4.22 (m, 2H, CH), 3.29-3.24 (m, 1H, CH), 2.63 (brd, 3H,  $J = 5.0$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 2.38 (d, 3H,  $J = 3.60$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, 3H,  $J = 6.40$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 148.59$  (C<sub>ar</sub>), 148.20 (C<sub>ar</sub>), 145.67 (d,  $J = 82.8$  Hz, C<sub>ar</sub>), 142.19 (d,  $J_{CP} = 77.1$  Hz, C<sub>ar</sub>), 136.19 (d,  $J_{CP} = 11.3$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 134.04 (d,  $J_{CP} = 14.1$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.53 (d,  $J_{CP} = 2.7$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.97 (d,  $J_{CP} = 11.8$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.85 (C<sub>ar</sub>), 131.79 (d,  $J_{CP} = 10.2$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 131.25 (C<sub>ar</sub>), 131.16 (C<sub>ar</sub>), 129.07 (CH<sub>ar</sub>), 128.89 (CH<sub>ar</sub>), 128.79 (d,  $J_{CP} = 13.75$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.73 (CH<sub>ar</sub>), 128.69 (C<sub>ar</sub>), 126.89 (CH<sub>ar</sub>), 125.59 (CH<sub>ar</sub>), 123.83 (CH<sub>ar</sub>), 123.08 (CH<sub>ar</sub>), 72.61 (d,  $J = 3.6$  Hz, CH), 51.41 (d,  $J = 3.3$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 48.01 (d,  $J = 2.7$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 29.70 (CH), 23.57 (CH<sub>3</sub>), 12.08 (CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = +32.10$  ppm.

MS (ES<sup>+</sup>): 643.19 [M-Cl]<sup>+</sup>. HRMS (ES<sup>+</sup>): m/z: calcd for C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>PPd 643.1945; found, 643.1942.



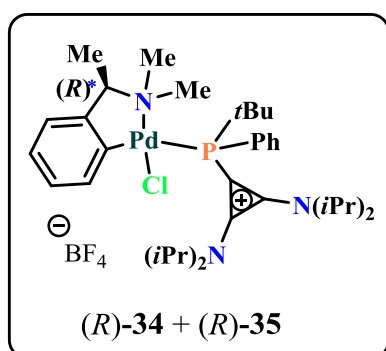
To a solution of bis(diisopropylamino)cyclopropenylidene **29** (728 mg, 3.08 mmol) in THF (15 mL) cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$ , was added *tert*-butylchlorophenylphosphine (0.58 mL, 3.08 mmol). The solution was slowly warmed to RT and stirred for 4 hours. After evaporation of the the solvent under vacuum, the residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), and an aqueous saturated solution of  $\text{NaBF}_4$  (10 mL) was added. The mixture was then stirred for 30 minutes. After addition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), the organic phase was extracted, and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After evaporation of the solvent under vacuum, the solid residue was washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 mL), affording **32** as an orange solid (1.20 g, 80 %). Recrystallization at  $-20^{\circ}\text{C}$  from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  gave orange crystals.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.43\text{-}7.49$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $3.96\text{-}4.18$  (m, 4H, CH),  $1.16\text{-}1.47$  (m, 33H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 140.58$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $133.83$  (d,  $J_{\text{CP}} = 65.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $132.28$  (d,  $J_{\text{CP}} = 17.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $132.28$  (d,  $J_{\text{CP}} = 17.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.73$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129.33$  (d,  $J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $105.45$  (d,  $J_{\text{CP}} = 78.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $48.05$  (CH),  $28.96$  ( $\text{CH}_3$ ),  $33.4$  (d,  $J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz, C),  $28.82$  ( $\text{CH}_3$ ),  $21.22$  ( $\text{CH}_3$ ),  $20.54$  ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -4.4$  ppm.

**MS** ( $\text{ES}^+$ ):  $m/z$ : 401.3 [ $\text{M}^+$ ]. **HRMS** ( $\text{ES}^+$ ): calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}$  401.3086; 401.3076.



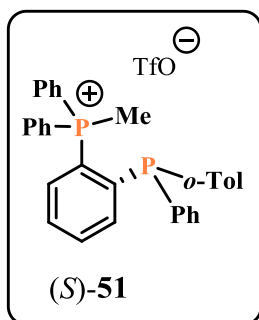
A mixture of palladium(II) chloro-*N,N*-diméthyl(1-naphthyl)amine (60 mg, 0.088 mmol), compound  $\text{BACPtBuPh}$  **32** (86 mg, 0.176 mmol) and dry dichlorométhane (4 mL) was stirred at room temperature for 2 hours. After concentration *in vacuo*, the residu was washed with diethyl ether and dried under vaccum affording the desired product as an orange solid (72 mg, 98%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.27\text{-}8.43$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.64\text{-}7.82$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.39\text{-}7.55$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $6.76\text{-}6.85$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $4.37\text{-}4.46$  (m, 1H, CH),  $4.19\text{-}4.27$  (m, 1H, CH),  $2.94$  (d,  $J = 3.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $2.67$  (dd,  $J = 2.1, 1.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $2.06$  (t,  $J = 5.4, 11.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.79$  (s, 2H),  $1.74$  (s, 2H),  $1.27\text{-}1.53$  (m, 29H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 142.71$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $140.81$  (d,  $J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz),  $139.95$  (d,  $J_{\text{CP}} = 5.4$  Hz),  $136.88$  (d,  $J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz),  $136.10$  (d,  $J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz),  $135.59$  (d,  $J_{\text{CP}} = 7.7$  Hz),  $134.46$  (d,  $J_{\text{CP}} = 8.2$  Hz),  $133.14$  (dd,  $J_{\text{CP}} = 1.8, 4.2$  Hz),  $131.85$ ,  $131.59$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $131.15$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $129.85$  (d,  $J_{\text{CP}} = 8.1$  Hz),  $129.45$  (d,  $J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz),  $129.31$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $129.04$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $128.73$ ,  $128.58$ ,  $121.36$ ,  $127.29$  (d,  $J_{\text{CP}} = 31.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $126.66$ ,  $126.22$ ,  $125.76$ ,  $125.17$ ,  $124.95$  (d,  $J_{\text{CP}} = 3.8$  Hz),  $124.76$ ,  $124.45$  (d,  $J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz),  $124.11$ ,  $123.39$  (d,  $J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz),  $123.18$ ,  $104.11$  (d,  $J_{\text{CP}} = 66.1$  Hz),  $95.39$  (d,  $J_{\text{CP}} = 225$  Hz),  $74.04$  (d,  $J = 11.8$  Hz),  $54.43$ ,  $58.03$  (CH),  $51.15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $50.94$ ,  $48.71$ ,  $30.84$ ,  $30.77$ ,  $23.27$ ,  $23.12$ ,  $22.94$ ,  $22.47$ ,  $22.40$ ,  $22.18$ .

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = + 52.02$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) at room temperature, was added methyl trifluoromethanesulfonate (107  $\mu\text{L}$ , 0.98 mmol). The solution was then stirred for 2 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, and washing with  $\text{Et}_2\text{O}$  (8 mL), (*S*)-**51** was obtained with secondary products. Recrystallization to  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  afforded white crystals (65 %).

**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 7.80$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.67$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.47$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.45$  ppm (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.42$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.35$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.30$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.01$  (d,  $^3J = 10.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $6.63$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $2.04$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

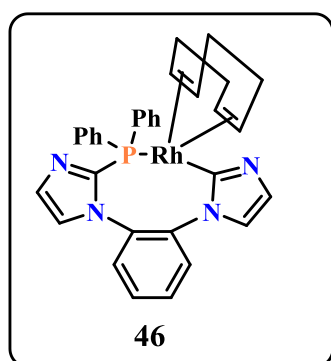
**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = 142.83$  (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $141.67$  (d,  $J_{\text{CP}} = 9.05$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ );  $139.25$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $139.25$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $136.27$  (d,  $J_{\text{CP}} = 9.08$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $133.4$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ );  $132.22$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ );  $1301.70$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ );  $130.10$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ );  $130.92$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $130.10$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $129.73$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $129.72$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $126.28$  (d,  $J_{\text{CP}} = 34.21$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $125.69$  (d,  $J_{\text{CP}} = 12.27$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $119.68$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $119.9$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $20.98$  ( $\text{CH}_3$ );  $12.22$  (d,  $J_{\text{CP}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**  $\delta = -14.52$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 22.67$  Hz, P),  $+22.10$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 24.29$  Hz,  $\text{P}^+$ ).

**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  $-78^{\circ}\text{C}$  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  $-78^{\circ}\text{C}$ , the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After filtration, the solid residue was washed with additional toluene or Et<sub>2</sub>O (20 ml) affording an orange solid.



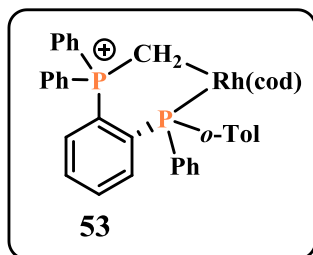
**<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.16-8.14 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.25-7.24 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.23 (brs, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.12-7.09 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.57-6.52 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.52-6.48 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 6.42-6.40 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 5.43 (brs, 1H, CH<sub>COD</sub>), 4.46 (brs, 1H, CH<sub>COD</sub>), 4.00 (brs, 1H, CH<sub>COD</sub>), 3.90 (brs, 1H, CH<sub>COD</sub>), 3.68-2.81 (m, 2H, CH<sub>COD</sub>), 3.32-2.16 (m, 2H, CH<sub>COD</sub>), 2.14-2.01 (m, 2H, CH<sub>COD</sub>), 1.78-1.01

(m, 1H, CH<sub>COD</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 180.5 (dd,  $J_{\text{CP}} = 42.9$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 15.1$  Hz, C<sub>ar</sub>), 146.20 (d,  $J_{\text{CP}} = 49.2$  Hz, C<sub>ar</sub>), 140.10 (C<sub>ar</sub>), 136.40 (C<sub>ar</sub>), 136.38 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz, C<sub>ar</sub>), 133.52 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 133.52 (d,  $J_{\text{CP}} = 35.2$  Hz, C<sub>ar</sub>), 130.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 22.6$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 129.08 (CH<sub>ar</sub>), 128.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.09$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 128.57, 128.39, 128.31, 128.26, 128.19, 128.10 and 128.00 (CH<sub>ar</sub>), 126.65 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.54$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 126.54 (CH<sub>ar</sub>), 125.44, 122.5 and 121.14 (CH<sub>ar</sub>), 97.37 (dd,  $J_{\text{CRh}} = 12.2$ ,  $J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 93.05 (dd,  $J_{\text{CRh}} = 14.6$ ,  $J_{\text{CP}} = 7.0$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 81.32 (d,  $J_{\text{CP}} = 13.9$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 80.22 (d,  $J_{\text{CP}} = 14.0$  Hz, CH<sub>cod</sub>), 70.31 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz, CH<sub>2cod</sub>), 39.85, 35.09, 33.13, 30.86, 29.67 and 26.33 (CH<sub>2cod</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = +12,55 (d,  $J_{\text{P-Rh}} = 143,5$  Hz).

**MS (ES):**  $m/z$ : 605.13 [M+H]<sup>+</sup>. **HRMS (ES):** calcd for C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>PRh 605.1351; found, 605.1341.



$^1\text{H NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = 7.80$  (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.47 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.45 ppm (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.42 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.35 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.30 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.01 (d,  $^3J = 10$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.63 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 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,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-2.00 (m, 8H,

$\text{CH}_2(\text{COD})$ ),

$^{13}\text{C NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = 141.64$  (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.36 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.05$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.27 (dd,  $J_{\text{CP}} = 9.05$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 11.06$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.43 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.13 (dd,  $J_{\text{CP}} = 3.018$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 5.03$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.56 (dd,  $J_{\text{CP}} = 4.02$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 6.036$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 133.31 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.018$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 133.05 (dd,  $J_{\text{CP}} = 11.06$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 20.12$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.22 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.98 (dd,  $J_{\text{CP}} = 2.012$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 25.15$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.85 (dd,  $J_{\text{CP}} = 2.01$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 14.08$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.73 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.07$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.92 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.66 (d,  $J_{\text{CP}} = 36.21$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ); 126.91 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.27$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 102.26 (dd,  $J_{\text{CP}} = 8.04$  Hz,  $J_{\text{CRh}} = 11.06$  Hz,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 100.84 (dd,  $J_{\text{CP}} = 8.04$  Hz,  $J_{\text{CRh}} = 11.06$  Hz,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 84.64 (d,  $J_{\text{CRh}} = 9.054$  Hz,  $\text{CH}(\text{COD})$ ), 83.64 (d,  $J_{\text{CRh}} = 8.04$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{COD})$ ), 30.05 (dd,  $J_{\text{CP}} = 2.01$  Hz,  $J_{\text{CRh}} = 19.11$  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 ( $\text{CH}_2$ ), -4.01 (ddd,  $J_{\text{CRh}} = 35.7$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 19.11$  Hz,  $J_{\text{CP}} = 1.06$  Hz, CH).

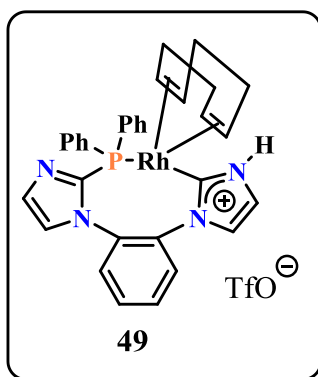
$^{31}\text{P NMR (CD}_3\text{CN)}$ :  $\delta = 3.25$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 24.29$  Hz,  $J_{\text{PRh}} = 163.58$  Hz), 28.90 (dd,  $J_{\text{PP}} = 19.43$  Hz,  $J_{\text{PRh}} = 4.85$  Hz).

**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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or toluene (10 mL) at  $-0^\circ\text{C}$ , 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.



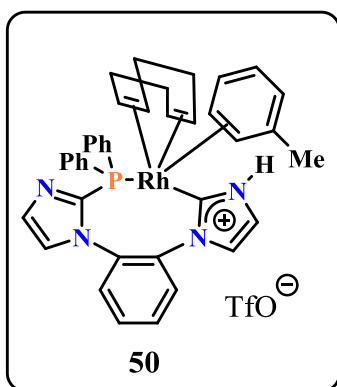


**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 12.68$  (s, 1H, NH), 7.99-7.98 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.80-7.76 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.69-7.66 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.54-7.50 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.34-7.27 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.27-1.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.06 (dd,  $J = 10.0$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.84-6.82 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.75-6.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.43 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.46 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.00 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.90 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.68-2.81 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.32-2.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.14-2.01 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 1.78-1.01 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 137.95$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 136.21 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.19 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.09$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.70 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.30 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.91 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.20 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.64 132.91 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.15 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.08$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.06 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.01 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.56$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.26 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.95, 128.45 and 128.14 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.14 (q,  $J_{\text{CF}} = 320.8$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 125.21 and 124.27 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 105.24 (d,  $J_{\text{CP}} = 48.36$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 100.62 (brd,  $J_{\text{CP}} = 52.83$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 98.33 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.21$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 93.83 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.54$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 32.18, 31.26, 28.75 and 28.19 ( $\text{CH}_2(\text{COD})$ ).

**$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = +9.8$  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.



**$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 12.68$  (s, 1H, NH), 7.99-7.98 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.80-7.76 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.69-7.66 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.54-7.50 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.34-7.27 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.27-1.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.06 (dd,  $J = 10.0$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.84-6.82 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.75-6.73 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.43 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.46 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 4.00 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.90 (brs, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.68-2.81 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.32-2.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.23 (1H,  $\text{CH}_3$ ), 2.14-2.01 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 1.78-1.01 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 137.95$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 136.21 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.19 (d,  $J_{\text{CP}} = 15.09$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.70 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.06$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.30 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.91 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.20 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.64 132.91 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.15 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.08$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.06 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.01 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.56$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.26

## *Partie expérimentale*

---

(C<sub>ar</sub>), 128.95, 128.45 and 128.14 (CH<sub>ar</sub>), 127.14 (q,  $J_{CF} = 320.8$  Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 125.21 and 124.27 (CH<sub>ar</sub>), 105.24 (d,  $J_{CP} = 48.36$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 100.62 (brd,  $J_{CP} = 52.83$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 98.33 (d,  $J_{CP} = 9.21$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 93.83 (d,  $J_{CP} = 7.54$  Hz, CH<sub>ar</sub>), 32.18, 31.26, 28.75 and 28.19 (CH<sub>2(COD)</sub>), 21.11 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = + 23.0$  ppm. (d,  $J_{P-Rh} = 172.15$  Hz).

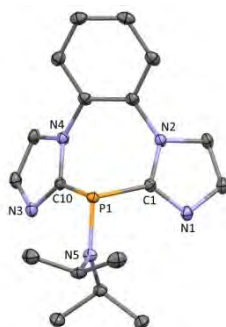
**MS (ES):**  $m/z$ : 685.16 [M]<sup>+</sup>. **HRMS (ES):** calcd for C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Rh 685.1660; found, 685.1660.



***ANNEXES***



## Annexes

Composé 2d 240613Maille

$$a = 7.1474(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 25.673(4) \text{ \AA} \quad \beta = 109.144(16)^\circ$$

$$c = 9.8693(14) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

|                       |   |                       |                       |
|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| Volume                | 1710.8(5) $\text{\AA}^3$                                      | Crystal Class         | monoclinic            |
| Space group           | P 1 2 <sub>1</sub> /c 1                                       | Z =                   | 4                     |
| Formula               | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> P <sub>1</sub> | M <sub>r</sub>        | 339.38                |
| Cell determined from  | 5827 reflections  | Cell $\theta$ range = | 3 - 61°               |
| Temperature           | 180K  |                       |                       |
| Shape                 | stick   |                       |                       |
| Colour                | colorless   | Size                  | 0.05 × 0.08 × 0.20 mm |
| D <sub>x</sub>        | 1.32  | F000                  | 720.000               |
| $\mu$                 | 1.491 mm <sup>-1</sup>  |                       |                       |
| Absorption correction | multi-scan  |                       |                       |
| T <sub>min</sub>      | 0.89  | T <sub>max</sub>      | 0.93                  |

Data Collection

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                   |
| Scan type               | $\varphi$ and $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 13531                        |
| Independent reflections | 2559                         |
| R <sub>int</sub>        | 0.0326                       |
| $\theta_{\text{max}}$   | 60.6465                      |
| h =                     | -7 → 8                       |
| k =                     | -28 → 28                     |
| l =                     | -11 → 10                     |

Refinement

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22 \text{ e \AA}^{-3}$$

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 0.20 e Å <sup>-3</sup>  |
| 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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*

---

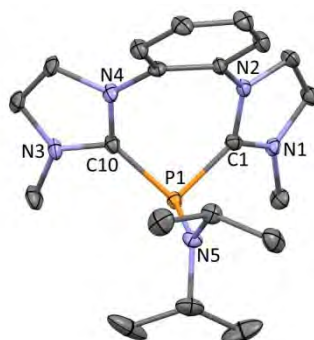
|     |      |        |  |     |      |        |
|-----|------|--------|--|-----|------|--------|
| C18 | H182 | 0.970Å |  | C18 | H181 | 0.986Å |
| C18 | H183 | 0.972Å |  |     |      |        |

**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**

$$a = 10.8148(16) \text{ \AA} \quad \alpha = 91.35(3)^\circ$$

$$b = 12.9005(19) \text{ \AA} \quad \beta = 88.84(3)^\circ$$

$$c = 24.964(15) \text{ \AA} \quad \gamma = 100.800(13)^\circ$$

$$\text{Volume} \quad 3420(2) \text{ \AA}^3$$

$$\text{Space group} \quad P - 1$$

$$\text{Formula} \quad \text{C}_{26} \text{H}_{34} \text{F}_6 \text{N}_7 \text{O}_6 \text{P}_1$$

$$\text{Cell determined from} \quad 2415 \text{ reflections}$$

$$\text{Temperature} \quad 100\text{K}$$

$$\text{Shape} \quad \text{planar}$$

$$\text{Colour} \quad \text{colorless}$$

$$D_x \quad 1.46$$

$$\mu \quad 2.597$$

$$\text{Absorption correction} \quad \text{multi-scan}$$

$$T_{\min} \quad 0.66$$

$$\text{Crystal Class} \quad \text{triclinic}$$

$$Z = \quad 4$$

$$M_r \quad 749.69$$

$$\text{Cell } \theta \text{ range} \quad 4 - 63^\circ$$

$$\text{Size} \quad 0.02 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}$$

$$F000 \quad 1552.000$$

$$T_{\max} \quad 0.95$$

### Data Collection

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| Diffractionmeter        | multi-scan                   |
| Scan type               | $\varphi$ and $\omega$ 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 $\text{\AA}^{-3}$   |
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 1.09 e $\text{\AA}^{-3}$  |
| Reflections used       | 7053  |
| Cutoff: I >            | 3.00 $\sigma$ (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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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) $\text{\AA}$ |  | P1 | N5  | 1.676(4) $\text{\AA}$ |
| P1 | C10 | 1.848(5) $\text{\AA}$ |  | C1 | N1  | 1.339(6) $\text{\AA}$ |
| C1 | N2  | 1.320(6) $\text{\AA}$ |  | N1 | C2  | 1.361(6) $\text{\AA}$ |
| N1 | C19 | 1.453(7) $\text{\AA}$ |  | P2 | C21 | 1.807(4) $\text{\AA}$ |
| P2 | N25 | 1.654(5) $\text{\AA}$ |  | P2 | C30 | 1.857(5) $\text{\AA}$ |
| C2 | C3  | 1.331(7) $\text{\AA}$ |  | C2 | H21 | 0.933 $\text{\AA}$    |
| N2 | C3  | 1.372(6) $\text{\AA}$ |  | N2 | C4  | 1.437(6) $\text{\AA}$ |
| C3 | H31 | 0.930 $\text{\AA}$    |  | N3 | C10 | 1.351(6) $\text{\AA}$ |
| N3 | C12 | 1.373(7) $\text{\AA}$ |  | N3 | C20 | 1.451(6) $\text{\AA}$ |

*Annexes*

---

|     |      |            |  |     |      |           |
|-----|------|------------|--|-----|------|-----------|
| 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    |

*Annexes*

|     |      |            |  |     |      |            |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|
| 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)° |
|----|----|----|-------------|--|----|----|-----|----------|

*Annexes*

|      |     |      |            |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|------------|--|------|-----|------|-----------|
| 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)° |

*Annexes*

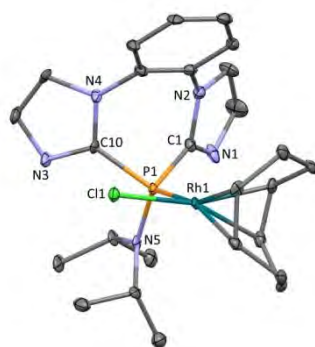
|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| N5   | C16 | H161 | 106.203°  |  | C17  | C16 | H161 | 106.724°  |
| C18  | C16 | H161 | 108.116°  |  | C16  | C17 | H171 | 109.362°  |
| C16  | C17 | H172 | 108.897°  |  | 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)° |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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 <sup>3</sup>   | Crystal Class         | monoclinic            |
| Space group           | P 2 <sub>1</sub> /c  | Z =                   | 4                     |
| Formula               | C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>5</sub> P <sub>1</sub><br>Rh <sub>1</sub> | M <sub>r</sub>        | 585.92                |
| Cell determined from  | 9936 reflections   | Cell $\theta$ range = | 2 - 23°               |
| Temperature           | 100K   |                       |                       |
| Shape                 | planar   |                       |                       |
| Colour                | orange   | Size                  | 0.02 × 0.25 × 0.30 mm |
| D <sub>x</sub>        | 1.40   | F000                  | 1208.000              |
| $\mu$                 | 0.791 mm <sup>-1</sup>   |                       |                       |
| Absorption correction | multi-scan   |                       |                       |
| T <sub>min</sub>      | 0.91   | T <sub>max</sub>      | 0.98                  |

### **Data Collection**

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                   |
| Scan type               | $\varphi$ and $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 4016                         |
| Independent reflections | 4016                         |
| R <sub>int</sub>        | 0.0575                       |
| $\theta_{\max}$         | 23.3599                      |
| h =                     | -14 → 14                     |
| k =                     | 0 → 12                       |
| l =                     | 0 → 21                       |

### **Refinement**

|                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| $\Delta\rho_{\min}$ = | -1.25 e Å <sup>-3</sup> |
| $\Delta\rho_{\max}$ = | 3.29 e Å <sup>-3</sup>  |
| Reflections used      | 3133                    |
| Cutoff: I >           | 2.60 $\sigma$ (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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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  |

*Annexes*

|     |      |            |  |     |      |            |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|
| 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

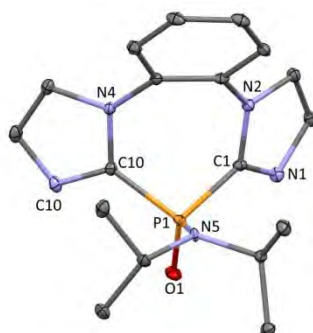
|     |     |     |             |  |     |     |     |            |
|-----|-----|-----|-------------|--|-----|-----|-----|------------|
| P1  | Rh1 | Cl1 | 90.02(6)°   |  | P1  | Rh1 | C19 | 94.03(18)° |
| Cl1 | Rh1 | C19 | 161.44(19)° |  | P1  | Rh1 | C20 | 89.85(19)° |
| Cl1 | Rh1 | C20 | 159.80(19)° |  | 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)°  |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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**

$a = 8.12032(14) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$

$b = 8.12032(14) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$

$c = 44.8238(8) \text{ \AA} \quad \gamma = 120^\circ$

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

$\mu$   $0.178 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$  0.90

Crystal Class hexagonal

$Z = 6$

$M_r$  355.38

Cell  $\theta$  range =  $3 - 29^\circ$

Size  $0.20 \times 0.20 \times 0.25 \text{ mm}$

F000 1128.000

$T_{\max}$  0.96

### Data Collection

|                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                |
| Scan type               | $\phi$ and $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 57455                     |
| Independent reflections | 4400                      |
| Rint                    | 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 $\text{\AA}^{-3}$   |
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 0.26 e $\text{\AA}^{-3}$  |
| Reflections used       | 4066  |
| Cutoff: I >            | 3.00 $\sigma$ (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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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) $\text{\AA}$   |  | C1 | N2  | 1.376(2) $\text{\AA}$ |
| C1 | P1  | 1.7976(18) $\text{\AA}$ |  | C2 | C3  | 1.364(3) $\text{\AA}$ |
| C2 | N1  | 1.378(2) $\text{\AA}$   |  | C2 | H21 | 0.947 $\text{\AA}$    |
| C3 | N2  | 1.384(2) $\text{\AA}$   |  | C3 | H31 | 0.927 $\text{\AA}$    |
| C4 | C5  | 1.404(2) $\text{\AA}$   |  | C4 | C9  | 1.395(2) $\text{\AA}$ |
| C4 | N2  | 1.429(2) $\text{\AA}$   |  | C5 | C6  | 1.391(3) $\text{\AA}$ |
| C5 | H51 | 0.930 $\text{\AA}$      |  | C6 | C7  | 1.378(3) $\text{\AA}$ |
| C6 | H61 | 0.939 $\text{\AA}$      |  | C7 | C8  | 1.380(3) $\text{\AA}$ |
| C7 | H71 | 0.952 $\text{\AA}$      |  | C8 | C9  | 1.404(2) $\text{\AA}$ |

Annexes

|     |      |             |  |     |      |             |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|
| 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**

$a = 12.2873(6) \text{ \AA}$   $\alpha = 77.619(4)^\circ$



$b = 12.7554(7) \text{ \AA}$   $\beta = 84.540(4)^\circ$

$c = 13.3517(6) \text{ \AA}$   $\gamma = 64.722(5)^\circ$

|                       |  |                       |                       |
|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| Volume                | 1848.21(19) $\text{\AA}^3$   | Crystal Class         | triclinic             |
| Space group           | P -1   | Z =                   | 2                     |
| Formula               | $\text{C}_{24} \text{H}_{32} \text{Cl}_4 \text{F}_6 \text{N}_5 \text{O}_7 \text{P}_1 \text{S}_2$ | $M_r$                 | 853.45                |
| Cell determined from  | 11067 reflections  | Cell $\theta$ range = | 4 - 60°               |
| Temperature           | 100K   |                       |                       |
| Shape                 | planar   |                       |                       |
| Colour                | colorless  | Size                  | 0.02 × 0.15 × 0.20 mm |
| $D_x$                 | 1.53   | F000                  | 872.000               |
| $\mu$                 | 5.079 $\text{mm}^{-1}$   |                       |                       |
| Absorption correction | multi-scan   |                       |                       |
| $T_{\min}$            | 0.57   | $T_{\max}$            | 0.90                  |

### Data Collection

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                   |
| Scan type               | $\varphi$ and $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 15331                        |
| Independent reflections | 5543                         |
| Rint                    | 0.039                        |
| $\theta_{\max}$         | 60.5311                      |
| h =                     | -13 → 13                     |
| k =                     | -14 → 14                     |
| l =                     | -15 → 14                     |

### Refinement

|                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| $\Delta\rho_{\min} =$  | -0.47 $\text{e \AA}^{-3}$ |
| $\Delta\rho_{\max} =$  | 0.76 $\text{e \AA}^{-3}$  |
| Reflections used       | 4512                      |
| Cutoff: $I >$          | 3.00 $\sigma(I)$          |
| Parameters refined     | 442                       |
| S =                    | 1.11                      |
| R-factor               | 0.042                     |
| weighted R-factor      | 0.051                     |
| $\Delta/\sigma_{\max}$ | 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  $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$ .

$$P_0 - P_{n-1} = 15.7 - 7.29 \text{ } 11.4$$

**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 |

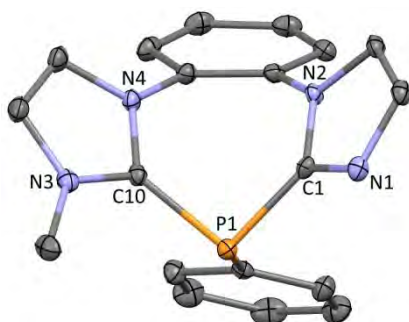
**Angles**

|      |     |      |             |  |     |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|-----|-----|------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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)°   |
| C11  | C23 | C12  | 111.12(19)° |  | C11  | C23 | H232 | 108.644°    |
| C12  | C23 | H232 | 108.429°    |  | C11  | C23 | H231 | 109.222°    |
| C12  | C23 | H231 | 107.432°    |  | H232 | C23 | H231 | 112.011°    |
| C13  | C24 | C14  | 112.8(3)°   |  | C13  | C24 | H242 | 108.976°    |
| C14  | C24 | H242 | 108.750°    |  | C13  | C24 | H241 | 107.127°    |
| C14  | 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**

$$a = 7.9113(5) \text{ \AA} \quad \alpha = 68.042(4)^\circ$$

$$b = 15.5745(11) \text{ \AA} \quad \beta = 82.476(3)^\circ$$

$$c = 19.9933(11) \text{ \AA} \quad \gamma = 75.866(3)^\circ$$

$$\text{Volume} \quad 2213.4(3) \text{ \AA}^3$$

$$\text{Space group} \quad P - 1$$

$$\text{Formula} \quad \text{C}_{20.50} \text{H}_{16.75} \text{F}_3 \text{N}_{4.25} \text{O}_3$$

$$P_1 S_1$$

$$\text{Cell determined from} \quad 9818 \text{ reflections}$$

$$\text{Temperature} \quad 100\text{K}$$

$$\text{Shape} \quad \text{block}$$

$$\text{Colour} \quad \text{colorless}$$

$$D_x \quad 1.47$$

$$\mu \quad 0.275 \text{ mm}^{-1}$$

$$\text{Absorption correction} \quad \text{multi-scan}$$

$$T_{\min} \quad 0.87$$

$$\text{Crystal Class} \quad \text{triclinic}$$

$$Z = \quad 4$$

$$M_r \quad 490.67$$

$$\text{Cell } \theta \text{ range} \quad 2 - 29^\circ$$

=

$$\text{Size} \quad 0.15 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$$

$$F000 \quad 1006.000$$

$$T_{\max} \quad 0.96$$

**Data Collection**

$$\text{Diffractometer} \quad \text{multi-scan}$$

Scan type                     $\varphi$  and  $\omega$  scans  
 Reflections measured    69847  
 Independent reflections 12536  
 R<sub>int</sub>                        0.0344  
 $\theta_{\max}$                     30.4912  
 h =                         -11 → 10  
 k =                         -21 → 21  
 l =                         -28 → 27

### Refinement

$\Delta\rho_{\min}$  =                -1.49 e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\max}$  =                1.15 e Å<sup>-3</sup>  
 Reflections used        8347  
 Cutoff: I >                3.00 $\sigma$ (I)  
 Parameters refined        596  
 S =                         1.07  
 R-factor                    0.062  
 weighted R-factor        0.068  
 $\Delta/\sigma_{\max}$                 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 |

*Annexes*

|     |      |            |  |     |      |             |
|-----|------|------------|--|-----|------|-------------|
| 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   |

## Annexes

|      |      |           |  |      |     |           |  |
|------|------|-----------|--|------|-----|-----------|--|
| 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°  |



*Annexes*

|      |     |      |            |  |      |     |      |            |
|------|-----|------|------------|--|------|-----|------|------------|
| 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°   |

*Annexes*

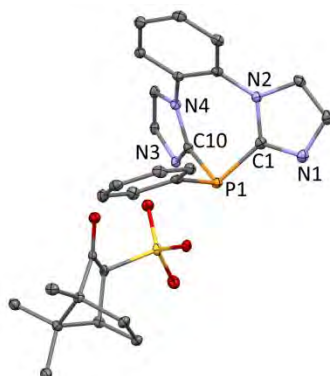
|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| C34  | C35 | C36  | 120.2(3)°   |  | C34  | C35 | H351 | 119.571°    |
| C36  | C35 | H351 | 120.195°    |  | C35  | C36 | C37  | 119.6(3)°   |
| C35  | 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)°  |

*Annexes*

|     |     |      |             |  |     |     |      |             |
|-----|-----|------|-------------|--|-----|-----|------|-------------|
| 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)° |

*Annexes*

|      |      |      |             |  |      |      |      |             |
|------|------|------|-------------|--|------|------|------|-------------|
| 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• $\alpha$ -(D)-CS<sup>-</sup> 230713****Maille**

$$a = 8.9983(5) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 12.7449(8) \text{ \AA} \quad \beta = 92.191(5)^\circ$$

$$c = 11.1466(7) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

$$\text{Volume} \quad 1277.38(14) \text{ \AA}^3$$

$$\text{Space group} \quad P 2_1$$

$$\text{Formula} \quad \text{C}_{28} \text{H}_{29} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{P}_1 \text{S}_1$$

$$\text{Cell determined from} \quad 7757 \text{ reflections}$$

$$\text{Temperature} \quad 100\text{K}$$

$$\text{Shape} \quad \text{block}$$

$$\text{Colour} \quad \text{colorless}$$

$$D_x \quad 1.43$$

$$\mu \quad 2.081 \text{ mm}^{-1}$$

$$\text{Absorption correction} \quad \text{multi-scan}$$

$$T_{\min} \quad 0.59$$

$$\text{Crystal Class} \quad \text{monoclinic}$$

$$Z = \quad 2$$

$$M_r \quad 548.60$$

$$\text{Cell } \theta \text{ range} = 3 - 61^\circ$$

$$\text{Size} \quad 0.20 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$$

$$F_{000} \quad 576.000$$

$$T_{\max} \quad 0.66$$

**Data Collection**

$$\text{Diffractometer} \quad \text{multi-scan}$$

$$\text{Scan type} \quad \varphi \text{ and } \omega \text{ scans}$$

$$\text{Reflections measured} \quad 10197$$

$$\text{Independent reflections} \quad 3568$$

$$\text{Rint} \quad 0.0252$$

$$\theta_{\max} \quad 60.9249$$

$$h = \quad -10 \rightarrow 10$$

$$k = \quad -14 \rightarrow 13$$

**Refinement**

## Annexes

|                        |   |  |  |
|------------------------|---|--|--|
| $\Delta\rho_{\min} =$  | -0.56 e Å <sup>-3</sup>   |  |  |
| $\Delta\rho_{\max} =$  | 0.28 e Å <sup>-3</sup>  |  |  |
| 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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    |

*Annexes*

---

|     |      |             |  |     |      |             |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|
| 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

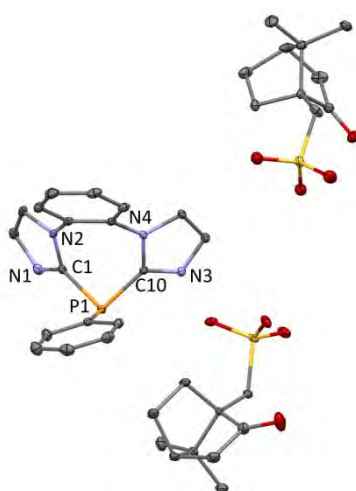
|     |     |      |             |  |     |     |      |             |
|-----|-----|------|-------------|--|-----|-----|------|-------------|
| N1  | C1  | N2   | 111.45(16)° |  | N1  | C1  | P1   | 120.94(15)° |
| N2  | C1  | P1   | 127.48(14)° |  | C3  | C2  | N1   | 110.59(16)° |
| C3  | C2  | H21  | 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)° |

*Annexes*

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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**

$a = 11.3510(14) \text{ \AA}$   $\alpha = 90^\circ$

$b = 17.0784(19) \text{ \AA}$   $\beta = 90^\circ$

$c = 19.865(2) \text{ \AA}$   $\gamma = 90^\circ$

Volume  $3851.0(8) \text{ \AA}^3$

Space group  $P 2_1 2_1 2_1$

Formula  $C_{38} H_{47} N_4 O_9 P_1 S_2$

Cell determined from 9208 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

$D_x$  1.38

$\mu$   $0.240 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$  0.77

Crystal Class orthorhombic

$Z = 4$

$M_r$  798.92

Cell  $\theta$  range =  $2 - 31^\circ$

Size  $0.15 \times 0.15 \times 0.22 \text{ mm}$

F000 1688.000

$T_{\max}$  0.96

**Data Collection**

Diffractometer      multi-scan  
 Scan type             $\varphi$  and  $\omega$  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) $\text{\AA}$ |

*Annexes*

---

|     |      |             |  |     |      |             |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|
| 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      |

*Annexes*

---

|     |      |             |  |     |      |             |  |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|--|
| 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)° |

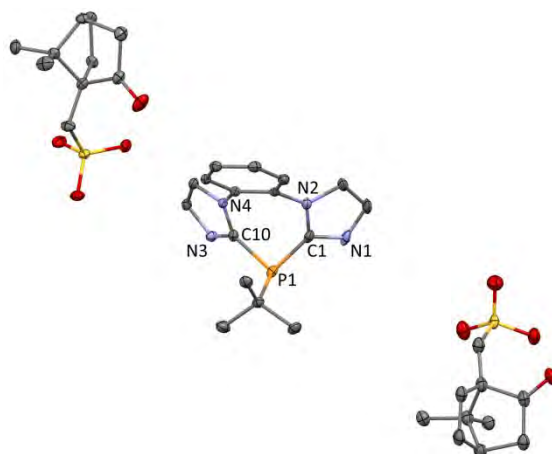
*Annexes*

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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)°  |

**Composé 15b 071013**

**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  $C_{36} H_{57} N_4 O_{12} P_1$   
 $S_2$

Cell determined from 14126 reflections

Temperature 100K

Shape planar

Colour colorless

$D_x$  1.365

$\mu$   $2.116 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$  0.55

Crystal Class monoclinic

$Z = 2$

$M_r$  832.97

Cell  $\theta$  range  $4 - 71^\circ$   
=

Size  $0.05 \times 0.20 \times 0.25$   
mm

F000 872.000

$T_{\max}$  0.90

**Data Collection**

Diffractometer multi-scan

Scan type  $\varphi$  and  $\omega$  scans

Reflections measured 29811

Independent reflections 7714

Rint 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 <sup>-3</sup>   |
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 0.79 e Å <sup>-3</sup>  |
| 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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 |



*Annexes*

---

|     |       |           |  |     |      |           |
|-----|-------|-----------|--|-----|------|-----------|
| 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    |

*Annexes*

|       |       |           |  |       |       |           |
|-------|-------|-----------|--|-------|-------|-----------|
| 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**

*Annexes*

|      |     |      |            |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|------------|--|------|-----|------|-----------|
| 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°  |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-------------|
| 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)°    |

*Annexes*

|       |     |       |             |  |       |     |       |             |
|-------|-----|-------|-------------|--|-------|-----|-------|-------------|
| 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)°   |

*Annexes*

|      |     |       |             |  |      |     |       |             |
|------|-----|-------|-------------|--|------|-----|-------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|       |      |       |             |  |       |      |       |             |
|-------|------|-------|-------------|--|-------|------|-------|-------------|
| 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)°   |

*Annexes*

|       |      |       |             |  |       |      |       |             |
|-------|------|-------|-------------|--|-------|------|-------|-------------|
| 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)°    |



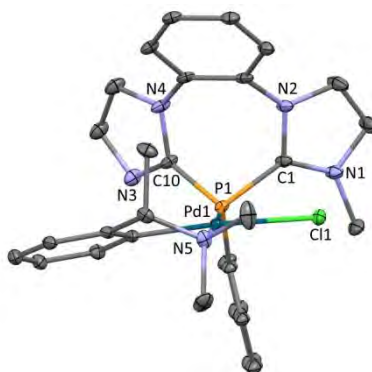
*Annexes*

|       |      |       |            |  |       |      |       |             |
|-------|------|-------|------------|--|-------|------|-------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|      |       |       |             |  |      |       |       |             |
|------|-------|-------|-------------|--|------|-------|-------|-------------|
| 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

$\mu$   $0.870 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$  0.78

Crystal Class orthorhombic

$Z = 8$

$M_r$  834.19

Cell range =  $\theta$  2 - 27°

Size  $0.15 \times 0.18 \times 0.20$   
mm

F000 3372.000

$T_{\max}$  0.88

**Data Collection**

Diffractometer multi-scan

Scan type  $\varphi$  and  $\omega$  scans

Reflections measured 96546

Independent reflections 19541

|                 |          |
|-----------------|----------|
| Rint            | 0.0503   |
| $\theta_{\max}$ | 29.8825  |
| h =             | -21 → 20 |
| k =             | -20 → 26 |
| l =             | -32 → 31 |

### Refinement

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\Delta\rho_{\min}$ =  | -0.75 e Å <sup>-3</sup>   |
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 1.10 e Å <sup>-3</sup>  |
| Reflections used       | 16277   |
| Cutoff: I >            | 3.00σ(I)  |
| Parameters refined     | 956   |
| S =                    | 1.04  |
| R-factor               | 0.033   |
| weighted R-factor      | 0.035   |
| $\Delta/\sigma_{\max}$ | 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>where $P_i$ are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$ , and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$ . |
| $P_0 - P_{n-1}$ =      | 0.406 0.535 0.358 0.161 0.528E-01   |

### Distances

|     |     |            |  |     |     |            |
|-----|-----|------------|--|-----|-----|------------|
| Pd1 | P1  | 2.2045(7)Å |  | Pd1 | C11 | 2.4096(7)Å |
| Pd1 | C19 | 2.009(2)Å  |  | Pd1 | N5  | 2.129(2)Å  |
| Pd2 | P2  | 2.2044(8)Å |  | Pd2 | C12 | 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  |
| C13 | C31 | 1.721(7)Å  |  | C14 | C31 | 1.741(6)Å  |
| C15 | C18 | 2.096(4)Å  |  | C15 | C34 | 1.780(9)Å  |
| C16 | C34 | 1.738(9)Å  |  | C17 | C33 | 1.557(10)Å |
| C17 | C35 | 1.728(6)Å  |  | C17 | F7  | 1.530(7)Å  |
| C17 | F8  | 1.134(6)Å  |  | C18 | C35 | 1.734(6)Å  |
| C18 | F9  | 1.662(5)Å  |  | C1  | N1  | 1.335(4)Å  |

*Annexes*

---

|     |      |           |  |     |      |           |
|-----|------|-----------|--|-----|------|-----------|
| 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 |

*Annexes*

---

|     |      |           |  |     |      |            |
|-----|------|-----------|--|-----|------|------------|
| 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     |

*Annexes*

---

|     |      |            |  |    |      |            |
|-----|------|------------|--|----|------|------------|
| 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 | C11 | 90.00(2)°   |  | P1  | Pd1 | C19 | 93.40(8)°   |
| C11 | Pd1 | C19 | 174.77(8)°  |  | P1  | Pd1 | N5  | 175.06(7)°  |
| C11 | Pd1 | N5  | 94.80(7)°   |  | C19 | Pd1 | N5  | 81.90(10)°  |
| P2  | Pd2 | C12 | 89.00(3)°   |  | P2  | Pd2 | C69 | 94.26(9)°   |
| C12 | Pd2 | C69 | 173.23(11)° |  | P2  | Pd2 | N55 | 175.53(9)°  |
| C12 | 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)° |
| C18 | C15 | C34 | 126.1(3)°   |  | C33 | C17 | C35 | 31.9(3)°    |
| C33 | C17 | F7  | 51.1(4)°    |  | C35 | C17 | F7  | 66.9(3)°    |
| C33 | C17 | F8  | 58.4(4)°    |  | C35 | C17 | F8  | 64.9(3)°    |
| F7  | C17 | F8  | 106.4(4)°   |  | C15 | C18 | C35 | 157.4(2)°   |
| C15 | C18 | F9  | 156.0(2)°   |  | C35 | C18 | 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°    |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-------------|
| 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°    |



*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|     |     |      |           |  |      |     |      |             |
|-----|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-------------|
| 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)°   |

*Annexes*

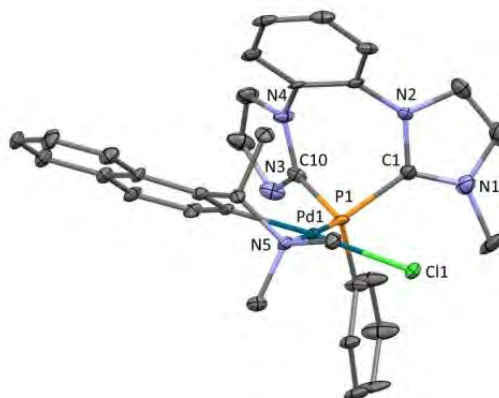
|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| C76  | C75 | N55  | 112.2(3)°   |  | C74  | C75 | H751 | 110.102°    |
| C76  | C75 | H751 | 107.259°    |  | N55  | C75 | H751 | 111.279°    |
| C75  | 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)°    |

*Annexes*

|     |    |      |             |  |      |      |      |             |
|-----|----|------|-------------|--|------|------|------|-------------|
| 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)°    |
| C17 | F7 | C33  | 65.5(5)°    |  | C17  | F8   | C33  | 76.5(5)°    |
| C17 | F8 | C35  | 75.6(3)°    |  | C33  | F8   | C35  | 34.6(4)°    |
| C18 | F9 | C33  | 99.8(5)°    |  | C18  | F9   | C35  | 87.5(2)°    |
| C33 | F9 | C35  | 32.3(5)°    |  | C18  | F9   | H351 | 109.137°    |
| C33 | F9 | H351 | 31.603°     |  | C35  | F9   | H351 | 63.861°     |
| C18 | 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               | $\text{C}_{39.25} \text{H}_{38} \text{Cl}_1 \text{F}_3 \text{N}_5 \text{O}_3 \text{P}_1$<br>$\text{Pd}_1 \text{S}_1$ | $M_r$                 | 889.15                |
| Cell determined from  | 9941 reflections   | Cell $\theta$ 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               |
| $\mu$                 | 0.706 $\text{mm}^{-1}$   |                       |                       |
| Absorption correction | multi-scan   |                       |                       |
| $T_{\min}$            | 0.82   | $T_{\max}$            | 0.93                  |

**Data Collection**

|                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                  |
| Scan type               | 2 $\theta$ / $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 92117                       |
| Independent reflections | 19666                       |

Rint                    0.2047  
 $\theta_{\max}$                 29.1931  
h =                        -12 → 13  
k =                        -18 → 19  
l =                        -19 → 19

**Refinement**

$\Delta\rho_{\min}$  =            -2.86 e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\max}$  =            3.29 e Å<sup>-3</sup>  
Reflections used    14752  
Cutoff: I >            3.00σ(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  $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calemax}}$ .  
 $P_0 - P_{n-1} =$         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 | C11 | 2.4026(16)Å |
| Pd2 | P2  | 2.2334(18)Å |  | Pd2 | C69 | 2.010(6)Å   |
| Pd2 | N55 | 2.133(6)Å   |  | Pd2 | C12 | 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      |

*Annexes*

---

|     |      |            |  |     |      |            |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|
| 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 |



*Annexes*

---

|     |      |            |  |     |      |            |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|
| 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   |

*Annexes*

|     |     |          |  |
|-----|-----|----------|--|
| 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°    |

*Annexes*

---

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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°  |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |     |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|-----|-----|------|-----------|
| 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°  |

*Annexes*

|      |     |      |            |  |      |     |      |            |
|------|-----|------|------------|--|------|-----|------|------------|
| 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)°  |

*Annexes*

|     |    |     |            |  |     |    |     |            |
|-----|----|-----|------------|--|-----|----|-----|------------|
| 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)°  |

*Annexes*

|     |     |     |            |  |     |     |     |            |
|-----|-----|-----|------------|--|-----|-----|-----|------------|
| 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)°   |

*Annexes*

|      |     |      |            |  |      |     |      |            |
|------|-----|------|------------|--|------|-----|------|------------|
| 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)° |

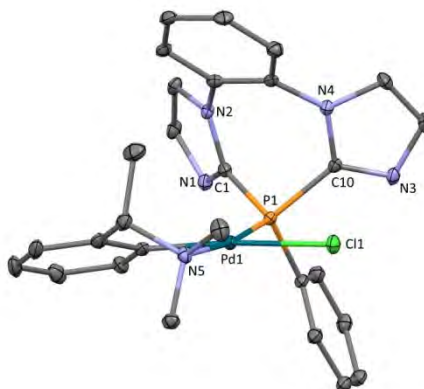


*Annexes*

|     |     |      |            |  |     |     |      |            |
|-----|-----|------|------------|--|-----|-----|------|------------|
| 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**



**Maille**a = 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) Å<sup>3</sup>Space group P 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub>Formula C<sub>28</sub> H<sub>27</sub> Cl<sub>1</sub> N<sub>5</sub> P<sub>1</sub>  
Pd<sub>1</sub>

Cell determined from 22271 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour orange

D<sub>x</sub> 1.60 $\mu$  7.735 mm<sup>-1</sup>

Absorption correction multi-scan

T<sub>min</sub> 0.21

Crystal Class orthorhombic

Z = 4

M<sub>r</sub> 606.38Cell  $\theta$  range 4 - 61°  
=Size 0.15 × 0.20 × 0.20  
mm

F000 1232.000

T<sub>max</sub> 0.31**Data Collection**

Diffractometer multi-scan

Scan type  $\varphi$  and  $\omega$  scans

Reflections measured 30941

Independent reflections 3811

R<sub>int</sub> 0.0271 $\theta_{\max}$  60.8085

h = -10 → 10

k = -17 → 17

l = -18 → 19

**Refinement** $\Delta\rho_{\min} = -0.75 \text{ e \AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\max} = 0.63 \text{ e \AA}^{-3}$ 

Reflections used 3745

Cutoff: I > 3.00 $\sigma$ (I)

Parameters refined 326

S = 0.97

R-factor 0.016

weighted R-factor 0.020

## Annexes

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\Delta/\sigma_{\max}$ | 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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   |

*Annexes*

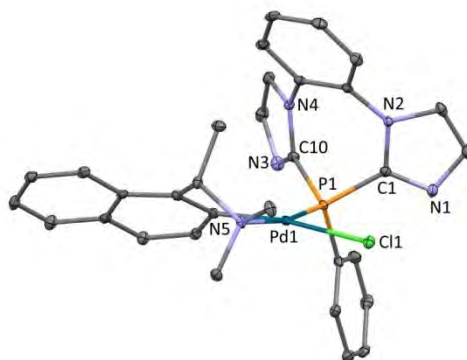
|     |      |            |  |     |      |            |  |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|--|
| C25 | C26  | 1.520(3)Å  |  | C25 | H251 | 0.984Å     |  |
| C26 | H262 | 0.991Å     |  | C26 | H261 | 0.988Å     |  |
| C26 | H263 | 0.979Å     |  | C27 | H272 | 0.938Å     |  |
| C27 | H271 | 0.918Å     |  | C27 | H273 | 0.946Å     |  |
| C28 | H282 | 0.965Å     |  | C28 | H281 | 0.941Å     |  |
| C28 | H283 | 0.956Å     |  | Pd1 | C11  | 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) $\text{\AA}^3$   | Crystal Class         | orthorhombic          |
| Space group           | P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>   | Z =                   | 4                     |
| Formula               | C <sub>32</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>5</sub> P <sub>1</sub><br>Pd <sub>1</sub> | M <sub>r</sub>        | 656.44                |
| Cell determined from  | 9978 reflections   | Cell $\theta$ range = | 2 - 29°               |
| Temperature           | 100K   |                       |                       |
| Shape                 | block  |                       |                       |
| Colour                | colorless  | Size                  | 0.12 × 0.13 × 0.15 mm |
| D <sub>x</sub>        | 1.61   | F000                  | 1336.000              |
| $\mu$                 | 0.875 mm <sup>-1</sup>   |                       |                       |
| Absorption correction | multi-scan   |                       |                       |
| T <sub>min</sub>      | 0.76   | T <sub>max</sub>      | 0.90                  |

### Data Collection

|                         |                              |
|-------------------------|------------------------------|
| Diffractometer          | multi-scan                   |
| Scan type               | $\varphi$ and $\omega$ scans |
| Reflections measured    | 30465                        |
| Independent reflections | 7286                         |
| R <sub>int</sub>        | 0.0431                       |
| $\theta_{\text{max}}$   | 30.3072                      |
| h =                     | -12 → 12                     |
| k =                     | -22 → 21                     |
| l =                     | -23 → 24                     |

### Refinement

## Annexes

|                        |   |           |       |
|------------------------|---|-----------|-------|
| $\Delta\rho_{\min} =$  | -0.94 e Å <sup>-3</sup>   |           |       |
| $\Delta\rho_{\max} =$  | 0.53 e Å <sup>-3</sup>  |           |       |
| 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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots + P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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  |



## Annexes

|     |      |           |  |     |      |           |
|-----|------|-----------|--|-----|------|-----------|
| 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    |

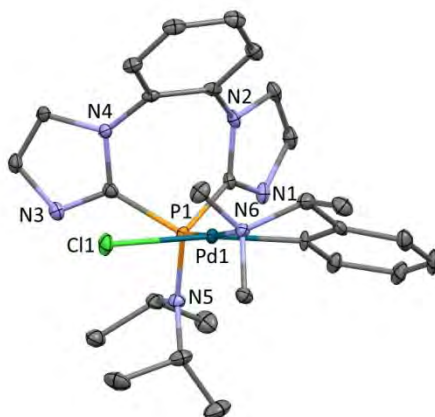
## Angles

|     |     |     |            |  |     |     |     |            |
|-----|-----|-----|------------|--|-----|-----|-----|------------|
| 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)°  |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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<sub>1</sub>

Cell determined from 19035 reflections

Temperature 110K

Shape block

Colour colorless

$D_x$  1.46

$\mu$  0.827 mm<sup>-1</sup>

Crystal Class monoclinic

Z = 4

$M_r$  629.46

Cell  $\theta$  range 3 - 29°

=

Size 0.15 × 0.15 × 0.20 mm

F000 1296.000



*Annexes*

|     |      |             |  |     |      |             |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|
| 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   |

*Annexes*

---

|     |      |            |  |     |      |            |
|-----|------|------------|--|-----|------|------------|
| 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**

*Annexes*

|     |     |      |             |  |      |     |      |             |
|-----|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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 | C12  | 88.38(4)°   |
| P2   | Pd2 | N56  | 173.89(12)° |  | C12  | Pd2 | N56  | 94.65(11)°  |
| P2   | Pd2 | C69  | 95.64(14)°  |  | C12  | 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)°   |



*Annexes*

---

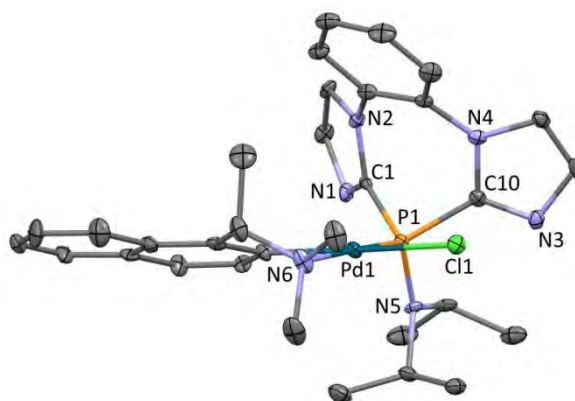
|      |     |      |             |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-----------|
| Pd2  | P2  | C60  | 108.88(15)° |  | C51  | P2  | C60  | 95.5(2)°  |
| N55  | P2  | C60  | 110.4(2)°   |  | P2   | C51 | N51  | 128.1(4)° |
| P2   | C51 | N52  | 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)° |

*Annexes*

---

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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<sub>2</sub>

Cell determined from 49680 reflections

Temperature 100K

Shape block

Colour colorless

$D_x$  1.38

$\mu$   $0.730 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction multi-scan

$T_{\min}$  0.62

Crystal Class monoclinic

Z = 4

$M_r$  1359.04

Cell  $\theta$  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  $\varphi$  and  $\omega$  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 e Å <sup>-3</sup>   |
| $\Delta\rho_{\max}$ =  | 0.60 e Å <sup>-3</sup>  |
| Reflections used       | 7405  |
| Cutoff: I >            | 2.40σ(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' =                   | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>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    |

*Annexes*

---

|     |      |           |  |     |      |           |
|-----|------|-----------|--|-----|------|-----------|
| 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    |

*Annexes*

|     |      |             |  |     |      |             |
|-----|------|-------------|--|-----|------|-------------|
| 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)° |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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)° |

*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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°  |



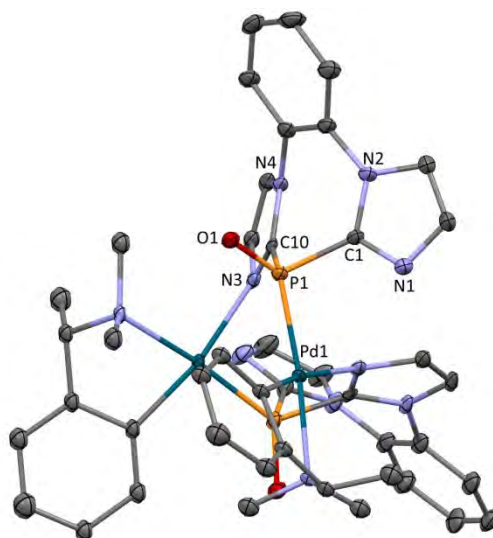
*Annexes*

|      |     |      |           |  |      |     |      |           |
|------|-----|------|-----------|--|------|-----|------|-----------|
| 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)° |

*Annexes*

---

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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<sub>2</sub>

Cell determined from    7108 reflections

Temperature              100K

Shape                      block

Colour                     colorless

$D_x$                          1.41

$\mu$                           $0.863 \text{ mm}^{-1}$

Absorption correction    multi-scan

$T_{\min}$                     0.87

Crystal Class monoclinic

$Z =$                       4

$M_r$                         1019.65

Cell  $\theta$  range            2 - 23°

=

Size                         $0.05 \times 0.08 \times 0.20$   
mm

F000                        2064.000

$T_{\max}$                     0.96

**Data Collection**

Diffractometer            multi-scan

Scan type                   $\varphi$  and  $\omega$  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 e Å <sup>-3</sup>   |
| $\Delta\rho_{\max} =$  | 0.65 e Å <sup>-3</sup>  |
| 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   |
| $w =$                  | $w' \times [1 - (\Delta F_{\text{obs}} / 6 \times \Delta F_{\text{est}})^2]^2$  |
| $w' =$                 | $[P_0 T_0'(x) + P_1 T_1'(x) + \dots P_{n-1} T_{n-1}'(x)]^{-1}$ ,<br>where $P_i$ are the coefficients of a Chebychev series in $t_i(x)$ , and $x = F_{\text{calc}}/F_{\text{calcmax}}$ . |
| $P_0 - P_{n-1} =$      | 0.845 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  |

*Annexes*

---

|      |       |            |  |      |          |             |
|------|-------|------------|--|------|----------|-------------|
| 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°  |

*Annexes*

|       |     |       |            |  |       |     |       |           |
|-------|-----|-------|------------|--|-------|-----|-------|-----------|
| 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°  |

*Annexes*

|      |      |       |           |  |      |      |       |            |
|------|------|-------|-----------|--|------|------|-------|------------|
| 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°    |



*Annexes*

|              |      |              |             |  |             |      |              |             |
|--------------|------|--------------|-------------|--|-------------|------|--------------|-------------|
| 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<br>6_655  | 92.81(9)°   |
| N5           | Pd1  | P1<br>6_655  | 164.5(2)°   |  | N3          | Pd1  | N50          | 92.58(19)°  |
| N5           | Pd1  | N50          | 19.2(2)°    |  | P1<br>6_655 | Pd1  | N50          | 173.65(18)° |
| N3           | Pd1  | C13          | 168.6(4)°   |  | N5          | Pd1  | C13          | 81.1(3)°    |
| P1<br>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<br>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<br>6_655 | 104.65(13)° |  | C10         | P1   | Pd1<br>6_655 | 108.61(14)° |
| C1           | P1   | O1           | 108.74(19)° |  | C10         | P1   | O1           | 106.26(17)° |
| Pd1<br>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°    |

*Annexes*

|       |      |       |            |  |       |      |       |            |
|-------|------|-------|------------|--|-------|------|-------|------------|
| 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°   |

*Annexes*

|       |     |       |             |  |       |     |       |             |
|-------|-----|-------|-------------|--|-------|-----|-------|-------------|
| 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)°   |

*Annexes*

|       |      |       |             |  |       |      |       |            |
|-------|------|-------|-------------|--|-------|------|-------|------------|
| 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)°  |

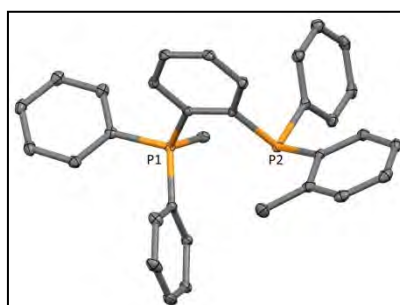
*Annexes*

|      |       |       |             |  |      |       |       |             |
|------|-------|-------|-------------|--|------|-------|-------|-------------|
| 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°     |

## Annexes

|      |       |       |          |  |      |       |       |          |
|------|-------|-------|----------|--|------|-------|-------|----------|
| 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  $\theta$  range  $3 - 70^\circ$   
 $=$

|                       |                        |                  |                       |
|-----------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| Temperature           | 100K                   |                  |                       |
| Shape                 | block                  |                  |                       |
| Colour                | colorless              | Size             | 0.05 × 0.10 × 0.15 mm |
| D <sub>x</sub>        | 1.39                   | F000             | 1296.000              |
| μ                     | 2.436 mm <sup>-1</sup> |                  |                       |
| Absorption correction | multi-scan             |                  |                       |
| T <sub>min</sub>      | 0.66                   | T <sub>max</sub> | 0.89                  |

### Data Collection

|                         |               |
|-------------------------|---------------|
| Diffractometer          | multi-scan    |
| Scan type               | φ and ω scans |
| Reflections measured    | 20365         |
| Independent reflections | 5543          |
| R <sub>int</sub>        | 0.0504        |
| θ <sub>max</sub>        | 69.8617       |
| h =                     | -11 → 14      |
| k =                     | -16 → 16      |
| l =                     | -21 → 21      |

### Refinement

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Δρ <sub>min</sub> =                 | -0.57 e Å <sup>-3</sup>   |
| Δρ <sub>max</sub> =                 | 0.58 e Å <sup>-3</sup>  |
| 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 <sub>max</sub>                  | 0.0004  |
| Flack parameter                     | 0.014(16)   |
| Refinement on                       | F   |
| w =                                 | w' × [1 - (ΔF <sub>obs</sub> / 6 × ΔF <sub>est</sub> ) <sup>2</sup> ] <sup>2</sup>  |
| w' =                                | [P <sub>0</sub> T <sub>0</sub> '(x) + P <sub>1</sub> T <sub>1</sub> '(x) + ...P <sub>n-1</sub> T <sub>n-1</sub> '(x)] <sup>-1</sup> ,<br>where P <sub>i</sub> are the coefficients of a Chebychev series in t <sub>i</sub> (x), and x = F <sub>calc</sub> /F <sub>calcmax</sub> . |
| P <sub>0</sub> - P <sub>n-1</sub> = | 13.3 -10.4 8.64   |

### Distances

*Annexes*

---

|     |      |           |  |     |      |             |
|-----|------|-----------|--|-----|------|-------------|
| 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°    |

*Annexes*

---

|      |     |      |             |  |      |     |      |             |
|------|-----|------|-------------|--|------|-----|------|-------------|
| 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

- <sup>1</sup> R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 734.
- <sup>2</sup> K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, "Phosphorus: the carbon copy", Wiley, Chichester, **1998**.
- <sup>3</sup> R. Chauvin, communication privée et résultats non-publiés.
- <sup>4</sup> 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.
- <sup>5</sup> U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 366.
- <sup>6</sup> a) Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936; b) T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12003.
- <sup>7</sup> L. Bellarosa, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1975.
- <sup>8</sup> R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 577.
- <sup>9</sup> C. Lepetit, V. Maraval, Y. Canac, R. Chauvin, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *308 II*, 59.
- <sup>10</sup> R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron Asymmetry*, **2010**, *21*, 1777.
- <sup>11</sup> A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- <sup>12</sup> L. Dubrulle, C. Poidevin, C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 313.
- <sup>13</sup> 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.
- <sup>14</sup> R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4810.
- <sup>15</sup> R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 327.
- <sup>16</sup> P.W. N. M. Van Leeuwen, F. C. Roobek, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *258*, 343.
- <sup>17</sup> F. Shibahara, K. Nozaki, T. Matsuo, T. Hiyama, *bioorg Med Chem Lett.*, **2002**, *12*, 1825.
- <sup>18</sup> 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.
- <sup>19</sup> Y. Kawabata, M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1976**, 1213.
- <sup>20</sup> I. Joedicke, H. V. Studer, J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1352.
- <sup>21</sup> T. V. Rajan Babu, A. L. Casalnuova, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6265.

- <sup>22</sup> E. J. Lukosius, K. J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1922.
- <sup>23</sup> 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.
- <sup>24</sup> 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.
- <sup>25</sup> O. Huttenloch, J. Spieler, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 671.
- <sup>26</sup> a) E. N. Rasadkina, P. V. Slitikov, 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.
- <sup>27</sup> V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2549.
- <sup>28</sup> 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.
- <sup>29</sup> L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846.
- <sup>30</sup> 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.
- <sup>31</sup> 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.
- <sup>32</sup> H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3408.
- <sup>33</sup> D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, *7*, 936.
- <sup>34</sup> M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, **1993**, *18*, 325.
- <sup>35</sup> R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *9*, 2063.
- <sup>36</sup> R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1012.
- <sup>37</sup> K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2004**, *15*, 2621.
- <sup>38</sup> 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.
- <sup>39</sup> M. Enders, O. Fritz and H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1501
- <sup>40</sup> D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 42.
- <sup>41</sup> C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.
- <sup>42</sup> 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.
- <sup>43</sup> 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.
- <sup>44</sup> S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 1621.
- <sup>45</sup> J. J. Weigand, K. O. Feldmann and F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16321.
- <sup>46</sup> 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.
- <sup>47</sup> M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 7868.
- <sup>48</sup> C. Maaliki, C. Lepetit, C. Duhayon, Y. Canac, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 16153.
- <sup>49</sup> 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.
- <sup>50</sup> N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- <sup>51</sup> 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.
- <sup>52</sup> M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4877.
- <sup>53</sup> M. L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 679.
- <sup>54</sup> Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5562.
- <sup>55</sup> N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- <sup>56</sup> 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.



- <sup>57</sup> M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg Chem.*, **2009**, *48*, 1236.
- <sup>58</sup> 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.
- <sup>59</sup> 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.
- <sup>60</sup> 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.
- <sup>61</sup> Résultats non publiés
- <sup>62</sup> D. Hu, C. Weng, et F. Hong, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1139.
- <sup>63</sup> a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 367; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, 71.
- <sup>64</sup> J. Petuskova, H. Bruns and M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3799.
- <sup>65</sup> 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.
- <sup>66</sup> Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. ille, J. Petušková, J. Rust, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 2208.
- <sup>67</sup> J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, . Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18815.
- <sup>68</sup> Publication en préparation.
- <sup>69</sup> J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18815.
- <sup>70</sup> a) Á. Kozma, J. Petušková, C. . Lehmann, M. Alcarazo, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4145 ; b) J. Petušková, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20758.
- <sup>71</sup> H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8732.
- <sup>72</sup> G. A. Bowmaker, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, R. I. Papasergio, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3533.
- <sup>73</sup> Z. B. Maksic', B. Kovac'evic', *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, **1999**, 2623.

- <sup>74</sup> 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.
- <sup>75</sup> 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.
- <sup>76</sup> C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 7705.
- <sup>77</sup> C. Maaliki, Y. Canac, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 20391.
- <sup>78</sup> J. Bourgeois; M. Elseviers, M. Azermai, L. Bortel, M. Petrovic, R. Stichele, *Eur. J. of Clini. Pharma.*, **2012**, *68*(5), 833.
- <sup>79</sup> I. Odsbu, S. Skurtveit, R. Selmer, C. Roth, S. Hernandez-Diaz, M. Handal, *Eur. J. of Clini. Pharma.*, **2015**, *71*(3), 283.
- <sup>80</sup> A. Mankou, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2015**, *190*, 789.
- <sup>81</sup> Y. Chen, X. Li, K. S. Tong, M. C. K. Choi, ASC. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 973.
- <sup>82</sup> C. D. Mboyi, thèse, Université de Toulouse, 7 mai **2015**
- <sup>83</sup> C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*(25), 7705.
- <sup>84</sup> P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2741.
- <sup>85</sup> a) F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.*, **2000**, *48*, 315; b) T. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, *50*, 259.
- <sup>86</sup> 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.
- <sup>87</sup> 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.
- <sup>88</sup> R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3090.
- <sup>89</sup> K. Mislow *Trans. New York Acad. Sci.*, **1973**, *35*, 227.
- <sup>90</sup> A. Togni, L. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 497.

- <sup>91</sup> J. Fleming, A. Ficks, P.G. Waddell, R. W. Harrington, L. J. Higham, *Dalton Transactions*, **2016**, 45(5), 1886.
- <sup>92</sup> W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3029.
- <sup>93</sup> Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4521.
- <sup>94</sup> A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932.
- <sup>95</sup> 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.
- <sup>96</sup> R. El Abed, F. Aloui, J.-P. Genêt, B. Ben Hassine, A. Marinetti, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1156.
- <sup>97</sup> 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.
- <sup>98</sup> L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis, Synthesis and Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- <sup>99</sup> 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.
- <sup>100</sup> S. G. Nelson, M. A. Hilfiker, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1379.
- <sup>101</sup> M. Thimmaiah, R. L. Luck, S. Fang, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1956.
- <sup>102</sup> 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.
- <sup>103</sup> 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.
- <sup>104</sup> N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2991.
- <sup>105</sup> C. Maaliki, C. Lepetit, Y. Canac, C. Bijani, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 7705.
- <sup>106</sup> 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.
- <sup>107</sup> T. G. Gant, S. Sarshar, *Us. Pat. Appl. Pub.*, 20080194529, **2008**.

- <sup>108</sup> 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.
- <sup>109</sup> 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.
- <sup>110</sup> V. V Dunina, Kuz'mina, M. Kazakova, G. Yu, K. Yu, A. Yu, E. I. Kazakova, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, *8*, 2537.
- <sup>111</sup> 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.
- <sup>112</sup> C. D. Mboyi, A. A. Mankou Makaya, C. Maaliki, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, manuscrit en fin de rédaction.
- <sup>113</sup> A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *5*, 621.
- <sup>114</sup> C. Sui-Seng, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Acta Cryst.*, **2003**, E59, m618.
- <sup>115</sup> A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801.
- <sup>116</sup> A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027.
- <sup>117</sup> 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.
- <sup>118</sup> A. Tudose, A. Demonceau and L. Delaude, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 5356.
- <sup>119</sup> H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 75.
- <sup>120</sup> G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem.–Eur. J.*, **2004**, *10*, 4073.
- <sup>121</sup> S. Diez-Gonzalez, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 874.
- <sup>122</sup> 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.
- <sup>123</sup> 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.
- <sup>124</sup> J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3024.
- <sup>125</sup> Y. H. So, *Macromolecules* **1992**, *25*, 516.
- <sup>126</sup> A. Capapé, M. Crespo, J. Granell, A. Vizcarro, J. Zafrilla, M. Font-Bardía, X. Solans, *Chem. Commun.* **2006**, 4128.
- <sup>127</sup> Thèse C. Maaliki, soutenue le 22 Novembre **2012**.
- <sup>128</sup> S. Juge, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357.

## *Références*

---

<sup>129</sup> 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  $\sigma$ -donor and strong  $\pi$ -acceptor properties. They correspond to phosphine ligands featuring a cationic charge in  $\alpha$  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  $\alpha$ -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  $\sigma$ -donneur et fortement  $\pi$ -accepteur. Il s'agit de ligands phosphines présentant une charge cationique en position  $\alpha$  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  $\alpha$ -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** : dicarbénylphosphines, phosphines cationiques chirales, diamino-carbyles, diamino-carbenes, ylure de phosphonium, coordination.