



HAL
open science

Complexes pince et cooperativité métal/ligand : application en catalyse

Paul Brunel

► **To cite this version:**

Paul Brunel. Complexes pince et cooperativité métal/ligand : application en catalyse. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30275 . tel-02338889

HAL Id: tel-02338889

<https://theses.hal.science/tel-02338889>

Submitted on 30 Oct 2019

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 Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Paul BRUNEL

Le 16 novembre 2018

Complexes pince et coopérativité métal/ligand : application en catalyse

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LHFA - Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Thèse dirigée par

Blanca MARTIN-VACA et Didier BOURISSOU

Jury

Mme Véronique MICHELET, Rapporteur

M. Grégory NOCTON, Rapporteur

M. Eric MANOURY, Examineur

Mme Blanca MARTIN VACA, Directeur de thèse



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Paul BRUNEL

Le 16 novembre 2018

Complexes pince et coopérativité métal/ligand : application en catalyse

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LHFA - Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Thèse dirigée par

Blanca MARTIN-VACA et Didier BOURISSOU

Jury

Mme Véronique MICHELET, Rapporteur

M. Grégory NOCTON, Rapporteur

M. Eric MANOURY, Examineur

Mme Blanca MARTIN VACA, Directeur de thèse

Contenu

Avant-propos.....	X
Introduction générale.....	1
I. Catalyse coopérative et complexes pince.....	7
A. Catalyse coopérative : définition et généralités	9
1. Coopérativité de type Organique-Organique	11
2. Coopérativité de type Métal-Métal	13
3. Coopérativité de type Métal-Organique bi-moléculaire.....	14
4. Coopérativité métal-ligand.....	15
a. Ligand rédox non-innocent	16
b. Ligand chimiquement coopératif	18
i. Coopérativité métal-ligand M-X.....	18
ii. Processus d'aromatisation/désaromatisation.....	25
iii. Système coopératif originaux.....	31
B. Complexes pince	35
1. Définition.....	35
2. Exemples de modulation et applications	38
a. Modulation de l'atome central	38
b. Modulation des atomes latéraux	43
c. Modulation des espaceurs	45
C. Travaux de l'équipe et projet de thèse	50
1. Travaux antérieurs	50
2. Projet de thèse	55
D. Bibliographie	56
II. Preparation of 2-Oxazolidinones by Metal–Ligand Cooperative Catalysis.....	61

A.	Introduction.....	63
B.	Results and discussion.....	67
1.	Catalytic evaluation of SCS indenediide pincer complexes.....	67
2.	Mechanistic considerations.....	73
a.	Reaction Monitoring and Stoichiometric Reactions	74
b.	Computational Studies	79
C.	Conclusion and perspectives.....	83
D.	Experimental part.....	85
1.	Optimization of the reaction conditions	85
a.	Solvent.....	85
b.	Temperature.....	85
c.	Pressure.....	86
2.	Synthesis of substrates.....	86
a.	General synthesis A.....	86
b.	General synthesis B	88
c.	Synthesis of 3-Methyl-2-propyn-1-benzylamine (1h).....	90
d.	Synthesis of 3-butyn-1-methyl-1-benzylamine (1j).....	91
e.	Synthesis of 4-Phenyl-3-butyn-2-methyl-1-benzylamine (1k).....	91
f.	Synthesis of N-benzyl-2-(phenylethynyl)aniline (1l).....	93
3.	General procedure for carboxylative cyclisation	94
4.	Stoichiometric reactions	100
a.	Splitting of the Pd dimer I by DMSO	101
b.	Splitting of the Pt dimer IV by DMSO.....	102
c.	Competition experiment between Pd dimer I and Pt dimer IV in presence of DMSO.....	102
d.	Displacement of DMSO by an amine at Pd	103

e.	Carboxylation of <i>N</i> -methylpropargylamine 1a	104
5.	Evaluation of the addition of a proton shuttle additive	104
6.	Computational details	106
a.	Thermochemistry data for all the optimized structures	110
E.	Bibliography.....	119
III.	Nouvelles réactivités du complexe pince SCS de platine.....	125
A.	Introduction.....	127
B.	Hydrogénation et déshydrogénation	127
1.	Activation du dihydrogène	127
2.	Hydrogénation d'alcynes.....	131
3.	Déshydrogénation d'amine-boranes.....	135
C.	Synthèse de complexes pince SCS hydrure de platine.....	140
1.	Stratégies de synthèse envisageables.....	140
2.	Exploration des différentes stratégies envisagées.....	142
a.	Introduction directe de l'hydrure par échange de ligand	142
b.	Introduction indirecte de l'hydrure par métathèse de liaison σ	143
c.	Introduction indirecte de l'hydrure par β -H élimination	144
3.	Préparation de nouveaux complexes pince SCS de platine	145
a.	Synthèse et caractérisation	145
b.	Etude des propriétés de coordination et électronique.....	148
i.	Complexes CO	149
ii.	Complexe DMSO.....	151
iii.	Complexe éthylène	152
4.	Réactivité des nouveaux complexes pince SCS de platine.....	153
a.	Etudes stœchiométriques	153
b.	Applications catalytiques	159

D.	Conclusions et perspectives	166
E.	Partie expérimentale	168
1.	Procédure générale pour l'activation du H ₂	168
2.	Hydrogénation d'alcyne	168
a.	Hydrogénation du phénylacétylène	168
b.	Hydrogénation du éthynedicarboxylate de diméthyle	169
3.	Déshydrogénation d'amine-borane	170
a.	Réaction stœchiométrique avec la diméthylamine-borane	170
b.	Déshydrogénation catalytique de la diméthylamine-borane	170
4.	Synthèse du complexe III-1	171
5.	Synthèse du complexe III-2	171
6.	Synthèse du complexe III-3	172
7.	Synthèse du complexe III-4	174
8.	Synthèse du complexe III-5	175
9.	Synthèse du complexe III-6	176
10.	Synthèse du complexe III-7	177
11.	Catalyse redistribution du phénylsilane	178
12.	Catalyses d'hydrosilylation	178
13.	Données cristallographiques du complexe III-7	180
F.	Bibliographie	182
IV.	Nouveaux complexes pinces SCN de palladium.....	187
A.	Introduction.....	189
B.	Résultats et discussions.....	196
1.	Synthèse d'un nouveau ligand dissymétrique	196
a.	Design du ligand	196
b.	Stratégie de synthèse	198

2.	Complexation par C-H activation	202
3.	Déprotonation des complexes	209
a.	Stratégies envisageables	209
b.	Exploration des deux stratégies envisagées	211
c.	Incorporation d'un ligand de type L.....	214
4.	Application du nouveau complexe en catalyse.....	218
5.	Etude de l'hémilabilité du bras pyridine	221
a.	Réaction avec la triphénylphosphine.....	221
b.	Réaction avec l'isonitrile	223
c.	Réaction de protonation et déprotonation de la pyridine	227
C.	Conclusions et perspectives	228
D.	Partie expérimentale.....	230
1.	Incorporation du bras pyridine	230
2.	Synthèse du pro-ligand.....	231
3.	Synthèse des complexes pince SCN	232
4.	Déprotonation des complexes pince SCN	235
5.	Procédure générale des catalyses.....	236
6.	Mise en évidence de l'hémilabilité avec PPh ₃	236
7.	Mise en évidence de l'hémilabilité avec l'isonitrile	237
8.	Mise en évidence de l'hémilabilité par protonation.....	238
9.	Mise en évidence de l'hémilabilité par déprotonation.....	238
10.	Données cristallographiques.....	239
a.	Complexe IV-5	239
b.	Complexe IV-6	241
E.	Bibliographie	243
	Conclusion générale	245

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée à l'Université Toulouse III – Paul Sabatier sous la supervision du Professeur Martin Vaca Blanca et du Directeur de Recherche Bourissou Didier entre octobre 2015 et septembre 2018. Les études théoriques ont été réalisées par le Professeur Marron Laurent au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets à l'Université Toulouse III – Paul Sabatier.

Conditions générales de manipulation

Les manipulations nécessitant une atmosphère inerte ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec en utilisant des techniques standard de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont purifiés grâce à un purificateur de solvant (MBraun SPS-800), dégazé *via* « freeze-pump-thaw » et stockés sous atmosphère d'argon. Les solides sont manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Appareillage

Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P ont été effectués sur des appareillages Bruker Avances 300, 400 et 500 MHz. Les caractérisations des composés ont été réalisées en utilisant les spectres 1D ainsi que les analyses 2D de type COSY, HSQC (^{13}C - ^1H), HMBC (^{13}C - ^1H) et (^{31}P - ^1H).

Infra-rouge

Varian 640-IR

Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant la méthode d'ionisation par électrospray avec un spectromètre Waters Xevo G2QTof.

Diffraction des Rayons-X sur mono-cristal

Les études par diffraction des rayons-X ont été réalisées par Saffon-Merceron Natalie et Mallet-Ladeira Sonia sur un diffractomètre Brucker-AXS Quazar APEX II et Brucker D-8 Venture. L'ensemble des mesures ont été réalisées à 193 K sous un flux d'azote froid. L'affinement a été réalisé avec les programmes SHELXS-97 et SHELXL-9

Abréviations

Alk	Alkyle
Ar	Aryle
ArF	Aryle fluoré
Atm	atmosphère
Bn	benzyle
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyle
Cat	Catalyseur
COD	1,5-cyclooctadiène
Conv	conversion
COT	1,3,5-cyclooctatriène
Cp	Cylopendiényle
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényle
Cy	Cyclohexyle
d	doublet
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DBU	1,8-DiazaBicyclo[5.4.0]Undéc-7-ène
DCE	1,2-Dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory
DIEA	Di-iso-propyléthylamine

Dipp	Di-iso-propylphényle
DMSO	diméthylsulfoxyde
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
E	Hétéroatome
ee	excès énantiomérique
éq	équivalent
Et	Ethyle
FLP	Frustrated Lewis Pair
HMDS	bis-(triméthylsilyl) amidure
HOTf	Acide trifluorométhanesulfonique
HSAB	Hard Soft Acid and Base
Int	Intermédiaire
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propyle
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène
L	Ligand de type L
M	Métal de transition
Me	Méthyle
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyle
NHC	N-Hétérocyclique carbène
OAc	Acétate
OTf	Triflate
Ph	Phényle
PMP	para-méthoxyphényle

Abréviations

ppm	partie par million
Pr	Propyle
Prod	Probabilité
PS-DIEA	Di-iso-propyléthylamine supportée sur polystyrène
Py	Pyridine
R	fragment alkyle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	singulet
S	Molécule de solvant
SEI	Substitution Electrophile Intramoléculaire
SMD	Solvation Model Density
t	triplet
ta	température ambiante
^t Bu	<i>tert</i> -Butyle
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TOF	Turn Over Frequency
TON	Turn Over Number
Ts	Tosyle
TS	Transition State
X	Ligand de type X

Introduction générale

Le terme « catalyseur » fut introduit pour la première fois par Berzelius en 1836 et fut défini par Ostwald en 1894. Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être lui-même consommé. Au cours d'une réaction catalytique, le catalyseur subit une série de transformations pour générer le produit et cette série de transformation doit aussi régénérer le catalyseur. Comme sa définition l'indique, un catalyseur peut donc être utilisé dans de faibles proportions par rapport aux réactifs. L'utilisation d'un catalyseur permet d'accroître la sélectivité des réactions, de s'affranchir de conditions dures (hautes températures, produits toxiques, etc.). La catalyse fait partie de l'un des 12 principes de la chimie verte et s'inscrit donc parfaitement dans un cadre de développement durable.

Les complexes organométalliques constituent une majorité des catalyseurs développés. Ces complexes sont connus depuis plus de 200 ans mais leur utilisation en tant que catalyseurs n'a connu un essor considérable qu'à partir de la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Ces catalyseurs contiennent un ou plusieurs centres métalliques entourés par un certain nombre de ligands. Ces derniers peuvent être de simples atomes, des fragments moléculaires ou des molécules à part entière. La réactivité a essentiellement lieu autour du centre métallique et les ligands sont généralement là pour moduler les propriétés stériques et électroniques du métal. Un ligand approprié peut, par exemple, permettre l'activation de liaisons spécifiques ou alors des catalyses asymétriques.

Les chimistes organométalliciens développent de nouveaux complexes organométalliques dans le but d'obtenir des catalyseurs de plus en plus efficaces. Ces avancées peuvent être réalisées de différentes manières. Le chimiste peut décider de moduler le centre actif du catalyseur, c'est-à-dire le métal. Tous les métaux n'ont pas les mêmes propriétés (réactivité, abondance, toxicité, etc.). Le changement de métal impacte donc, non seulement la performance du complexe, mais aussi son accessibilité et sa stabilité. En conservant un même centre métallique, le chimiste peut cependant impacter la réactivité du complexe en jouant sur les ligands. Ces derniers peuvent permettre de moduler l'environnement autour du métal, conduisant également à de nouvelles propriétés catalytiques.

Le procédé Ziegler-Natta est un exemple remarquable d'amélioration d'un système catalytique organométallique au fil des années. Ce processus permet la polymérisation d'éthylène et d' α -oléfines pour obtenir des plastiques. Le premier système qui fut décrit par Ziegler en 1953 est un mélange de TiCl_4 et AlEt_3 . Celui-ci est capable de polymériser l'éthylène

via des séquences de coordination-insertion. Un an plus tard, avec ce même système, Natta prépara et caractérisa le polypropylène isotactique, introduisant ainsi la polymérisation stéréosélective. Ces travaux sur la polymérisation d'oléfines furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1963. Plus tard, la découverte des métallocènes, des complexes à géométrie contrainte et le développements de complexes à partir d'autres métaux de transitions a permis d'obtenir des catalyseurs 100 fois plus actifs et plus sélectifs que le système décrit par Ziegler. Les chimistes sont également capables de contrôler les propriétés des plastiques obtenus. A titre d'exemple, le complexe $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ donne accès à un polyéthylène de 620 000 g/mol et, *via* une simple modulation des ligands, le complexe $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2]$ permet d'obtenir du polyéthylène de 1 500 000 g/mol. De nos jours, ce domaine de recherche représente une activité toujours importante des laboratoires. De récentes avancées ont notamment permis d'étendre ces processus de polymérisations aux métaux tardifs et aux oléfines fonctionnalisées.

Dans un but d'obtenir des systèmes toujours plus efficaces, les chercheurs se sont intéressés vers la fin du XX^{ème} siècle à la coopérativité métal-ligand. L'avènement de ces systèmes directement inspirés du vivant a notamment été initié par les travaux de Noyori sur l'hydrogénation asymétrique. Contrairement aux systèmes classiques, dans lesquels le ligand n'intervient pas directement dans le processus d'activation des substrats, dans les systèmes coopératifs le ligand n'est plus spectateur de la transformation. Ce dernier va directement activer le substrat, par exemple par déprotonation/protonation, en coopération avec le centre métallique. Dans ce contexte, le laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (HFA), plus particulièrement l'équipe des Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables (LBPB), développe depuis quelques années des catalyseurs coopératifs, notamment pour les réactions de cycloisomérisation. Ces derniers sont basés sur un squelette indène fonctionnalisé par deux bras thiophosphinoyles.

A partir de ces résultats, mes travaux au sein de l'équipe ont eu pour but, dans un premier temps, d'étendre le panel de réactivités des complexes développés à une nouvelle réaction de cycloisomérisation. Cette dernière, contrairement aux précédentes développées dans l'équipe, met en jeu 2 substrats, le dioxyde de carbone et des propargylamines/homopropargylamines pour la synthèse d'oxazolidinones. Dans un second temps, afin d'étendre le panel de réactions de ces mêmes complexes, l'activation de liaisons

non ou peu polaires telles que H-H et Si-H a été explorée. Ces études ont conduit à des processus d'hydrogénation, de déshydrogénation et d'hydrosilylation. Finalement, mes derniers travaux ont été consacrés au développement d'un nouveau ligand. Ce dernier présente la particularité d'être hémilabile, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles transformations. Sa coordination au palladium puis sa déprotonation, a conduit au développement d'un nouveau complexe coopératif qui a pu être testé lors de processus de cycloisomérisation.

I. Catalyse coopérative et complexes pince

A. Catalyse coopérative : définition et généralités

La catalyse est généralement définie comme l'action d'un catalyseur pour accélérer voir même favoriser une réaction plutôt qu'une autre sans voir sa structure modifiée à la fin du processus. Depuis le XX^{ème} siècle de nombreux catalyseurs ont été développés et leurs modes d'action ont été largement étudiés. Cependant, dans un but d'améliorer les performances ou de promouvoir de nouvelles réactions, le concept de catalyse multi-centre a émergé plus récemment. Ce concept s'inspire directement du vivant dans lequel ce type de catalyse est constamment impliqué et permet d'atteindre des performances difficilement égalables.

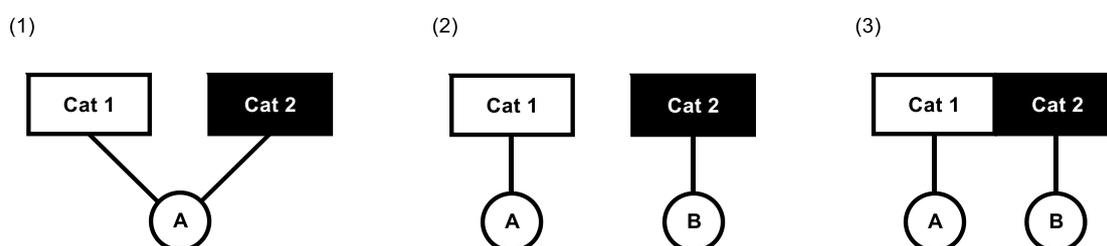


Figure I-1 : systèmes catalytiques multi-centre

Il existe de manière très générale deux grands modes d'activation possible avec les systèmes multi-centres (Figure I-1): (1) l'activation d'un même substrat par les deux centres ou (2) l'activation d'un substrat différent par chaque centre.^{1,2} Lorsque les deux centres catalytiques sont réunis sur une seule et même molécule le catalyseur alors formé est dit « multifonctionnel » (Figure I-1 (3)). L'aldolase de classe II est un exemple de catalyseur naturel multifonctionnel. Cette enzyme permet de catalyser la réaction de formation du D-fructose-1-phosphate à partir du D-glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone phosphate et inversement.³

¹ E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985–13011

² J. Huang, G. F. Swiegers, in *Mech. Catal.* (Ed.: G.F. Swiegers), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**, pp. 219–266.

³ W.-D. Fessner, A. Schneider, H. Held, G. Sinerius, C. Walter, M. Hixon, J. V. Schloss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2219–2221.

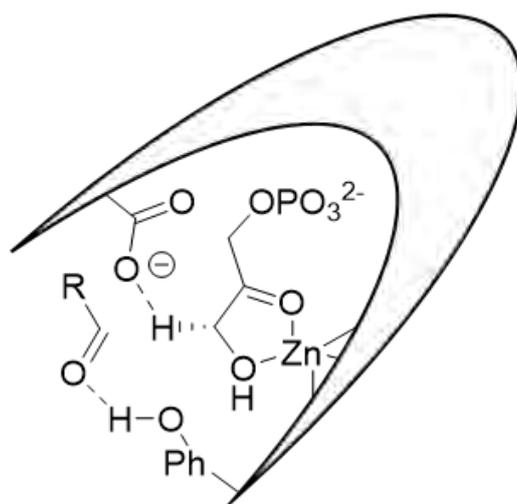


Figure I-2 : mode d'action de l'aldolase de classe II.

Cette enzyme présente 3 centres différents lui permettant d'interagir avec les substrats pour catalyser la réaction : (1) un centre de type acide de Lewis grâce au zinc, (2) un centre de type acide de Brønsted grâce à un phénol et (3) un centre de type base de Brønsted avec l'assistance d'un groupement carboxylate (Figure I-2). Ces nombreuses interactions permettent à l'enzyme de synthétiser quantitativement et énantiosélectivement le produit désiré. Dans cet exemple, les différents centres d'activation sont tous réunis sur un seul catalyseur, cette enzyme est donc un catalyseur dit « multifonctionnel ». Lorsque ces différents centres agissent de concert pour activer un substrat, on parle de catalyse coopérative. Il existe cependant des réactions mettant en jeu deux catalyseurs différents ne possédant chacun qu'un seul centre d'activation. Les différents catalyseurs, dans un cas comme dans l'autre, peuvent être de nature identique ou différente. C'est-à-dire que les deux peuvent être des molécules organiques ou des complexes métalliques mais également être une combinaison des deux. Il émerge alors trois grandes classes de catalyse coopérative, une pour chacun des trois cas et de nombreux systèmes ont été développés pour chacun des cas.⁴ Seulement quelques exemples représentatifs seront décrits ici pour chaque système.

⁴ R. Peters, Ed., *Cooperative Catalysis: Designing Efficient Catalysts for Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015.

1. Coopérativité de type Organique-Organique

Un important défi de la chimie de synthèse est la possibilité de promouvoir des réactions énantiosélectives. De nombreux systèmes enzymatiques existent mais nous ne présenterons ici qu'un système moléculaire.⁵

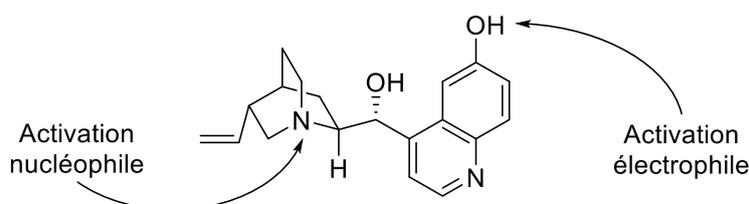


Figure I-3 : catalyseur bi-fonctionnel basé sur un alcaloïde de Cinchona.

Au début des années 2000, le groupe de Deng a publié un système impliquant un catalyseur bi-fonctionnel organique capable de réaliser des additions de Michael avec d'excellents excès énantiomériques pour une large gamme de substrats.⁶ Le catalyseur employé est basé sur un alcaloïde de Cinchona et possède un site capable d'activer un électrophile via une interaction de type liaison hydrogène avec un acide de Brønsted et un autre capable d'activer un nucléophile via une interaction de type liaison hydrogène avec une base de Brønsted (Figure I-3).

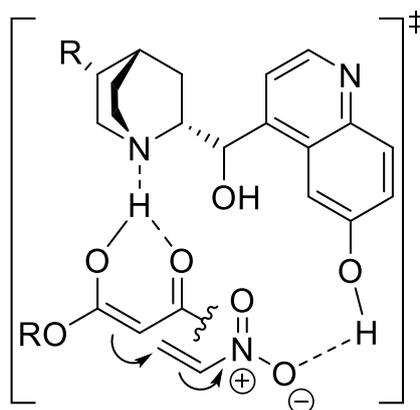


Figure I-4 : mode d'action supposé du catalyseur bi-fonctionnel.

⁵ K. Drauz, H. Gröger, O. May, Eds. , *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis: DRAUZ:ENZYME CAT.3VLS.3ED O-BK*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.

⁶ H. Li, Y. Wang, L. Tang, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9906–9907.

L'efficacité de ce catalyseur est liée aux liaisons hydrogènes formées avec les deux partenaires à coupler.⁷ Ces liaisons hydrogènes vont permettre l'activation des substrats mais également de les « figer » dans la conformation spatiale appropriée afin d'obtenir un excès énantiomérique (Figure I-4). Les deux fragments actifs du catalyseur étant des fragments organiques, ce dernier est un catalyseur bi-fonctionnel de type organique-organique.

La coopérativité de type organique-organique peut également être utilisée pour l'activation de petites molécules.

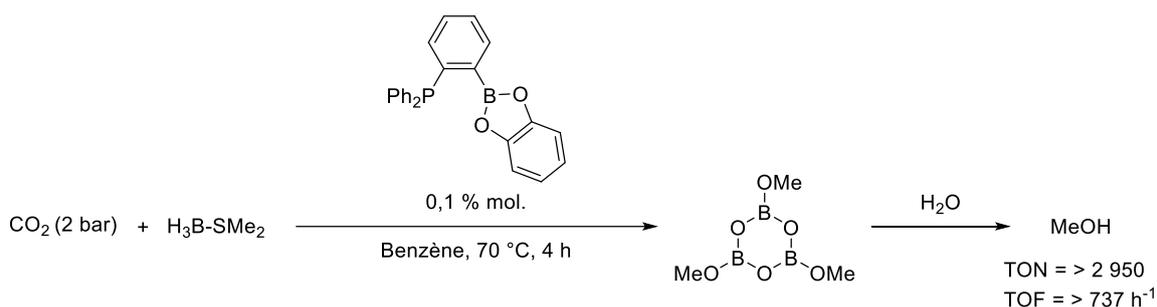


Schéma I-1 : réduction du CO₂ avec une paire de Lewis frustrée.

Un des systèmes permettant la réduction du dioxyde de carbone jusqu'à la formation de méthanol a été développé par Fontaine (Schéma I-1).⁸ Le catalyseur employé est une phosphine-borane de type « FLP », c'est-à-dire que l'acide de Lewis (le bore) et la base de Lewis (le phosphore) ne sont pas en interaction. Cette « frustration » des deux partenaires permet l'activation de petites molécules et notamment du dioxyde de carbone. Ce système permet d'atteindre un TON de quasiment 3 000 et un TOF de plus de 700 h⁻¹ dans des conditions douces (70 °C et 2 bars de CO₂). Comme dans l'exemple précédent, le catalyseur est bi-fonctionnel de type organique-organique. Des études mécanistiques, en partenariat avec l'équipe, ont démontré que l'espèce catalytique est en fait un adduit résultant d'une première activation du dioxyde de carbone.⁹ La formation de cette espèce se fait *via* l'activation du BH₃ par le phosphore et l'activation du CO₂ par le bore.

⁷ H. Li, Y. Wang, L. Tang, F. Wu, X. Liu, C. Guo, B. M. Foxman, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 105–108.

⁸ M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326–9329.

⁹ R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2513–2520.

2. Coopérativité de type Métal-Métal

Un autre exemple de coopérativité est la coopérativité de type métal-métal. Cette dernière implique, comme son nom l'indique, l'utilisation de deux centres métalliques.

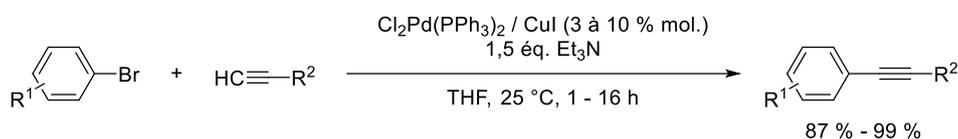


Schéma I-2 : couplage de Sonogashira catalysé par du palladium et du cuivre.

L'une des applications les plus connues pour ce type de système est certainement le couplage carbone-carbone de Sonogashira (Schéma I-2).¹⁰ Ce couplage fait intervenir un catalyseur de palladium et un catalyseur de cuivre pour former des liaisons C(sp²)-C(sp).

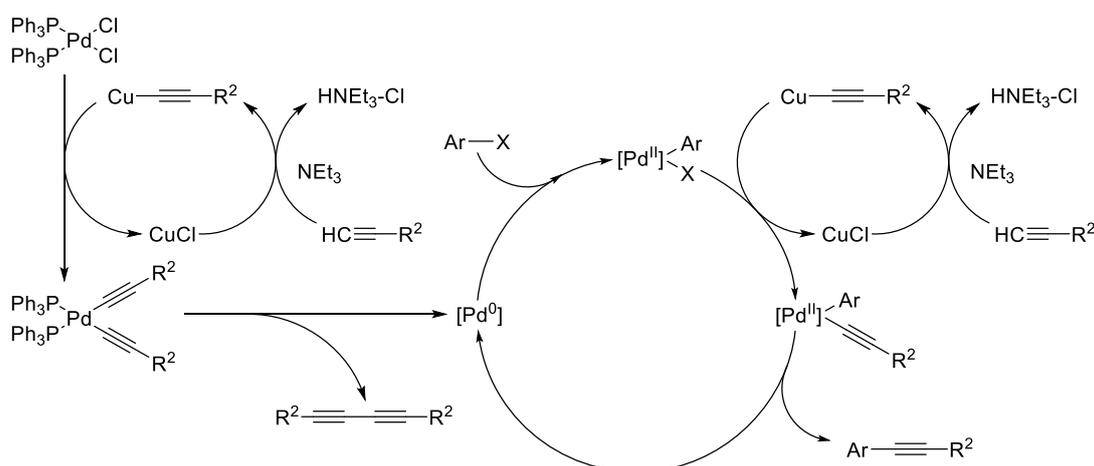


Schéma I-3 : cycle catalytique proposé pour le couplage de Sonogashira.

Le mécanisme proposé pour cette réaction de couplage est, dans un premier temps, la réduction du précurseur de Pd(II) en Pd(0) grâce à une double transmétallation (Schéma I-3). Cette transmétallation est possible car le cuivre, assisté par une base, va activer l'alcyne pour le transférer ensuite sur le palladium. Le Pd(0) est ensuite généré par l'élimination réductrice des deux alcynes transférés par le cuivre. Le palladium peut ensuite activer la liaison Ar-X pour former le produit d'addition oxydante. Une troisième transmétallation au cuivre va ensuite avoir lieu et le produit de couplage va être libéré par élimination réductrice. Le palladium et le cuivre agissent donc de concert pour activer chacun un des deux partenaires du couplage.

¹⁰ K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46–49.

3. Coopérativité de type Métal-Organique bi-moléculaire

Un des exemples impliquant un catalyseur organique et un catalyseur métallique est la réaction de couplage énantiosélective entre une imine et un alcyne développé par le groupe d'Arndtsen.¹¹

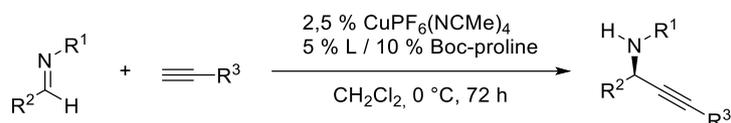


Schéma I-4 : réaction de couplage énantiosélectif d'une imine avec un alcyne.

La réaction fait intervenir un complexe de cuivre pour activer l'alcyne et un acide aminé qui va servir à induire l'énantiosélectivité (Schéma I-4). Ce système a permis d'obtenir de très bons excès énantiomériques allant de 89 à 99 % avec un large éventail de substrats.

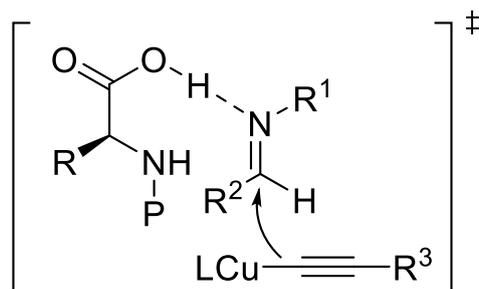


Schéma I-5 : mode d'action proposé du couplage alcyne/imine.

L'acide aminé a plusieurs rôles au sein de ce système. Tout d'abord, il est là pour permettre l'activation de l'imine *via* une liaison hydrogène (Schéma I-5). Ensuite, toujours grâce à cette liaison hydrogène, il va favoriser la formation, au niveau de l'état de transition, d'un diastéréoisomère par rapport l'autre grâce à une induction asymétrique externe. De son côté, comme dans le cadre du couplage de Sonogashira, le cuivre, *via* la formation de l'acétylure de cuivre, va permettre le transfert de ce groupement sur l'imine activée. Cet exemple est donc une fois de plus un exemple dans lequel les deux catalyseurs agissent chacun sur un substrat différent pour permettre la réaction.

¹¹ Y. Lu, T. C. Johnstone, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11284–11285.

4. Coopérativité métal-ligand

En catalyse organométallique classique, les ligands étaient exclusivement utilisés pour moduler les propriétés stériques et électroniques du métal jusqu'à ce que le concept de ligand non-innocent commence à émerger à la fin des années 90. Cette terminologie fut introduite par Jørgensen en 1966.¹² Un ligand est qualifié de rédox non-innocent lorsqu'il ne permet pas de déterminer de façon claire le degré d'oxydation du centre métallique. L'un des premiers exemples fut décrit en 1885 par Butin.¹³

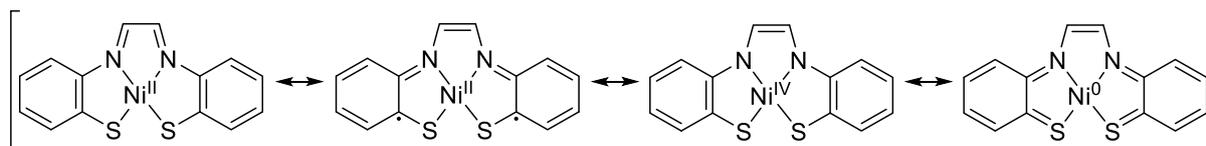


Figure I-5 : formes limites d'un complexe de nickel coordonné par un ligand non-innocent.

Le complexe de nickel développé est tétra-coordiné par un ligand de type N₂S₂ avec un système π délocalisé sur l'ensemble de la molécule (Figure I-5). Cette délocalisation a pour effet de ne pas permettre la détermination de manière univoque du degré d'oxydation du nickel. 4 formes limites peuvent être écrites, deux d'entre elles sont des complexes de nickel (II), une un complexe de nickel (IV) et la dernière un complexe de nickel (0). La dénomination de « ligand non-innocent » est donc généralement attribuée à des ligands capables de transférer des électrons vers/depuis le centre métallique. Les complexes formés avec ces ligands sont appelés « rédox non-innocent ». Un autre type de non-innocence est la non-innocence « chimique ». Dans le cadre de ces ligands, le degré d'oxydation du métal peut être déterminé sans ambiguïté. Cependant les ligands sont acteurs lors du processus d'activation du substrat et sont donc chimiquement modifiés lors de la réaction. En fin de processus, ils retrouvent leur structure originelle. Il convient mieux de nommer ces derniers « ligands chimiquement coopératifs ». Ces modifications chimiques sont généralement de type protonation/déprotonation. Quelle que soit le type de ligand employé, au cours du processus ce dernier et le métal agissent, dans la plupart des cas, en synergie pour faciliter la réaction

¹² C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.

¹³ E. K. Beloglazkina, A. A. Moiseeva, A. A. Chizhevskii, B. N. Tarasevich, N. V. Zyk, K. P. Butin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1990–2004.

chimique. De nombreux livres et revues sont consacrés à ce type de catalyseurs.^{14,15} Ici, seulement quelques exemples seront présentés pour chaque type de ligand et nous nous intéresserons plus particulièrement aux ligands de type « chimiquement » coopératif.

a. Ligand rédox non-innocent

Les ligands rédox coopératifs peuvent être vus comme des réservoirs à électrons capables de se vider ou de se remplir en fonction de la demande électrochimique de l'étape élémentaire. Ces ligands sont généralement employés avec les métaux de transitions de la première période. En effet, ces derniers sont plus sujets aux processus mono-électronique mais associés à des ligands rédox non-innocents peut permettre ainsi de promouvoir des réactions à deux électrons.

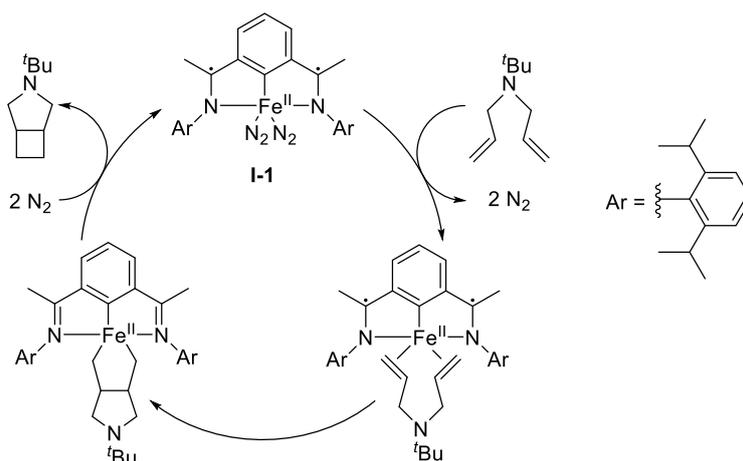


Schéma I-6 : cycloaddition [2+2] catalysée par le complexe de fer développé par Chirik.

Un des exemples les plus remarquables dans ce domaine est le complexe de fer développé par Chirik.¹⁶ Le complexe formel de Fe(0) préparé avec le ligand pyridine-diimine (dpi) est en fait un complexe de Fe(II). Deux électrons du Fe(0) sont transférés vers le ligand pour former le ligand dpi²⁻ et générer ainsi une espèce active en catalyse (**I-1**) (Schéma I-6). Cette espèce est notamment capable de catalyser des réactions de cycloaddition de type [2+2].¹⁷ Au cours

¹⁴ M. Trincado, H. Grützmacher, in *Coop. Catal.*, Wiley-Blackwell, **2015**, pp. 67–110.

¹⁵ J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.

¹⁶ S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.

¹⁷ M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341

du processus, le ligand coopératif permet au fer de rester constamment au degré d'oxydation II. Après la coordination du diène au centre métallique, les deux électrons requis pour réaliser le couplage oxydant C-C sont fournis par le ligand et quand l'élimination réductrice a lieu, les deux électrons restant sur le métal sont transférés vers le ligand.

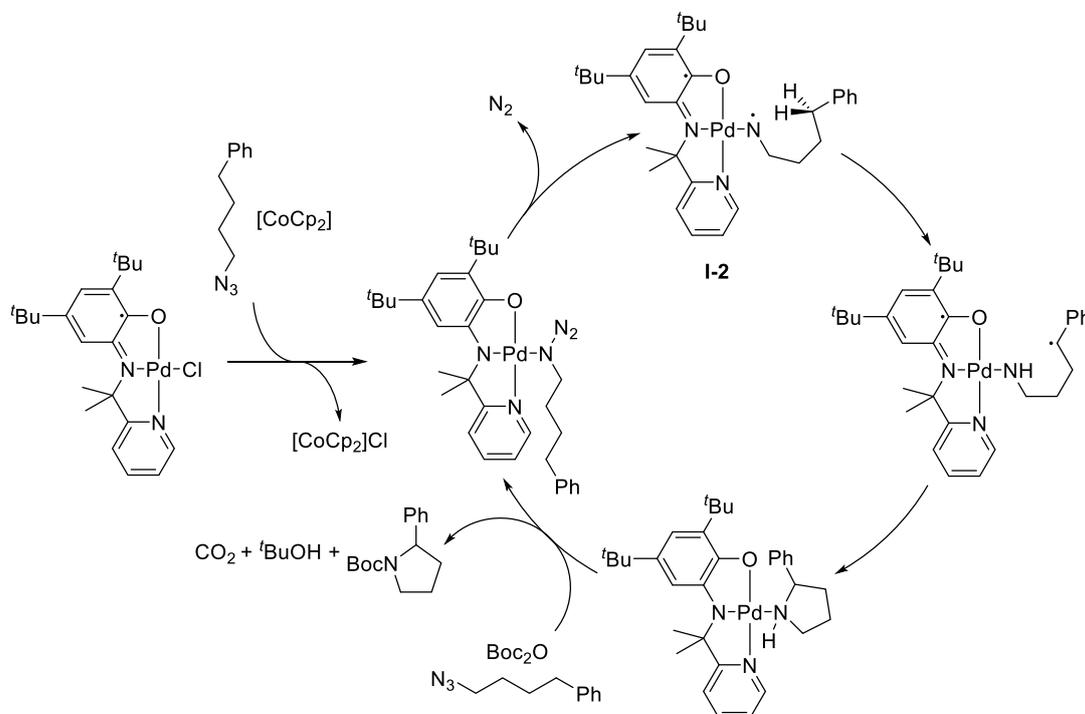


Schéma I-7 : cycle catalytique proposé pour la C(sp³)-H amination avec le complexe développé par van der Vlugt.

L'utilisation de ligands rédox non-innocents n'est pas exclusivement réservée aux métaux de la première période. Le complexe de palladium développé par van der Vlugt constitue un exemple impliquant un ligand rédox actif employé avec un métal de la deuxième période.^{18,19} Basé sur un ligand pince avec un bras phénolate, et un palladium (II), ce dernier permet *via* des transferts mono-électroniques l'amination intramoléculaire de liaison C(sp³)-H à partir d'azotures (Schéma I-7). Lors de la première étape du cycle catalytique, un transfert mono-électronique a lieu du ligand vers le substrat coordonné au centre métallique, permettant ainsi de favoriser le départ d'azote. Le complexe **I-2** ainsi généré est un di-radical, avec un radical centré sur le ligand pince et le second sur l'azote du substrat. Le nitrene peut ensuite abstraire un hydrogène de la chaîne alkyle du ligand générant un radical carbo-centré. Un transfert mono-électronique de l'azote du substrat vers le complexe va alors permettre aux radicaux

¹⁸ D. L. J. Broere, B. de Bruin, J. N. H. Reek, M. Lutz, S. Dechert, J. I. van der Vlugt, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11574–11577.

¹⁹ D. L. J. Broere, N. P. van Leest, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8603–8611.

carbo-centré d'attaquer le doublet non liant de l'azote pour conduire à l'amination de ce dernier. Comme lors de l'exemple précédent, au cours de la réaction, le degré d'oxydation du métal reste inchangé, formellement Pd (II).

Au cours de ces processus, les ligands redox non-innocents ne sont pas impliqués chimiquement lors de la transformation. Aucune liaison n'est créée ou cassée sur ces derniers. Ces ligands sont acteurs dans le processus par transfert d'électrons.

b. Ligand chimiquement coopératif

Les ligands dits « chimiquement » coopératifs, contrairement aux ligands rédox coopératifs, sont modifiés structurellement au cours de la réaction. Cette modification entraîne la création/la rupture de nouvelles liaisons au sein du ligand. La synergie entre le centre métallique et le ligand permet d'accéder à de nouvelles réactions, grâce notamment à l'activation de liaisons fortes dans des conditions douces. Ces complexes peuvent être classés en trois catégories : (1) les complexes dont l'atome actif du ligand coopératif est directement coordonné au métal, (2) les complexes qui permettent l'activation du substrat via un processus d'aromatisation/désaromatisation du ligand et (3) les autres types de ligands chimiquement coopératifs.

i. Coopérativité métal-ligand M-X

La famille des complexes organométalliques impliquant une coopérativité « directe » de la liaison M-X la plus connue est certainement celle composée par les complexes développés par Noyori.²⁰

²⁰ H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703–1707.

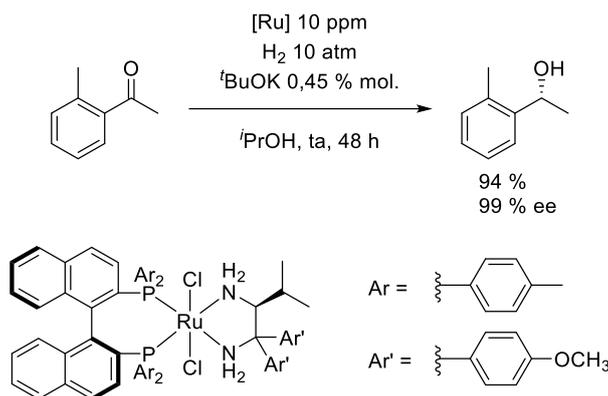


Schéma I-8 : hydrogénation énantiosélective catalysée par le complexe de ruthénium développé par Noyori.

Ces complexes permettent la réduction de cétones en alcools, à partir de dihydrogène, de manière énantiosélective et dans des conditions douces (Schéma I-8). Les rendements atteints sont excellents tout comme les excès énantiomériques. Le mécanisme de cette réaction est identique à une autre génération de ces complexes développée par Noyori et Ikariya. Tout aussi efficace et toujours basé sur des complexes de ruthénium avec un ligand amine bidente, ce dernier permet de s'affranchir du dihydrogène en utilisant l'isopropanol comme source de H₂.²¹

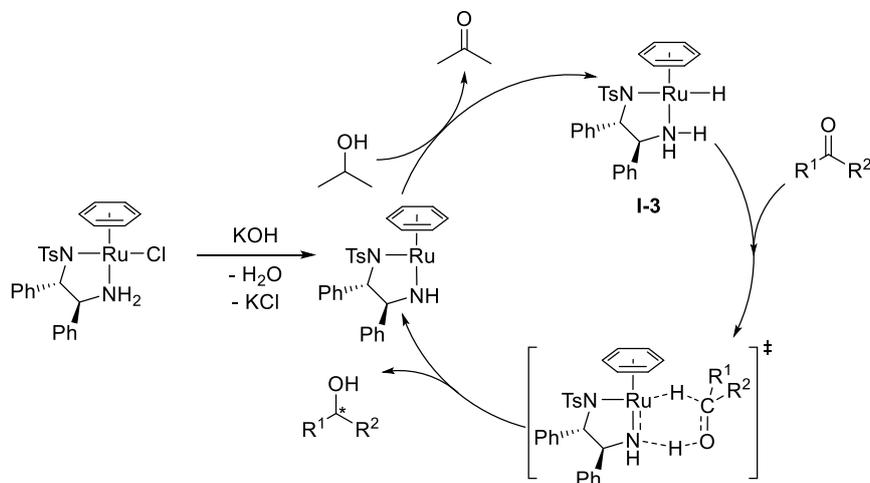


Schéma I-9 : cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation asymétrique de cétones avec le complexe développé par Ikariya et Noyori.

De nombreuses études mécanistiques combinant résultats expérimentaux et théoriques ont permis de proposer un cycle catalytique impliquant une coopérativité métal-ligand (Schéma

²¹ S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563.

I-9).^{22,23} Dans un premier temps le précurseur développé par Noyori et Ikariya va conduire à la formation de l'espèce active par déprotonation du ligand et abstraction du chlorure. L'espèce résultante de cette transformation est formellement un complexe de ruthénium (II) à 16 électrons de valence. Ce dernier va donc être en mesure de déshydrogéner le solvant (isopropanol) pour reprotone le ligand et générer un complexe hydrure de ruthénium (II) à 18 électrons de valence (**I-3**). Un transfert concerté du proton de l'amine vers l'oxygène de la cétone et de l'hydrure du ruthénium vers le carbone de la cétone a ensuite lieu via un état de transition à 6 centres. Cette étape est l'étape clef, la synergie entre le ligand coopératif et le métal permet l'obtention de bons excès énantiomériques. Pour ces travaux sur l'hydrogénation asymétrique catalysée, Noyori a été récompensé par le prix Nobel de chimie en 2001.

Les exemples précédents présentent une coopérativité mettant en jeu une liaison de type M-amine. Il existe cependant d'autres types de liaisons M-X permettant de réaliser des processus d'hydrogénation. Le système développé par Peters met par exemple en jeu une liaison de type M-B.²⁴

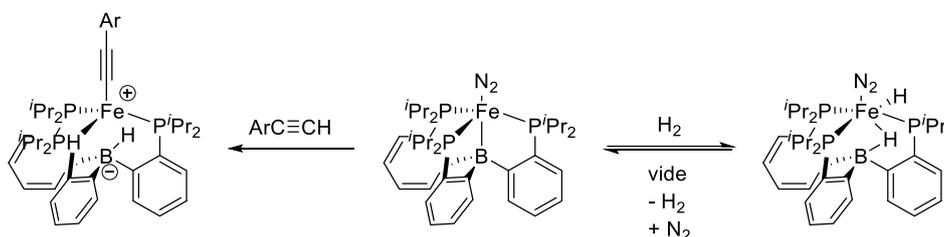


Schéma I-10 : activation de H_2 et $C(sp)-H$ avec le complexe coopératif développé par Peters.

Ce complexe est un complexe de $Fe(0)$ d'azote coordonné par trois phosphores et qui va, du fait de son bas degré d'oxydation, effectuer une donation σ vers l'atome de bore. Ce dernier joue alors le rôle de ligand Z. C'est autour de cette liaison que l'activation de petites molécules va pouvoir avoir lieu (Schéma I-10). En effet, cette espèce peut activer des liaisons comme les $C(sp)-H$ ou encore la liaison $H-H$ du dihydrogène de manière réversible. Cette activation de dihydrogène à température ambiante a été mise à profit lors de réactions d'hydrogénation de liaisons carbone-carbone multiples.

²² M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466–1478.

²³ C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.

²⁴ H. Fong, M.-E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062.

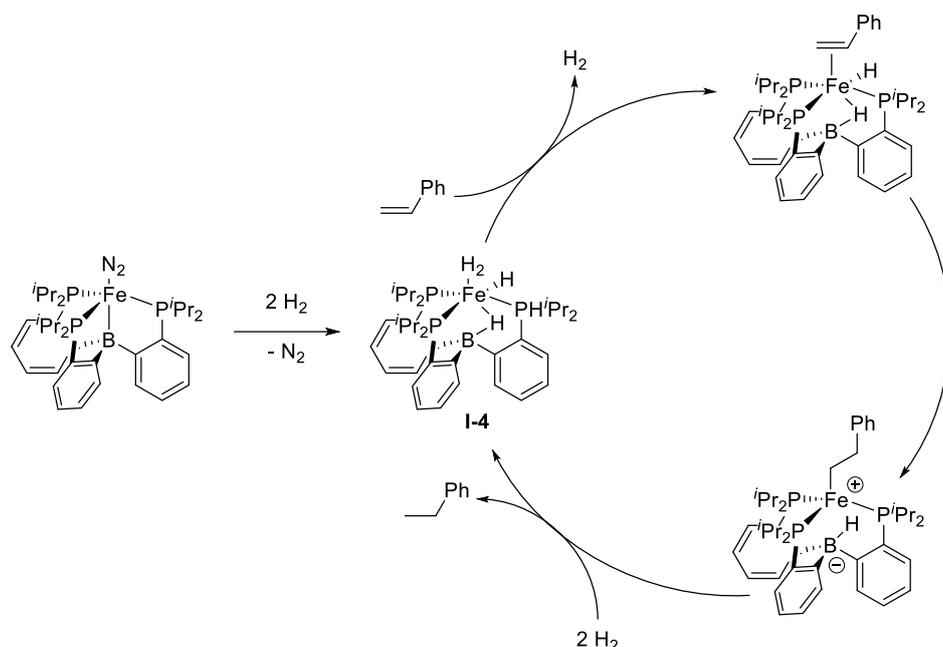


Schéma I-11 : cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation d'alcènes avec le complexe coopératif développé par Peters.

Le précurseur de fer réagit dans un premier temps avec une première molécule de dihydrogène activée grâce à la coopérativité métal-ligand (Schéma I-11). Dans un second temps l'azote est déplacé par une seconde molécule de H_2 pour former l'espèce dormante **I-4**. Une molécule de styrène déplace ensuite le H_2 pour se coordiner au centre métallique. Le styrène va pouvoir ensuite s'insérer dans la liaison métal-hydrure pour former le complexe alkyle correspondant. Le produit peut ensuite être libéré par hydrogènoxydation ou β -H transfert depuis le borate. Les auteurs penchent plus vers cette deuxième possibilité. On pourrait supposer au vue de la proximité du fer et du bore que l'état de transition permettant l'activation du dihydrogène est un cycle à 4 chaînons. Ce serait donc cette proximité spatiale entre ces deux atomes qui leur permettrait d'agir ensemble pour activer le H_2 dans des conditions douces. Cependant un mécanisme d'addition oxydante pourrait également permettre de former la même espèce. Aucun indice ne permet de faire la distinction entre les deux modes d'activation mais une étude théorique récente semble indiquer, que l'activation du dihydrogène se fasse *via* une étape d'addition oxydante puis migration d'un hydruure sur le bore.²⁵

²⁵ J. Zhang, J. Lin, Y. Li, Y. Shao, X. Huang, C. Zhao, Z. Ke, *Catal Sci Technol* **2017**, 7, 4866–4878.

Il existe également des exemples de ligands coopératifs impliquant des atomes de carbone en position α du centre métallique. Un complexe de ce type a été décrit par Piers en 2013.²⁶

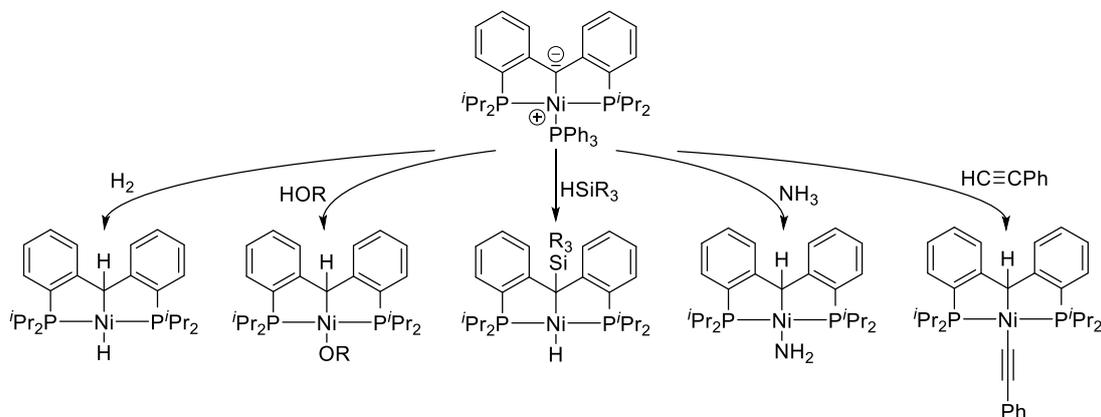


Schéma I-12 : activation de différentes liaisons E-H avec le complexe coopératif développé par Piers.

Ce complexe est un complexe pince de type $PC(sp^3)P$ de nickel (II) et le doublet libre sur le carbone en α du nickel permet à ce système d'activer de nombreuses liaisons E-H dans des conditions douces (Schéma I-12). Ce complexe permet par exemple l'activation instantanée à température ambiante du dihydrogène. Le centre métallique va servir d'accepteur d'hydruure et le carbanion va jouer le rôle d'accepteur de proton. Plus récemment, Piers a décrit avec le même complexe l'activation de liaison Si-H pour générer un complexe hydruure de nickel et silyler le carbone.²⁷ Une étude mécanistique a été menée et il semblerait que cette activation se fasse via un état de transition à 4 centres, permis par la proximité spatiale des deux partenaires. Aucune application catalytique n'a encore été décrite avec ce complexe. Contrairement aux complexes décrits par Noyori et Peters, la liaison C-H créée par l'activation d'un substrat est peut-être trop forte pour permettre au carbanion d'être régénéré facilement en fin de réaction.

Les sites coopératifs des ligands précédents impliquent tous des éléments de la première rangée (N, B et C) mais il existe aussi des exemples avec des atomes plus lourds et notamment avec le soufre. Le complexe de ruthénium développé par Oestreich en est un exemple.²⁸

²⁶ D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776–11779.

²⁷ E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem Commun* **2016**, *52*, 1361–1364.

²⁸ T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.

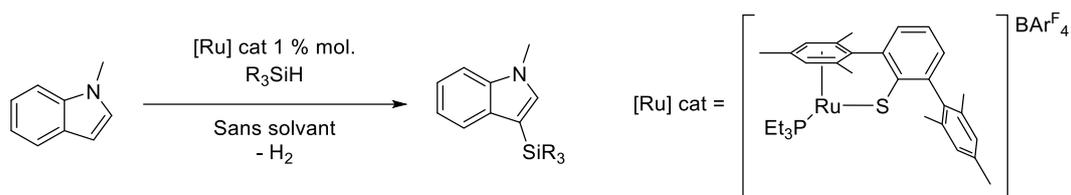


Schéma I-13 : réaction de silylation du carbone C3 l'indole catalysée par le complexe de ruthénium développé par Oestreich.

Le catalyseur développé est un complexe de ruthénium (II) à 16 électrons de valence. Ce dernier permet, grâce au soufre anionique et à la basse coordination du centre métallique, de réaliser la silylation déshydrogénante du 1-méthylindole en position 3 (Schéma I-13).

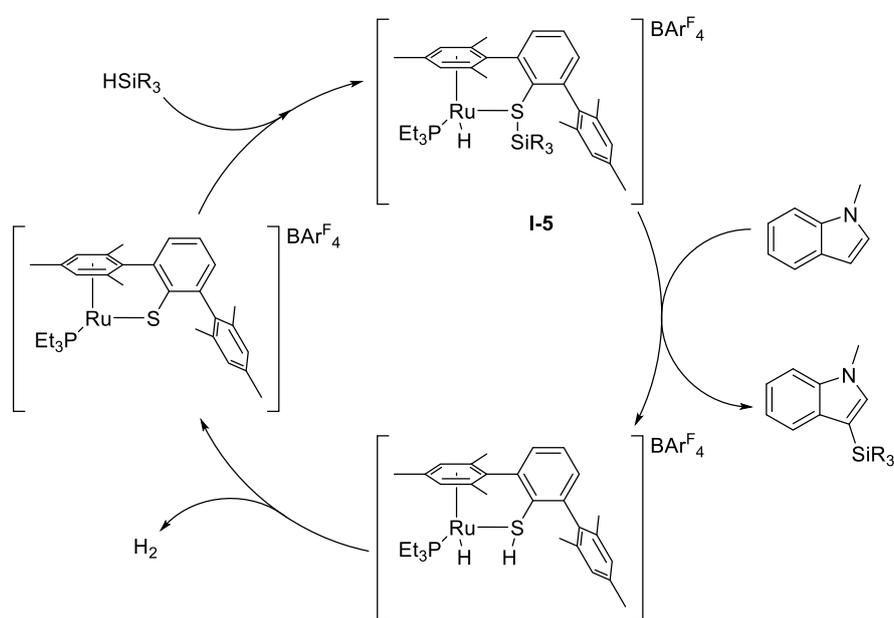


Schéma I-14 : cycle catalytique proposé pour la silylation de l'indole avec le complexe développé par Oestreich.

La première étape du cycle catalytique proposé est l'activation de la liaison H-Si (Schéma I-14). Cette activation ne se fait pas *via* une addition oxydante mais *via* un mécanisme concerté, impliquant un état de transition à quatre centres, grâce à la proximité spatiale du centre métallique et de l'atome de soufre coopératif.²⁹ Le complexe **I-5** résultant de cette activation est un complexe hydruire de ruthénium (II) hexa-coordiné à 18 électrons de valence. Les auteurs proposent ensuite une attaque de l'indole sur le silicium puis la déprotonation de l'espèce générée par le soufre. Le complexe de départ peut ensuite être régénéré par déshydrogénation.

²⁹ T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.

Les quatre exemples que nous avons vu précédemment impliquent tous des métaux de transitions tardifs et c'est généralement le cas de la plupart des complexes coopératifs décrits dans la littérature. Le complexe décrit par Bergman et Andersen est un des rares exemples avec un métal de transition précoce.³⁰

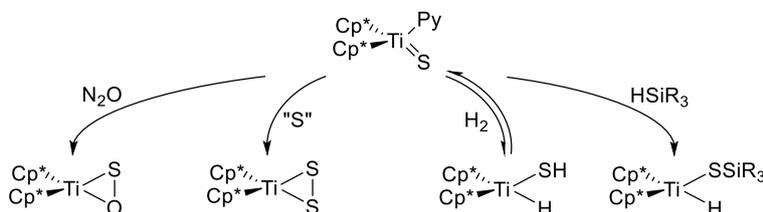


Schéma I-15 : activation de petites molécules par le complexe de Ti développé par Andersen.

Le complexe préparé est un complexe de Ti(IV) à 18 électrons de valence. La particularité de ce dernier réside dans la double liaison titane-soufre qui va pouvoir s'adapter et permettre à ce complexe de réagir avec différentes petites molécules (Schéma I-15). Cette coopérativité métal-ligand permet par exemple, comme dans le cadre du complexe développé par Oestreich, l'activation de silane pour former un complexe hydrure de titane et une liaison soufre-silicium, ou alors d'activer réversiblement le dihydrogène. Une étude mécanistique via des marquages isotopiques (HD) a été menée. L'absence de H₂ ou D₂, a permis aux auteurs de la publication de conclure que cette activation était concertée. Une fois de plus, ce type d'état de transition qui permet l'activation de molécules dans des conditions douces est rendu possible par la proximité spatiale entre le métal et l'atome coopératif.

A travers ces exemples, on aura donc eu un aperçu des réactivités que permettent les ligands coopératifs quand cette coopération se fait directement au niveau de liaisons M-X. Cette configuration particulière permet le passage par des états de transition à 4 centres relativement bas en énergie et rend possible l'activation de petites molécules dans des conditions douces.

³⁰ Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510.

ii. Processus d'aromatisation/désaromatisation

Un autre type de ligands coopératifs que l'on retrouve communément sont les ligands capables de réorganiser leurs électrons π . Ces derniers permettent l'activation de substrats par des processus d'aromatisation/désaromatisation en fonction des liaisons créées ou cassées. Un des premiers exemples à avoir vu le jour est un complexe de ruthénium développé par Shvo à la fin du XX^{ème} siècle.³¹

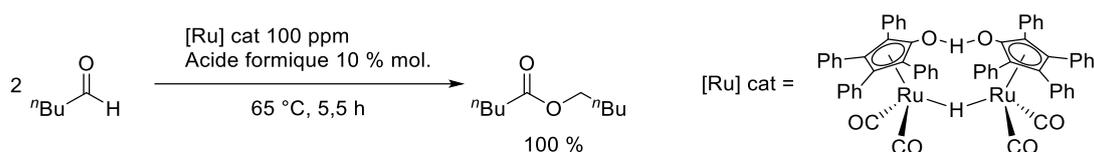


Schéma I-16 : réaction de dismutation d'un aldéhyde catalysée par le complexe de Shvo.

Le système développé permet de réaliser l'hydrogénation d'aldéhydes en alcools puis la déshydrogénation de l'hémiacétal résultant de l'addition de l'alcool sur l'aldéhyde pour former l'ester (Schéma I-16). Le catalyseur est très performant et seulement 50 ppm du dimère sont nécessaires pour atteindre des rendements de 100 % sur un substrat tel que le pentanal.

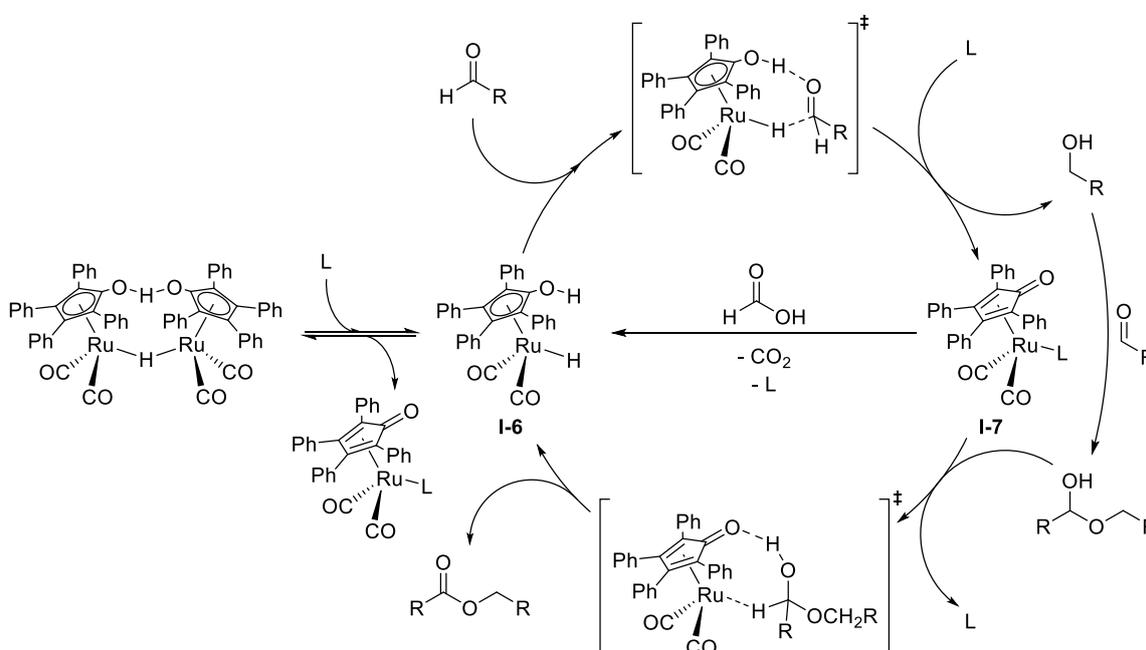


Schéma I-17 : cycle catalytique de dismutation d'un aldéhyde catalysée par le complexe de Shvo.

³¹ N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885–3891.

Le dimère de ruthénium est le précurseur de l'espèce catalytiquement active (Schéma I-17).³² Il se sépare en deux entités, la première est un complexe hydrure avec un ligand pentadiényle hydroxy coordonné de façon η^5 à un ruthénium (II). Deux molécules de CO viennent compléter la sphère de coordination pour former le complexe **I-6** à 18 électrons de valence. Dans cette configuration, le ligand pentadiényle est donc aromatique. Cette espèce va pouvoir transférer un hydrure depuis le centre métallique et un proton depuis le groupement hydroxyle pour hydrogéner de manière concertée l'aldéhyde. Après le transfert, le ligand va être oxydé par le centre métallique et un ligand de type L va compléter la sphère de coordination. Le complexe résultant de cette étape est donc un ruthénium (0) penta-coordiné à 18 électrons de valence (**I-7**). Cette espèce va pouvoir déshydrogéner l'hémiacétal généré par l'addition nucléophile de l'alcool sur l'aldéhyde pour régénérer l'espèce active (**I-6**). La seconde moitié du dimère est l'espèce résultant de la déshydrogénation de l'espèce active (**I-7**). L'espèce active peut être formée à partir de cette dernière en utilisant de l'acide formique comme donneur de dihydrogène. Le sous-produit de la réaction étant le CO_2 , la libération de ce gaz permet de favoriser la réaction.

De nos jours, un des acteurs principaux dans le domaine des ligands coopératifs via une aromatisation/désaromatisation est le groupe de Milstein.³³

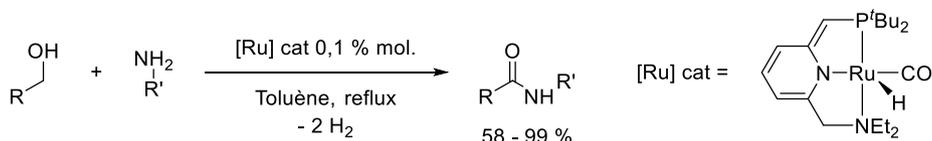


Schéma I-18 : réaction de formation d'amide catalysée par le complexe développé par Milstein.

Le catalyseur développé par Milstein est également un catalyseur de ruthénium (Schéma I-18). Le centre métallique est coordonné par un ligand pince comportant une amine, une pyridine et une phosphine, une molécule de monoxyde de carbone et un hydrure. Le ruthénium est donc formellement au degré d'oxydation II et le complexe possède 16 électrons de valence. La particularité de ce catalyseur réside dans le fait que l'hétérocycle azoté à 6 chaînons n'est pas aromatique. Ce complexe est, par exemple, capable de réaliser une double déshydrogénation pour former un amide à partir d'un alcool et d'une amine avec 0,1 % molaire de catalyseur.

³² D. G. Gusev, D. M. Spasyuk, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6851–6861.

³³ Chidambaram Gunanathan, Yehoshoa Ben-David, David Milstein, *Sci. New Ser.* **2007**, *317*, 790–792.

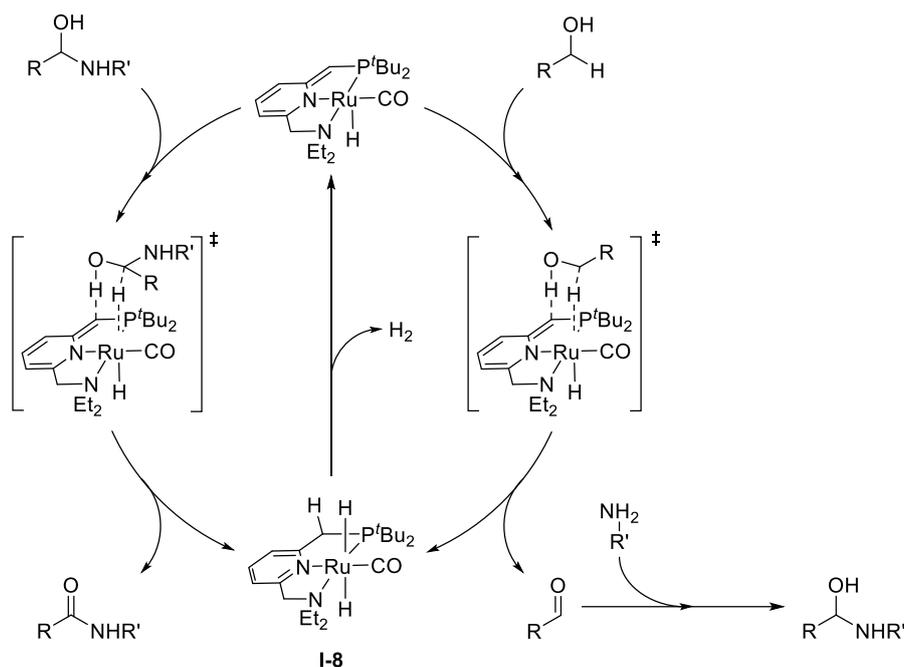


Schéma I-19 : cycle catalytique pour la formation d'amide catalysé par le complexe développé par Milstein.

Le mécanisme passe dans un premier temps par la déshydrogénation de l'alcool (Schéma I-19).³⁴ Cette étape se fait de manière concertée et l'addition d'un proton a lieu sur le ligand, plus précisément sur le bras =CH-P^tBu₂. Après cette étape de déshydrogénation, le complexe est un complexe dihydruure de ruthénium (II) à 18 électrons de valence (**I-8**). Cette conservation du degré d'oxydation est permise grâce à l'aromatisation du ligand pince. Cette aromatisation est également la force motrice de cette étape. Le complexe ainsi généré se déshydrogène pour reformer le complexe de départ. L'aldéhyde formé réagit ensuite avec l'amine pour former un hémiaminal. Ce dernier va ensuite être déshydrogéné de la même manière que l'alcool pour former l'amide correspondant. Au cours du cycle, le ligand s'aromatise ou se désaromatise pour permettre que le processus ait lieu.

Le groupe de Yamaguchi a également développé un complexe coopératif de ce type et l'a appliqué à la déshydrogénation d'alcools.³⁵

³⁴ H. Li, X. Wang, F. Huang, G. Lu, J. Jiang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 5233–5247.

³⁵ R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790–12794.

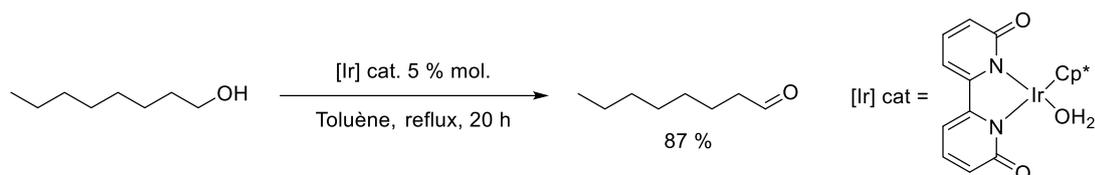


Schéma I-20 : déshydrogénation d'un alcool catalysé par le complexe développé par Yamaguchi.

Le complexe développé est un complexe d'iridium (III) (Schéma I-20). Ce dernier est coordonné par un ligand bidenté de type bipyridonate, un penta-méthyle cyclopentadiényle et une molécule d'eau. Sous cette forme, le complexe est donc formellement à 18 électrons de valence. Comme lors de l'exemple précédent, le ligand coopératif est dans une forme non-aromatique. Lorsqu'un alcool aliphatique primaire non-activé est mis en présence de ce complexe, l'aldéhyde correspondant peut être obtenu par déshydrogénation. De plus, contrairement aux autres systèmes décrits précédemment, le complexe de Yamaguchi est le seul à permettre la synthèse d'aldéhydes.

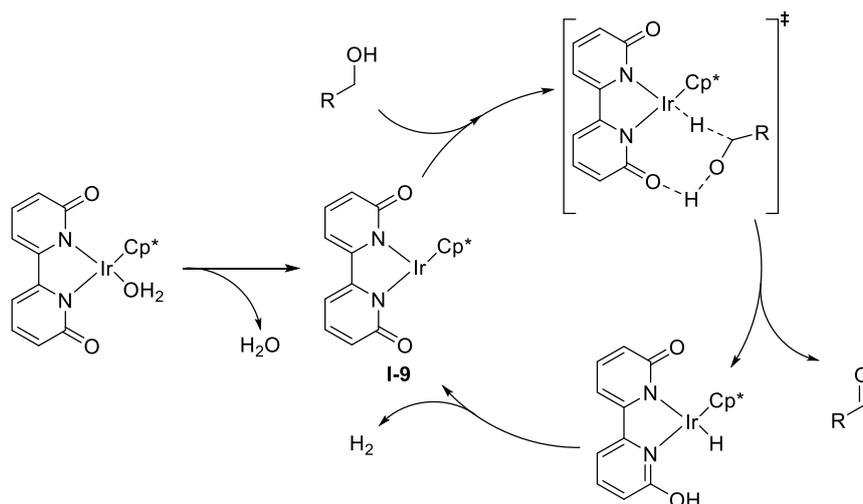


Schéma I-21 : cycle catalytique pour la déshydrogénation d'alcool catalysé par le complexe développé par Yamaguchi.

La première étape, pour générer l'espèce active, est la perte de la molécule d'eau coordonnée au centre métallique (Schéma I-21).³⁶ Cela permet de former le complexe d'iridium (III) **I-9** à 16 électrons de valence. Cette espèce va pouvoir ensuite déshydrogéner l'alcool pour former l'aldéhyde via un mécanisme concerté. Cette activation de l'alcool permet de retrouver l'aromaticité d'un cycle. Au cours de ce processus, le degré d'oxydation du métal ne change pas. Il se forme donc un complexe d'iridium (III) hydruure à 18 électrons de valence. Ce dernier

³⁶ G. Zeng, S. Sakaki, K. Fujita, H. Sano, R. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010–1020.

se déshydrogène alors pour reformer l'espèce active du cycle catalytique (**I-9**). Ce mécanisme est donc similaire aux deux autres que nous avons vu et ces trois complexes sont tous mis en jeu dans des processus d'hydrogénation/déshydrogénation.

Un complexe original du point de vue de sa réactivité est le complexe de palladium développé par Vigalok. En effet, ce dernier, en plus d'être l'un des rares exemples de complexes chimiquement coopératifs impliquant le palladium, permet de faire des couplages carbone-carbone grâce à une aromatisation/désaromatisation du ligand.³⁷

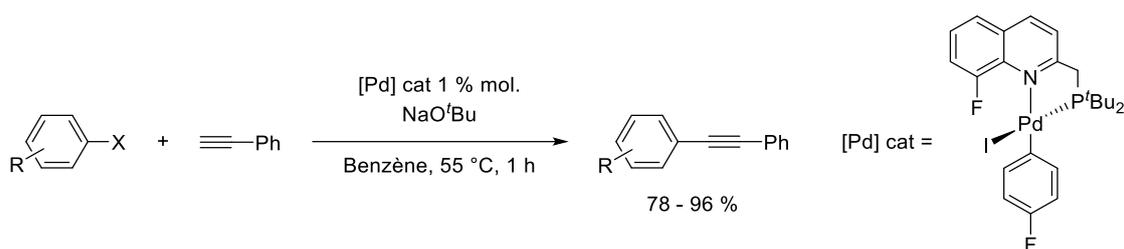


Schéma I-22 : réaction de couplage de Sonogashira catalysée par le complexe développé par Vigalok.

Le complexe employé est un complexe de palladium (II) à 16 électrons de valence (Schéma I-22). Comme pour les trois autres exemples précédents, le ligand s'aromatise et se désaromatise au cours du processus catalytique. Ce complexe permet de réaliser des couplages de type Sonogashira en s'affranchissant du co-catalyseur métallique de cuivre. Une base plus forte est cependant requise.

³⁷ A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 967–970.

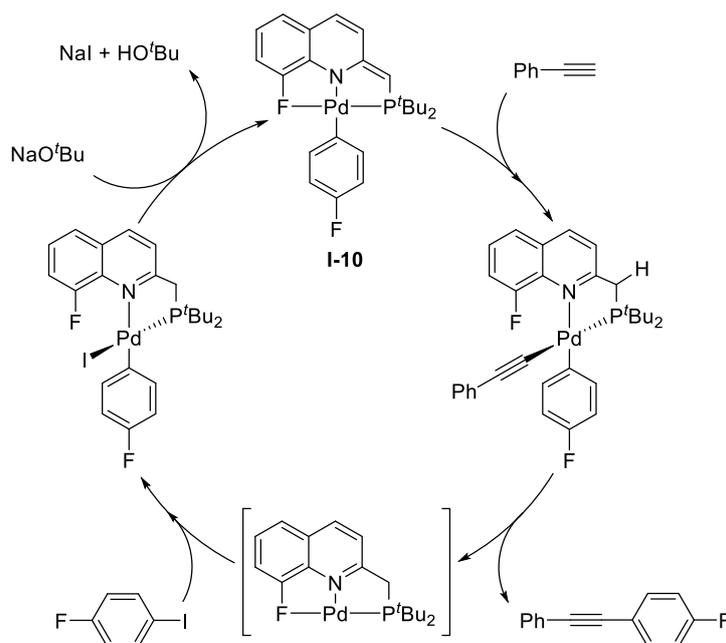


Schéma I-23 : cycle catalytique proposé pour le couplage Sonogashira avec le complexe développé par Vigalok.

La première étape du cycle catalytique proposé est la déprotonation du bras $\text{-CH}_2\text{-pyridine}$ pour générer un ligand non-aromatique et l'abstraction de l'iodure (Schéma I-23). Cette étape est certainement favorisée par la précipitation de l'iodure de sodium et conduit à la formation du complexe de palladium (II) (**I-10**). L'alcyne est ensuite déprotoné par ce complexe, permettant de restaurer l'aromaticité du ligand et le produit de couplage est libéré. On peut supposer que l'intermédiaire formé après la C-H activation est un complexe tétra-coordiné de palladium (II) à 16 électrons de valence qui va libérer le produit de couplage. Après cette étape le complexe est tri-coordiné à 16 électrons de valence (Pd(0)). Cette espèce va rapidement réagir avec l'iodoaryl pour former le complexe de palladium (II) de départ. Ce dernier a été synthétisé de manière stœchiométrique en suivant les deux premières étapes du cycle catalytique proposé. A ce jour, aucune étude mécanistique plus approfondie n'a été menée. Les autres complexes présentés impliquaient des mécanismes concertés, favorisés géométriquement (sites réactifs proches) cependant, dans ce cas l'activation de la liaison C-H paraît difficile *via* un état de transition à 4 centres avec un tel éloignement entre l'atome « actif » du ligand et le métal.

La plupart des exemples impliquant un mécanisme d'aromatization/désaromatization du ligand coopératif permettent l'activation de molécules telles que les alcools pour effectuer des processus d'hydrogénation/déshydrogénation. Une fois de plus, la coopérativité métal-ligand permet à ces deux partenaires d'agir simultanément pour réaliser les processus. Ces

activations concertées, ainsi que l'aromatisation du ligand, permettent des barrières énergétiques relativement basses et donc à ces réactions d'avoir lieu dans des conditions douces.

iii. Système coopératif originaux

Les systèmes coopératifs les plus décrits à l'heure actuelle sont les deux systèmes que nous avons vus précédemment : (1) coopérativité métal-ligand impliquant directement la liaison M-X et (2) coopérativité métal-ligand via une aromatisation/désaromatisation du ligand. Il existe cependant quelques systèmes présentant un autre type de coopérativité métal-ligand. Un exemple de complexe coopératif original est celui décrit par Ikariya en 2013.³⁸

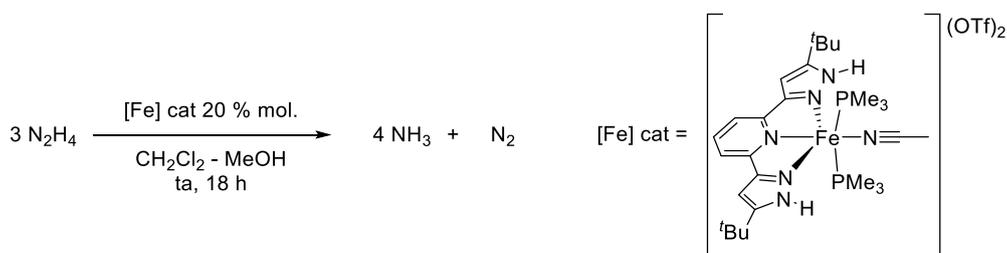


Schéma I-24 : réaction de dismutation de l'hydrazine catalysée par le complexe développé par Ikariya.

Le complexe développé est un complexe de fer (II) octaédrique à 18 électrons de valence (Schéma I-24). Le ligand coopératif est un ligand pince de type NNN avec deux bras latéraux de type pyrazole. Ce complexe permet de cliver la liaison N-N de l'hydrazine pour générer de l'ammoniac et de l'azote. 20 % molaire de catalyseur sont requis mais la réaction est quantitative en 18 heures à température ambiante.

³⁸ K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6754–6757.

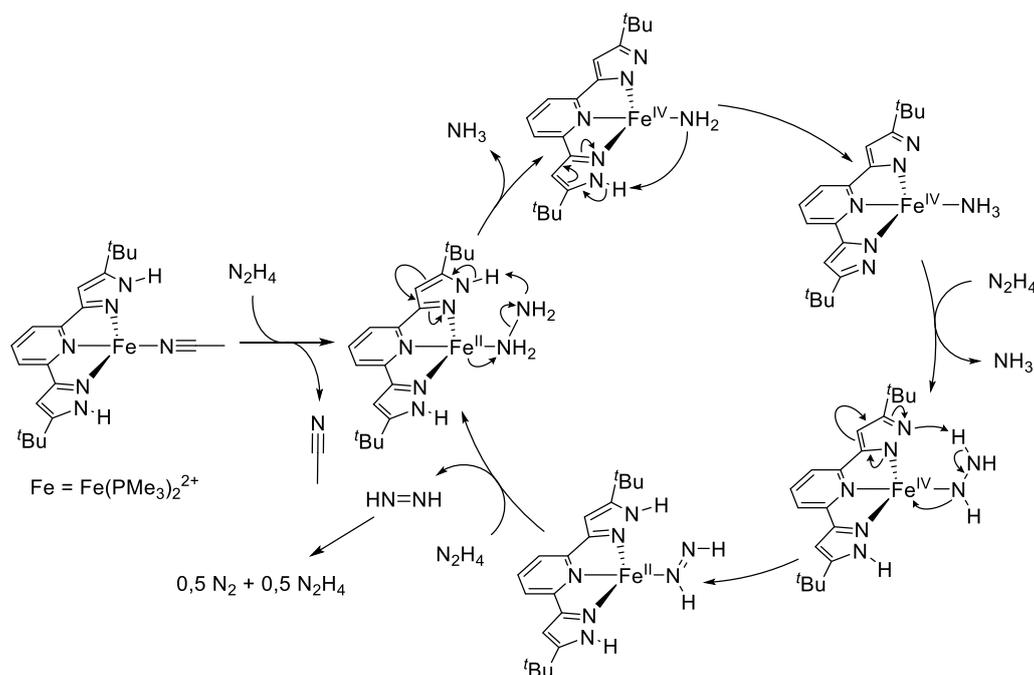


Schéma I-25 : cycle catalytique proposé pour la réaction de dismutation de l'hydrazine catalysée par le complexe développé par Ikariya.

Pour rentrer dans le cycle catalytique, le substrat se coordine en déplaçant l'acétonitrile (Schéma I-25). La première étape proposée est la déprotonation d'un bras pyrazole par le substrat. Le système π du bras pyrazole va alors se réarranger, le fer (II) va s'oxyder en fer (IV) et fournir deux électrons au substrat coordonné afin de permettre le départ de l'ammoniac *via* l'activation de la liaison N-N. L'amido [Fe^{IV}]-NH₂ ainsi généré va ensuite déprotoner l'autre bras pyrazole pour former une molécule d'ammoniac qui va pouvoir se décoordonner et être remplacée par une seconde molécule de substrat. A ce stade, le complexe est un complexe de fer (IV) et les deux bras pyrazole ont été déprotonés. La seconde molécule de substrat va servir à régénérer le complexe actif en reprotonant les bras pyrazole et en réduisant le fer (IV) en fer (II). Le produit issu de ces étapes est le diimide, ce dernier peut se dismuter pour former l'azote et l'hydrazine. Pour le moment, aucune étude mécanistique n'a été menée. Le premier transfert de proton est plausible par sphère interne. Cependant il paraît difficile que ce même type de transfert ait lieu avec l'azote coordonné au centre métallique du fait de l'éloignement spatial. Le méthanol utilisé comme co-solvant sert peut-être de relais à protons pour permettre ces étapes. Les deux pyrazoles servent donc de réservoir à protons et d'après le mécanisme proposé, le ligand peut transférer deux protons.

Un autre exemple de ligand coopératif n'impliquant pas une activation directe via la liaison M-X ou une aromatisation/désaromatisation est un complexe d'iridium développé par Grotjahn.³⁹

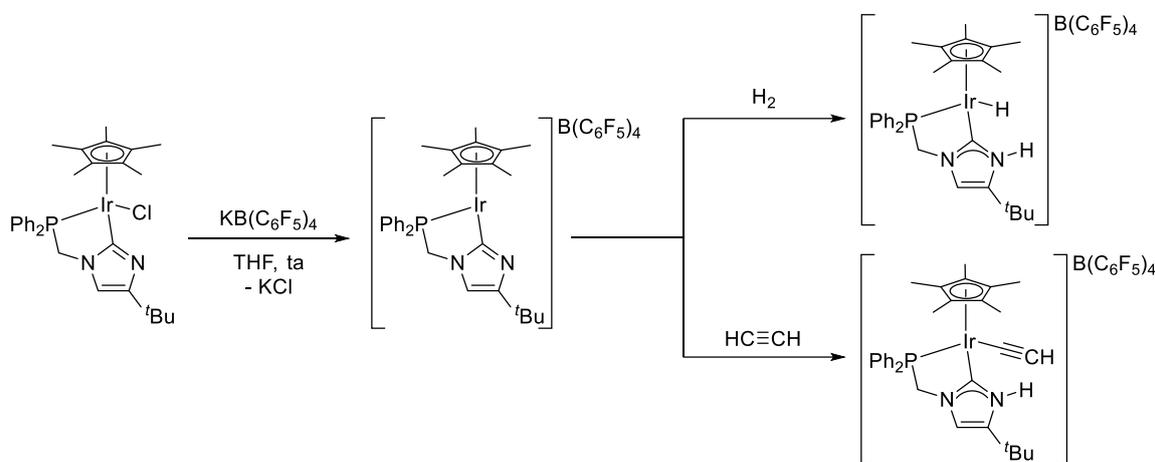


Schéma I-26 : activation de petites molécules avec le complexe développé par Grotjahn.

Initialement le complexe est un complexe d'iridium (III) à 18 électrons de valence (Schéma I-26). Le centre métallique est coordonné par un ligand bidenté de type phosphine/imidazole. Après l'abstraction du chlorure par le potassium le complexe peut activer de manière stœchiométrique l'hydrogène ou l'acétylène. Dans les deux cas, l'imidazole est protoné et conduit à la formation d'un NHC. Cette modification du ligand permet au métal de ne pas voir son degré d'oxydation changer. Les complexes formés sont tous les deux des complexes d'iridium (III) à 18 électrons de valence. Ces deux réactions prennent plusieurs jours en conditions stœchiométrique (4 jours) et aucune application catalytique n'a été décrite.

Il existe également des systèmes coopératifs basés sur des ligands montrant une coopérativité métal-ligand via une conjugaison/déconjugaison de système π . La plupart des exemples décrits dans la littérature impliquent des ligands 1,3-diimines. Un exemple de ce type est le complexe développé par Goldberg.⁴⁰

³⁹ V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200–13201.

⁴⁰ M. L. Scheuermann, A. T. Luedtke, S. K. Hanson, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 4752–4758.

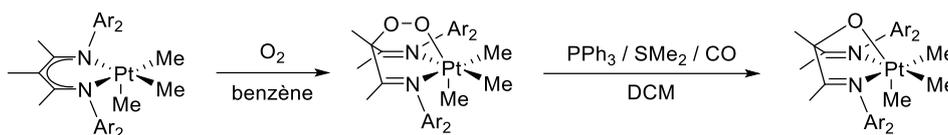


Schéma I-27 : activation de l'O₂ avec le complexe développé par Goldberg et réactivité du complexe résultant.

Le complexe utilisé est un complexe de platine (IV) penta-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-27). Dans cette configuration le platine et le ligand 1,3-diimine vont activer une molécule d'oxygène. Le ligand va agir comme nucléophile sur un oxygène et le centre métallique comme un électrophile sur le second. Cette étape d'activation du dioxygène peut également être de type radicalaire. Le complexe résultant est un complexe de platine (IV) à 18 électrons de valence et le ligand 1,3-diimine est devenu un ligand de type scorpionate avec une liaison simple entre les deux oxygènes. Aucune étude mécanistique n'a pas été menée vis-à-vis de cette réaction mais il paraît plausible que cette étape se fasse de manière concertée comme c'est souvent le cas pour les complexes coopératifs. Un atome d'oxygène du peroxyde peut ensuite réagir avec différents réactifs. L'utilisation du monoxyde de carbone permet par exemple de former du CO₂. Le deuxième oxygène lié au carbone ne semble pas réactif, la liaison carbone-oxygène est certainement trop forte pour être rompue. De ce fait, le complexe de départ ne peut pas être régénéré et aucune application catalytique n'est proposée.

La majorité des ligands coopératifs décrits sont des ligands permettant l'activation des substrats directement via la liaison M-X ou par un système d'aromatisation/désaromatisation. La force des systèmes coopératifs est la synergie entre les deux partenaires pour réaliser l'activation requise afin de permettre la réaction. Cette synergie est très importante et met généralement en jeu des états de transitions cycliques. Ces mécanismes concertés permettent de réduire la demande énergétique du système et donc d'effectuer des réactions dans des conditions douces. Les systèmes plus originaux sont généralement moins efficaces et peu d'entre eux permettent d'accéder à des conditions catalytiques. De plus, ces derniers sont très peu étudiés d'un point de vue mécanistique et leur compréhension est plus ambiguë.

B. Complexes pince

Une part importante des complexes coopératifs développés est basée sur l'utilisation de complexes pince. C'est notamment le cas des complexes coopératifs décrits par Milstein. L'utilisation récurrente de ce type de complexes est explicable par leur grande versatilité et stabilité. En effet, les complexes pince permettent de nombreuses modulations et leur coordination particulière permet de former et de stabiliser des espèces inusuelles. La partie suivante présentera les particularités de ces ligands et comment les modifications de certaines parties de ces derniers permettent d'accroître la réactivité des complexes ou l'isolation d'espèces inusuelles.

1. Définition

Le premier complexe pince fut décrit par Shaw en 1976 dans le but d'étudier les processus de cyclométallation.⁴¹

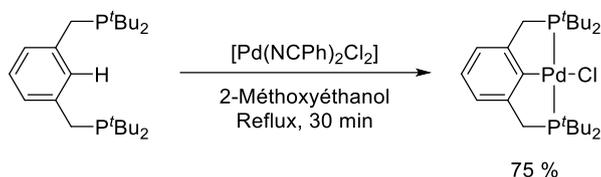


Schéma I-28 : réaction de cyclométallation conduisant à la formation du premier complexe pince décrit par Shaw.

L'activation de la liaison C(sp²)-H du carbone central est permise par les deux bras phosphorés qui vont permettre de diriger cette étape (Schéma I-28). Le complexe résultant de cette activation est un complexe de palladium (II) tétra-coordiné à 16 électrons de valence. Le ligand dit pince coordine le centre métallique par les deux atomes de phosphore latéraux et par le carbone central. La particularité des complexes pince est donc la présence de deux métallacycles adjacents et généralement coplanaires. C'est cette spécificité qui définit les « complexes pince ». Du fait que la seule restriction imposée à un complexe pince est la

⁴¹ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.

présence de deux métallacycles adjacents, de nombreuses modulations sont possibles (Figure I-6).

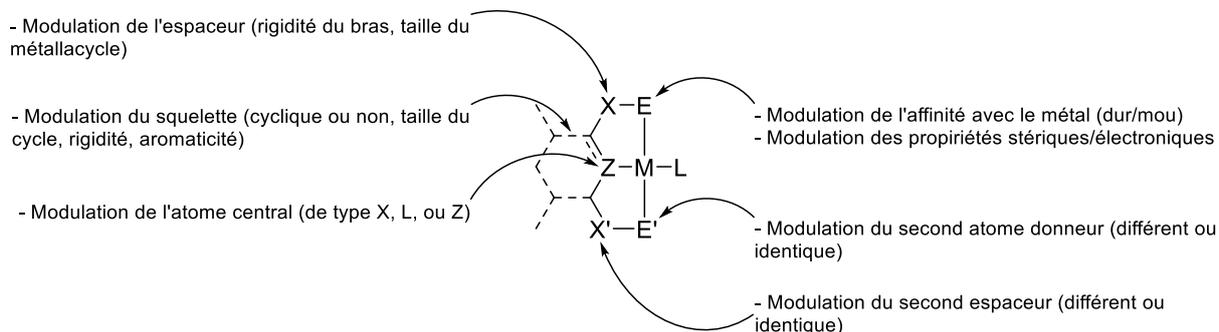


Figure I-6 : représentation schématique des complexes pince et des modulations possibles.

Il existe de nombreuses possibilités de variation de l'atome central Z (carbone, azote, bore, silicium...) mais la grande majorité des exemples de ligands pince suivent le modèle décrit par Shaw dans lequel cet atome est un carbone sp^2 . Il en est de même pour le squelette du ligand, la plupart des exemples de complexes pince décrits à ce jour présentent un squelette de type phényle. L'originalité des chimistes a essentiellement conduit à des variations concernant les bras du ligand. Différents types d'espaceurs ont été décrits, le plus populaire après le CH_2 est certainement l'oxygène, avec de nombreux exemples de ligands pince dit POCOP, c'est-à-dire que les « P » font référence à des phosphines, le « C » fait référence à l'atome central de carbone et les deux « O » font référence aux oxygènes servant d'espaceurs. Il existe également quelques exemples où les métallacycles comportent 6 chaînons mais ces derniers restent rares du fait de la plus grande stabilité des métallacycles à 5. Il existe également de nombreuses modifications portant sur les atomes donneurs latéraux. Les modulations peuvent concerner soit les substituants sur ces atomes ou directement les atomes. C'est d'ailleurs la première variation qui a été faite. En effet, le second ligand pince décrit est un ligand de type NCN développé par van Koten en 1978, deux ans après l'exemple de Shaw.⁴²

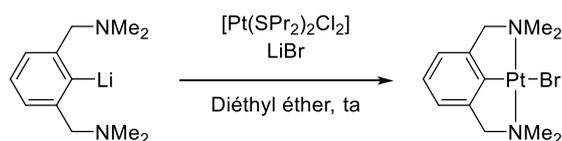


Schéma I-29 : réaction conduisant à la formation du complexe pince de type NCN décrit par van Koten.

⁴² G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 0, 250–252.

Le complexe décrit par van Koten est un complexe de platine (II) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-29). Contrairement à l'exemple précédent dans lequel le complexe est obtenu par C-H activation, ici la complexation du platine se fait par transmétallation. Cette grande modularité des ligands pince permet donc d'adapter les propriétés stériques et électroniques facilement en fonction de ce que l'on souhaite. De plus, cette coordination particulière des ligands pince confère aux complexes des stabilités thermiques remarquables. L'une des premières applications catalytiques des complexes pince fut d'ailleurs la déshydrogénation d'alcane sans accepteur d'hydrogène. Cette réaction n'est possible qu'à de très fortes températures et a été décrite par Goldman en 1997.⁴³

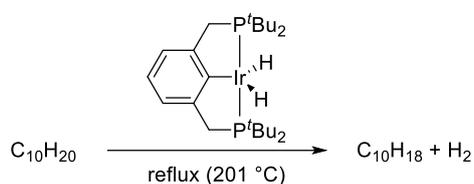
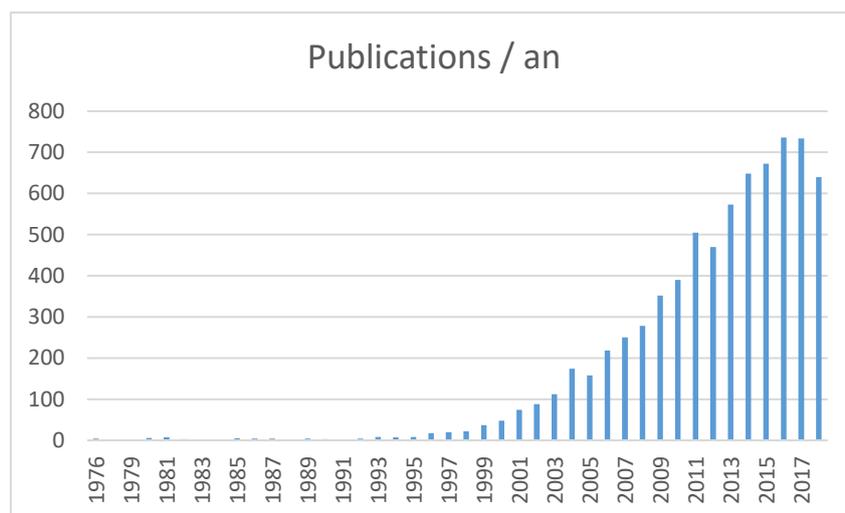


Schéma I-30 : déshydrogénation du cyclodécane avec le complexe pince développé par Goldman.

Grâce à un complexe d'iridium (III) coordonné par un ligand pince de type PCP, le complexe est stable à haute température (201 °C) et permet de déshydrogéner le cyclodécane (Schéma I-30). Cette haute stabilité thermique couplée à la large modularité permet aux complexes pince de connaître un engouement exponentiel auprès des chercheurs depuis le début des années 2000 (Graphique I-1).

⁴³ W. Xu, G. P. Rosini, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, *Chem. Commun.* **1997**, 2273–2274.



Graphique I-1 : nombres de publications par an contenant le terme « pincer ».

2. Exemples de modulation et applications

Il existe un grand nombre de complexes pince décrits dans la littérature et de nombreux ouvrages et revues ont été écrits sur ces derniers.^{44,45,46} La section suivante n'a donc pas pour objectif de balayer l'ensemble du spectre des complexes existant mais plutôt de présenter quelques exemples de complexes pince et leur réactivité.

a. Modulation de l'atome central

Un premier exemple de modulation possible est l'utilisation d'un carbone sp^3 comme atome central. Peu de complexes de ce type sont décrits dans la littérature du fait de la stabilité relativement faible de la liaison $M-C(sp^3)$ en comparaison aux $M-C(sp^2)$ et du risque de β -H élimination. Cependant, un carbone de type sp^3 exerce une σ donation plus forte et donc accroît la densité électronique du centre métallique permettant ainsi d'ouvrir la voie à de nouvelles réactivités comme a pu le démontrer Hartwig en 2005.⁴⁷

⁴⁴ G. van Koten, D. Milstein, Eds., *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin ; New York, **2013**.

⁴⁵ G. van Koten, R. A. Gossage, Eds., *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.

⁴⁶ D. Morales-Morales, *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier, Waltham, MA, **2018**.

⁴⁷ J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.

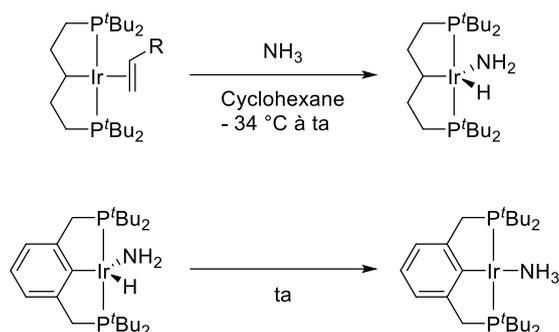


Schéma I-31 : complexe pince de type PC(sp³) décrit par Hartwig et sa réactivité vis-à-vis de l'ammoniac.

Le complexe préparé par Hartwig est un complexe d'iridium (I) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-31). Le ligand pince est de type PCP avec deux groupements tertbutyles sur les phosphores. Le squelette et les espaceurs sont tout ce qu'il y a de plus simple, des groupements CH₂. A température ambiante, contrairement au complexe analogue avec un carbone central sp² qui ne forme qu'un adduit, ce complexe est capable de réaliser l'addition oxydante de l'ammoniac. Cette addition oxydante forme un complexe d'iridium (III) penta-coordiné à 16 électrons de valence.

La stabilisation de métaux de hauts degrés d'oxydation nécessite des atomes généralement « durs » selon la théorie HSAB.⁴⁸ Le remplacement de l'atome central de carbone par un élément tel que l'azote peut donc permettre la stabilisation de complexes inusuels. La dureté de l'azote combinée à la bonne coordination procurée par le ligand pince a par exemple permis à Ozerov d'isoler un complexe alkylidène de zirconium (IV).⁴⁹

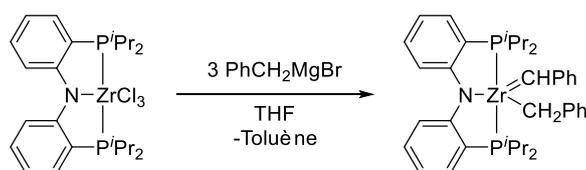


Schéma I-32 : complexe pince de type PNP décrit par Ozerov et sa réactivité.

Le précurseur utilisé pour synthétiser le complexe alkylidène est un complexe pince trichlorure de zirconium (IV) hexa-coordiné à 12 électrons de valence (Schéma I-32). La réaction de ce dernier avec 3 équivalents d'alkyle de bromure de magnésium permet la formation d'un complexe de zirconium (IV) alkylidène penta-coordiné à 12 électrons de valence. Le ligand pince est de type PNP avec deux groupements isopropyles sur chaque

⁴⁸ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

⁴⁹ W. Weng, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, *23*, 4700–4705.

phosphore permettant une bonne chélation du centre métallique. L'azote central est un azote anionique et permet quant à lui une bonne coordination du Zr (IV).

Un exemple singulier de modulation d'atome central est le complexe de rhodium développé initialement par Murakami et Nozaki.⁵⁰

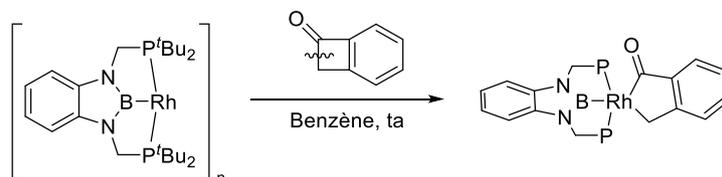


Schéma I-33 : complexe pince de type PBP décrit par Murakami et Nozaki et sa réactivité.

Le complexe de rhodium préparé est un complexe de rhodium (I) tri-coordiné (Schéma I-33). Le ligand pince est un ligand PBP, les deux atomes de phosphore sont substitués avec des groupements tertbutyles et permettent une bonne coordination du Rh (I). L'atome central est un atome de bore de type boryle. Le complexe forme des oligomères en solution mais c'est formellement un complexe à 14 électrons de valence. Cette basse valence est permise par la forte chélation que procure le ligand pince. La forte σ donation de l'atome central couplée à la faible valence du centre métallique permet l'activation de liaison C-C dans des conditions douces. En effet, lorsque le complexe de départ est traité avec la benzocyclobutanone, le complexe de rhodium (III) résultant de l'addition oxydante du substrat est formé. Le complexe est alors penta-coordiné à 16 électrons de valence.

Un autre exemple d'atome central ayant une forte σ donation est le silicium. L'utilisation de ce dernier peut également permettre d'ouvrir la voie à de nouvelles transformations avec des métaux particuliers. Le groupe d'Iwasawa a par exemple décrit en 2008 le premier complexe de palladium capable de réaliser l'hydrocarboxylation d'allènes à pression atmosphérique.⁵¹

⁵⁰ Y. Masuda, M. Hasegawa, M. Yamashita, K. Nozaki, N. Ishida, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142–7145.

⁵¹ J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254–15255.

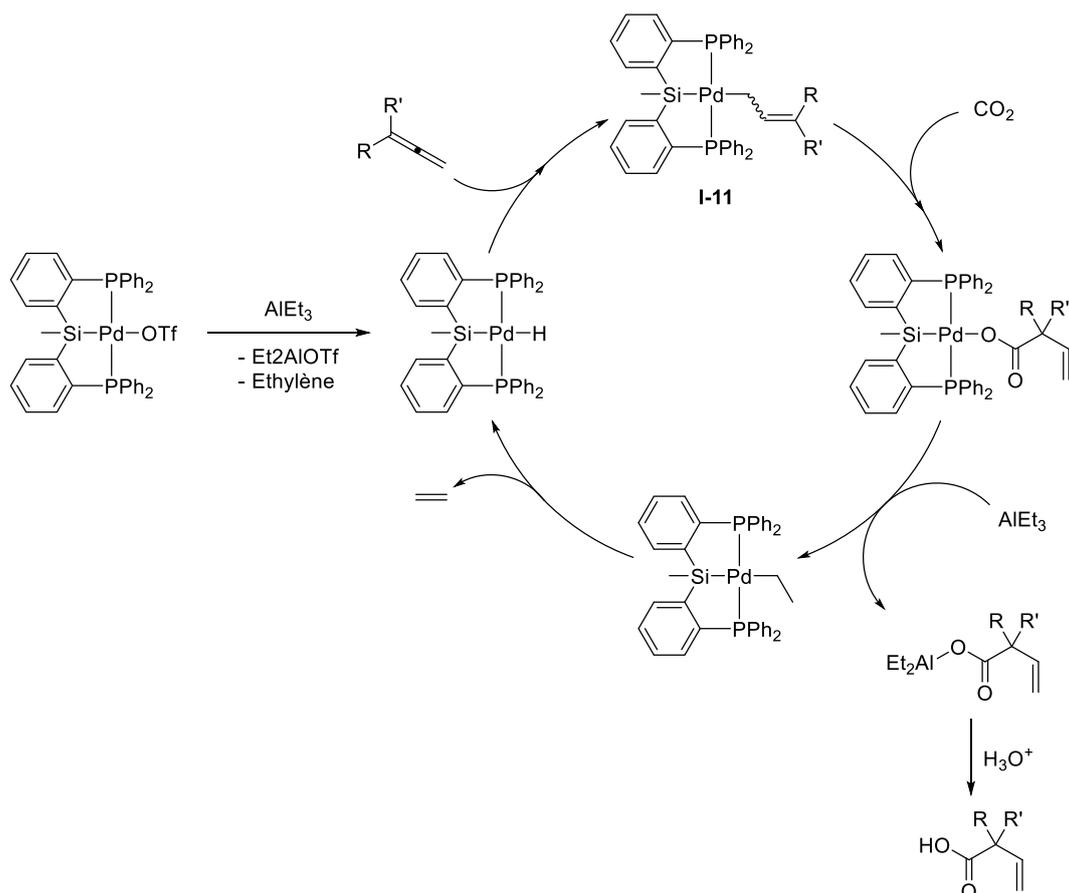


Schéma I-34 : cycle catalytique proposé pour l'hydrocarboxylation d'allènes avec le complexe de Pd développé par Iwasawa.

Le pré-catalyseur développé est un complexe pince de type P₂SiP de palladium (II) triflate (Schéma I-34). Ce dernier conduit à l'espèce active du cycle catalytique via une transmétallation du triéthyl aluminium suivie d'une β-H élimination. Le complexe résultant est un palladium (II) hydrure. Il s'en suit une insertion migratoire de l'allène dans la liaison Pd-H pour générer le complexe σ-allyl de palladium **I-11**. La forte σ donation du silicium joue ensuite un rôle crucial pour l'insertion du CO₂ dans cette liaison. En effet, cette forte donation va permettre, de par l'important effet *trans*, d'affaiblir la liaison Pd-C et donc de faciliter cette insertion. Une étape de transmétallation puis de β-H élimination permettent ensuite de reformer l'espèce active du cycle catalytique et de libérer le carboxylate d'aluminium. Ce dernier conduit au produit désiré après hydrolyse.

Un autre exemple impliquant un ligand pince similaire et montrant l'importance de la forte σ donation de l'atome de silicium central ainsi que le rôle majeur des bras latéraux est le complexe décrit par Turculet.⁵²

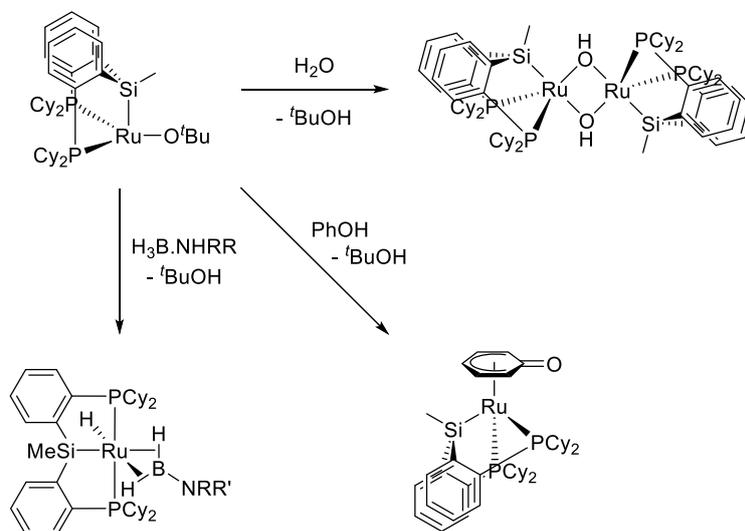


Schéma I-35 : complexe pince de type PSiP décrit par Turculet et sa réactivité.

Le complexe préparé est un complexe de ruthénium (II) à 14 électrons de valence (Schéma I-35). Le ligand est également un pincer de type PSiP avec des groupements cyclohexyles sur les phosphores. La protection stérique apportée par les bras latéraux ainsi que la forte σ donation du silicium permettent l'obtention de ce complexe à basse coordination. On remarque également, probablement à cause du fort effet *trans* généré par le silicium, que le groupement tert-butanolate est en position *cis* par rapport à ce dernier. Le complexe adopte donc une géométrie inusuelle de type pyramide à base triangulaire. Cette configuration particulière du complexe permet d'exacerber sa réactivité. Avec un équivalent d'eau, le complexe hydroxy est formé et dimérise en solution pour conduire à un complexe à 16 électrons de valence. Avec un équivalent de phénol ou d'amine-borane les complexes formés ne sont pas sous forme de dimères mais sont déjà saturés, hexa-coordinés à 18 électrons de valence.

La modulation de l'atome central du ligand pince permet donc de moduler la donation de ce dernier envers le centre métallique. Cette dernière conduit à l'obtention de structures hautement réactives mais stables grâce à la forte chélation qu'apporte le ligand pince.

⁵² M. C. MacInnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13622–13633.

b. Modulation des atomes latéraux

L'atome central impacte essentiellement la réactivité du complexe, les atomes latéraux ont plutôt un rôle prépondérant sur la stabilité de la structure et l'encombrement stérique. En effet, ces deux atomes sont généralement en *trans* l'un de l'autre et, classiquement, les substrats se coordinent en *cis* de ces derniers. Leur impact sur la réactivité du complexe est donc indirect s'il y en a un.

Un exemple de complexe réactif isolé grâce à l'utilisation d'un ligand pince est le complexe de nickel (IV) décrit par Fout.⁵³

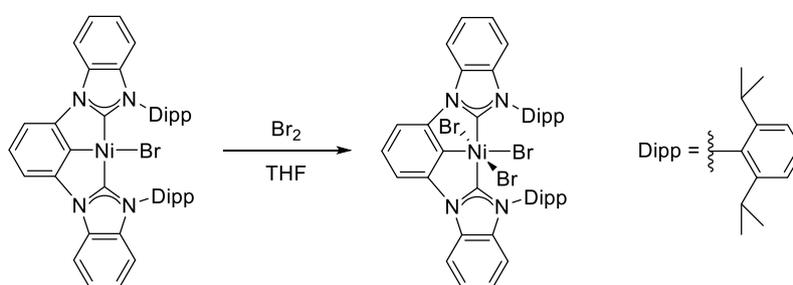


Schéma I-36 : complexe pince de type CCC de nickel (IV) décrit par Fout.

Le précurseur utilisé pour accéder au complexe de nickel (IV) est un complexe de nickel (II) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-36). Le ligand pince est un ligand de type CCC, l'atome central est un classique C(sp²) mais les bras latéraux sont des carbènes N-hétérocycliques. Les carbènes sont des ligands durs très fortement σ donneurs. Ces propriétés permettent la stabilisation d'espèces de hauts degrés d'oxydation. L'ajout de brome sur ce complexe conduit à la formation instantanée du complexe d'addition oxydante. Le complexe est donc un complexe de nickel (IV) hexa-coordiné à 18 électrons de valence. Les bras latéraux apportent la stabilisation électronique nécessaire.

Un exemple similaire impliquant l'utilisation de carbènes est l'exemple décrit par Bezuidenhout.⁵⁴

⁵³ G. E. Martinez, C. Ocampo, Y. J. Park, A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4290–4293.

⁵⁴ G. Kleinhans, M. M. Hansmann, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Bertrand, D. I. Bezuidenhout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15873–15876.

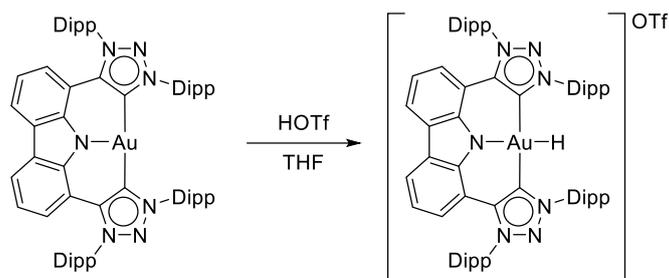


Schéma I-37 : complexe pince de type CNC d'or (III) hydruro décrit par Bezuidenhout.

Un complexe d'or (I) tri-coordiné de géométrie T a été synthétisé à l'aide d'un ligand pince de type CNC (Schéma I-37). L'atome central est un azote anionique et, comme dans le cas précédent, les bras latéraux sont des carbènes, à la différence que ce ne sont plus des NHC mais des carbènes dit « anormaux ». Les propriétés intrinsèques des carbènes restent cependant inchangées, ce sont des ligands durs et des forts σ donateurs. Le complexe est donc à 16 électrons de valence et la géométrie particulière qu'adopte ce dernier peut s'expliquer par la forte donation des bras latéraux. Cette espèce peut réagir avec un proton pour former le complexe hydrure d'or (III) correspondant. Ce dernier est stabilisé par la forte σ donation des deux bras latéraux mais également par la protection stérique conférée par les groupements Dipp. Dans cette configuration de type d^8 tétra-coordiné le complexe est toujours à 16 électrons de valence.

La stabilisation d'espèces inusuelles peut également se faire en jouant sur l'affinité dur/mou, selon la théorie HSAB, entre le centre métallique et les atomes donateurs.⁴⁸ Un exemple de ce type a été décrit par Milstein en 2008.⁵⁵

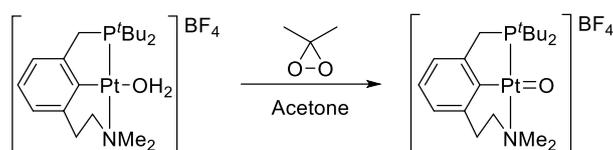


Schéma I-38 : complexe pince de type NCP de platine (IV) oxo décrit par Milstein.

Le complexe préparé est un complexe de platine (II) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-38). Le ligand pince qui supporte le centre métallique est dissymétrique de type NCP. L'atome central est un carbone sp^2 , un des deux atomes latéral est une amine tertiaire substituée par deux méthyles et l'autre atome latéral est une phosphine substituée par deux

⁵⁵ E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitun, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, 455, 1093–1096.

groupements tertbutyles. Le ligand NCP ne présente donc rien de particulier en soit mais sa dissymétrie joue un rôle crucial dans sa réactivité. En effet, à ce degré d'oxydation (II), le platine peut être considéré comme un métal mou, la phosphine va alors permettre une bonne stabilisation de ce dernier contrairement à l'amine. Cependant, lorsque ce complexe réagit avec un peroxyde, un platine (IV) oxo est formé et à ce degré d'oxydation élevé, le platine devient un élément dur. C'est alors que le bras amine, avec l'azote plus dur que le phosphore, permet une bonne stabilisation de cette espèce. La dissymétrie du ligand contribue donc à la stabilisation du complexe de départ et du complexe résultant de l'oxydation. Le platine (IV) oxo est tétra-coordiné à 16 électrons de valence. Un autre facteur permettant l'obtention de ce complexe oxo est la taille du métallacycle formé entre le bras amine et le platine. Ce métallacycle est de 6 chaînons et cette taille particulière va avoir comme conséquence de contraindre la géométrie du complexe. Cette contrainte particulière permet de diminuer les interactions répulsives entre l'oxygène et le platine.

La modulation des groupements latéraux est donc essentiellement utilisée pour la stabilisation d'espèces inusuelles et hautement réactives. La stabilisation d'espèces de hauts degrés d'oxydation est permise grâce à des groupements latéraux fortement σ donateurs mais également par l'emploi d'atomes donateurs durs selon la théorie HSAB.⁴⁸ Comme nous l'avons dans l'exemple précédent, la modulation de l'espaceur peut également avoir un impact important. Quelques modifications de ces espaceurs, ainsi que leurs répercussions, seront présentées dans la section suivante.

c. Modulation des espaceurs

Outre la stabilisation de complexes inusuels, la modification des espaceurs peut également permettre d'élaborer des systèmes catalytiques énantiosélectifs *via* l'incorporation de groupements chiraux. Un exemple de ce type a été décrit par Uozumi en 2005.⁵⁶

⁵⁶ K. Takenaka, M. Minakawa, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12273–12281.

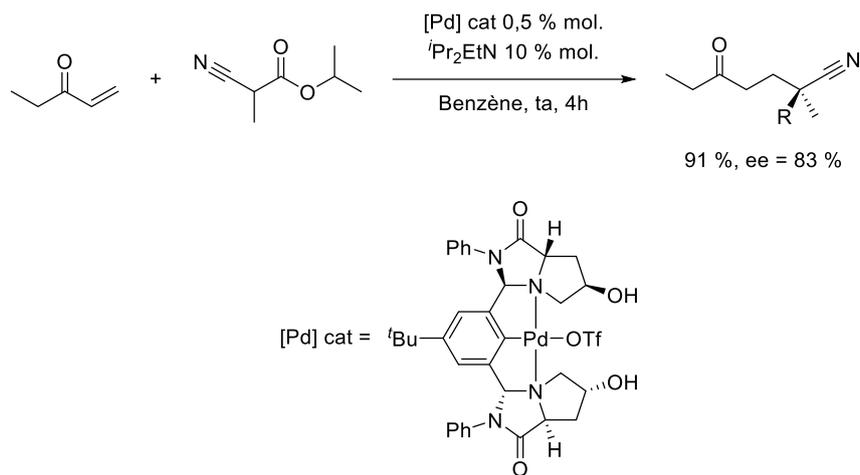


Schéma I-39 : catalyse énantiosélective avec un complexe pince de type NCN de palladium (II) décrit par Uozumi.

Le complexe de palladium développé est un palladium (II) tétra-coordiné (Schéma I-39). Le ligand pince comporte un atome central de type $C(sp^2)$ classique et les deux bras latéraux sont des bicycles à 5 chaînons énantio-purs coordonnant le centre métallique *via* un atome d'azote de type amine tertiaire.

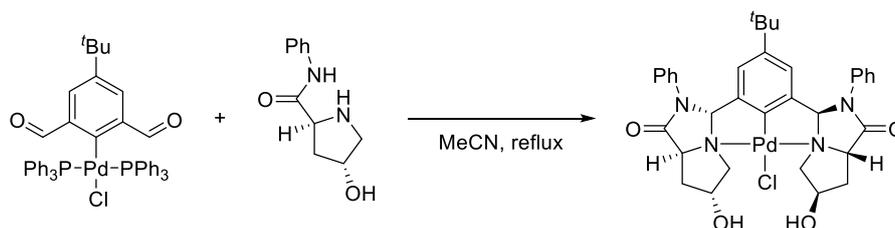


Schéma I-40 : synthèse du pré-catalyseur décrit par Uozumi.

La synthèse de ce complexe se fait directement sur un complexe de palladium (II) chlore aryle avec deux triphénylphosphine en *trans* l'une de l'autre (Schéma I-40). Cette stratégie permet de former le complexe désiré avec les deux bras latéraux spatialement opposé l'un de l'autre par rapport au plan du ligand pince. Cette configuration particulière permet au complexe de catalyser des réactions d'addition 1,4 de Michael avec de bons excès énantiomérique (83 %).

Une modulation minimale des espaces peut également permettre le développement de systèmes énantiosélectifs. Par exemple, l'introduction d'un carbone asymétrique en tant qu'espaceur pour l'obtention d'un catalyseur énantiosélectif a été décrite par Duan en 2010.⁵⁷

⁵⁷ J.-J. Feng, X.-F. Chen, M. Shi, W.-L. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562–5563.

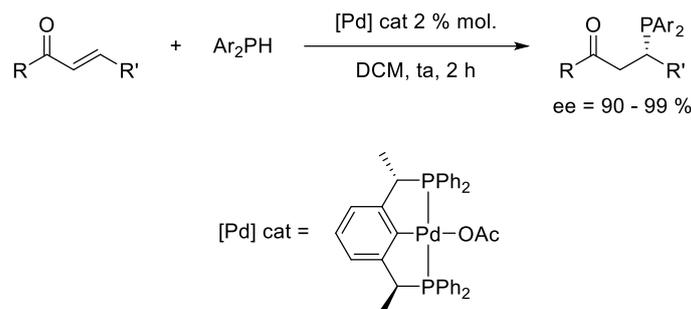


Schéma I-41 : catalyse énantiosélective avec un complexe pince de type PCP de palladium (II) décrit par Duan.

Le catalyseur de cette addition 1,4 de Michael est un complexe de palladium (II). Les atomes coordinant du ligand pince sont classiques, l'atome central est un carbone sp^2 et les deux atomes latéraux sont des phosphines substituées par des phényles (Schéma I-41). Toute la particularité du pincer réside dans ses espaceurs qui sont des carbones asymétriques de même configuration. Ce complexe relativement simple permet de catalyser de manière énantiosélective la réaction d'hydrophosphination et d'obtenir des excès énantiomériques allant jusqu'à 99 %.

Contrairement à un impact de type géométrique, les ligands pince de type POCOP ont un impact électronique. Un des exemples révélateurs de cet impact est le complexe dihydrogène de cobalt décrit par Heinekey.⁵⁸

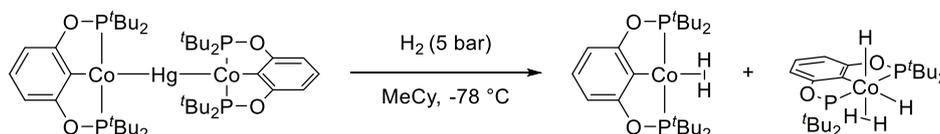


Schéma I-42 : complexe pince de type POCOP μ -H₂ de cobalt décrit par Heinekey.

Le complexe développé est un complexe de cobalt (I) d^8 avec un ligand pince de type POCOP, c'est-à-dire que les atomes coordinants sont deux phosphores et un carbone et que l'espaceur entre ces derniers est un oxygène (Schéma I-42). Le carbone est un carbone sp^2 inscrit dans un cycle aromatique et les phosphores sont substitués par deux groupements tert-butyles. Les oxygènes sont directement reliés aux phosphores et vont avoir comme effet d'amenuiser la densité électronique de ces derniers par effet inductif et en abaissant les orbitales antiliantes afin de permettre une meilleure rétrodonation. Les phosphores appauvris en électrons vont donc moins donner vers le métal et le métal pourra également rétrodonner plus efficacement

⁵⁸ T. J. Hebden, A. J. St. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873–1876.

vers ces derniers. La sphère de coordination du métal est complétée par un atome de mercure. Une des premières conséquences de ces espaceurs est l'observation d'un cobalt (I) paramagnétique.

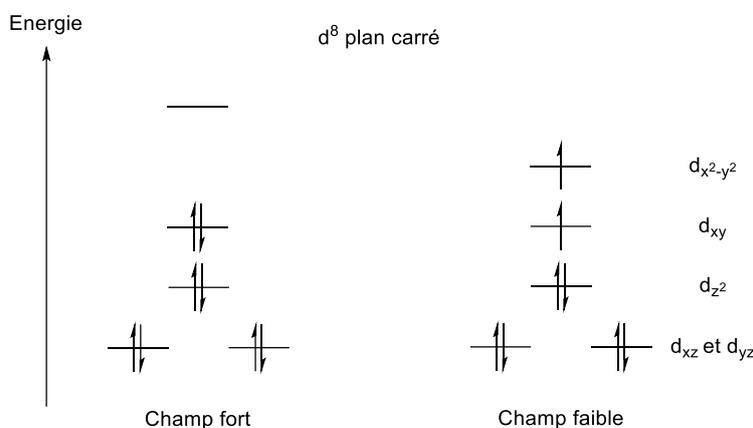


Figure I-7 : diagramme énergétique des orbitales d d'un complexe d^8 plan carré à champ fort et champ faible.

Ce phénomène s'explique par la formation d'un complexe à champ faible (Figure I-7). Lorsque le centre métallique est entouré de ligands fortement donneurs, le métal est dans un environnement dit à « champ fort ». Les orbitales d du métal adoptent alors une configuration rendant plus favorable la formation d'un complexe diamagnétique. Au contraire, lorsque les ligands sont faiblement donneurs, le complexe est dans un environnement dit à « champ faible » et il est alors plus favorable de ne pas appairer les électrons et de remplir toutes les orbitales pour former ainsi un complexe paramagnétique. Les phosphores, surtout avec des groupements comme des tert-butyles devraient être des ligands favorisant un champ fort. Cependant le remplacement des carbones par des oxygènes semble renverser la situation et favoriser un complexe à champ faible. Lorsque ce complexe est mis en présence de 5 bars de dihydrogène un complexe de type $\eta^2\text{-H}_2$ est formé *via* la dissociation du mercure. L'affaiblissement de la densité électronique du centre métallique permet en effet d'éviter l'addition oxydante du dihydrogène.

Un autre type de modification possible des espaceurs est l'incorporation d'atomes supplémentaires dans le but d'augmenter la taille des métallacycles. Ce type de modulation permet, entre autre, de former des ligands dits « hémilabiles ». En effet, la taille de métallacycle la plus favorable est celle à 5 chaînons. Lorsque la taille du métallacycle est de 6

chaînon, le ligand peut détacher un bras pour permettre de libérer un site de coordination. Un exemple de ce type a été développé par le groupe Gardinier.⁵⁹

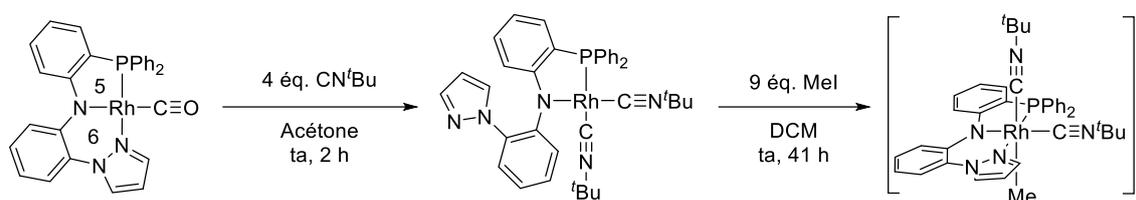


Schéma I-43 : réactivité d'un complexe pince hémilabile de type PNN décrit par Gardinier.

Le complexe de départ est un complexe de rhodium (I) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma I-43). Le ligand pince coordine le centre métallique par ses trois atomes donneurs. L'atome central est un azote de type amide et un bras forme un métallacycle à 5 chaînon en coordinant le centre métallique *via* un phosphore substitué par deux groupements phényles. L'autre bras forme un métallacycle à 6 chaînon et coordine le centre métallique *via* un azote. Lorsqu'un excès d'isonitrile est ajouté sur ce complexe le bras formant le métallacycle à 6 chaînon va se décoordiner du centre métallique pour laisser un isonitrile s'y coordiner. Cette décoordination est permise par la grande taille du métallacycle mais également par la différence entre les deux sites donneurs (P vs N). Le complexe résultant de cette réaction est toujours un complexe de rhodium (I) tétra-coordiné à 16 électrons de valence. Lorsque de l'iodure de méthyle est ajouté sur ce complexe pour l'oxyder, le ligand pince se recoordine complètement pour stabiliser le complexe alkyle de rhodium (III) formé. Dans cette configuration le complexe est donc hexa-coordiné à 18 électrons de valence. Le ligand pince peut donc adapter sa coordination en fonction de la demande du centre métallique.

Cette troisième modulation possible des ligands pince permet donc d'adapter à la fois la géométrie des complexes mais également la densité électronique du centre métallique. Un ligand de type POCOP a notamment permis l'observation d'un complexe $\eta^2\text{-H}_2$ rare grâce à la diminution de la densité électronique du métal. Les ligands pince, de par leur grande modularité peuvent s'adapter de différentes manières à la demande du chimiste et c'est pour ça que leur utilisation est largement explorée de nos jours.

⁵⁹ S. Wanniarachchi, J. S. Hewage, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *Organometallics* **2013**, 32, 2885–2888.

C. Travaux de l'équipe et projet de thèse

1. Travaux antérieurs

Dans ce contexte, l'équipe LBPB du LHFA développe depuis une dizaine d'année des complexes pince originaux présentant une coopérativité métal-ligand pour la cycloisomérisation.

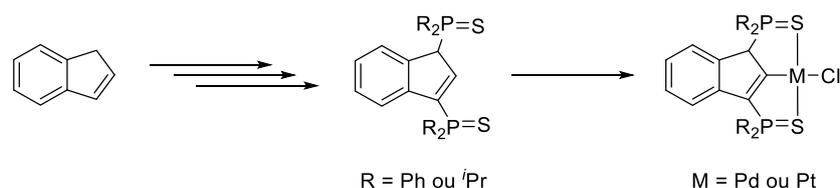


Schéma I-44 : synthèse des complexes pinces de type SCS décrit par l'équipe.

Les complexes développés au sein de l'équipe sont basés sur un squelette de type indène (Schéma I-44).⁶⁰ La fonctionnalisation du cycle à 5 se fait simplement par des séquences de déprotonation/substitution nucléophile et le cycle aromatique permet une bonne rigidité du ligand. L'incorporation de groupements phosphines puis leur oxydation avec du soufre permet d'obtenir le pro-ligand. Ce dernier est donc de type $SC(sp^2)S$ avec des espaceurs phosphores. La modulation se fait au niveau des espaceurs en changeant les groupements des phosphores permettant ainsi de moduler la densité électronique de ces derniers et par conséquent la densité électronique au niveau des soufres. Ce type d'espaceur présente l'avantage de permettre un suivi réactionnel simple par RMN du phosphore. En effet, même si ces derniers ne sont pas directement reliés au centre métallique, leur positionnement en β par rapport au métal rend tout de même facilement observable les changements éventuels en cours de réaction au niveau de ce dernier. A l'heure actuelle, deux espaceurs différents sont utilisés au sein de l'équipe, l'espaceur Ph_2P , développé en premier et l'espaceur iPr_2P .⁶¹ Le second conduit à une donation plus forte des soufres vers le métal par effet +I. La coordination au

⁶⁰ P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493–3498.

⁶¹ N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.

centre métallique se fait via une C-H activation et permet de former des complexes tétra-coordinés plan carré de palladium (II) ou platine (II) à 16 électrons de valence.⁶²

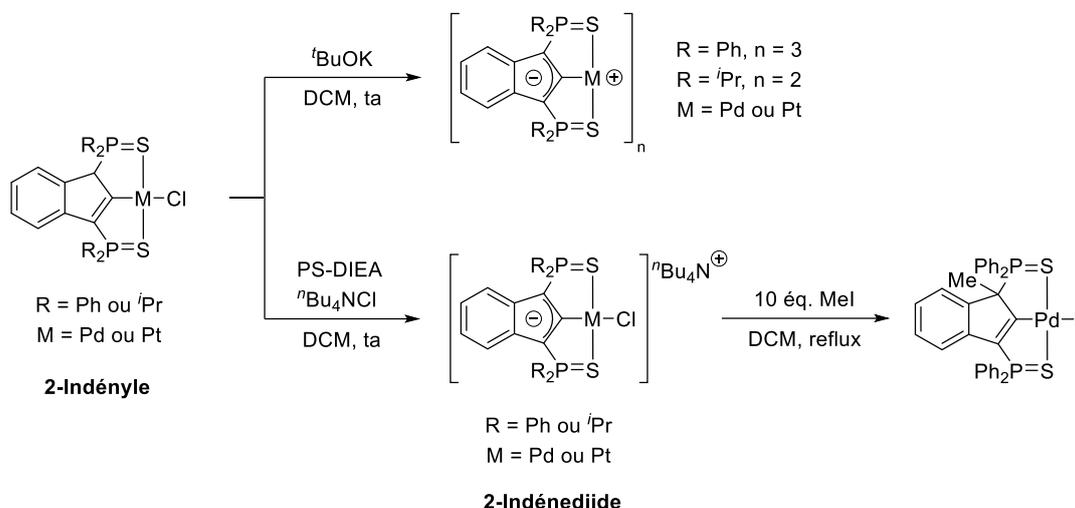


Schéma I-45 : synthèse des complexes coopératifs décrits par l'équipe.

Le caractère non-innocent du ligand est généré par déprotonation du squelette indène (Schéma I-45). Différentes procédures peuvent être utilisées en fonction du complexe que l'on désire obtenir. L'une des premières méthodes développées dans l'équipe est l'utilisation d'une base supportée (PS-DIEA) et d'un sel d'ammonium. Cette méthode permet l'obtention d'un complexe indénédiide monomère de palladium (II) ou platine (II) halogéné avec une charge formelle négative délocalisée sur le ligand. La seconde méthode emploie une base « classique » et permet de former des dimères ou des trimères en fonction des substituants sur les phosphores. La réactivité de l'indénédiide a ensuite été testée sur différents électrophiles et notamment avec l'iodure de méthyle.⁶³ Lorsque 10 équivalents de MeI sont ajoutés sur le complexe monomère de palladium, le ligand déprotoné va alors effectuer une substitution nucléophile sur le méthyle afin de revenir à un complexe neutre indényle.

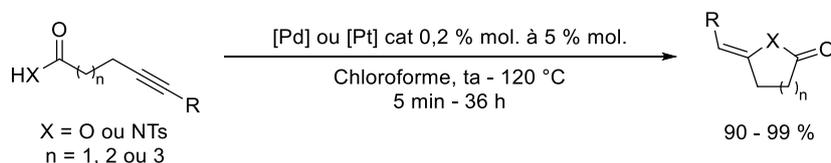


Schéma I-46 : réaction de cycloisomérisation catalysée par les complexes pince développés dans l'équipe.

⁶² D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.

⁶³ P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.

Les complexes indéniide développés ont ensuite été utilisés pour catalyser des réactions de cycloisomérisation d'acides alcynoïques et d'alcynylamides (Schéma I-46). Ces réactions sont généralement décrites en présence d'une base mais ici, le caractère basique du ligand permet de s'affranchir de l'ajout d'une base externe supplémentaire et confirme donc la coopérativité métal-ligand envisagée. Les catalyseurs développés ont présenté de très bonnes activités et sélectivités qui ont été constamment améliorées au cours des différentes générations de complexes développées par l'équipe.

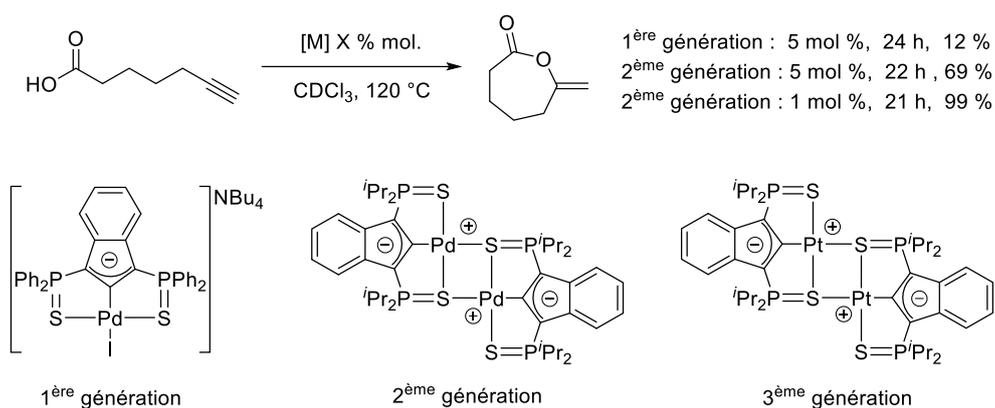


Schéma I-47 : formation d'un cycle à 7 chaînons par cycloisomérisation catalysée par les différents complexes développés par l'équipe.

La première génération de complexes était basée sur des phosphores substitués par deux phényles. Avec le plus efficace des complexes de cette génération, l'iodo indéniide de palladate, la formation difficile d'un cycle large à 7 chaînons nécessite 24 heures de réactions pour l'obtention de seulement 12 % de cyclisation avec 5 % molaire de catalyseur (Schéma I-47).⁶⁴ Dans ces conditions dure (120 °C) le catalyseur se décompose. Dans la seconde génération de complexes, les substituants phényles des phosphores ont été remplacés par des iso-propyles. Ce changement de substituant a permis d'atteindre un rendement de 69 % en 22 heures pour la même réaction (Schéma I-47).⁶¹ Les substituants iso-propyles permettent d'augmenter la stabilité thermique et donc d'atteindre de meilleurs rendements. La troisième génération de complexes est née avec le remplacement du palladium par du platine. La meilleure carbophilie de ce métal a permis de surpasser les deux générations précédentes pour la formation de grands cycles (6, 7).⁶² Dans le cadre de la même réaction, le platine

⁶⁴ N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930–2934.

permet de diminuer la charge catalytique à 1 % molaire et d'atteindre un rendement de 99 % en seulement 21 heures (Schéma I-47).

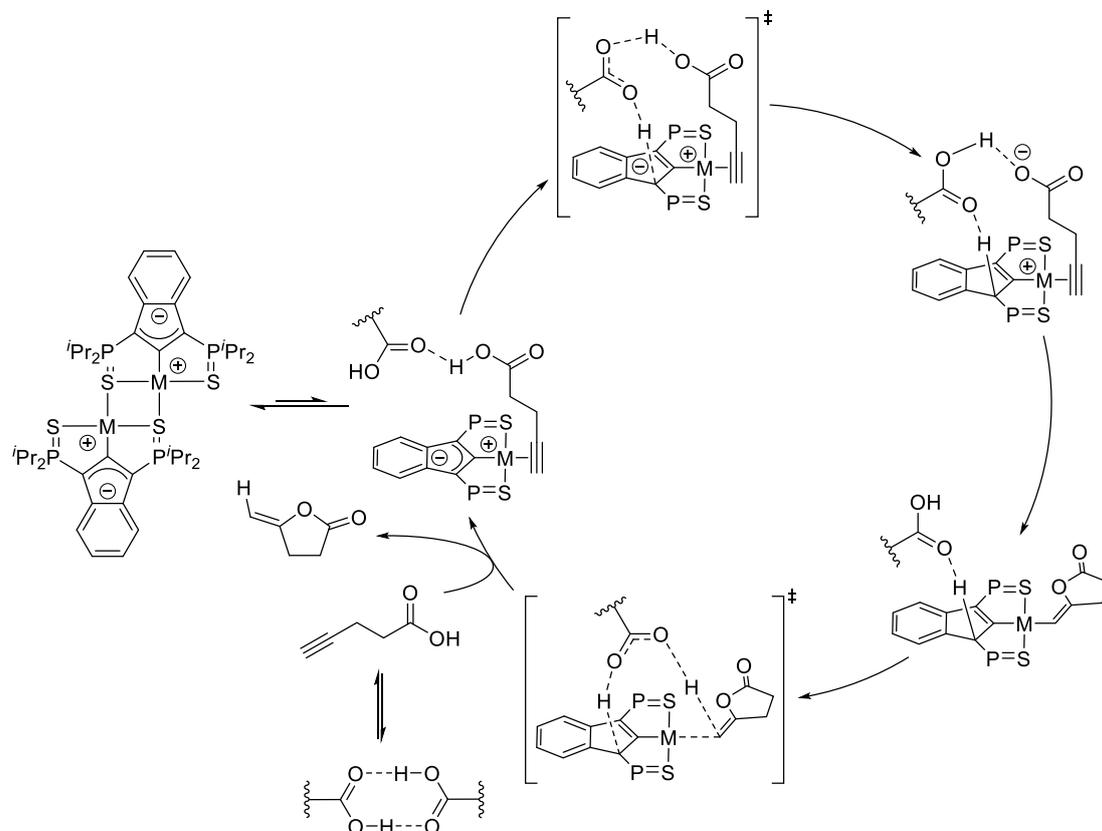


Schéma I-48 : mécanisme de cycloisomérisation d'acide alcynoïques catalysé le complexe pince coopératif.

Lors de mon arrivée dans l'équipe pour mon stage de Master 2, nous avons réalisé des études cinétiques afin de comprendre le fonctionnement du système développé.⁶⁵ Ces études nous ont permis d'établir la loi de cinétique suivante : $v = k[\text{substrat}]^{1,5}[\text{cat}]^{0,5}$. Des études complémentaires ont montré que le substrat, en l'occurrence un acide alcynoïque, était impliqué dans un équilibre monomère/dimère via des liaisons hydrogène. Cet équilibre a pour effet de diminuer l'ordre partiel en substrat. L'ordre partiel de 1,5 pour le substrat signifie donc que deux molécules de substrats sont impliquées dans l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Le même phénomène est observé pour le catalyseur. L'équilibre entre sa forme monomère et dimère a pour effet de diminuer son ordre partiel à 0,5 au lieu de 1. La forme monomère est en fait l'espèce active du cycle catalytique et la forme dimère l'espèce au repos. Des études théoriques par DFT ont été menées en parallèle par le

⁶⁵ J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem Sci* **2016**, 7, 2179–2187.

professeur Maron et la combinaison des observations expérimentales et théoriques a permis de proposer un mécanisme réactionnel (Schéma I-48). La première étape du mécanisme, avant de rentrer dans le cycle catalytique, est la dissociation du dimère à l'aide d'une molécule de substrat. La déprotonation de l'acide se fait ensuite via l'assistance d'une seconde molécule de substrat jouant le rôle de navette à proton. L'attaque sur l'alcyne activé par le palladium se fait ensuite en anti de la liaison Pd-alcyne et lors de cette étape la seconde molécule de substrat sert de matrice. Le produit de cyclisation est relargué de nouveau par transfert de proton réalisé par une seconde molécule de substrat.

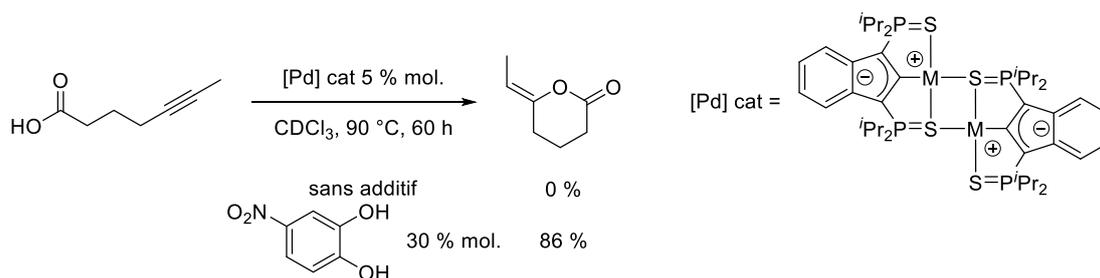


Schéma I-49 : effet d'un additif sur la réaction de cycloisomérisation d'acide alcynoïques.

Différents additifs capable de substituer cette seconde molécule de substrat pour réaliser des transferts de protons ont ensuite été testés. Les acides, telle que l'acide méthanesulfonique, conduisent à la protonation du ligand et ont pour effet d'inhiber le catalyseur. Les additifs les plus efficaces se sont révélés être les catéchols. Les deux alcools dans le même plan et proches spatialement permettent d'avoir une géométrie optimale pour le transfert de proton depuis le substrat, coordonné au centre métallique, vers le site basique du ligand. Cette étude a permis d'améliorer significativement les performances du système en incorporant l'additif approprié pour assister les transferts de protons (Schéma I-49).

L'équipe a donc développé durant les dix dernières années des complexes pince de type SCS de palladium (II) et platine (II) coopératif originaux. Ces derniers sont capables de déprotoner via l'assistance d'une molécule organique des acide alcynoïques ou alcynylamides afin de permettre leur cycloisomérisation sans l'utilisation d'une base externe. L'amélioration constante du système catalytique a permis d'augmenter les tailles de cycles et d'introduire des groupements désactivant.

2. Projet de thèse

Le projet de thèse peut être divisé en deux grandes parties. Dans un premier temps nous voulions étendre la réactivité des complexes déjà existant au sein de l'équipe. Puis dans un second temps, le but était de développer un nouveau ligand pince permettant d'envisager de nouvelles réactivités. Le premier chapitre traitera donc d'une nouvelle réaction de type cycloisomérisation développé avec les complexes pince existant. A la différence des précédentes réactions, cette dernière met en jeu deux partenaires, le dioxyde de carbone, utilisé comme brique C1 et des propargyl/homopropargyl amines, permettant de fournir le système π pour cycloisomériser l'adduit formé. Le second chapitre abordera la découverte de nouvelles réactivités avec les complexes pince de type SCS. Jusqu'à présent, ces complexes ont été seulement utilisés dans le cadre d'activation de liaisons E-H fortement polarisées et de système π . Nous montrerons ici que le complexe de platine (II) de l'équipe peut réaliser l'activation du dihydrogène et de silanes et qu'il peut également réaliser d'autres étapes élémentaires permettant d'ouvrir la voie à de nouvelles réactivités. Le dernier chapitre traitera du développement d'un nouveau pro-ligand pince ainsi que de la formation d'un complexe pince coopératif de type SCN. Le ligand développé possède une capacité d'hémilabilité et pourrait peut-être permettre l'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques.

D. Bibliographie

- [1] E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985–13011.
- [2] J. Huang, G. F. Swiegers, in *Mech. Catal.* (Ed.: G.F. Swiegers), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2008**, pp. 219–266.
- [3] W.-D. Fessner, A. Schneider, H. Held, G. Sinerius, C. Walter, M. Hixon, J. V. Schloss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2219–2221.
- [4] R. Peters, Ed., *Cooperative Catalysis: Designing Efficient Catalysts for Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**.
- [5] K. Drauz, H. Gröger, O. May, Eds., *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis: DRAUZ:ENZYME CAT.3VLS.3ED O-BK*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- [6] H. Li, Y. Wang, L. Tang, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9906–9907.
- [7] H. Li, Y. Wang, L. Tang, F. Wu, X. Liu, C. Guo, B. M. Foxman, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 105–108.
- [8] M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326–9329.
- [9] R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2513–2520.
- [10] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [11] Y. Lu, T. C. Johnstone, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11284–11285.
- [12] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [13] E. K. Beloglazkina, A. A. Moiseeva, A. A. Chizhevskii, B. N. Tarasevich, N. V. Zyk, K. P. Butin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1990–2004.
- [14] M. Trincado, H. Grützmacher, in *Coop. Catal.*, Wiley-Blackwell, **2015**, pp. 67–110.
- [15] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.

- [16] S. C. Bart, K. Chłopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912.
- [17] M. W. Bouwkamp, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13340–13341.
- [18] D. L. J. Broere, B. de Bruin, J. N. H. Reek, M. Lutz, S. Dechert, J. I. van der Vlugt, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11574–11577.
- [19] D. L. J. Broere, N. P. van Leest, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8603–8611.
- [20] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.
- [21] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563.
- [22] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466–1478.
- [23] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.
- [24] H. Fong, M.-E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062.
- [25] J. Zhang, J. Lin, Y. Li, Y. Shao, X. Huang, C. Zhao, Z. Ke, *Catal Sci Technol* **2017**, *7*, 4866–4878.
- [26] D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776–11779.
- [27] E. A. LaPierre, W. E. Piers, D. M. Spasyuk, D. W. Bi, *Chem Commun* **2016**, *52*, 1361–1364.
- [28] T. Stahl, K. Müther, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981.
- [29] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.

- [30] Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510.
- [31] N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885–3891.
- [32] D. G. Gusev, D. M. Spasyuk, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6851–6861.
- [33] Chidambaram Gunanathan, Yehoshoa Ben-David, David Milstein, *Sci. New Ser.* **2007**, *317*, 790–792.
- [34] H. Li, X. Wang, F. Huang, G. Lu, J. Jiang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 5233–5247.
- [35] R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790–12794.
- [36] G. Zeng, S. Sakaki, K. Fujita, H. Sano, R. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010–1020.
- [37] A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 967–970.
- [38] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6754–6757.
- [39] V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200–13201.
- [40] M. L. Scheuermann, A. T. Luedtke, S. K. Hanson, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 4752–4758.
- [41] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [42] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, *0*, 250–252.
- [43] W. Xu, G. P. Rosini, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, *Chem. Commun.* **1997**, 2273–2274.
- [44] G. van Koten, D. Milstein, Eds., *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin ; New York, **2013**.
- [45] G. van Koten, R. A. Gossage, Eds., *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.

- [46] D. Morales-Morales, *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier, Waltham, MA, **2018**.
- [47] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.
- [48] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [49] W. Weng, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, *23*, 4700–4705.
- [50] Y. Masuda, M. Hasegawa, M. Yamashita, K. Nozaki, N. Ishida, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142–7145.
- [51] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254–15255.
- [52] M. C. MacInnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13622–13633.
- [53] G. E. Martinez, C. Ocampo, Y. J. Park, A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4290–4293.
- [54] G. Kleinhans, M. M. Hansmann, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Bertrand, D. I. Bezuidenhout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15873–15876.
- [55] E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitun, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, *455*, 1093–1096.
- [56] K. Takenaka, M. Minakawa, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12273–12281.
- [57] J.-J. Feng, X.-F. Chen, M. Shi, W.-L. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562–5563.
- [58] T. J. Hebden, A. J. St. John, D. G. Gusev, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1873–1876.
- [59] S. Wanniarachchi, J. S. Hewage, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *Organometallics* **2013**, *32*, 2885–2888.
- [60] P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493–3498.
- [61] N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.

- [62] D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.
- [63] P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.
- [64] N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930–2934.
- [65] J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem Sci* **2016**, *7*, 2179–2187.

II. Preparation of 2-Oxazolidinones by Metal–Ligand Cooperative Catalysis

This chapter has been directly extracted from the corresponding publication:

P. Brunel, J. Monot, C. E. Kefalidis, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2652–2660.

A. Introduction

Over the last decades, the valorization of CO₂ as an abundant and non-toxic C1 feedstock has garnered increasing interest from chemists and the whole scientific community.^{1,2,3} The chemical transformation of CO₂ has the advantage of creating added-value from a raw material. It is very complementary to sequestration^{4,5} in order to reduce the deleterious greenhouse effect of ever-increasing CO₂ emission. To chemically transform CO₂, several approaches involving reduction and/or functionalization have been envisioned and undertaken. Reduction into formic acid or methanol (as a mean to store H₂) are undoubtedly the most intensively investigated CO₂ transformations. A number of organic and organometallic catalysts have been reported to efficiently mediate these reductions.^{6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16} In addition, more and more studies have been performed over the last decade on the reductive functionalization of CO₂ leading the formation of new C–N, C–O, C–C bonds. Very promising results have been obtained along this line too.^{17,18,19} Great

¹ G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.

² N. von der Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7982–7994.

³ M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.

⁴ B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **2005**, p. 422.

⁵ P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281–7305.

⁶ R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.

⁷ C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.

⁸ G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.

⁹ S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873.

¹⁰ T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7278–7282.

¹¹ E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609–614.

¹² C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122–18125.

¹³ S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499–7502.

¹⁴ A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.

¹⁵ R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2513–2520.

¹⁶ S. Bontemps, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 117–130.

¹⁷ E. Blondiaux, J. Pouessel, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12186–12190.

¹⁸ A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat, *Green Chem.* **2014**, *17*, 157–168.

¹⁹ G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9563–9566.

interest has also been devoted to the use of CO₂ as raw material to prepare functional molecules (and polymers) in which the CO₂ moiety is not reduced,^{20,21,22,23} such as carbonates, carbamates or urethanes (and polymers thereof). Among them, 2-oxazolidinones (six-membered cyclic carbamates) stand as prominent compounds with a broad variety of applications ranging from organic synthesis (chiral auxiliaries,^{24,25} synthons²⁶), agrochemistry and pharmaceutical chemistry,^{27,28} as well as polymer science.²⁹ Different strategies have been developed for the preparation of 2-oxazolidinones using CO₂ as a C1 building block and aziridines,^{21,30} haloalkylamines³¹ or propargylamines^{20,21,22,23,30} as nucleophilic reaction partners. Due to their ready availability and wide structural diversity, propargylamines are particularly appealing starting materials and their carboxylative cyclization leading to alkylidene-oxazolidinones (whose exocyclic C=C double bond can be subsequently reduced or further derivatized) is a very attractive transformation combining CO₂ capture and utilization.

The search for efficient catalysts started with the seminal discovery of Mitsudo and Watanabe in 1987 using [Ru(COD)(COT)] (COD = 1,5-cyclooctadiene, COT = 1,3,5-cyclooctatriene) / PPh₃.³² However, this catalytic system and those reported in the 1990's operate under relatively harsh conditions (~ 100°C, ≥ 10 bar of CO₂) and a strong base is often needed.^{33,34} Over the last decade, the search for efficient catalytic systems working under milder conditions, in particular low pressure of CO₂, has stimulated much interest and significant progress has been achieved. Most noticeable contributions (Figure II-1a) are those using silver salts (AgNO₃, AgOAc) in the presence of an excess of DBU (1,8-diazabicycloundec-7-ene), as initially reported by Yamada in 2009 (these are among the most, if not the most, versatile

²⁰ T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.

²¹ D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.

²² Z.-Z. Yang, L.-N. He, J. Gao, A.-H. Liu, B. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6602–6639.

²³ X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1721–1735.

²⁴ D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127–2129.

²⁵ M. M. Heravi, V. Zadsirjan, *Tetrahedron Asymmetry* **2013**, *24*, 1149–1188.

²⁶ L. Aurelio, R. T. C. Brownlee, A. B. Hughes, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5823–5846.

²⁷ M. R. Barbachyn, C. W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2010–2023.

²⁸ T. A. Mukhtar, G. D. Wright, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 529–542.

²⁹ V. A. Pankratov, T. M. Frenkel', A. M. Fainleib, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 576.

³⁰ S. Pulla, C. M. Felton, P. Ramidi, Y. Gartia, N. Ali, U. B. Nasini, A. Ghosh, *J. CO₂ Util.* **2013**, *2*, 49–57.

³¹ T. Niemi, J. E. Perea-Buceta, I. Fernández, S. Alakurtti, E. Rantala, T. Repo, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 8867–8871.

³² T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4417–4418.

³³ M. Costa, G. P. Chiusoli, M. Rizzardì, *Chem. Commun.* **1996**, 1699–1700.

³⁴ A. Bacchi, G. P. Chiusoli, M. Costa, B. Gabriele, C. Righi, G. Salerno, *Chem. Commun.* **1997**, 1209–1210.

catalysts known to date for this transformation),^{35,36,37,38,39,40} and the NHC gold(I) complex (IPr)AuCl [IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene] described by Ikariya in 2013^{41,42} (which performs particularly well with *N*-alkyl propargylamines bearing an internal alkyl-substituted alkyne).^{43,44} In addition, C. Nevado reported in 2016 an efficient Pd-catalyzed synthesis of oxazolidinones, combining the carboxylative cyclization of propargylamines with C_{sp^2} - C_{sp^2} cross-coupling (Figure II-1b).⁴⁵ This one-pot two-step transformation gives access to highly-substituted alkylidene-oxazolidinones in good to excellent yields. Thanks to all these studies, the efficiency and operating conditions of the title transformation have been significantly improved, but there are still issues to overcome in order to extend its scope and strengthen its synthetic interest. In particular, the following subclasses of substrates are still challenging: (i) secondary propargylamines featuring tertiary alkyl groups at the nitrogen atom, (ii) primary propargylamines (their nitrogen atom is less nucleophilic and the resulting N-H oxazolidinone are less stable),⁴⁶ (iii) propargylanilines (their nitrogen atom is also less nucleophilic and the corresponding *N*-aryl oxazolidinones are usually prepared in two steps) and (iv) homopropargylamines whose carboxylative cyclization would afford direct access to six-membered cyclic carbamates, namely 1,3-oxazin-2-ones.

³⁵ W. Yamada, Y. Sugawara, H. M. Cheng, T. Ikeno, T. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 2604–2607.

³⁶ S. Yoshida, K. Fukui, S. Kikuchi, T. Yamada, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 786–787.

³⁷ K. Sekine, R. Kobayashi, T. Yamada, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1407–1409.

³⁸ M. Yoshida, T. Mizuguchi, K. Shishido, *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 15578–15581.

³⁹ T. Ishida, S. Kikuchi, T. Tsubo, T. Yamada, *Org. Lett.* **2013**, 15, 848–851.

⁴⁰ Q.-W. Song, L.-N. He, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1251–1258.

⁴¹ S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2013**, 32, 5285–5288.

⁴² S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2015**, 5, 5135–5140.

⁴³ J. Hu, J. Ma, Q. Zhu, Z. Zhang, C. Wu, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5399–5403.

⁴⁴ M.-Y. Wang, Q.-W. Song, R. Ma, J.-N. Xie, L.-N. He, *Green Chem.* **2015**, 18, 282–287.

⁴⁵ P. García-Domínguez, L. Fehr, G. Rusconi, C. Nevado, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 3914–3918.

⁴⁶ T. Ishida, R. Kobayashi, T. Yamada, *Org. Lett.* **2014**, 16, 2430–2433.

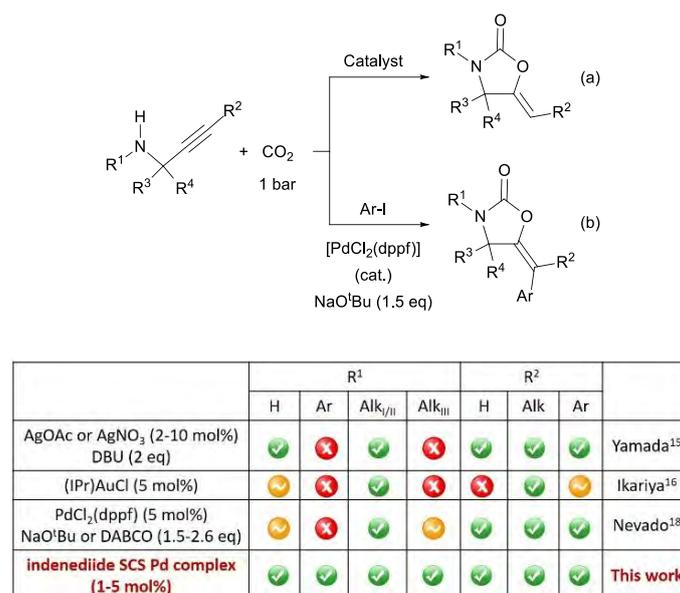


Figure II-1: Schematic representation of the catalytic carboxylative cyclization of propargylamines; comparison of the efficiency and scope of the key metal complexes recently shown to promote this transformation under mild conditions, including the indenediide SCS Pd complex studied in this work.

Over the last few years, we have developed new SCS (and NCN) tridentate ligands deriving from indene.^{47,48,49,50,51,52} The corresponding Pd and Pt complexes were shown to efficiently promote the cycloisomerization of alkynoic acids and *N*-tosyl alkynylamides (Chart II-1).^{53,54,55,56} Even very challenging substrates were successfully transformed and a variety of alkylidene-lactones and lactams, including 7-membered rings were thereby obtained in good yields and with high selectivities.^{53,54,55} Detailed mechanistic investigations performed on alkynoic acids revealed the active participation of the electron-rich indenediide moiety which temporarily fixes a proton of the carboxylic acids, while a second molecule of substrate acts as a proton shuttle.⁵⁷

⁴⁷ P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493–3498.

⁴⁸ N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8912.

⁴⁹ P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.

⁵⁰ N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6378–6383.

⁵¹ N. Nebra, S. Ladeira, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 8474–8481.

⁵² E. Nicolas, B. Martin-Vaca, N. Mézailles, D. Bourissou, L. Maron, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4068–4076

⁵³ N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930–2934.

⁵⁴ N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.

⁵⁵ D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.

⁵⁶ J. Lisena, J. Monot, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4301–4305.

⁵⁷ J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2179–2187.

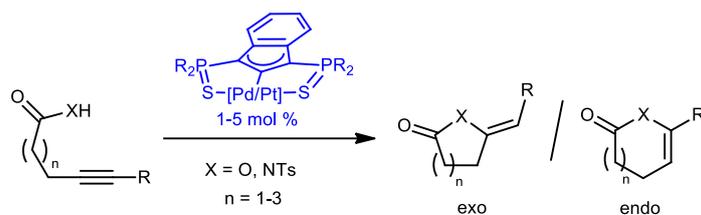


Chart II-1: Cycloisomerization of alkynoic acids and *N*-tosylalkynylamides catalyzed by indenediide-based palladium or platinum pincer complexes.

Taking into account that the carboxylative cyclization of propargylamines involves as key intermediates carbamic acids, whose structure is reminiscent to that of alkynoic acids, we became interested in exploring the behavior of our indenediide-based Pd and Pt complexes in this transformation. We wondered about the compatibility of these pincer complexes with CO₂ fixation and their ability to catalyze the formation of alkylidene-oxazolidinones. As reported hereafter, indenediide-based Pd complexes were indeed found to promote efficiently the carboxylative cyclization of propargylamines under mild conditions. The scope of the transformation has been enlarged to include secondary propargylamines with bulky alkyl and electron-rich aryl substituents at N, as well as primary propargylamines. Mechanistic studies substantiating the resting state of the catalytic cycle, the contribution of the indenediide backbone (metal-ligand cooperativity) and the key role of proton shuttling are also reported.

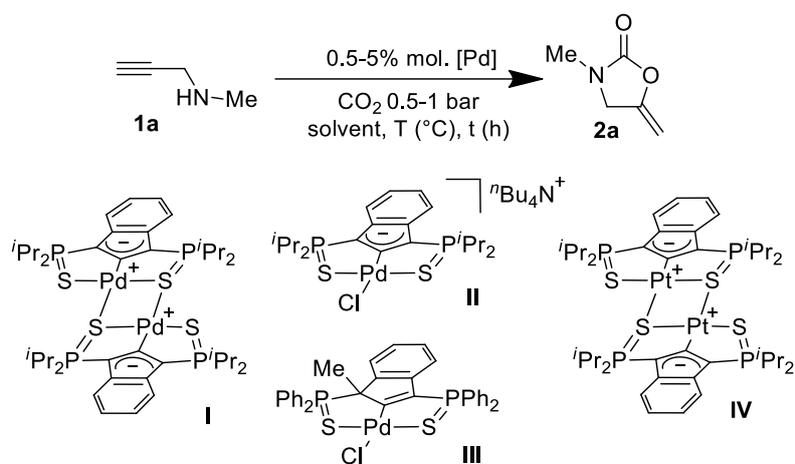
B. Results and discussion

1. Catalytic evaluation of SCS indenediide pincer complexes

The catalytic activity of indenediide-based SCS pincer complexes was first evaluated in the carboxylative cyclization of *N*-methylpropargylamine (**1a**) as benchmark reaction (Table II-1). The reaction conditions were optimized and the activities of the four complexes (I-IV) were compared. Initial tests were carried out with the dimeric Pd complex I, which performed best in the cycloisomerization of alkynoic acids and alkynyl amides.^{53,54,55} The influence of the solvent was investigated first (see D. 1. a. page 85). The catalytic runs were directly performed in deuterated solvents and monitored by ¹H NMR spectroscopy, using 5 mol% loading of Pd,

working at 50°C and atmospheric pressure of CO₂. No reaction occurred in acetone (entry 1) and only low conversions of **1a** (7-19%, entries 2-6) were observed in chloroform, dimethylformamide, tetrahydrofuran or methanol. By far, the best results were obtained in dimethylsulfoxide (DMSO), full conversion of **1a** being reached within 20 minutes (entry 7). Thus the solvent has a marked influence on the reaction, and it is clearly not simply the solubility of carbon dioxide which governs the efficiency of the transformation since CO₂ is >2 times more soluble in acetone and THF (1.95 and 2.7 mol%, respectively, at 25°C and 1 atm) than in DMSO (0.9 mol%).⁵⁸ Such carboxylative cyclizations typically proceed faster in DMSO, as reported by T. Yamada with Ag⁺/DBU^{36,37,38,39,40} and by C. Nevado with PdCl₂(dppf).⁴⁵ In stark contrast, T. Ikariya noticed that the gold(I) complex (IPr)AuCl performs best in methanol, a protic solvent being required in this case to promote the final protodeauration step.⁴² The lower conversion we observed in methanol most likely results from the low solubility of complex **I** in this solvent. Increasing the reaction temperature substantially speeded up the transformation, allowing the catalyst loading to be reduced to 1 mol% Pd in DMSO (D. 1. b. page 86 Figure II-S1). Accordingly, full conversion of **1a** could be achieved within only ten minutes at 80°C (entry 8). Conversely, working at higher CO₂ pressure (2 bar) did not increase significantly the reaction rate (D. 1. c. page 86), confirming that CO₂ solubility is not a limiting factor. Thus the reaction can be efficiently and conveniently performed at low pressure of CO₂ (0.5-1 bar) (D. 1. c. page 86). The impact of the catalyst structure was then evaluated in DMSO at 70°C and 1 bar of CO₂ using 1 mol% Pd. The chloropalladate **II** showed similar activity as the neutral dimer **I** (entries 9 and 10), indicating that the chloride co-ligand at Pd and the ammonium counter-cation have no noticeable influence. By contrast, alkylation of the indenediide backbone drastically decreased the catalytic activity. Indeed, the 1-methylindenyl-based palladium complex **III** proved to be only poorly active, giving 10% of conversion after 10 min of reaction (entry 11) vs. 55% with **I**. This result supports an active role of the indenediide backbone (see mechanistic discussions below), in line with what we previously reported for cycloisomerization reactions.^{53,54,55,57} Finally, the Pt complex **IV** was evaluated and found to display moderate activity (20% conversion after 10 min, entry 12). Thus, the Pd complex **I** afforded the best results and it was selected for the following catalytic studies.

⁵⁸ C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook, Second Edition*, CRC Press, **2007**.

Table II-1: Reaction conditions and indenediide-based SCS pincer complexes I-IV evaluated in the benchmark carboxylative cyclization of *N*-methylpropargylamine **1a**.


Entry ^a	Cat.	Solvent	T (°C)	mol% Pd	Time (h)	Conv (%) ^b
1	I	(CD ₃) ₂ CO	50	5	6	-
2	I	CD ₃ CN	50	5	4.5	7
3	I	DMF-d ₇	50	5	4.5	17
4	I	THF-d ₈	50	5	4.5	19
5c	I	CDCl ₃	50	5	6	13
6	I	CD ₃ OD	50	5	1	11
7	I	DMSO-d ₆	50	5	0.33	99
8	I	DMSO-d ₆	80	1	0.16	99
9	I	DMSO-d ₆	70	1	0.16	55
10	II	DMSO-d ₆	70	1	0.16	53
11	III	DMSO-d ₆	70	1	0.16	10
12	IV	DMSO-d ₆	70	1	0.16	20

(a) All catalytic tests were performed starting from 0.8 mmol of *N*-methylpropargylamine (1 M solutions), at 1 bar of CO₂ and 5 or 1 mol% Pd loading. (b) Conversions were determined by ¹H NMR.

The substrate scope of the reaction was then explored using DMSO as solvent (1 M solutions) and working at 1 mol% Pd loading, 70°C and 1 bar of CO₂, as standard conditions (Table II-2). Secondary propargylamines **1a-h** were investigated first. Clean and quantitative reactions were observed in all cases (entries 1-8). As expected, the steric demand of the *N*-substituent strongly influences the reaction rate. Full conversions were achieved within only 10 min with the *N*-methylated and *N*-benzylated substrates **1a** and **1d** (entries 1 and 4), whereas 12 h of reaction were needed for the *N*-isopropyl substrate **1b** (entry 2). Remarkably, complex **I** was also efficient in promoting the carboxylative cyclization of the *N*-tert-butyl substrate **1c**. Full conversion could be achieved after 90 h and the corresponding oxazolidinone was isolated in 88% yield (entry 3). To the best of our knowledge, this is only the second example of such a transformation with a propargylamine featuring a tertiary alkyl group at nitrogen. The other one was reported recently by C. Nevado with PdCl₂(dppf)⁴⁵ but this carboxylative cyclization / cross-coupling reaction seems to be more sensitive to steric hindrance since only 38 % yield was obtained after heating for 3 days. The substitution of the alkyne, terminal or internal, was then studied and it proved to also have a clear impact on the reaction rate. Still, very efficient conversions could be achieved in all cases. Terminal alkynes **1a,b,d** were converted more rapidly than their substituted counterparts **1e-h** (entries 5-8). At 70°C, reaction times were typically in the range of 12 hours for terminal alkynes vs. 1-3 days for internal alkynes. Note also that complex **I** converted the Ph- and Me-substituted alkynes **1g,h** with similar rates (entries 7 and 8).⁵⁹ But the nature of the alkyne substituent, aryl or alkyl, has an impact on the regioselectivity of the cyclization. The phenyl-substituted substrates **1e-1g** underwent fully selective 5-exo cyclization, whatever the alkyl group at nitrogen (entries 5-7), while some 6-endo cyclization was observed with the methyl-substituted alkyne **1h** (entry 8). Indeed, a 8.25/1 mixture of 5-exo/6-endo oxazolidinones was obtained in this case, similarly to what was observed by Yoshida with Ag⁺/DBU.³⁸

⁵⁹ Ikariya observed significantly faster reactions with alkyl than aryl-substituted alkynes.⁴² Based on mechanistic studies, this difference was attributed to the faster protodeauration of the vinyl gold intermediates when substituted by alkyl rather than aryl groups.

Table II-2: Substrate scope of the carboxylative cyclization of propargyl and homo-propargylamines with **I**.

Entry ^a	Substrate	Product	T (°C)	t (h)	Conv. (%) ^b	Entry ^a	Substrate	Product	T (°C)	t (h)	Conv. (%) ^b
1			80	0.16	>99 (90)	9 ^{d,e}			40	144	>99 (36) ^f
2			70	12	>99 (91)	10 ^{d,e}			40	48	>99 (37) ^f
3			70	90	>99 (88)	11 ^{d,e}			40	1	>99 ^g
4			80	0.16	>99 (83)	12			70	160	>99 (95)
5			70	20	>99 (98) ^c	13 ^e			40	33	>99 (74)
6			70	90	>99 (85) ^c	14 ^{d,e}			40	36	>99 (85)
7			70	60	>99 (97) ^c	15 ^d			40	6	>99 (85)
8			70	60	>99 (74) ^c	16 ^d			40	21	>99 (85)
					exo/endo 8.25/1						

(a) General conditions: the catalytic runs were performed starting from 0.8 mmol of the N-propargyl amine (1 M solutions), at 1 bar of CO₂ and 1 mol% Pd loading. (b) Conversions were determined by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard. Isolated yields are given in brackets. (c) Full Z stereoselectivity was attributed according to literature data, see Supp. Info. (d) 0.1 M solution of the propargyl amine. (e) 5 mol% Pd loading. (f) Spectroscopic yield. Compound **2i** was isolated in 30% yield. (g) Low stability of the product prevented isolation.

The good results obtained with secondary propargyl amines prompted us to assess the ability of **I** to catalyze the carboxylative cyclization of more challenging substrates such as homopropargylamines (leading to oxazinones), propargylanilines and primary propargylamines.

The homopropargylamine **1i** was prepared and reacted with CO₂ in the presence of **I** using the same conditions as for propargylamines (DMSO, 1 M, 70°C, 1 bar of CO₂, 1 mol% Pd loading). Complete conversion of **1i** was observed after a few hours of reaction but ¹H NMR spectroscopy indicated the formation of a complex mixture of compounds containing only a small amount of carboxylative cyclization product **2i**. Working under milder conditions (40°C,

0.1 M) and increasing the catalytic loading to 5 mol% Pd allowed to decrease the proportion of secondary products and the desired oxazinone **2i** could be thereby obtained in 30% isolated yield.⁶⁰ Seeking to favor the cyclization process by Thorpe-Ingold effect, the propargylamine **1j** featuring a methyl group in the position α to nitrogen was then synthesized and subjected to the carboxylative cyclization (entry 10). Unfortunately, only a minor improvement was observed and the corresponding oxazinone **2j** was obtained again in modest yield (37%). With the aim to gain more insight into the undesirable processes competing with carboxylative cyclization, the propargylamines **1a** and **1e** were heated for 48 h in the presence of the Pd complex **I** (40°C, 0.1 M, 5 mol% of Pd) but in the absence of CO₂. While the internal alkyne **1e** remained unchanged, the terminal alkyne **1a** was converted into a mixture of unidentified products. This observation suggests that side-reactions are more likely to occur with substrates featuring terminal alkynes, spurring us to prepare and test substrate **1k**, an homopropargylamine with an internal (phenyl-substituted) alkyne moiety. As hoped for, a clean cyclization reaction occurred with **1k** (entry 11) but ¹H NMR and MS analyses revealed that CO₂ was not incorporated. In fact, 5-endo cyclo-hydroamination leading to the corresponding dehydro-pyrrole **4k** was favored over the carboxylative cyclization. An attempt was made to fully carboxylate the amine of **1k** before addition of the catalyst, but the outcome was the same, no carboxylation could be observed. Cyclo-hydroamination was also observed with substrate **1l** featuring an *o*-phenylene spacer between the amine and the alkyne, and the resulting indole **4l** was isolated in 95% yield (entry 12). Note that carboxylative cyclization of **1l** was reported by Yamada using Ag⁺/DBU as catalyst and working at 10 atm of CO₂.^{39,61} The results obtained with homopropargylamines can be summed up as follows. Complex **I** allows carboxylative cyclization of **1i,j** into alkylidene-oxazinones **2i,j**. Although modest yields were obtained, this is the first time such compounds have been prepared this way.^{62,63,64} In addition, cyclo-hydroamination (5-endo cyclization) has been identified as a competitive process to the carboxylative cyclization (6-exo cyclization).

⁶⁰ The spectroscopic yield of **2i** is 36%. MS analysis suggests the formation of oligomeric products, but the exact structure of the byproducts could not be further established.

⁶¹ Increasing the pressure of CO₂ to 8 bar at 40 °C did not change the outcome of the reaction with our Pd complex **I**, only cyclohydroamination was observed.

⁶² R. Robles-Machín, J. Adrio, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5023–5026.

⁶³ B. Alcaide, P. Almendros, M. T. Quirós, I. Fernández, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 818–826.

⁶⁴ M. Sánchez-Roselló, J. Miró, C. del Pozo, S. Fustero, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *171*, 60–66.

We then turned our attention to *N*-propargylanilines, which are extremely scarce substrates for this type of reaction due to the low nucleophilicity of the nitrogen atom.⁶⁵ No reaction was observed from the parent *N*-propargylaniline HC≡CCH₂NHPh, but compound **1m** featuring a *para*-methoxy group on the phenyl ring led to the desired oxazolidinone **2m** in good yield (74%, entry 13). Thus, complex **I** enables straightforward and efficient access to oxazolidinones featuring electron-rich aromatic rings at the nitrogen atom, a subclass of oxazolidinones actually known for their biological activities,²⁸ after suitable derivatization of the alkylidene moiety.

Primary propargylamines are also quite challenging substrates and not surprisingly, their carboxylative cyclization is much less developed than that of secondary propargylamines. Side-reactions can arise from the NH₂ group and lower yields are typically obtained when compared with related secondary amines.^{46,66} Using complex **I** as catalyst, propargylamines **1n-p** (entries 14-16) led to complex mixtures when the reactions were operated under our standard conditions (1 M, 70°C). As for homopropargylamines, working under milder conditions (0.1 M, 40°C) proved highly beneficial. Indeed, NMR monitoring indicated clean and quantitative formation of the desired N-H oxazolidinones **2n-p** which were isolated in 85% yield. Such unsubstituted oxazolidinones are particularly interesting as direct precursors for *N*-arylated oxazolidinones.^{66,67,68} Accordingly, carboxylative cyclization of primary propargylamines followed by catalytic *N*-arylation represents an alternative and complementary route to the carboxylative cyclization of *N*-propargylanilines discussed above.

2. Mechanistic considerations

The commonly accepted catalytic cycle for these carboxylative cyclizations involves carboxylation of the propargylamine to form a carbamic acid, activation of the C≡C triple bond by side-on coordination to the metal center, cyclization by outer-sphere nucleophilic attack of the carbamic acid and protodemetalation. In order to get more mechanistic insight into the

⁶⁵ M. Feroci, M. Orsini, G. Sotgiu, L. Rossi, A. Inesi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7795–7798.

⁶⁶ E.-S. Lee, H.-S. Yeom, J.-H. Hwang, S. Shin, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3503–3507.

⁶⁷ S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, G. Zappia, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2539–2541.

⁶⁸ A. Ghosh, J. E. Sieser, M. Riou, W. Cai, L. Rivera-Ruiz, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2207–2210.

reaction catalyzed by the Pd complex **I**, and in particular to shed light on the contribution of the indenediide ligand, experimental and computational investigations were undertaken.

a. Reaction Monitoring and Stoichiometric Reactions

The outcome of the Pd complex **I** was first probed by monitoring some catalytic runs by ^{31}P NMR spectroscopy. In all cases, a unique signal at δ 73.9 ppm was observed. This signature markedly differs from that of the starting complex, which adopts a dimeric structure in solvents such as CDCl_3 , giving two ^{31}P NMR signals at δ 77.8 and 71.5 ppm for the inequivalent bridging and non-bridging P=S groups.⁵⁴ It is very likely that the signal observed at δ 73.9 ppm in the catalytic runs results from the dissociation of the dimeric structure of **I** by coordination of DMSO to Pd (Scheme II-1). This hypothesis was confirmed by the observation of the same unique ^{31}P NMR signal upon dissolution of complex **I** in DMSO (in the absence of substrate and CO_2). The affinity of DMSO for the indenediide Pd fragment was then quantitatively assessed. To do so, increasing amounts of DMSO were added to a CDCl_3 solution of **I** and the relative proportions of the dimer and DMSO complexes were measured by ^{31}P NMR (Figure II-2).

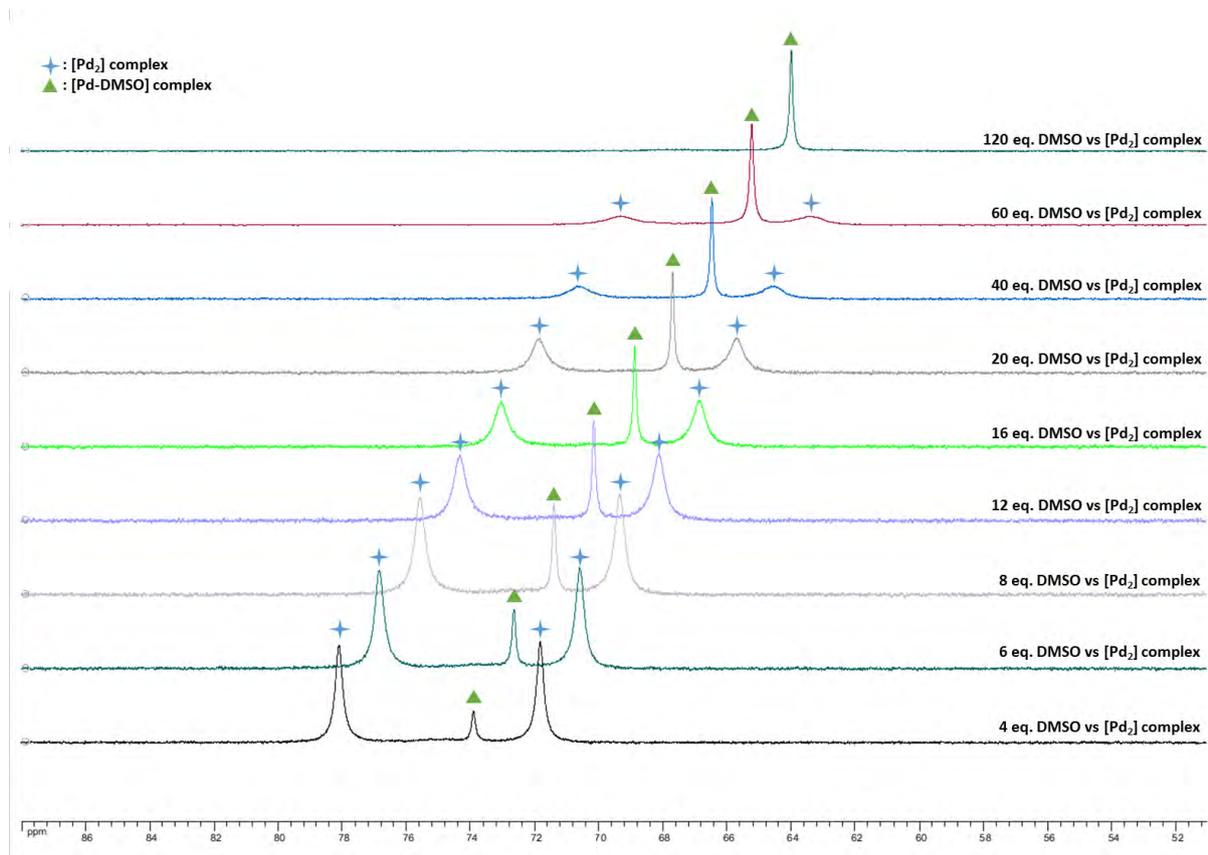


Figure II-2: ^{31}P NMR monitoring of the formation of $[\text{Pd-DMSO}]$ from Pd dimer I by addition of increasing amount of DMSO.

After addition of 2 eq of DMSO per Pd center, a small peak was observed at δ 73.9 ppm. The two signals associated with the dimeric structure completely disappeared upon addition of 60 eq of DMSO. The equilibrium constant K (which corresponds to dimer dissociation and DMSO coordination) was estimated to 2.7×10^{-2} (D. 4. a. page 101).

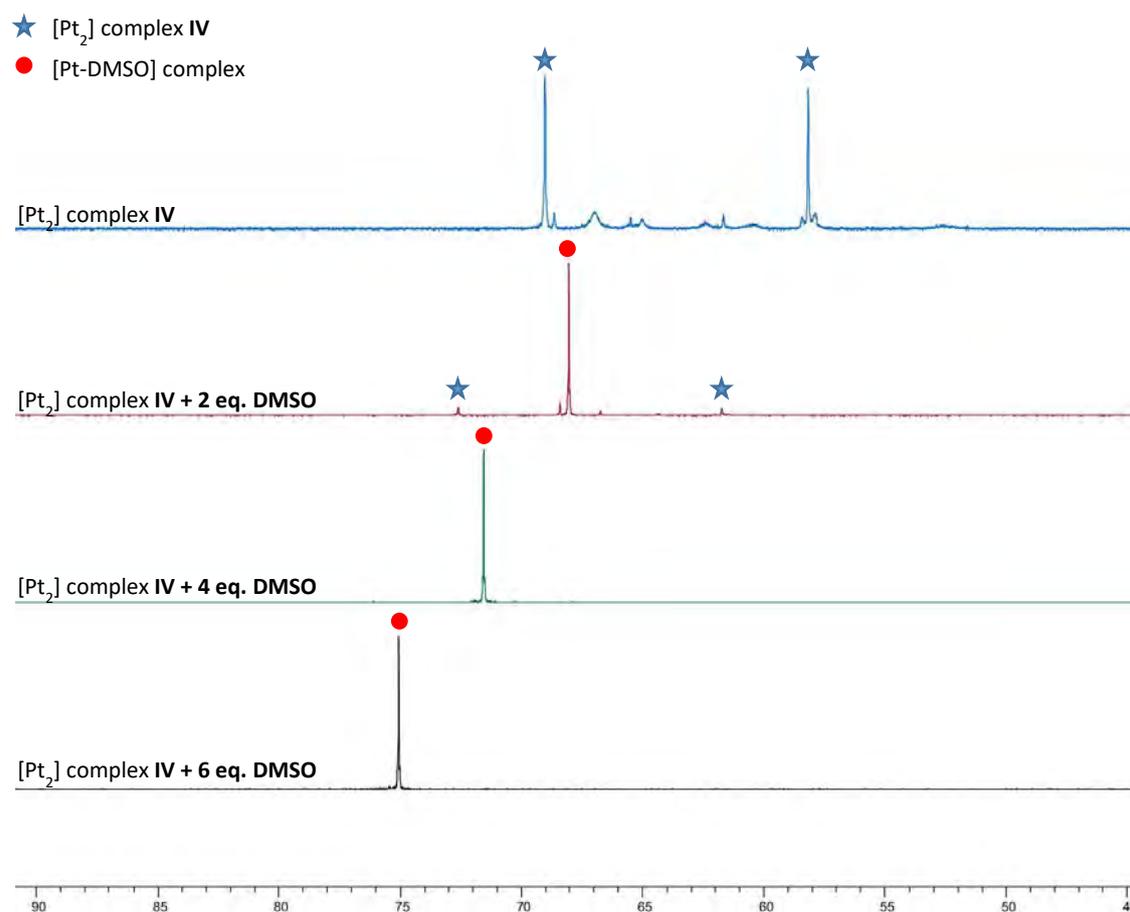


Figure II-3: ^{31}P NMR monitoring of the formation of $[\text{Pt-DMSO}]$ from Pt dimer **IV** by addition of increasing amount of DMSO.

Similar experiments were carried out with the analogous Pt complex **IV**. In this case, the dimeric structure was completely splitted upon addition of only 2 eq of DMSO per Pt center (Figure II-3), indicating a significantly higher affinity of DMSO for Pt than for Pd.⁶⁹ The strong affinity of the indenediide Pt fragment for DMSO may contribute to the lower activity of **IV** in the carboxylative cyclization of propargylamines, as the reaction requires the substrate to coordinate to the metal and thus to displace DMSO.

⁶⁹ This conclusion was further supported by a competitive experience in which DMSO was added to an equimolar mixture of **I** and **IV** in CDCl_3 (D. 4. c. page 36 Figure S4). After the addition of 2 equiv of DMSO per metal center, the Pt dimer was fully converted into the corresponding monomeric DMSO complex, while complex **I** remained unchanged, with only the two signals associated with the dimeric structure being observed.

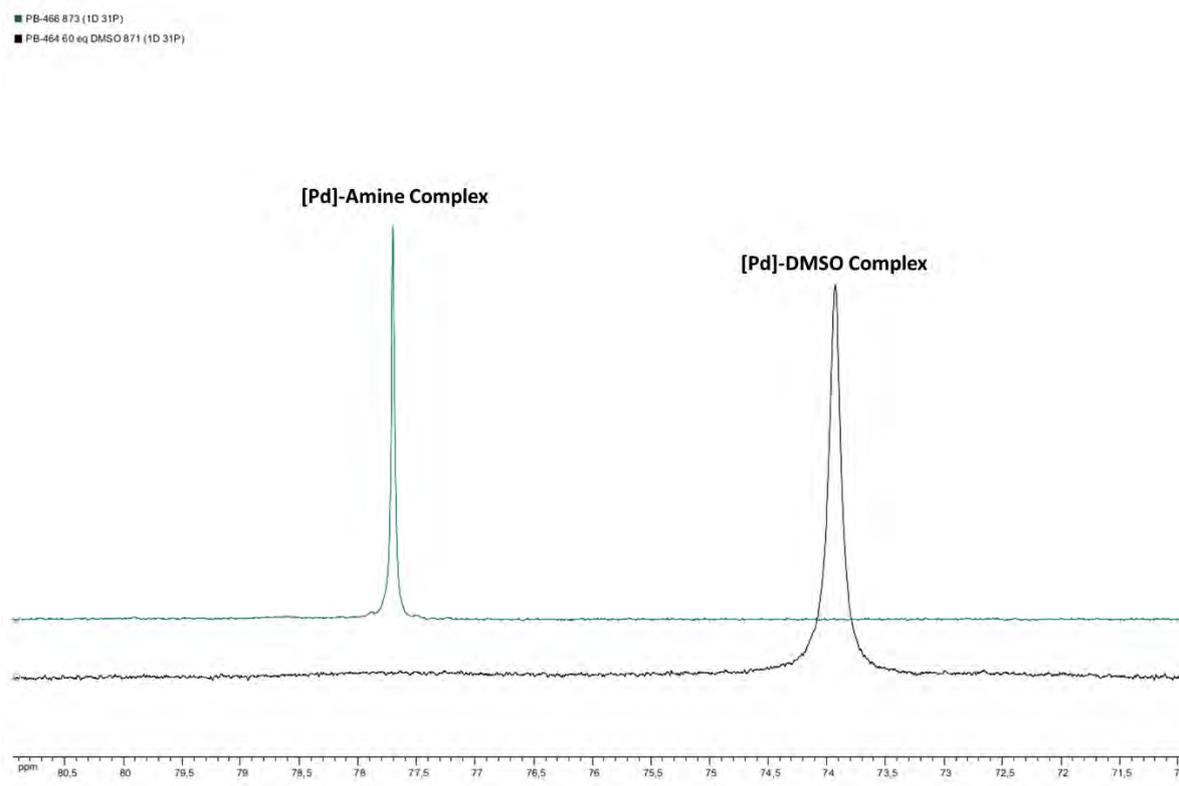
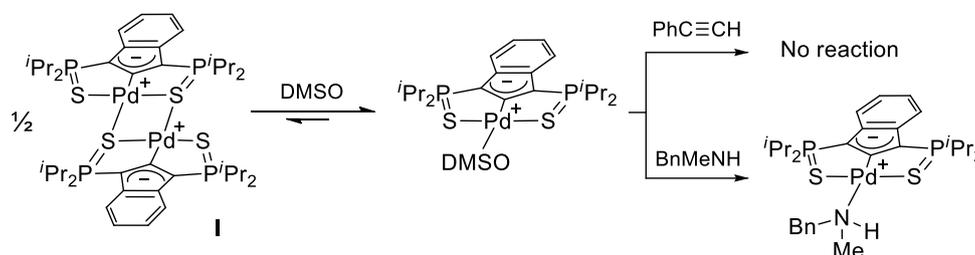


Figure II-4: ^{31}P NMR monitoring of the displacement of DMSO by *N*-methylbenzylamine at Pd.

We then examined the ability of model alkynes and amines to displace DMSO from the corresponding Pd adduct. No reaction was observed upon addition of up to 100 eq of phenylacetylene, but a stoichiometric amount of methylbenzylamine was enough to induce quantitative transformation, as apparent from ^{31}P NMR spectroscopy: the signal at δ 73.9 ppm disappeared and a new signal raised at δ 77.7 ppm (Figure II-4). The latter signal can be confidently attributed to the Pd amine complex, by analogy with the related indenediide Pd dicyclohexylamine we previously reported.⁴⁷



Scheme II-1: Splitting of the Pd dimer I upon DMSO coordination and subsequent displacement of DMSO by *N*-methylbenzylamine.

Based on these studies, we propose that the resting state of the catalytic cycle is the Pd DMSO complex, whose DMSO molecule is labile enough to be displaced by the propargylamine or the corresponding carbamic acid so that the $C\equiv C$ triple bond can be activated and cyclization can take place. In addition, the very low activity of the related indenyl Pd complex **III** supports an active participation of the indenediide moiety (in the activation of the carbamic acid moiety, see the computational studies below), as in the case of the cycloisomerization reactions we investigated previously.^{53,54,55,57}

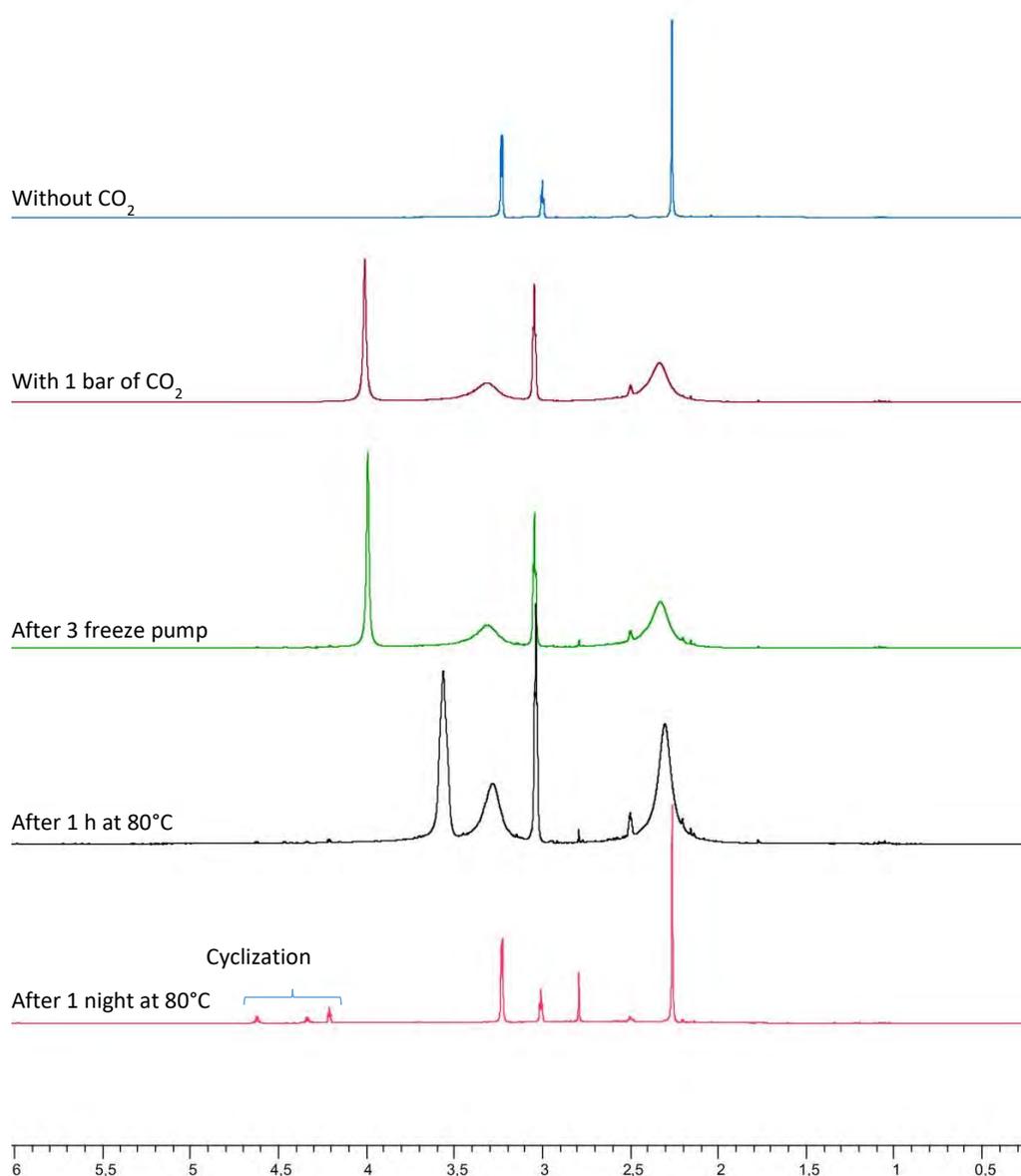


Figure II-5: ¹H NMR monitoring of the carboxylation and decarboxylation of *N*-methylpropargylamine **1a** in presence of 1 bar of CO₂.

To complete the experimental study, we examined the very first stage of the transformation, *ie* the carboxylation of propargylamines. Accordingly, compound **1a** was found to spontaneously and quantitatively form the corresponding carbamic acid when reacted with CO₂ (1 bar) in DMSO at room temperature. Most diagnostic is the deshielding of the ¹H NMR signal associated with the NCH₂ group (from δ 3.23 ppm in the propargylamine **1a**, to δ 4.01 ppm in the corresponding carbamic acid (Figure II-5). Interestingly, the carbamic acid remained unchanged after 3 freeze-pump cycles, but CO₂ was slowly released and **1a** was recovered upon heating at 80°C (decarboxylation was complete after *ca* 12 h).^{70,71}

b. Computational Studies

DFT calculations were performed at the same level of theory (B3PW91) than the one we used previously for the cycloisomerization of alkynoic acids.⁵⁷ However, to account for the striking effect of DMSO observed experimentally, solvent effects were included by means of the SMD model (D. 6. see computational details).

The carboxylation of the propargylamine **1a** was investigated first. The indenediide Pd complex, which is not expected to play any role in this step, was not considered and consistently, a low-energy path was identified for the reaction of **1a** with CO₂ (Figure II-2). It requires the inclusion of a second molecule of amine **1a**, in line with that reported by Yuan and Lin for the carboxylation of H₃CC≡CCH₂N(CH₃)CO₂H in the coordination sphere of gold.⁷² Interaction of the amine with CO₂ first gives a weak adduct (**ad1**) which is slightly downhill in energy (by 4.4 kcal.mol⁻¹ in enthalpy).^{70,71,73,74,75} Nucleophilic addition of the nitrogen atom to CO₂ is then assisted by the second molecule of amine, which mediates the proton transfer from the attacking nitrogen atom to one of the oxygen atom of CO₂ (**TS_{ad12}**). The formation of the N–CO₂ bond (1.58 Å) and the bending of the CO₂ fragment (133.6°) are quite advanced at the transition state. The corresponding activation barrier is accessible (2.6 kcal.mol⁻¹ in

⁷⁰ E. M. Hampe, D. M. Rudkevich, *Chem. Commun.* **2002**, 0, 1450–1451.

⁷¹ D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5335–5338.

⁷² R. Yuan, Z. Lin, *ACS Catal.* **2015**, 5, 2866–2872.

⁷³ D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3857–3898.

⁷⁴ C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3465–3468.

⁷⁵ L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3942–3956.

enthalpy from **ad1**, 22.4 kcal.mol⁻¹ in Gibbs energy from the initial reactants) and much lower than that computed for the direct carboxylation of **1a** without the assistance of a second amine molecule (ΔH^\ddagger 28.7 kcal.mol⁻¹, ΔG^\ddagger 36.5 kcal.mol⁻¹, D. 6. see Figure S8). This emphasizes the role of proton shuttling, which is optimal in **TS_{ad12}** (six-membered cyclic transition state vs. four-membered TS for the direct reaction). Following the intrinsic reaction coordinate, **ad2**, an adduct between the carbamic acid and amine molecules is obtained. Dissociation of the hydrogen bond is relatively demanding in energy (ΔH 11.3 kcal.mol⁻¹) but nevertheless thermodynamically favored (ΔG -1.5 kcal.mol⁻¹) due to the large entropic factor (formation of two molecules from one). These computational results are consistent with spontaneous and reversible reaction of the propargylamine **1a** with CO₂, and therefore corroborate our experimental observations (formation of the carbamic acid at RT under CO₂ atmosphere and release of CO₂ upon heating at 80°C).

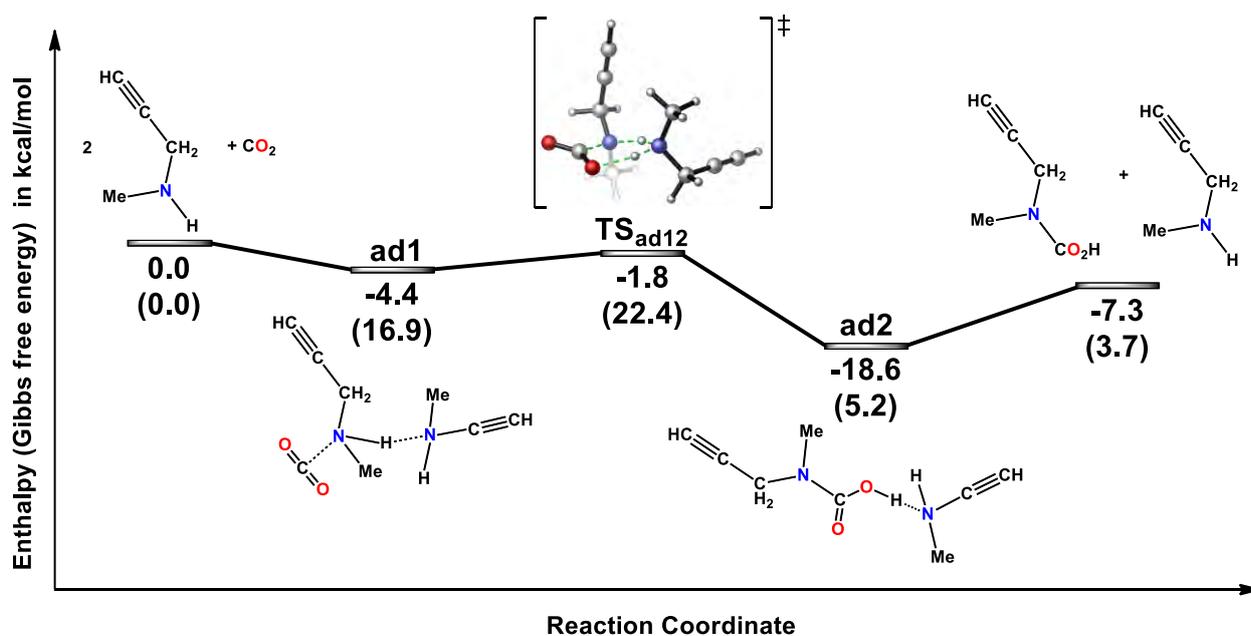


Figure II-2: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets) for the reaction of propargylamine **1a** with CO₂ in the presence of a second propargylamine molecule in DMSO (O in red, N in dark blue).

The intramolecular cyclization of the formed propargylic carbamic acid HC≡CCH₂N(CH₃)CO₂H was then studied at the same level of theory (B3PW91) including solvent effects (DMSO, PCM model) and considering the actual indenediide Pd complex (the ^{*i*}Pr groups at P were retained). The corresponding reaction profile is depicted in Figure II-3 (for clarity, the substituents at P are omitted). It is discussed hereafter in parallel and comparison with the reaction profiles

computed *i*) by us for the cycloisomerization of alkynoic acids catalyzed by the same indenediide Pd complex⁵⁷ and *ii*) by Yuan and Lin for the carboxylative cyclization of the propargylamine $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ catalyzed by the NHC gold complex $(\text{IPr})\text{AuCl}$.^{72,76} A second molecule of carbamic acid was included in the calculations to mediate proton transfers and lower the barriers of the key steps.

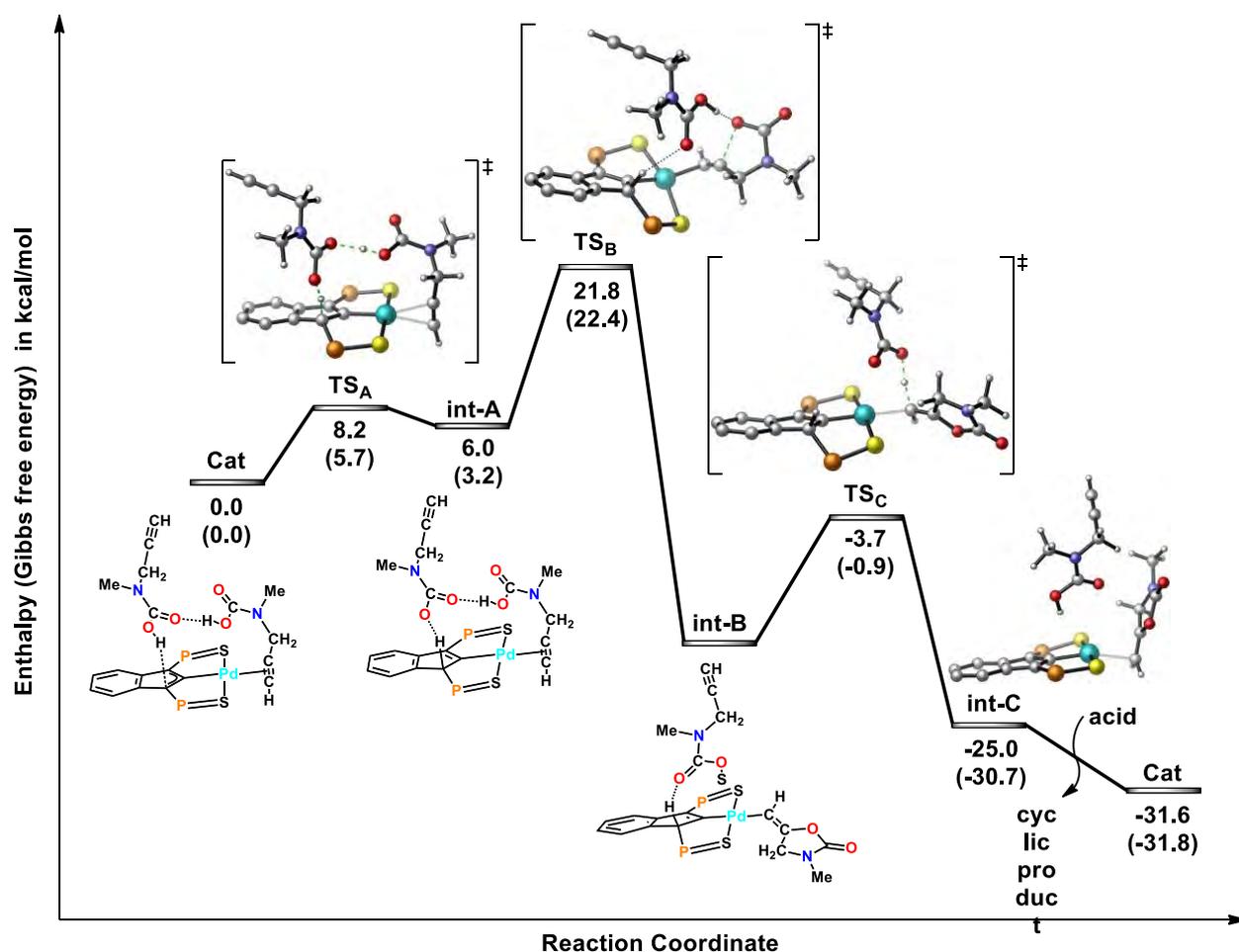


Figure II-3: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets) for the cyclization of the propargylic carbamic acid $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ mediated by the indenediide Pd complex (the ^iPr groups at P are omitted for clarity) in the presence of a second carbamic acid molecule in DMSO (Pd in light blue, S in yellow, P in orange, O in red, N in dark blue).

The reaction starts by side-on coordination of the substrate to the Pd center. In the active species **Cat**, the triple bond is bound in an η^2 fashion and oriented perpendicular to the SCS coordination plane of Pd. The carbamic moiety is engaged in $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding with the second molecule of carbamic acid whose acidic proton weakly interacts with the electron-

⁷⁶ S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 698–717.

rich backbone of the SCS ligand. The first step of the reaction is the protonation of the indenediide moiety. Thanks to the network of hydrogen bonds, the corresponding activation barrier is low (8.2 kcal.mol⁻¹ in enthalpy). The second molecule of carbamic acid acts as a proton shuttle and mediates the proton transfer from the side-on coordinated substrate to the ligand backbone. Following the intrinsic reaction coordinate, intermediate **int-A** is obtained. Then, cyclization occurs by nucleophilic attack of the carbamic acid moiety to the π -activated triple bond with concomitant proton transfer to the external molecule of carbamic acid. The outer-sphere approach of the nucleophile controls the stereochemistry of the reaction, *Z* products being selectively obtained from substrates bearing internal alkynes. The corresponding transition state **TS_B** is the highest point of the reaction profile in energy, making this 5-exo cyclization process the rate-determining step of the overall transformation.⁷⁷ The corresponding activation barrier was estimated to 21.8 kcal.mol⁻¹ in enthalpy (22.4 kcal.mol⁻¹ in Gibbs energy) in line with a relatively fast reaction under mild heating, as observed experimentally.⁷⁸ In the ensuing Pd species **int-B**, the oxazolidinone ring is formed and bound to palladium *via* a σ Pd–C bond. The external molecule of carbamic acid is weakly hydrogen-bonded to the ligand backbone and Pd center, ready to promote the back transfer of a proton from the indenyl moiety to the cyclized substrate. It acts again as a proton shuttle and makes this protonolysis a low-activation barrier process (**TS_C**, 12.9 kcal.mol⁻¹ in enthalpy). This step regenerates the indenediide pincer complex and yields the final oxazolidinone product which remains weakly bound to the palladium center *via* side-on coordination of the exocyclic double bond. Then, the oxazolidinone is released and replaced by another substrate molecule, making turnover possible. Overall, the cyclization of the carbamic acid is highly exothermic / exergonic (ΔH and ΔG values of about 31 kcal.mol⁻¹).

These calculations confirm the participation of the indenediide moiety (by temporary fixation of a proton) in this transformation and highlight the key role of a second external molecule of carbamic acid, which acts as a proton relay and mediates proton transfers from the carbamic acid substrate to the ligand backbone and after cyclization has occurred, from the ligand

⁷⁷ This contrasts with the gold-catalyzed process studied computationally by Yuan and Lin. In the latter case, the activation barrier of the cyclization is quite low, and the rate-determining step is the final protodeauration.⁷²

⁷⁸ Computations have been performed on key stationary points with Pt. Accordingly, the activation barrier for the rate-determining step, namely the cyclization reaction, was found to be 23.8 kcal/mol with Pt. This barrier is only 2 kcal/mol higher than computed for Pd, and it is likely that the difference in catalytic activity mainly arises from the different affinity for DMSO as mentioned above.

backbone to the vinyl Pd moiety.⁷⁹ This scheme parallels that we reported previously for the cycloisomerization of alkynoic acids and *N*-tosyl alkynylamides.⁵⁷ The carboxylative cyclization of propargylamines generalizes and extends the scope of metal-ligand cooperativity with such SCS indenediide pincer complexes. The computational study also emphasizes and explains the influence of DMSO. A much higher activation barrier was computed in the gas phase for the rate-determining step of the reaction profile (D. 6. page 106, ΔH^\ddagger 33.4 kcal.mol⁻¹).⁸⁰ The high polar character of DMSO apparently plays a key role in stabilizing the key transition state **TS_B**. Consistently, a huge dipolar moment was computed for **TS_B** (18.6 D) as to compare with the reactants (3.4 D for **Cat**).

C. Conclusion and perspectives

In summary, we have shown in this study that indenediide-based Pd SCS pincer complexes are competitive with known catalysts to promote the carboxylative cyclization of propargylamines. The bench-stable Pd dimer **I** enables straightforward, atom-economic and high-yield preparation of alkylidene-oxazolidinones under mild conditions (0.5-1 bar of CO₂, DMSO, 40-80°C, 1-5 mol% Pd loading). It works with a wide range of propargylamines, including hitherto challenging substrates such as secondary propargylamines bearing tertiary alkyl groups at nitrogen, primary propargylamines and propargylanilines. Valuable information on the catalytic cycle have been gained thanks to detailed NMR and DFT studies. Accordingly, DMSO, the very preferred solvent for this transformation, was found to readily split the dimer **I** and coordinate to Pd to form a labile adduct which is actually the resting state of the catalytic cycle. The high polarity of DMSO also comes into play to lower the activation barrier of the rate-determining cyclization step. Furthermore, the indenediide backbone of the ligand actively participates in the transformation by temporarily fixing a proton and facilitating thereby the nucleophilic attack of the carbamic acid to the side-on coordinated C≡C triple bond (metal-ligand cooperation). Last but not least, proton shuttling appears essential

⁷⁹ The amine substrate and methanol used as a solvent were also proposed to assist proton transfer in the carboxylative cyclization catalyzed by (IPr)AuCl.^{41,42,72}

⁸⁰ DMSO also likely plays a role in the carboxylation of the propargylamine. The formation of the carbamic acid is probably favored both kinetically and thermodynamically in a polar solvent such as DMSO.

at all stage of the transformations, from the initial amine carboxylation (which is assisted by a second molecule of amine) to the back and forth proton transfers between the ligand backbone and the organic fragment at Pd (which are assisted by a second molecule of carbamic acid).⁸¹ By analogy and extension of what we reported for the cycloisomerization of alkynoic acids,⁵⁷ it is conceivable and very attractive to use H-bond donors as external additives acting as proton relays. However the high polarity of DMSO and its propensity to form relative strong H-bonds may mitigate the impact of such additives. The preliminary tests we performed in this regard support this view. Indeed, the conversion of the sterically hindered propargylamine **1c** into the corresponding oxazolidinone **2c** with the Pd dimer **I** was significantly speeded up upon addition of 5 mol% of pyrogallol (D. 5. page 104: 97% conversion was reached after 20 h at 1 mol% Pd loading and 70°C, instead of 90 h in the absence of additive). However, less effect was observed with other substrates such as **1h** (a secondary propargylamine bearing an internal alkyne) in terms of activity as well as selectivity (D. 5. page 104).

Future work from our group will seek to develop further the chemistry of indenediide-based pincer complexes and extend their catalytic applications, with special interest for transformations involving metal/ligand cooperativity.

⁸¹ H. Li, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1895–1913.

D. Experimental part

1. Optimization of the reaction conditions

Full conversions could not be achieved when the catalytic reactions were carried out in NMR tubes because the amount of CO₂ at atmospheric pressure is not sufficient (0.05 mmol). All the tests were thus carried out in screw capped Schlenk tubes, in deuterated solvent and at 1 atm of CO₂. At convenient times, the CO₂ atmosphere was evacuated and replaced by Ar. Then a sample of the reaction media was taken and directly analyzed by ¹H NMR to determine the substrate conversion and NMR yield.

a. Solvent

Evaluation of the impact of the solvent was done comparing the conversion at a unique chosen time. As the performance in DMSO is remarkably superior to that in the other solvents, the reactions in these other solvents were not studied further.

b. Temperature

The impact of the temperature was investigated comparing the conversion and NMR yield after 10 min of reaction of 1M solution of **1a** in DMSO at 1 atm of CO₂ and 1mol% Pd. Full conversion exclusively in **2a** was obtained at 80-90°C, while 55% conversion is observed at 70°C. This last T was however chosen as the best compromise due to stability issues of the catalytic species at 80-90°C with substrates requiring long reaction times (hours instead of minutes).

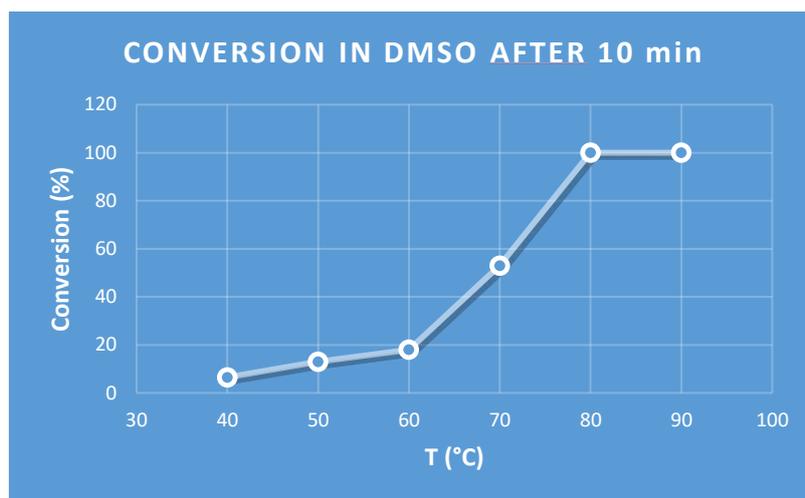


Figure II-S1: Determination of the optimal reaction temperature for the cyclisation of **1a** at 1atm of CO₂ and 1mol% Pd.

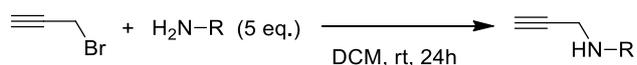
c. Pressure

Reactions carried out on **1a** at 1 and 2 atm of CO₂ at 1mol% Pd and 50°C (in order slow down the reaction and to allow a better discrimination of conversions), suggest low impact of the CO₂ pressure: 13 and 18 % conversions were obtained at 1 and 2 atm of CO₂, respectively.

The low impact of the CO₂ pressure was further supported by the reaction of a 1M solution of **1a** in DMSO at 1 mol% Pd and 50°C with 0.5 atm of CO₂. Full conversion is obtained after 12h of reaction.

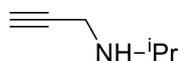
2. Synthesis of substrates

a. General synthesis A

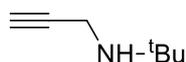


To a solution of the corresponding primary amine (50 mmol, 5 eq.) in DCM (20 mL) was added dropwise a solution of 3-bromo-1-propyne in toluene (1.1 mL, 10 mmol) at room temperature. After stirring for 24 hours the reaction mixture was washed 3 times with 20 mL of water. The

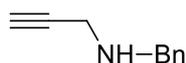
resulting organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (pentane/EtOAc, 5:1).



3-Isopropylamino-1-propyne (1b): pale yellow oil, 20% (194.3 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 3.42 (d, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 2H, CH₂), 3.01 (hep, ³J_{HH} = 7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 2.18 (t, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1H, HC≡C), 1.04 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 22.59 (CH(CH₃)₂), 35.79 (CH₂), 48.99 (NCH), 71.12 (HC≡C), 82.45 (HC≡C); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸²



3-Tertbutylamino-1-propyne (1c): pale yellow oil, 84% (934.0 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 3.34 (d, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, CH₂), 2.15 (t, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 1H, HC≡C), 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 83.59 (HC≡C), 70.73 (HC≡C), 50.90 (NC(CH₃)₃), 32.09 (CH₂), 28.94 (C(CH₃)₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸³



3-Benzylamino-1-propyne (1d): pale yellow oil, 40% (575.7 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.38–7.25 (m, 5H, H_{Ar}), 3.89 (s, 2H, HNCH₂Ph), 3.43 (d, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, HC≡CCH₂), 2.26 (t, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 1H, HC≡C), 1.49 (brs, 1H, NH); ¹³C NMR (CDCl₃): 139.53 (C_{Ar}), 128.57 (C_{Ar}), 128.54 (C_{Ar}), 127.29 (C_{Ar}), 82.21 (HC≡C), 71.67 (HC≡C), 52.41 (NCH₂Ph), 37.47 (HC≡CCH₂N); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁴

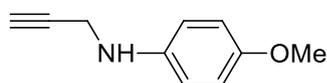
⁸² J. Barluenga, F. Foubelo, F. J. Fañanás, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1989**, 553–557.

⁸³ A. R. Hamann, C. de Kock, P. J. Smith, W. A. L. van Otterlo, M. A. L. Blackie, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 5466–5469.

⁸⁴ W. Hess, J. W. Burton, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 12303–12306.

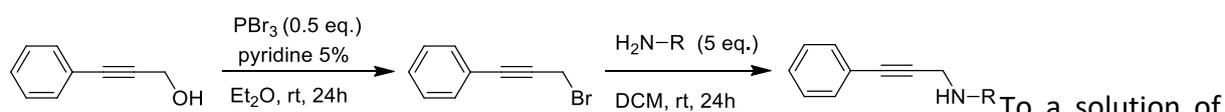


4-Benzylamino-1-butyne (1i) was synthesized following general procedure A with 4-bromo-1-butyne and benzylamine. Yellow oil, yield: 46% (737.8 mg); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.35-7.23 (m, 5H, H_{Ar}), 3.82 (s, 2H, HNCH_2Ph), 2.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{NH}$), 2.42 (td, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2H, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$), 2.00 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$), 1.68 (brs, 1H, NH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 140.16 (CAr), 128.47 (CAr), 128.14 (CAr), 127.03 (CAr), 82.54 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 69.63 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 53.40 (NCH_2Ph), 47.37 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 19.61 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁴



4-methoxy-N-(prop-2-yn-1-yl)aniline (1m): pale yellow solid, 71% (1.15 g); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6.85-6.80 (m, 2H, H_{Ar}), 6.67-6.65 (m, 2H, H_{Ar}), 3.89 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.73 (s, 3H, CH_3), 3.63 (brs, 1H, NH), 2.22 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}$); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 153.02 (CAr), 141.99 (CAr), 115.16 (CAr), 114.86 (CAr), 81.48 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 71.31 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 55.77 (OCH_3), 34.63 (CH_2); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁵

b. General synthesis B

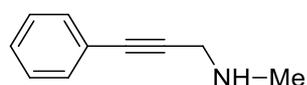


To a solution of 3-phenyl-2-propyn-1-ol (3.74 mL, 30 mmol) and pyridine (0.12 mL, 1.5 mmol, 0.05 eq.) in Et_2O (10 mL) at -40 °C was added dropwise phosphorus tribromide (1.2 mL, 13.5 mmol, 0.5 eq.). The mixture was stirred at -40 °C for 1 hour, then was allowed to warm slowly to room temperature for 24 hours. Brine (15 mL) was poured in the reaction mixture at 0 °C, the mixture was extracted 3 times with Et_2O (10 mL). The combined organic phases were then washed 2 times with water (10 mL), 2 times with NaHCO_3 sat. (10 mL) and finally 2 times with

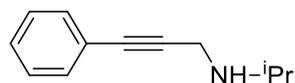
⁸⁵ N. Sakai, H. Hori, Y. Ogiwara, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 1905–1909.

brine (10 mL). The resulting organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was used in the next step without further purification. Yield: 90% (5.25 g).

To a solution of the corresponding primary amine (50 mmol, 5 eq.) in DCM (20 mL) was added dropwise a solution of bromoalkyne in toluene (1.1 mL, 10 mmol). After stirring for 24 hours the reaction mixture was washed 3 times with 20 mL of water. The resulting organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (pentane/EtOAc, 5:1).

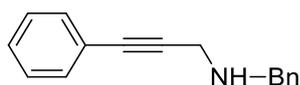


3-Phenyl-2-propyn-1-methylamine (1e): yellow oil, 39% (564.1 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.44-7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 7.31-7.28 (m, 3H, H_{Ar}), 3.61 (s, 2H, CH₂), 2.54 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 131.75 (CAr), 128.37 (CAr), 128.12 (CAr), 123.38 (CAr), 87.67 (PhC≡C), 83.66 (PhC≡C), 40.98 (CH₂), 35.57 (CH₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.^{36,41}



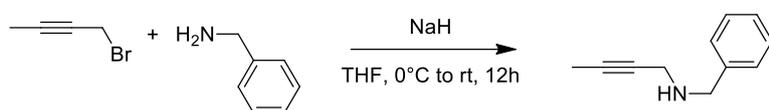
3-Phenyl-2-propyn-1-isopropylamine (1f): yellow oil, 27% (468.3 mg); ¹H NMR (DMSO-d₆): 7.42-7.32 (m, 5H, H_{Ar}), 3.54 (s, 2H, CH₂), 2.95 (q, J = 6.4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂) 0.99 (d, J = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂); ¹³C NMR (DMSO-d₆): 131.75 (CAr), 128.37 (CAr), 128.12 (CAr), 123.38 (CAr), 87.67 (PhC≡C), 83.66 (PhC≡C), 40.98 (CH₂), 35.57 (CH₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁶

⁸⁶ W. S. Bremner, M. G. Organ, *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 142–147.



3-Phenyl-2-propyn-1-benzylamine (1g): yellow oil, 48% (1.04 g); ^1H NMR (CDCl_3): 7.47–7.27 (m, 10H, H_{Ar}), 3.96 (s, 2H, HNCH_2Ph), 3.66 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$); ^{13}C NMR (CDCl_3): 139.68 (CAr), 131.80 (CAr), 128.59 (CAr), 128.41 (CAr), 128.19 (CAr), 127.28 (CAr), 123.37 (CAr), 87.68 ($\text{PhC}\equiv\text{C}$), 83.86 ($\text{PhC}\equiv\text{C}$), 52.67 (NCH_2Ph), 38.40 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁷

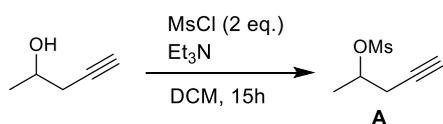
c. Synthesis of 3-Methyl-2-propyn-1-benzylamine (1h)



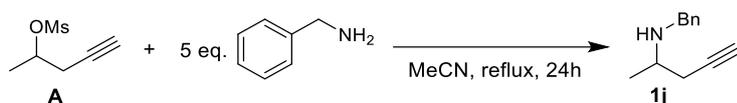
To a suspension of sodium hydride (1.6 g; 40 mmol, 2 equiv.) in dry THF (50 mL) was added dropwise benzylamine (8.7 mL, 80 mmol, 4 equiv.) at 0°C. After 10 min at room temperature, 1-bromo-2-butyne (2.7 g, 20 mmol) was added dropwise at 0°C. Then, the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After the addition of water (10 mL) at 0°C, the mixture was diluted in diethylether (100 mL) and washed with a saturated solution of NaHCO_3 (50 mL), then water (50 mL) and finally brine (50 mL). The organic phase was then dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash column chromatography (Pentane/ AcOEt : 1:1) to afford the pure product as a clear oil (1.9 g, 60%); ^1H NMR (CDCl_3): 7.34–7.25 (m, 5H, H_{Ar}), 3.85 (s, 2H, HNCH_2Ph), 3.38 (q, $^5J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 1.84 (t, $^5J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.64 (br s, 1H, NH); ^{13}C NMR (CDCl_3): 139.78 (CAr), 128.48 (CAr), 128.46 (CAr), 127.14 (CAr), 79.29 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{C}$), 77.24 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{C}$), 52.63 (NCH_2Ph), 37.96 ($\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$), 3.64 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁸⁸

⁸⁷ C. Molinaro, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8076–8077.

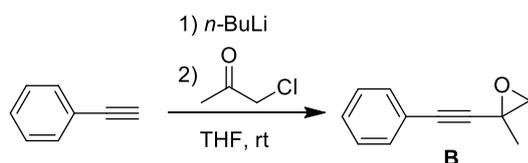
⁸⁸ Y. Hirata, T. Yukawa, N. Kashihara, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10964–10973.

d. Synthesis of 3-butyn-1-methyl-1-benzylamine (**1j**)

Intermediate **A** was prepared from 4-pentyn-2-ol according to the literature.⁸⁹

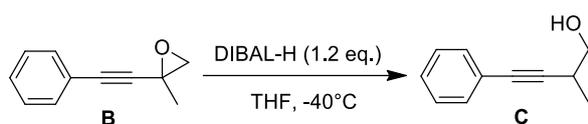


3-butyn-1-methyl-1-benzylamine (1j): Product **1j** was prepared from **A** following a literature procedure.^{Erreur ! Signet non défini.} Pale yellow oil (418.0 mg, 21%); ¹H NMR (CDCl₃): 7.40 – 7.26 (m, 5H, H_{Ar}), 3.85 (s, 2H, HNCH₂), 2.95 (m, 1H, CH), 2.39 (m, 2H, HCCH₂), 2.06 (t, J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, C≡CH), 1.63 (br s, 1H, NH), 1.23 (d, J_{HH} = 6.3 Hz, 3H, CH₃).

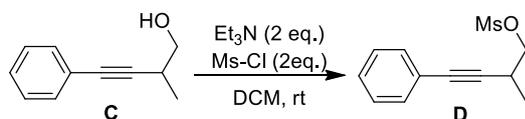
e. Synthesis of 4-Phenyl-3-butyn-2-methyl-1-benzylamine (**1k**)

To solution of phenylacetylene (40 mmol, 4.4 mL) in THF (200 mL) at -100 °C was added dropwise a freshly titrated solution of *n*-butyllithium freshly titrated (1.28 M in hexanes, 40 mmol, 31 mL). The resulting solution was allowed to warm slowly to room temperature for 1 hour. Then, chloroacetone (40 mmol, 3.18 mL) was added dropwise at -78°C. The reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The solution was evaporated under reduced pressure. The resulting residue was extracted 2 times with pentane to remove lithium salts. The obtained product **B** was used without further purification. Yield: 57% (3.59 g).

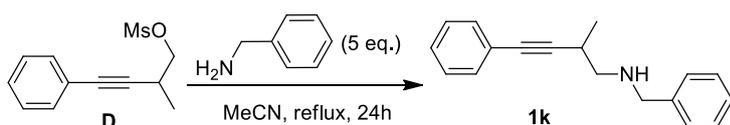
⁸⁹ D. Hueber, M. Hoffmann, P. de Frémont, P. Pale, A. Blanc, *Organometallics* **2015**, *34*, 5065–5072.



To a solution of **B** (23 mmol, 3.59 g) in THF (23 mL) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise a solution of diisobutylaluminum hydride in THF (1.0 M, 27.6 mmol, 27.6 mL, 1.2 eq). The solution was stirred at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 hour. Then water (30 mL) was added dropwise at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the resulting solution was stirred for 30 minutes. 1 M aqueous solution of HCl (60 mL) was added at room temperature and the resulting solution was stirred for 30 minutes. The crude was extracted 3 times with DCM (30 mL). The combined organic phases were washed 3 times with water (30 mL), 3 times with brine (30 mL) and then, dried over Na_2SO_4 and filtered. The solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained product **C** was used without further purification. Yield: 99% (3.68 g).



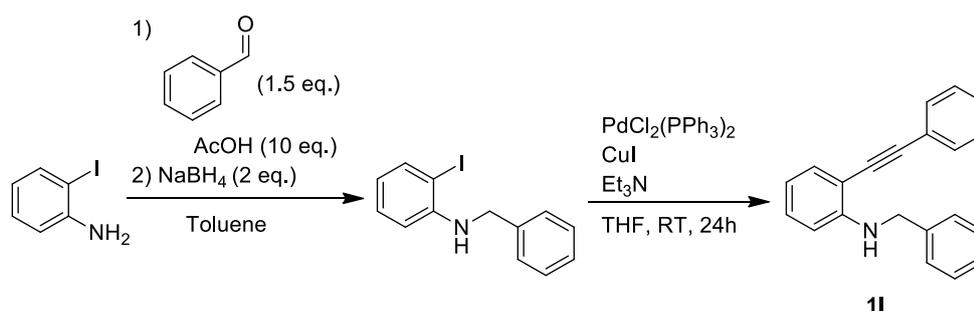
To a solution of **C** (23 mmol, 3.68 g) in DCM (100 mL) at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added dropwise methanesulfonyl chloride (46 mmol, 3.6 mL) and then was added dropwise triethylamine (46 mmol, 6.4 mL). The resulting solution was stirred at room temperature overnight. Water (200 mL) was added to the crude and the mixture was extracted 3 times with DCM (100 mL), washed 2 times with water (100 mL), washed 2 times with brine (100 mL), dried over Na_2SO_4 and then evaporated under reduced pressure. The obtained product **D** was used without further purification. Yield: 99% (5.48 g).



To a solution of **D** (7.7 mmol, 1.78 g) in MeCN (10 mL) was added benzylamine (38.5 mmol, 4.2 mL, 5 eq.). The reaction medium was heated up at reflux during 24 hours. The mixture was

allowed to cool to room temperature and then diluted with Et₂O (20 mL). The organic phase was washed with water (20 mL), with brine (20 mL), and dried over Na₂SO₄. After filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting crude was purified by column chromatography (pentane/EtOAc, 5:1). Pale yellow oil, yield: 28% (551.3 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.42-7.24 (m, 10H, H_{Ar}), 3.87 (AB system, 2H, HNCH₂Ph), 2.92 (sextet, J=6.8, 1H, CH), 2.73 (AB system, 2H, HCCH₂N), 1.71(br s, 1H, NH), 1.27 (d, J=7.2, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 140.52 (CAr), 131.77 (CAr), 128.54 (CAr), 128.32 (CAr), 128.20 (CAr), 127.84 (CAr), 127.04 (CAr), 123.76 (CAr), 92.88 (PhC≡C), 81.91 (PhC≡C), 54.87 (CH₂N), 53.68 (NCH₂Ph), 27.46 (CH), 18.97 (CH₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁰

f. Synthesis of N-benzyl-2-(phenylethynyl)aniline (**11**)



The first intermediate was synthesized according to the literature.⁹¹ Yield: 61% (3.42 g).

The desired product was obtained from the precedent one according to the literature.⁹² Yellow oil, yield: 42% (584.5 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.51-7.27 (m, 11H, H_{Ar}), 7.17 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.68 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.59 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.15 (br s, 1H, NH), 4.47 (d, ⁴J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, CH₂); the ¹H NMR data match those previously described.⁹²

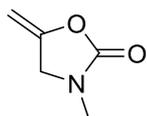
⁹⁰ M. Eskici, A. Karanfil, M. S. Özer, C. Sarıkkürkcü, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6336–6341.

⁹¹ R. Shen, T. Kusakabe, K. Takahashi, K. Kato, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4602–4609.

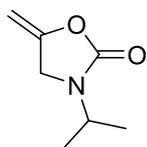
⁹² E. Kumaran, W. K. Leong, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5495–5498.

3. General procedure for carboxylative cyclisation

In a screw capped Schlenk was added the substrate, the corresponding amount of catalyst and a small amount of internal standard in 0.8 mL of DMSO- d_7 . The corresponding mixture was degassed 3 times by freeze-pump-throw technic and then charged with 1 atm of CO_2 . The reaction was heated up at the corresponding temperature. The progress of the reaction was monitored by 1H NMR. When the reaction was finished, the crude was diluted with DCM (10 mL) and washed 3 times with brine (10 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM (10 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The resulting crude was purified by column chromatography (pentane/EtOAc, 10:1) to give the corresponding carbamate in pure form.



3-methyl-5-methyleneoxazolidinone (2a): pale yellow oil, 90% (51.1 mg); 1H NMR ($CDCl_3$): 4.67 (m, 1H, $C=CH_aH_b$), 4.23 (m, 1H, $C=CH_aH_b$), 4.12 (m, 2H, CH_2), 2.87 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 155.77 (C=O), 148.87 ($H_2C=C$), 86.46 ($H_2C=C$), 49.93 (CH_2), 30.46 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.^{93,94}

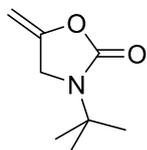


3-isopropyl-5-methyleneoxazolidinone (2b): pale yellow oil, 91% (103.0 mg); 1H NMR ($CDCl_3$): 4.71 (m, 1H, $C=CH_aH_b$), 4.27 (m, 1H, $C=CH_aH_b$), 4.09 - 4.18 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, CH), 4.11 (m, 2H, CH_2), 1.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, $(CH_3)_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 154.84 (C=O), 149.53 ($H_2C=C$), 86.41

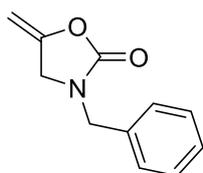
⁹³ K. Fujita, A. Fujii, J. Sato, S. Onozawa, H. Yasuda, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1282–1284.

⁹⁴ Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Suzuki, T. Ikariya, *Green Chem.* **2006**, 8, 1019–1021.

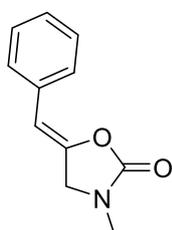
($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 44.79 (CH_2), 43.26 (CH), 19.84 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁵



3-tert-butyl-5-methyleneoxazolidinone (2c): pale yellow oil, 88% (109.3 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 4.54 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 4.17 (m, 2H, CH_2), 4.14 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 1.33 (s, 9H $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3): 154.1 ($\text{C}=\text{O}$), 149.2 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 85.3 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 53.8 ($\text{N}\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.7 (CH_2), 27.5 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁵



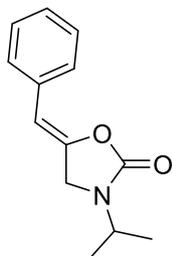
3-benzyl-5-methyleneoxazolidinone (2d): pale yellow oil, 83% (125.6 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 7.37 - 7.28 (m, 5H), 4.74 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 4.48 (s, 2H, NCH_2Ph), 4.24 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 4.02 (m, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_2$); ^{13}C NMR (CDCl_3): 155.16 ($\text{C}=\text{O}$), 149.07 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 135.09 (C_{Ar}), 129.10 (C_{Ar}), 128.38 (C_{Ar}), 128.30 (C_{Ar}), 86.90 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 47.99 (NCH_2Ph), 47.35 (CH_2N); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁶²



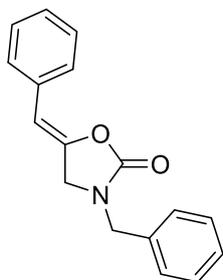
(Z)-5-benzylidene-3-methyloxazolidinone (2e): pale yellow oil, 98% (147.1 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 7.57 - 7.55 (m, 2H, H_{Ar}), 7.35 - 7.30 (m, 2H, H_{Ar}), 7.23 - 7.18 (m, 1H, H_{Ar}), 5.50 (t, $J =$

⁹⁵ H. Jin, Y. Yang, J. Jia, B. Yue, B. Lang, J. Weng, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26990–26992.

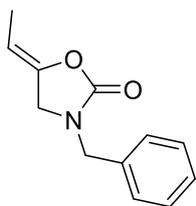
2.2 Hz, 1H, C=CHPh), 4.30 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, CH₂), 2.98 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 155.84 (C=O), 141.74 (PhC=C), 133.57 (CAr), 128.60 (CAr), 128.34 (CAr), 126.94 (CAr), 103.03 (PhC=C), 51.04 (CH₂), 30.64 (CH₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.^{93,94}



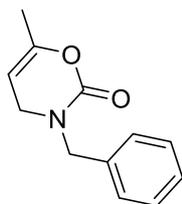
(Z)-5-benzylidene-3-isopropylloxazolidinone (2f): white solid, 85% (147.7 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.57 – 7.55 (m, 2H, H_{Ar}), 7.34 – 7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 7.23 – 7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 5.51 (t, $J = 2.1$ Hz, 1H, C=CHPh), 4.26 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, CH₂), 4.22 (s, $J = 6.7$ Hz, 1H, CH), 1.24 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, HC(CH₃)₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 154.82 (C=O), 142.39 (PhC=C), 133.69 (CAr), 128.58 (CAr), 128.28 (CAr), 126.84 (CAr), 102.94 (PhC=C), 44.99 (CH₂), 44.30 (CH), 19.95 (CH₃). All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁵



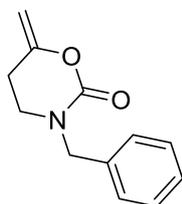
(Z)-5-benzylidene-3-benzylloxazolidinone (2g): white solid, 97% (210.7 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.57 – 7.54 (m, 2H, H_{Ar}), 7.39 – 7.30 (m, 7H, H_{Ar}), 7.23 – 7.19 (m, 1H, H_{Ar}), 5.45 (t, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, C=CHPh), 4.53 (s, 2H, NCH₂Ph), 4.17 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 2H, HC=CCH₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 155.72 (C=O), 141.83 (PhC=C), 134.99 (CAr), 133.50 (CAr), 129.15 (CAr), 128.61 (CAr), 128.45 (CAr), 128.35 (CAr), 128.32 (CAr), 126.97 (CAr), 103.29 (PhC=C), 48.32 (NCH₂Ph), 48.03 (CH₂N); All spectroscopic data were in accordance with the literature.^{93,94}



(Z)-3-benzyl-5-ethylideneoxazolidinone (2h): white powder, 66% (106.9 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 7.39 - 7.25 (m, 5H, H_{Ar}), 4.55 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{C}$), 4.46 (s, 2H, NCH_2Ph), 3.96 (dq, $^4J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, $\text{HC}=\text{CCH}_2$), 1.67 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3): 156.10 ($\text{C}=\text{O}$), 141.70 ($\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$), 135.22 (CAr), 128.97 (CAr), 128.20 (CAr), 97.65 ($\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$), 47.94 (NCH_2Ph), 47.15 (CH_2N), 10.03 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.^{36,41}

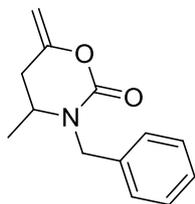


3-benzyl-6-methyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin-2-one (3h): pale yellow oil, 8% (13.0 mg), ^1H NMR (CDCl_3): 7.31 (m, 5H, H_{Ar}), 4.74 (m, 1H, $\text{HC}=\text{C}$), 4.55 (s, 2H, NCH_2Ph), 3.66 (m, 2H, $\text{C}=\text{CHCH}_2$), 1.84 (m, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3): 151.02 ($\text{C}=\text{O}$), 148.05 ($\text{H}_3\text{CC}(\text{O})=\text{CH}$), 135.69 (CAr), 128.78 (CAr), 128.25 (CAr), 127.94 (CAr), 94.55 ($\text{HC}=\text{C}$), 52.13 (NCH_2Ph), 44.70 (CH_2N), 18.43 (CH_3); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁶³

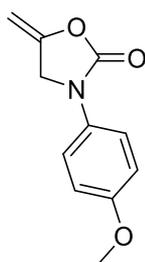


3-benzyl-6-methylene-1,3-oxazinanone (2i): pale yellow oil, 30% (25.6 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 7.34 - 7.28 (m, 5H, H_{Ar}), 4.66 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 4.58 (s, 2H, NCH_2Ph), 4.23 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$), 3.21 (t, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{N}$), 2.54 (t, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{N}$); ^{13}C NMR (CDCl_3): 152.81 ($\text{C}=\text{O}$), 151.29 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 136.24 (CAr), 128.90 (CAr), 128.18 (CAr), 128.00 (CAr), 92.95 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$),

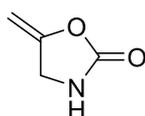
52.83 (NCH₂Ph), 43.26 (CH₂N), 26.29 (CH₂C(O)=C); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁶³



3-benzyl-4-methyl-6-methylene-1,3-oxazinanone (2j): Spectroscopic yield: 37%; ¹H NMR (DMSO-d₆): 7.36 – 7.28 (m, 5H, H_{Ar}), 4.72 (AB system, 1H, C=CH_aH_b), 4.63 (brs, 1H, NCH_aH_b), 4.34 (brs, 1H, NCH_aH_b), 4.30 (AB system, 1H, C=CH_aH_b), 3.5 (m, 1H, CH), 2.62 (AB system, 1H, CH_aH_b), 2.43 (AB system, 1H, CH_aH_b), 1.08 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃).

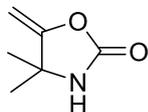


3-(4-methoxyphenyl)-5-methyleneoxazolidinone (2m): white solid, 74% (121.5 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.47 – 7.41 (m, 2H, H_{Ar}), 6.95 – 6.89 (m, 2H, H_{Ar}), 4.84 (m, 1H, C=CH_aH_b), 4.61 (m, 2H, CH₂), 4.41 (m, 1H, C=CH_aH_b), 3.80 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 156.80 (C=O), 152.77 (C_{Ar}), 148.03 (H₂C=C), 130.45 (C_{Ar}), 120.36 (C_{Ar}), 114.58 (C_{Ar}), 87.08 (H₂C=C), 55.66 (CH₃), 49.09 (CH₂); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁵

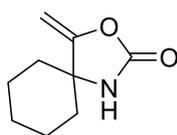


5-methyleneoxazolidinone (2j): 5-methyleneoxazolidinone (2n): pale yellow oil, 85% (33.6 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 5.97 (brs, 1H, NH), 4.77 (m, 1H, C=CH_aH_b), 4.30 (m, 1H, C=CH_aH_b), 4.25

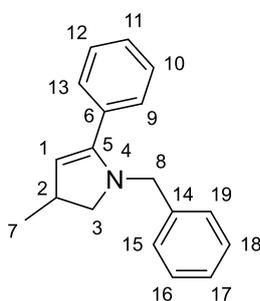
(m, 2H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 157.34 (C=O), 151.26 (H₂C=C), 86.95 (H₂C=C), 44.30 (C(CH₃)₂), 29.55 (CH₃); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁶



4,4-dimethyl-5-methyleneoxazolidinone (2o): colourless oil, 85% (43.1 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 6.56 (brs, 1H, NH), 4.64 (dd, J_{HH} = 3.3 Hz, J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, C=CH_aH_b), 4.22 (d, J_{HH} = 3.3 Hz, 1H, C=CH_aH_b), 1.46 (s, 6H, C(CH₃)₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 162.23 (C=O), 155.66 (H₂C=C), 84.45 (H₂C=C), 58.48 (C(CH₃)₂), 29.55 (CH₃).



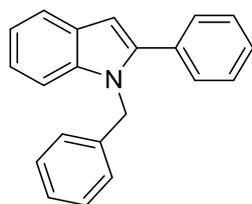
4-methylene-3-oxa-1-azaspiro[4.5]decanone (2p): white solid, 85% (56.9 mg); ¹H NMR (CDCl₃): 7.96 (brs, 1H, NH), 4.64 (dd, J_{HH} = 3.3 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, C=CH_aH_b), 4.21 (d, J_{HH} = 3.3 Hz, 1H, C=CH_aH_b), 1.90 – 1.17 (m, 10H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃): 162.24 (C=O), 156.61 (H₂C=C), 84.75 (H₂C=C), 61.75 (C(CH₂)₂), 38.50 (C(CH₂)₂), 24.89 (CH₂(CH₂CH₂)₂C), 22.30 (CH₂(CH₂CH₂)₂C); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁶



1-benzyl-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrrole (4k): Due to the moisture sensitivity of the product he was not be isolated but fully characterised by NMR and GC-MS in situ. ¹H NMR

⁹⁶ M. Shi, Y.-M. Shen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 16–21

(DMSO- d_6): 7.47 - 7.23 (m, 10H, H9 - H19), 4.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, H1), 3.85 (AB system, 2H, H8), 3.32 (t, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, 1H, H8), 2.87 (m, 1H, H2), 2.64 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, H8), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, H7). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- d_6): 151.70 (C5), 138.91 (C14), 133.53 (C6), 128.48 (CAr), 128.22 (CAr), 127.81 (CAr), 127.79 (CAr), 126.80 (CAr), 126.61 (CAr), 109.42 (C1), 60.67 (C3), 55.69 (C8), 35.65 (C2), 21.04 (C7). MS (EI): m/z [M] $^+$ Calcd : 249.1, Found: 249.3.



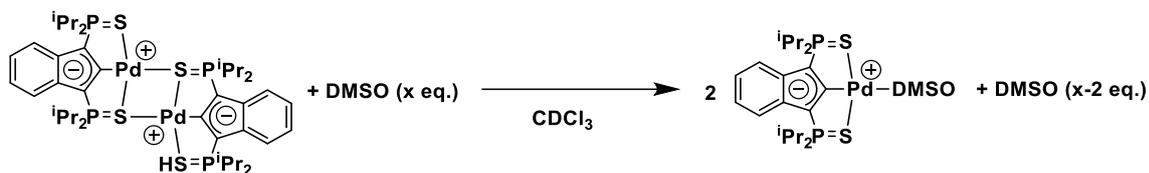
1-benzyl-2-phenyl-1H-indole (4I): white solid, 95% (107.2 mg); ^1H NMR (CDCl_3): 7.71 - 7.68 (m, 1H, H_{Ar}), 7.48 - 7.38 (m, 5H, H_{Ar}), 7.43 - 7.12 (m, 6H, H_{Ar}), 7.06 - 7.03 (m, 2H, H_{Ar}), 6.67 (s, 1H, C=CH), 5.39 (s, 2H, CH₂); ^{13}C NMR (CDCl_3): 141.95 (N $\underline{\text{C}}$ (Ph)=CH), 138.34 (CAr), 138.10 (CAr), 132.83 (CAr), 129.34 (CAr), 128.87 (CAr), 128.67 (CAr), 128.44 (CAr), 128.16 (CAr), 127.28 (CAr), 126.09 (CAr), 122.03 (CAr), 120.68 (CAr), 120.29 (CAr), 110.69, 102.46 (H $\underline{\text{C}}$ =C(Ph)N), 47.88 (N $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$); All spectroscopic data were in accordance with the literature.⁹⁷

4. Stoichiometric reactions

All reactions were performed directly in screw-capped NMR tubes with ^{31}P or ^1H NMR monitoring.

⁹⁷ B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8050–8057.

a. Splitting of the Pd dimer I by DMSO



To a solution of palladium dimer I (0.024 mmol, 25 mg) in CDCl_3 (0.3 mL) was added the corresponding amount of DMSO. The reaction was monitored by ^{31}P NMR. Upon the addition of increasing amounts of DMSO, the consumption of palladium dimer complex I was observed (peaks at 78.1 ppm and 71.8 ppm) concomitantly with the apparition of a singlet at 73.9 ppm, attributed to the [Pd-DMSO] complex. Finally, after 120 equivalents of DMSO against the palladium dimer I, full conversion into the [Pd-DMSO] complex was observed.

The equilibrium constant was deduced by ^{31}P NMR integration via the following equation:

$$[\text{Pd}_2] + 2 \text{DMSO} = 2 [\text{Pd} - \text{DMSO}] \text{ where } K = \frac{[\text{Pd-DMSO}]^2}{[\text{Pd}_2]^1 \cdot [\text{DMSO}]^2}$$

This equilibrium constant correspond to dimer I dissociation and DMSO coordination.

Table II-S1: ^{31}P NMR monitoring and determination of the equilibrium constant for different amounts of DMSO.

DMSO equivalent added vs [Pd ₂]	[Pd-DMSO] Integration	[Pd ₂] Integration	K
4	6.5	93.5	2.04E-02
6	10.7	89.3	2.88E-02
8	13.4	86.6	2.90E-02
12	17.0	83.0	2.57E-02
16	22.2	77.8	3.05E-02
20	24.8	75.2	2.87E-02

The equilibrium constant was estimated by averaging the values of the equilibrium constant estimated for each amount of DMSO: $K = 2.7 \cdot 10^{-2} \pm 0.4 \cdot 10^{-2}$.

b. Splitting of the Pt dimer **IV** by DMSO

To a solution of Pt dimer **IV** (0.012 mmol, 15 mg) in CDCl_3 (0.5 mL) was added the corresponding amount of DMSO. The reaction was monitored by ^{31}P NMR. Upon addition of increasing amounts of DMSO, the consumption of **IV** was observed (signals at 79.6 ppm and 68.7 ppm) concomitantly with the apparition of a singlet at 75.1 ppm, attributed to the [Pt-DMSO] complex. Finally, after addition of 4 equivalents of DMSO (0.048 mmol), full conversion into the [Pt-DMSO] complex was observed.

c. Competition experiment between Pd dimer **I** and Pt dimer **IV** in presence of DMSO

To a solution of palladium dimer **I** and platinum dimer **IV** (1:1, 0.012 mmol each) in CDCl_3 (0.5 mL) was added the corresponding amount of DMSO. The reaction was monitored by ^{31}P NMR. The high affinity of platinum for DMSO was demonstrated by its full conversion in presence of DMSO (0.048 mmol) while Pd dimer **I** remains intact (no [Pd-DMSO] formed).

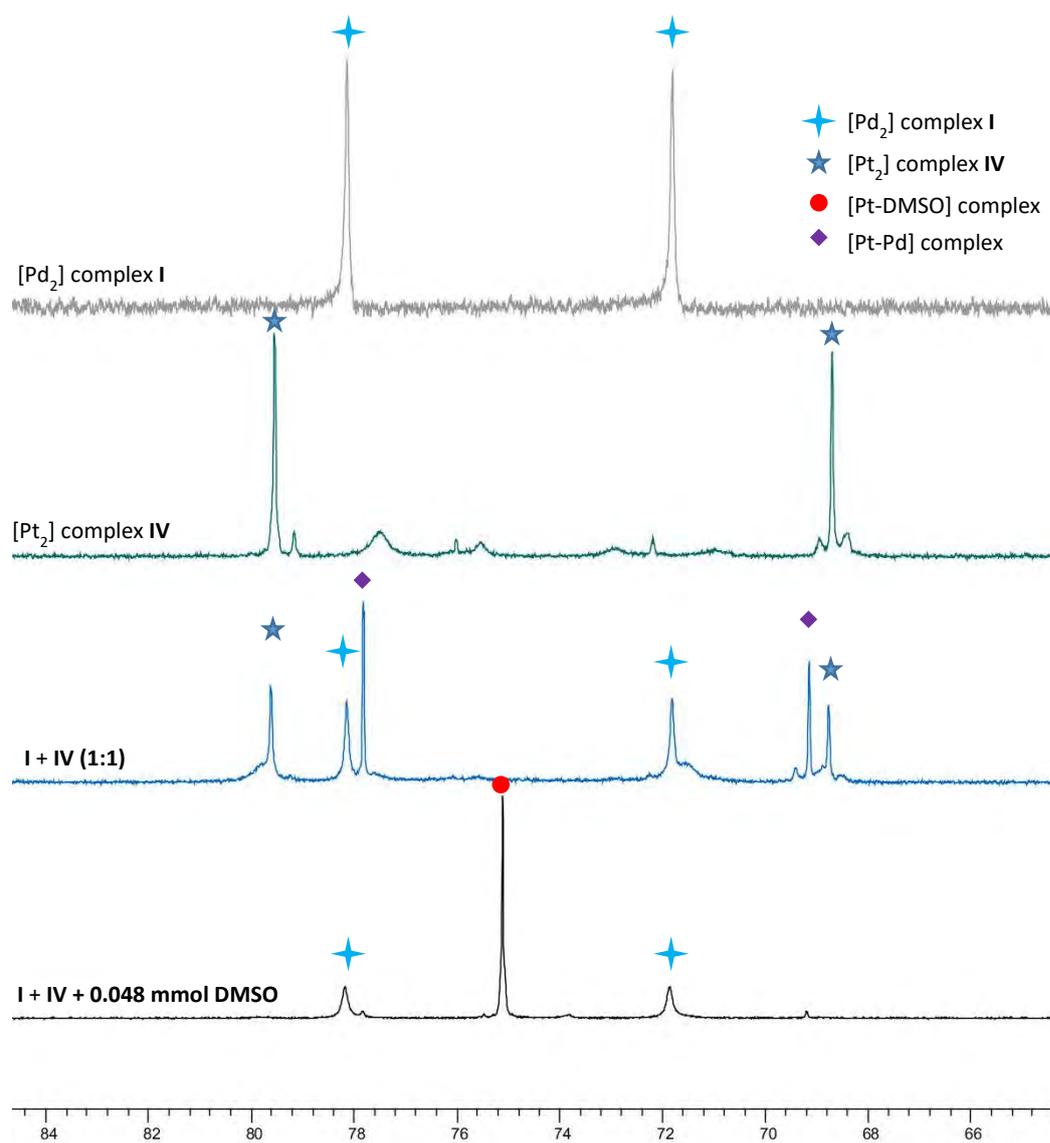


Figure II-S2: ^{31}P NMR monitoring of the formation of [Pt-DMSO] from Pt dimer IV by addition of increasing amount of DMSO in presence of Pd dimer I.

d. Displacement of DMSO by an amine at Pd



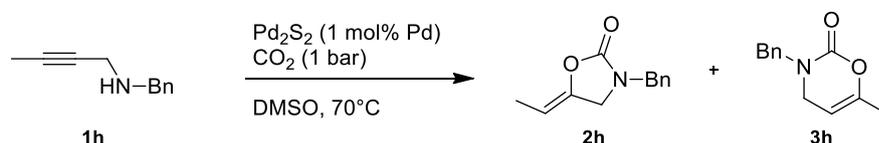
To a solution of Pd dimer I (0.008 mmol, 8.3 mg) and DMSO (0.96 mmol, 120 eq.) in CDCl₃ (0.4 mL) was added the *N*-methylbenzylamine (0.016 mmol, 2 eq.). The ^{31}P NMR signal

corresponding to the [Pd-DMSO] complex at 73.9 ppm instantaneously disappeared giving rise to a unique singlet at 77.7 ppm attributed to the amine complex.⁴⁷

e. Carboxylation of *N*-methylpropargylamine **1a**

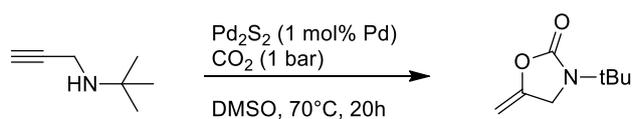
To a freeze and a degassed solution of *N*-methylpropargylamine (1M) in DMSO (0.5 mL) was added 1 bar of CO₂. The carboxylation of the *N*-methylpropargylamine was observed instantaneously by ¹H NMR with the shift of all the NMR signals. 3 cycles of freeze pump did not induce CO₂ release and back formation of the amine. The heating at 80°C under Argon atmosphere for one night allowed the recovering of *N*-methylpropargylamine concomitantly to the formation of a small amount of cyclized product (17%). Note that in presence of Pd dimer **I** (1 mol% [Pd]), the cyclization occurs in 10 minutes under these conditions.

5. Evaluation of the addition of a proton shuttle additive



In a screw capped Schlenk was added **1h** (0.8 mmol), Pd dimer **I** (1 mol%) and pyrogallol (0 or 5 mol%) in 0.8 mL of DMSO-d₆. The corresponding mixture was degassed 3 times by freeze-pump-throw technic and then charged with 1 atm of CO₂. The reaction was heated up at 70°C. Two aliquots were sampled at 24 and 48h, and analysed by ¹H NMR to determine the conversion and selectivity.

1h	Without additive	exo/endo selectivity	With Pyrogallol	exo/endo selectivity
24h	9%	72/1	13%	16/1
48h	47%	16.2/1	62%	13/1



In a screw capped Schlenk was added *tert*-butylpropargylamine (0.8 mmol), Pd dimer I (1 mol%) and pyrogallol (0 or 5 mol%) in 0.8 mL of DMSO- d_6 . The corresponding mixture was degassed 3 times by freeze-pump-throw technic and then charged with 1 atm of CO_2 . The reaction was heated up at 70°C for 20h. Then, an aliquot was sampled and analysed by ^1H NMR (See figure S9) and the conversion was calculated taking into account the signal of the *tert*-butyle group.

1c	Conversion after 20h
Without additives	63%
With 5 mol% of pyrogallol	97%

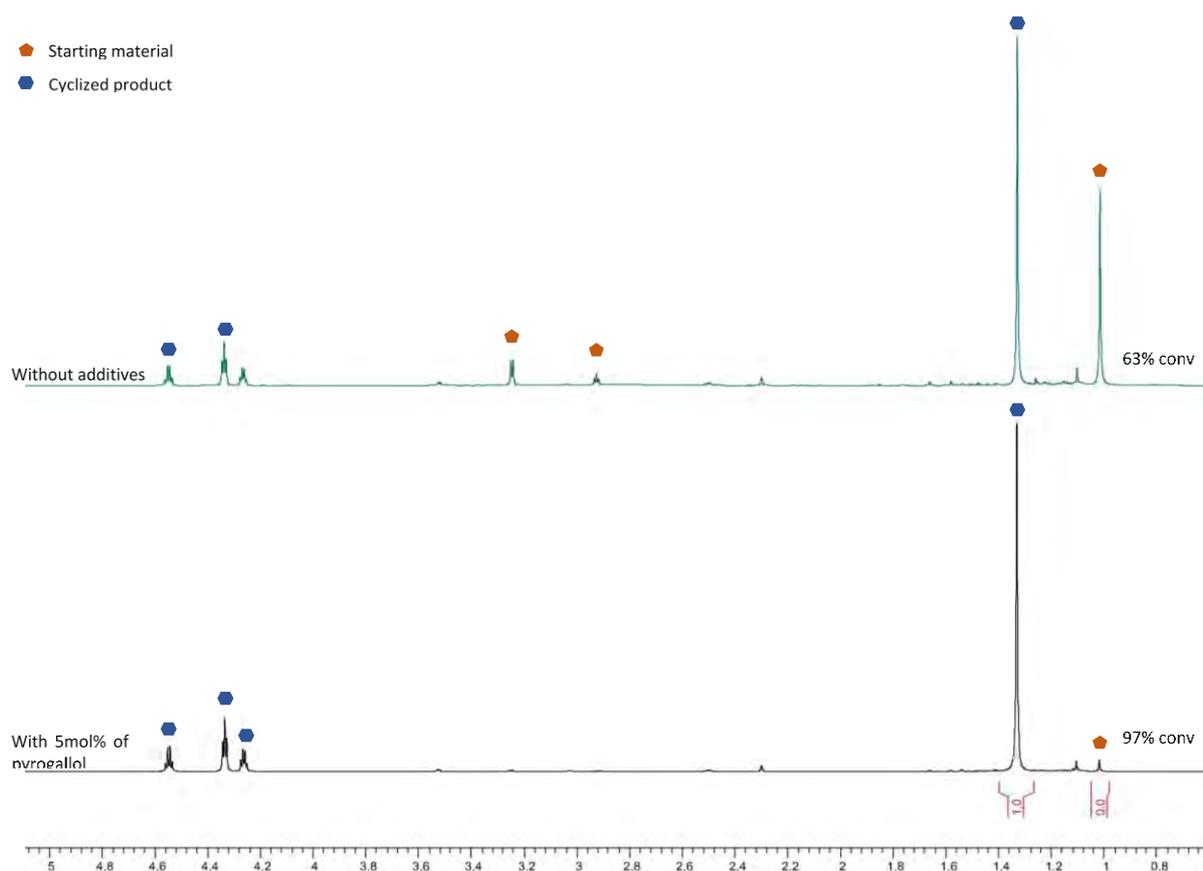


Figure II-S3: Comparison of the ^1H monitoring of the cyclization of tert-butylpropargylamine **1c** with and without the addition of 5 mol% of pyrogallol after 20h.

6. Computational details

All the computations performed with Gaussian 09 program⁹⁸ at the B3PW91 level of theory.^{99,100} Palladium atom was treated with the corresponding Stuttgart-Dresden RECP

⁹⁸ Gaussian 09, Revision D.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

⁹⁹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

¹⁰⁰ J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.

(relativistic effective core potential) in combination with its adapted basis set,¹⁰¹ augmented by an extra set of a *f* polarization function.¹⁰² Phosphorus atoms were represented by the ECP from Dolg *et al.* and its associated basis set,¹⁰³ augmented also by *d* polarization functions.¹⁰⁴ For the remaining atoms the 6-31G(d,p) basis set was used.¹⁰⁵ In addition, we have considered implicitly solvent effects by performing SMD¹⁰⁶ single-point calculations using the dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent on the gas-phase optimized geometries. Geometry optimizations carried out without any symmetry restrictions on the real experimental palladium-pincer system, and were followed by analytical frequency calculations to confirm that a minimum or a transition state had been reached. The connection between the transition state and the corresponding minima were done by performing IRC calculations.^{107,108} Finally, the CYLview program was used for the representation of 3D structures.¹⁰⁹

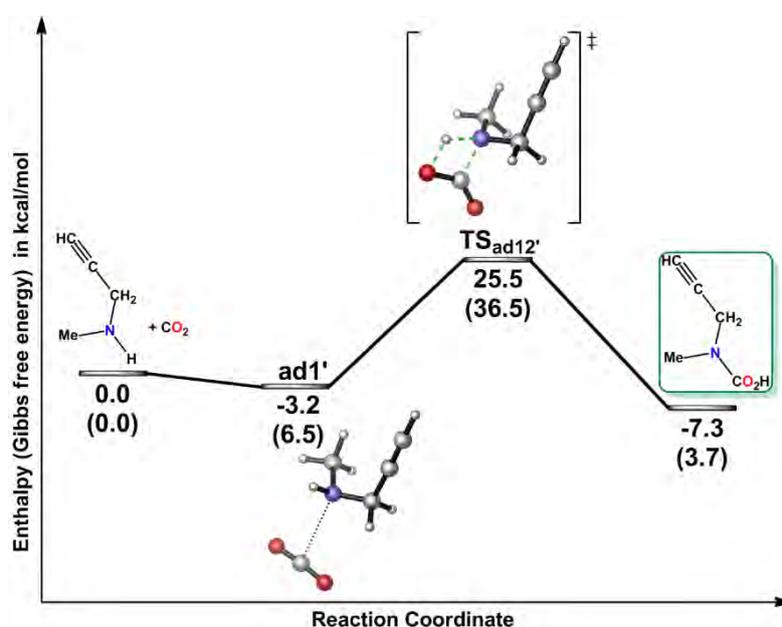


Figure II-S4: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets) for the reaction of propargylamine **1a** with CO₂ in DMSO (O in red, N in dark blue).

¹⁰¹ D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

¹⁰² A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

¹⁰³ A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.

¹⁰⁴ A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237–240.

¹⁰⁵ P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

¹⁰⁶ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

¹⁰⁷ C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154–2161.

¹⁰⁸ C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.

¹⁰⁹ Legault, C. Y. CYLview, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009**, <http://www.cylview.org>.

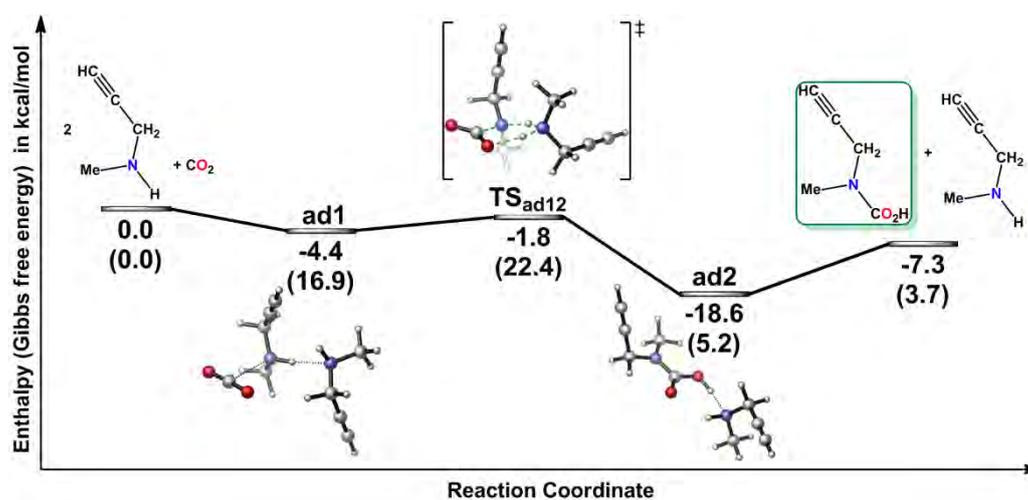


Figure II-S5: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets) for the reaction of propargylamine **1a** with CO₂ in the presence of a second propargylamine molecule in DMSO (O in red, N in dark blue).

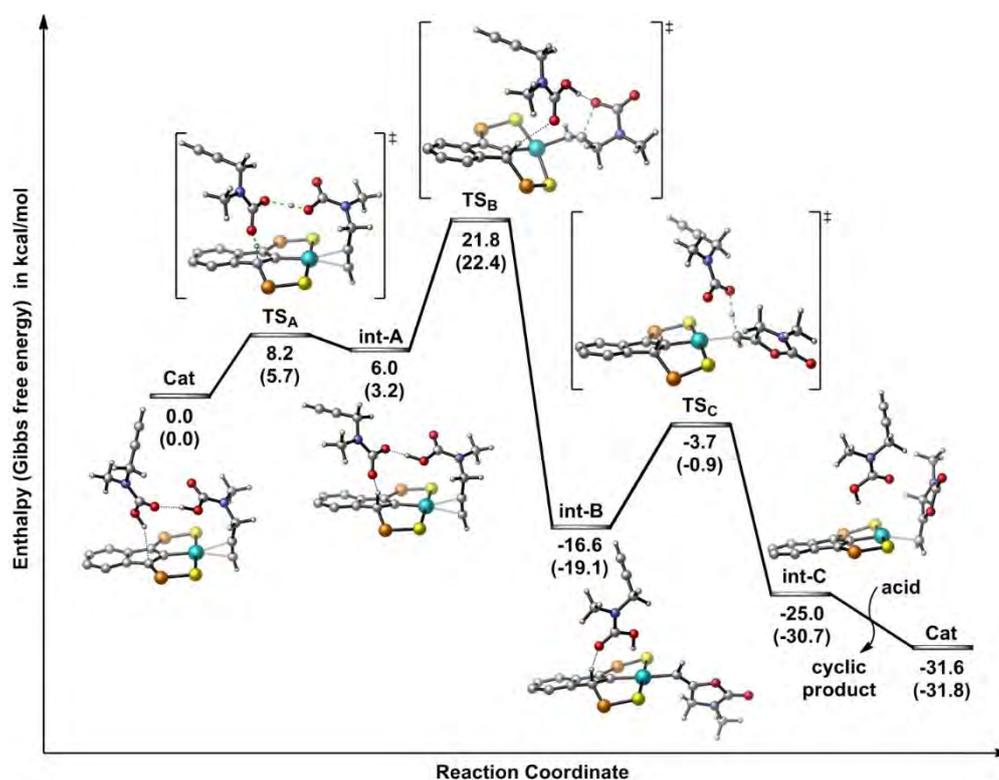


Figure II-S6: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets) for the cyclization of the propargylic carbamic acid HC≡CCH₂N(CH₃)CO₂H mediated by the indenediide Pd complex (the *iPr* groups at P are omitted for clarity) in the presence of a second carbamic acid molecule in DMSO (Pd in light blue, S in yellow, P in orange, O in red, N in dark blue).

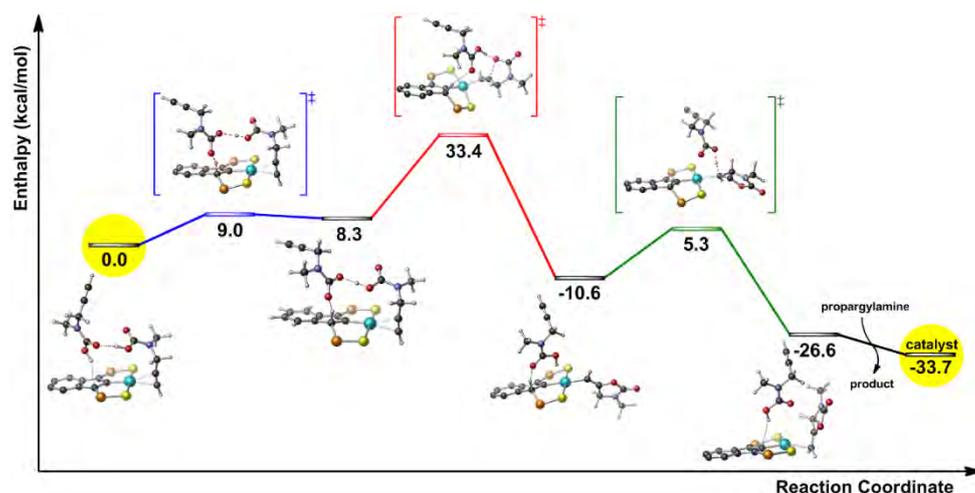


Figure II-S7: Reaction energy profile in enthalpy at room temperature for the cyclization of the propargylic carbamic acid $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ mediated by the indenediide Pd complex (the *iPr* groups at P are omitted for clarity) in the presence of a second carbamic acid molecule in phase gaz (Pd in light blue, S in yellow, P in orange, O in red, N in dark blue).

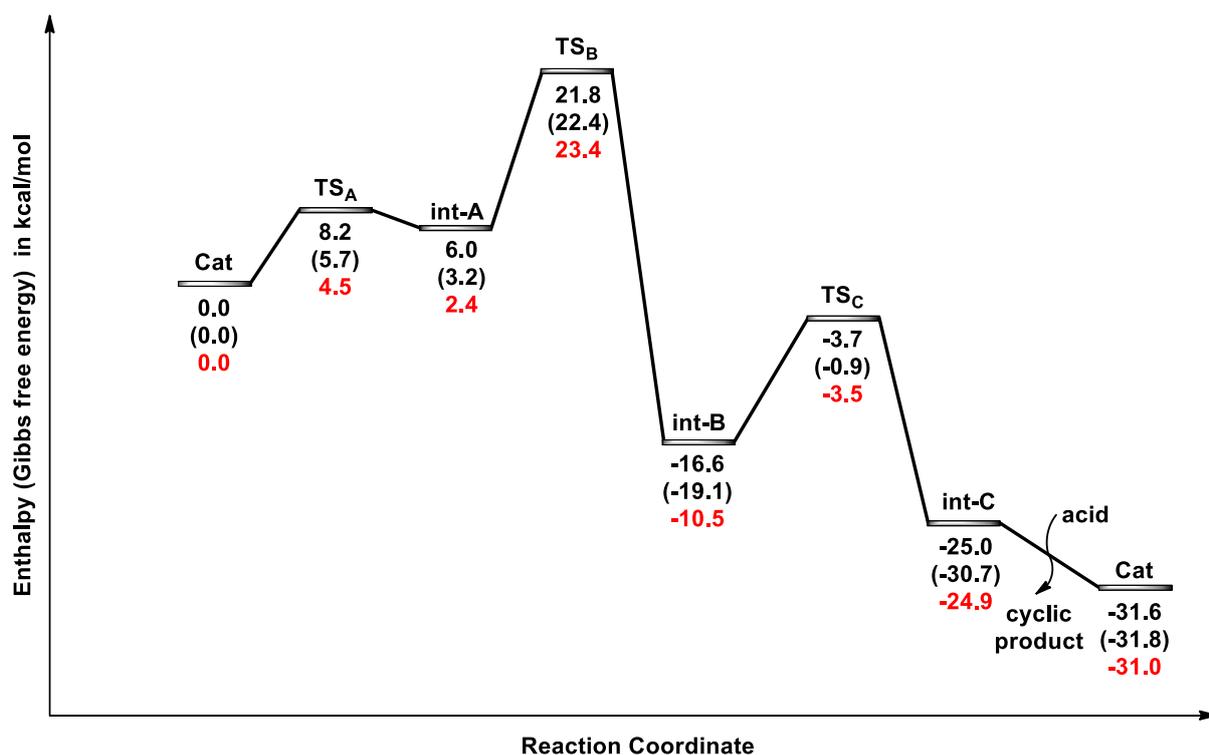


Figure II-S8: Reaction energy profiles in enthalpy at room temperature (Gibbs free energy at room temperature in brackets, dispersion-corrected (B3PW91-D2, single-point calculations) enthalpies in red) for the cyclization of the propargylic carbamic acid $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ mediated by the indenediide Pd complex.

a. Thermochemistry data for all the optimized structures

Cat

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction=	0.721618 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.770700
Thermal correction to Enthalpy=	0.771644
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.638978
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2555.562053
Sum of electronic and thermal Energies=	-2555.512971
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2555.512027
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2555.644693

TS_A

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction=	0.716407 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.766942
Thermal correction to Enthalpy=	0.767886
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.631141
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2555.550419

Sum of electronic and thermal Energies= -2555.499884
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.498940
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.635685

int-A

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.718534 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.768871
 Thermal correction to Enthalpy= 0.769815
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.632655
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2555.553727
 Sum of electronic and thermal Energies= -2555.503390
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.502446
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.639607

TS_B

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.717369 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.765111

Thermal correction to Enthalpy= 0.766055
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.634457
Sum of electronic and zero-point Energies= -2555.526027
Sum of electronic and thermal Energies= -2555.478285
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.477341
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.608940

int-B

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.723015 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.771427
Thermal correction to Enthalpy= 0.772371
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.635825
Sum of electronic and zero-point Energies= -2555.587910
Sum of electronic and thermal Energies= -2555.539498
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.538554
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.675100

TSc

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.717450 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.764247
 Thermal correction to Enthalpy= 0.765192
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.637076
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2555.565744
 Sum of electronic and thermal Energies= -2555.518947
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.518003
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.646119

int-C

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.723743 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.774596
 Thermal correction to Enthalpy= 0.775540
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.633833
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2555.603744
 Sum of electronic and thermal Energies= -2555.552891
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2555.551946
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2555.693653

cyclic product

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.119423 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.127110

Thermal correction to Enthalpy= 0.128054

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.086958

Sum of electronic and zero-point Energies= -399.685774

Sum of electronic and thermal Energies= -399.678087

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -399.677143

Sum of electronic and thermal Free Energies= -399.718239

N,N-Dimethylpropargylamine

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.116937 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.125189

Thermal correction to Enthalpy= 0.126133

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.082999

Sum of electronic and zero-point Energies= -399.632318

Sum of electronic and thermal Energies= -399.624066

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -399.623122

Sum of electronic and thermal Free Energies= -399.666255

ad1

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.218669 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.236963

Thermal correction to Enthalpy= 0.237907

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.166996

Sum of electronic and zero-point Energies= -610.746256

Sum of electronic and thermal Energies= -610.727962

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -610.727018

Sum of electronic and thermal Free Energies=

TS_{ad12}

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.217774 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.233146

Thermal correction to Enthalpy= 0.234090

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.173963

Sum of electronic and zero-point Energies= -610.725042
Sum of electronic and thermal Energies= -610.709670
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -610.708726
Sum of electronic and thermal Free Energies= -610.768853

ad2

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.221970 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.238351
Thermal correction to Enthalpy= 0.239295
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.174429
Sum of electronic and zero-point Energies= -610.764521
Sum of electronic and thermal Energies= -610.748140
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -610.747196
Sum of electronic and thermal Free Energies= -610.812062

ad1'

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.115189 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.125566
 Thermal correction to Enthalpy= 0.126510
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.076559
 Sum of electronic and zero-point Energies= -399.618849
 Sum of electronic and thermal Energies= -399.608472
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -399.607528
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -399.657479

TS_{ad12}'

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.112929 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.121401
 Thermal correction to Enthalpy= 0.122345
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.079451
 Sum of electronic and zero-point Energies= -399.564422
 Sum of electronic and thermal Energies= -399.555950
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -399.555006
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -399.597900

CO₂

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Zero-point correction= 0.011615 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.014285

Thermal correction to Enthalpy= 0.015229

Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.009109

Sum of electronic and zero-point Energies= -188.494131

Sum of electronic and thermal Energies= -188.491461

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -188.490516

Sum of electronic and thermal Free Energies= -188.514854

E. Bibliography

- [1] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.
- [2] N. von der Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7982–7994.
- [3] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.
- [4] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **2005**, p. 422.
- [5] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281–7305.
- [6] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [7] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [8] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797.
- [9] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873.
- [10] T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7278–7282.
- [11] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609–614.
- [12] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122–18125.
- [13] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499–7502.
- [14] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.
- [15] R. Declercq, G. Bouhadir, D. Bourissou, M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, K. S. Nahi, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, L. Maron, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2513–2520.
- [16] S. Bontemps, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 117–130.
- [17] E. Blondiaux, J. Pouessel, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12186–12190.

- [18] A. Tlili, E. Blondiaux, X. Frogneux, T. Cantat, *Green Chem.* **2014**, *17*, 157–168.
- [19] G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9563–9566.
- [20] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [21] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [22] Z.-Z. Yang, L.-N. He, J. Gao, A.-H. Liu, B. Yu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6602–6639.
- [23] X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1721–1735.
- [24] D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2127–2129.
- [25] M. M. Heravi, V. Zadsirjan, *Tetrahedron Asymmetry* **2013**, *24*, 1149–1188.
- [26] L. Aurelio, R. T. C. Brownlee, A. B. Hughes, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5823–5846.
- [27] M. R. Barbachyn, C. W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2010–2023.
- [28] T. A. Mukhtar, G. D. Wright, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 529–542.
- [29] V. A. Pankratov, T. M. Frenkel', A. M. Fainleib, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 576.
- [30] S. Pulla, C. M. Felton, P. Ramidi, Y. Gartia, N. Ali, U. B. Nasini, A. Ghosh, *J. CO₂ Util.* **2013**, *2*, 49–57.
- [31] T. Niemi, J. E. Perea-Buceta, I. Fernández, S. Alakurtti, E. Rantala, T. Repo, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 8867–8871.
- [32] T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4417–4418.
- [33] M. Costa, G. P. Chiusoli, M. Rizzardi, *Chem. Commun.* **1996**, 1699–1700.
- [34] A. Bacchi, G. P. Chiusoli, M. Costa, B. Gabriele, C. Righi, G. Salerno, *Chem. Commun.* **1997**, 1209–1210.
- [35] W. Yamada, Y. Sugawara, H. M. Cheng, T. Ikeno, T. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2604–2607.
- [36] S. Yoshida, K. Fukui, S. Kikuchi, T. Yamada, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 786–787.

- [37] K. Sekine, R. Kobayashi, T. Yamada, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1407–1409.
- [38] M. Yoshida, T. Mizuguchi, K. Shishido, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 15578–15581.
- [39] T. Ishida, S. Kikuchi, T. Tsubo, T. Yamada, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 848–851.
- [40] Q.-W. Song, L.-N. He, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1251–1258.
- [41] S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2013**, *32*, 5285–5288.
- [42] S. Hase, Y. Kayaki, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5135–5140.
- [43] J. Hu, J. Ma, Q. Zhu, Z. Zhang, C. Wu, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5399–5403.
- [44] M.-Y. Wang, Q.-W. Song, R. Ma, J.-N. Xie, L.-N. He, *Green Chem.* **2015**, *18*, 282–287.
- [45] P. García-Domínguez, L. Fehr, G. Rusconi, C. Nevado, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3914–3918.
- [46] T. Ishida, R. Kobayashi, T. Yamada, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2430–2433.
- [47] P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493–3498.
- [48] N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8912.
- [49] P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.
- [50] N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6378–6383.
- [51] N. Nebra, S. Ladeira, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 8474–8481.
- [52] E. Nicolas, B. Martin-Vaca, N. Mézailles, D. Bourissou, L. Maron, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4068–4076.
- [53] N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930–2934.

- [54] N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.
- [55] D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.
- [56] J. Lisena, J. Monot, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4301–4305.
- [57] J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2179–2187.
- [58] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook, Second Edition*, CRC Press, **2007**.
- [62] R. Robles-Machín, J. Adrio, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5023–5026.
- [63] B. Alcaide, P. Almendros, M. T. Quirós, I. Fernández, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 818–826.
- [64] M. Sánchez-Roselló, J. Miró, C. del Pozo, S. Fustero, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *171*, 60–66.
- [65] M. Feroci, M. Orsini, G. Sotgiu, L. Rossi, A. Inesi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7795–7798.
- [66] E.-S. Lee, H.-S. Yeom, J.-H. Hwang, S. Shin, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3503–3507.
- [67] S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, G. Zappia, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2539–2541.
- [68] A. Ghosh, J. E. Sieser, M. Riou, W. Cai, L. Rivera-Ruiz, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2207–2210.
- [70] E. M. Hampe, D. M. Rudkevich, *Chem. Commun.* **2002**, *0*, 1450–1451.
- [71] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5335–5338.
- [72] R. Yuan, Z. Lin, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2866–2872.
- [73] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857–3898.
- [74] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465–3468.

- [75] L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3942–3956.
- [76] S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 698–717.
- [81] H. Li, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1895–1913.
- [82] J. Barluenga, F. Foubelo, F. J. Fañanás, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1989**, 553–557.
- [83] A. R. Hamann, C. de Kock, P. J. Smith, W. A. L. van Otterlo, M. A. L. Blackie, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 5466–5469.
- [84] W. Hess, J. W. Burton, *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16, 12303–12306.
- [85] N. Sakai, H. Hori, Y. Ogiwara, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 1905–1909.
- [86] W. S. Bremner, M. G. Organ, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 142–147.
- [87] C. Molinaro, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8076–8077.
- [88] Y. Hirata, T. Yukawa, N. Kashihara, Y. Nakao, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10964–10973.
- [89] D. Hueber, M. Hoffmann, P. de Frémont, P. Pale, A. Blanc, *Organometallics* **2015**, 34, 5065–5072.
- [90] M. Eskici, A. Karanfil, M. S. Özer, C. Sarıkürkcü, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6336–6341.
- [91] R. Shen, T. Kusakabe, K. Takahashi, K. Kato, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4602–4609.
- [92] E. Kumaran, W. K. Leong, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5495–5498.
- [93] K. Fujita, A. Fujii, J. Sato, S. Onozawa, H. Yasuda, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1282–1284.
- [94] Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Suzuki, T. Ikariya, *Green Chem.* **2006**, 8, 1019–1021.
- [95] H. Jin, Y. Yang, J. Jia, B. Yue, B. Lang, J. Weng, *RSC Adv.* **2014**, 4, 26990–26992.
- [96] M. Shi, Y.-M. Shen, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 16–21.
- [97] B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8050–8057.

- [98] Gaussian 09, Revision D.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [99] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [100] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [101] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [102] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- [103] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [104] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237–240.
- [105] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [106] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [107] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154–2161.
- [108] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.
- [109] Legault, C. Y. CYLview, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009**, <http://www.cylview.org>.

III. Nouvelles réactivités du complexe pince SCS de platine

A. Introduction

Comme nous l'avons vu au cours des deux chapitres précédents, les complexes indénediide synthétisés par l'équipe ont donné des résultats remarquables dans le cadre de transformations catalytiques de type cycloisomérisation impliquant l'activation de liaisons O-H et N-H fortement polarisées. Afin d'explorer les limites des systèmes développés par l'équipe, nous nous sommes demandés s'il était possible d'activer des liaisons E-H non polarisées ou faiblement polarisées (H-H, Si-H...) ouvrant ainsi la porte à d'autres types de transformations. L'activation de la liaison H-H pourrait par exemple permettre de réaliser des processus d'hydrogénation et l'activation de liaisons Si-H des processus d'hydrosilylation. Il s'agit ici d'études préliminaires, cherchant à explorer le potentiel des complexes pince indénediide. Dans ce contexte, afin de faciliter la formation de complexes inusuels et l'analyse structurale des espèces formées durant les différents tests de réactivité, nous avons choisi de travailler avec le complexe de platine. En effet, le platine permet de former des liaisons plus fortes que le palladium et forme donc des espèces plus stables. De plus, le platine possède un isotope actif en RMN dont les constantes de couplages observées avec ce dernier peuvent être des indices supplémentaires. Finalement, afin d'avoir une stabilité optimale et une solubilité maximale des complexes, les groupements isopropyles sur les phosphores seront utilisés. Ce chapitre étant un chapitre de chimie exploratoire, la bibliographie sera intégrée au fur et à mesure des résultats présentés.

B. Hydrogénation et déshydrogénation

1. Activation du dihydrogène

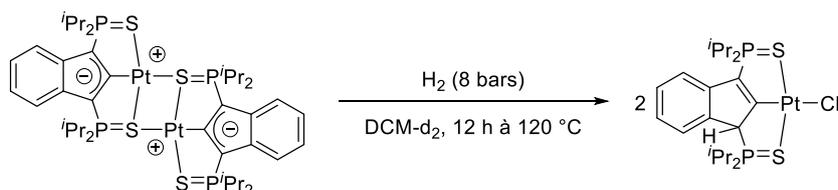


Schéma III-1 : activation du dihydrogène avec l'indénediide de platine.

Lorsque le dimère de platine est mis en présence de 8 bars de dihydrogène, dans du dichlorométhane deutéré, aucune réaction observable n'a lieu en dessous de 120 °C. Une fois cette température atteinte, et après 12 heures, le chloroindényle de platine est formé quantitativement (signaux à 85,9 et 84,9 ppm en RMN ^{31}P) (Schéma III-1). L'analyse par RMN du proton du milieu réactionnel n'a révélé aucun défaut d'intégration. C'est-à-dire que le ligand a bien été protoné et non deutéré. De plus, sans la présence de dihydrogène, aucune réaction n'a lieu dans ces conditions. Il semblerait donc qu'une activation du dihydrogène ait bien eu lieu.

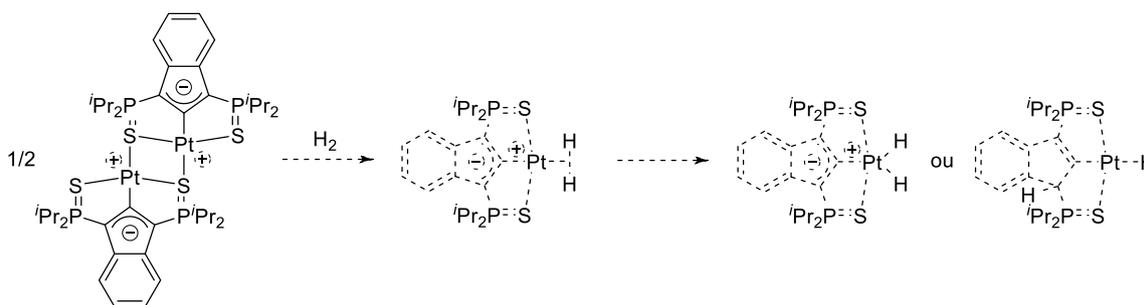


Schéma III-2 : mécanisme de type mono-moléculaire pour l'activation de H_2 .

L'activation du dihydrogène peut être envisagée de différentes manières. Une première possibilité pourrait être un mécanisme de type mono-moléculaire (Schéma III-2). Après la coordination en η^2 du dihydrogène, une rupture homolytique de la liaison H-H pourrait avoir lieu afin de conduire au complexe d'addition oxydante. Ce type de complexe $\eta^2\text{-H}_2$ de complexe pince de platine est d'ailleurs connu. Un exemple impliquant un ligand PCP a été décrit par Bullock en 2002.¹ Cependant, l'addition oxydante du H_2 conduirait à la formation d'un complexe pentavalent dihydrure de platine (IV). Il semble peu probable qu'un tel mécanisme, impliquant une étape d'addition oxydante, soit impliqué. En effet, l'accès à des complexes pinces de platine (IV) nécessite généralement des conditions fortes et des ligands « durs » selon la théorie HSAB pour permettre la stabilisation de ces derniers.^{2,3} De plus, ce type d'espèce n'a jamais été observé avec les complexes utilisés dans l'équipe et c'est pourquoi ce mode d'activation paraît peu probable. On pourrait alors imaginer, qu'après la formation du complexe $\eta^2\text{-H}_2$, une rupture hétérolytique de la liaison H-H ait lieu pour former le complexe indényle hydrure de platine (II). Cependant, du fait de la formation de complexe

¹ B. F. M. Kimmich, R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, *21*, 1504–1507.

² R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

³ A. J. Canty, M. C. Denney, G. van Koten, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2004**, *23*, 5432–5439.

plan carré induisant un éloignement spatial important entre le site basique et le H₂, il paraît difficilement envisageable que cette activation soit de type mono-moléculaire. Cette observation a également été faite dans le cadre d'un complexe coopératif comparable de ruthénium (II) présentant une réactivité similaire.⁴

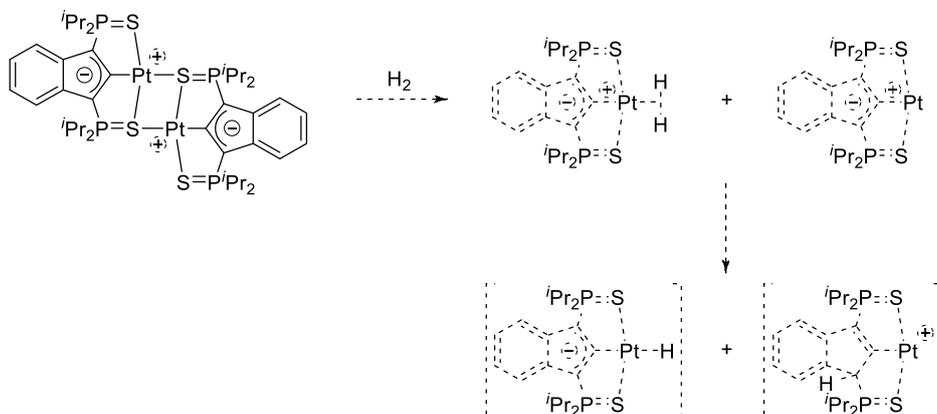


Schéma III-3 : mécanisme de type bi-moléculaire pour l'activation de H₂.

Il paraît donc plus plausible d'envisager un mécanisme de type bi-moléculaire (Schéma III-3). L'indénydiide de platine possède un centre métallique électrophile et un ligand nucléophile/basique. Dans ce contexte, l'activation du dihydrogène peut donc se faire par une voie hétérolytique. En effet, la combinaison de ces deux caractères au sein du complexe permet de voir ce dernier comme un analogue des paires de Lewis frustrées.⁵ Si l'activation du dihydrogène a bien lieu de façon hétérolytique comme dans le cadre des FLP, la protonation du ligand devrait avoir lieu et un hydrure métallique devrait se former. Dans le contexte d'un mécanisme bi-moléculaire cette activation devrait conduire à la formation d'un complexe indénydiide hydrure et d'un complexe indényle de platine. Une seconde activation du dihydrogène avec ces mêmes espèces devrait conduire à la formation de l'indényle hydrure de platine (II). Un mécanisme de type bi-moléculaire plausible serait la coordination en η^2 du dihydrogène sur un centre métallique, comme dans le cadre d'un mécanisme de type mono-moléculaire, puis la déprotonation de cette espèce par le ligand d'une autre entité pour former le complexe indénydiide hydrure et le complexe indényle cationique, respectivement.

⁴ E. Stepowska, H. Jiang, D. Song, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 556–558.

⁵ D. W. Stephan, *Science* **2016**, 354, aaf7229.

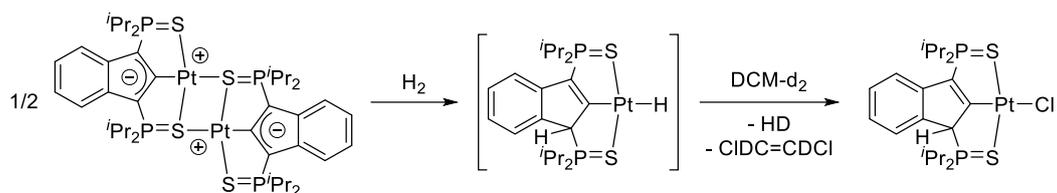


Schéma III-4 : intermédiaires supposés résultant de l'activation du dihydrogène par l'indénydiide de platine.

Le complexe résultant de l'activation du dihydrogène peut ensuite réagir avec une molécule de solvant pour générer le chloroindényle de platine (Schéma III-4). Ce type de réactivité pour les complexes pince hydrures de platine (II) a notamment été observé par Ozerov avec du chloroforme pour conduire à la formation du complexe pince de chlorure de platine (II).⁶ Ce processus pourrait passer par un échange hydrure/chlore, néanmoins aucune trace de CD_2HCl n'a été détectée. Une autre possibilité serait la déprotonation du solvant du fait du caractère basique de l'hydrure du platine.⁷ Cependant, aucune trace de HD n'a été détectée par RMN du proton mais cela pourrait s'expliquer par la faible solubilité des gaz en solution. De plus, si ce gaz est bien généré durant la réaction il n'est peut-être pas visible car en échange avec le large excès de H_2 .

Nous avons donc décidé de changer de solvant pour essayer d'obtenir le complexe résultant de l'activation du dihydrogène avec le dimère de platine. La réaction a ensuite été effectuée dans du THF- d_8 . Avec 8 bars de dihydrogène à 120 °C (pas de réaction observable en-dessous de cette température), de nombreux signaux sont observés en RMN du phosphore. Il semblerait que le complexe ait donc de nouveau réagi avec le dihydrogène mais, dans le THF- d_8 , le complexe formé après l'activation du H_2 ne semble pas stable à 120 °C. Cette instabilité peut provenir d'une éventuelle réaction de décomposition par le solvant de l'espèce formée. Le benzène deutéré a été choisi pour effectuer de nouveau un test d'activation du dihydrogène. Ce solvant est, contrairement au THF, apolaire et aucune liaison n'est facilement activable. Dans ce dernier, dans les mêmes conditions que précédemment (10 bar, 120 °C), aucune réaction n'est observable.

L'activation du dihydrogène semble donc être possible. Cette activation semble conduire à l'espèce indényle hydrure de platine. Cependant, du fait des conditions drastiques employées, cette dernière n'a pas pu être observée. Afin de sonder plus efficacement l'activation du

⁶ O. V. Ozerov, C. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2004**, *23*, 5573–5580.

⁷ D. E. Berning, B. C. Noll, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11432–11447.

dihydrogène nous avons donc décidé de piéger l'éventuel complexe indényle hydrure formé à l'aide d'un alcyne. En effet, si l'activation du dihydrogène a bien lieu comme on le pense, cette dernière devrait conduire à la formation d'un hydrure de platine. Cette espèce hydrure pourrait alors conduire, *via* différents types de mécanismes, à la réduction de la liaison multiple carbone-carbone.

2. Hydrogénation d'alcyne

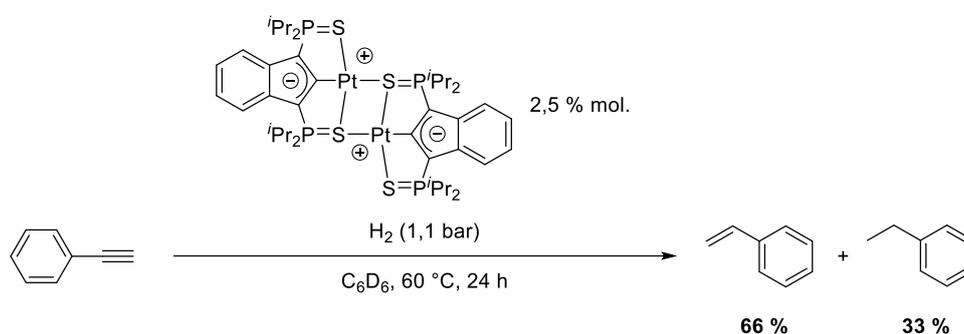


Schéma III-5 : hydrogénation du phénylacétylène avec l'indénediide de platine et 8 bars de H_2 .

Le premier test de réduction a été fait sur le phénylacétylène dans le benzène deutéré. A seulement 60 °C et 1,1 bar de pression de dihydrogène, il y a réaction. Dans ces conditions, après 24 heures, la conversion de l'alcyne est totale et conduit à la formation de 66 % d'alcène et 33 % d'alcane (quantifiés par RMN du proton) (Schéma III-5). La RMN du phosphore ne montre aucun signe de décomposition et seulement le dimère de platine est observable au cours de la réaction. L'activation du dihydrogène est donc confirmée par ce test.

De nombreux systèmes sont décrits dans la littérature pour effectuer l'hydrogénation d'alcyne.⁸ Il existe cependant qu'un nombre restreint de systèmes impliquant un coopérativité métal-ligand et les complexes de Shvo et Noyori présentés lors du chapitre I font notamment partie de ces exemples.^{9,10,11} Aucun exemple de complexes pince coopératif

⁸ D. Ager, in *Compr. Org. Synth. II*, Elsevier, **2014**, pp. 605–631.

⁹ B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.

¹⁰ H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.

¹¹ M. K. Karunananda, N. P. Mankad, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6110–6119.

impliquant un métal du groupe 10 n'est actuellement décrit. Les seuls systèmes similaires sont des complexes pinces de nickel décrits par Hanson¹² et Peters.¹³

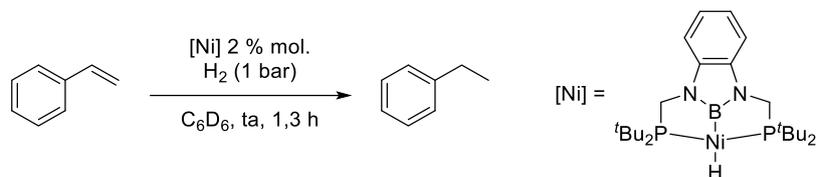
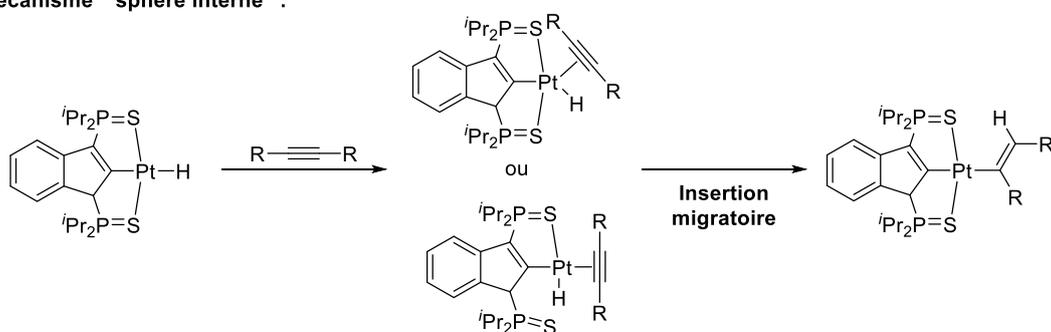


Schéma III-6 : hydrogénation du styrène avec le complexe pince de nickel décrit par Peters.

Le complexe décrit par Peters est un complexe pince hydrure de nickel (II) (Schéma III-6). Le ligand pince est de type PBP et le bore central est un boryle. Ce complexe permet d'atteindre la conversion complète du styrène en éthylbenzène en seulement 1h20 à température ambiante avec 1 bar de dihydrogène. L'efficacité de ce système peut s'expliquer de par le mécanisme proposé. En effet, les auteurs proposent, sur la base d'études cinétiques, que l'hydrogénation se fasse par insertion migratoire dans la liaison Ni-H pour former un complexe σ -alkyle de nickel. Cette liaison est ensuite hydrogénéolysée par métathèse σ pour former le produit désiré et régénérer le complexe hydrure. Le boryle permet alors, de par sa forte σ donation, de favoriser les deux étapes permettant d'obtenir le produit.

Mécanisme " sphère interne " :



Mécanisme " sphère externe " :

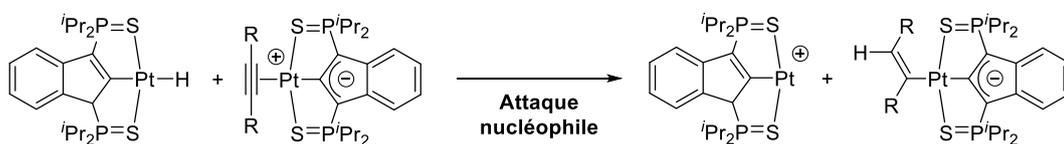


Schéma III-7 : deux mécanismes principaux envisageables pour la réduction d'alcyne.

Dans notre cas, deux mécanismes principaux sont envisageables pour l'étape d'insertion (Schéma III-7). Le premier est un mécanisme par « sphère interne » dans lequel l'alcyne peut

¹² K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4898–4906.

¹³ T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13672–13683.

se coordonner au centre métallique puis s'insérer dans la liaison métal-hydrure. Ce mécanisme implique : (1) soit le passage par un complexe pentavalent certainement haut en énergie, ou (2) la décoordination d'un bras du ligand pince. Toutefois ce type de processus (décoordination d'un bras) n'a jamais été mis en évidence au sein de l'équipe. De plus, les complexes penta-coordiné de platine (II) sont rares mais ils ne sont cependant pas inconnus. Un tel complexe, impliquant un ligand pince PSiP, fut par exemple décrit par Iwasawa en 2011.¹⁴ Pour ces raisons, la première possibilité semble plus plausible. Le second mécanisme possible est un mécanisme bi-moléculaire par « sphère externe ». Dans ce dernier, l'alcyne coordonné et activé par un centre métallique peut être attaqué, par sphère externe, par un hydrure de platine. Ce mécanisme, contrairement au précédent, n'implique que des complexes tétra-coordinés mais peut être défavorisé du fait de l'implication de deux centres métalliques. La distinction entre les deux mécanismes pourra se faire grâce à la stéréochimie de la double liaison carbone-carbone lors de la réduction d'un alcyne interne. En effet, le mécanisme impliquant l'insertion migratoire conduit à l'alcène Z et le mécanisme par sphère externe conduit à l'alcène E.¹⁵

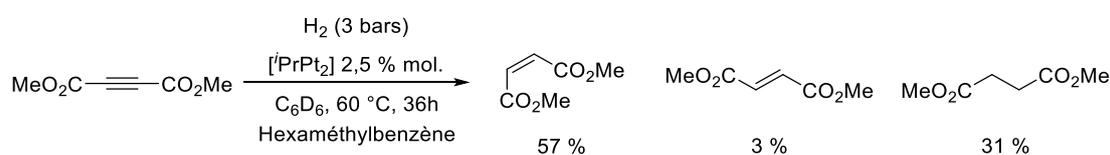


Schéma III-8 : hydrogénation de l'éthynedicarboxylate de diméthyle avec l'indénediide de platine et 8 bars de H₂.

Dans le but d'avoir plus d'informations d'un point de vue mécanistique, nous avons décidé d'utiliser un alcyne interne. La réduction d'alcynes internes étant plus difficile que la réduction d'alcynes terminaux, l'éthynedicarboxylate de diméthyle a été choisi car c'est un alcyne activé. De plus, la pression de dihydrogène a été augmentée à 3 bars. La conversion complète de l'alcyne est obtenue après 36 heures, conduisant à la formation de 57 % d'isomère Z, seulement 3 % d'isomère E et 31 % d'alcane (Schéma III-8). Comme dans le cadre de l'alcyne terminal, seulement le dimère de platine est observé pendant la réaction. L'obtention de

¹⁴ J. Takaya, N. Iwasawa, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8814–8821.

¹⁵ J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, Calif, **2010**.

l'alcène Z en tant que produit majoritaire de la réaction est en faveur du mécanisme impliquant l'insertion migratoire de l'alcyne dans la liaison platine-hydrure.

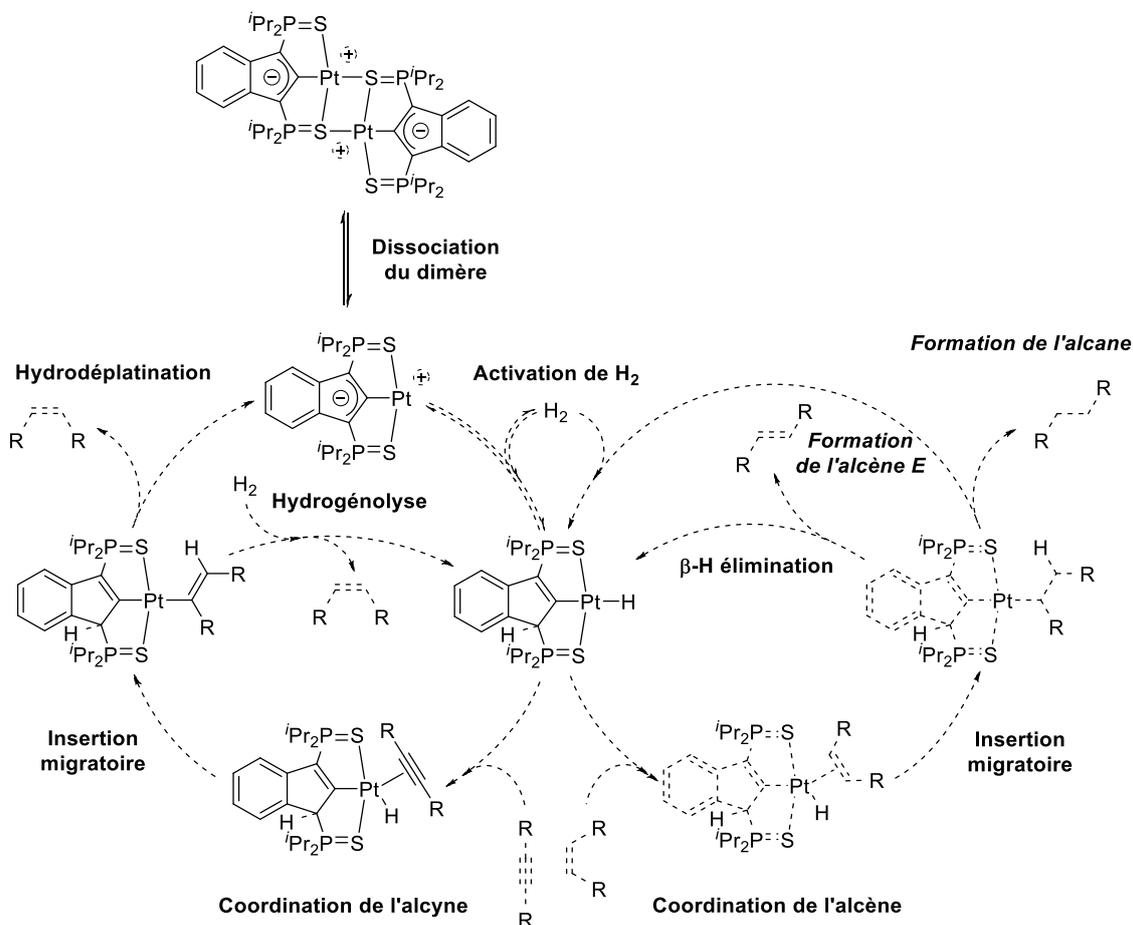


Schéma III-9 : cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation d'alcyne avec l'indénediide de platine via activation du dihydrogène

Le mécanisme général serait donc une insertion migratoire dans la liaison Pt-H suivi d'une hydrodépuration ou d'une hydrogénolyse (Schéma III-9). La formation de l'alcane peut également s'expliquer par ce mécanisme. En effet, si l'alcène généré s'insère de nouveau de la liaison Pt-H, ce produit est obtenu après hydrodépuration, comme dans le cadre des cycloisomérisations, ou alors par hydrogénolyse, comme proposé dans le cadre du complexe de Peters. Cette étape de libération du produit, pour les mêmes raisons que l'étape d'activation du H₂, semble difficilement envisageable *via* un mécanisme mono-moléculaire. De plus, le carbone sp² présente un fort effet *trans*, même si moins important que le boryle dans le cadre du complexe de Peters, un mécanisme d'hydrogénolyse est donc tout à fait envisageable. La formation de l'isomère E en faible quantité peut s'expliquer via l'insertion de l'alcène Z dans la liaison Pt-H. Si la libération du produit n'est pas suffisamment rapide pour

générer l'alcane, une β -H élimination peut se produire pour générer ensuite l'alcène E, plus stable thermodynamiquement que le Z.¹⁶

Le complexe indénediide de platine semble donc en mesure d'activer le dihydrogène pour former une espèce intermédiaire de type hydruure capable d'insérer des liaisons multiples carbone-carbone pour les hydrogéner. Nous avons voulu tester ensuite la réactivité du complexe vis-à-vis d'une source polaire de dihydrogène.

3. Déshydrogénation d'amine-boranes

Nous nous sommes ensuite tournés vers la réactivité de l'indénediide de platine vis-à-vis des amine-boranes qui sont des sources de dihydrogène polaire.¹⁷

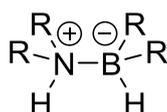


Figure III-1 : adduit d'amine-borane.

Au sein des amine-boranes, l'hydrogène lié au bore est de type hydruure et celui lié à l'amine est de type protique (Figure III-1). L'activation de ce type de molécules pourrait conduire à la formation de l'hydruure indényle de platine supposé dans le cycle catalytique de l'hydrogénation des alcynes.

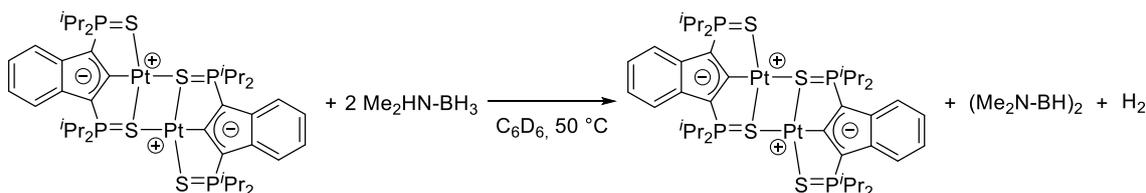


Schéma III-10 : déshydrogénation de la diméthylamine-borane avec l'indénediide de platine.

Dans des conditions stœchiométriques, aucun intermédiaire n'est détecté et l'amine-borane est déshydrogénée (Schéma III-10). Cette déshydrogénation peut être suivie par RMN du proton et du bore. La diméthylamine-borane est facilement identifiable par un doublet ($^3J_{\text{HH}} = 5,8 \text{ Hz}$) à 1,62 ppm en RMN du proton et un singulet à -12,77 en RMN du bore découplé proton.

¹⁶ A. Scarso, M. Colladon, P. Sgarbossa, C. Santo, R. A. Michelin, G. Strukul, *Organometallics* **2010**, *29*, 1487–1497.

¹⁷ A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.

Après déshydrogénation, l'amine-borane forme un dimère et ce dernier est identifiable par un singulet à 2,14 ppm en RMN du proton et à 5,42 ppm en RMN du bore.¹⁸ De plus, le signal du dihydrogène est facilement identifiable à 4,37 ppm. Après 84 heures, une conversion de 83 % est atteinte. Malgré un temps de réaction long en conditions stœchiométriques, nous avons voulu tester les capacités catalytiques de l'indénediide de platine.

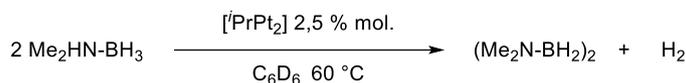


Schéma III-11 : déshydrogénation de la diméthylamine-borane catalysée par l'indénediide de platine.

Après 10 jours à 60 °C dans le benzène, une conversion de 93 % est atteinte (Schéma III-11). Comparativement aux différents complexes décrits dans la littérature, notre système n'est vraiment pas compétitif en termes de cinétique.^{19,20} Les principaux complexes pince décrits dans la littérature sont des complexes d'iridium (III) et de ruthénium (II).²¹ A l'heure actuelle, il n'existe qu'un seul complexe pince impliquant un métal du groupe 10 et il est décrit par Zanobini.²²

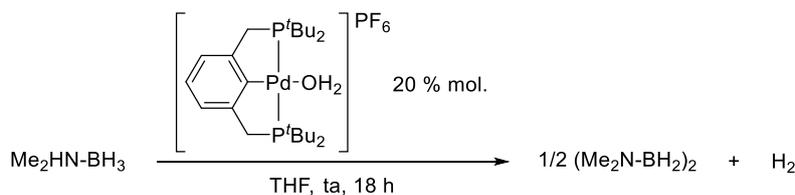


Schéma III-12 : déshydrogénation d'amine-borane avec le complexe pince de palladium décrit par Zanobini.

Il s'agit d'un complexe pince de type PCP de palladium (II) aqua (Schéma III-12). Lorsque 20 % molaire de ce complexe sont utilisés, la déshydrogénation de la diméthylamine-borane est complète en 18 heures à température ambiante. Le mécanisme proposé par les auteurs implique l'assistance d'une seconde molécule de substrat. Aucune addition oxydante ou aucune formation de liaison Pd-H n'est envisagée dans le mécanisme proposé.

¹⁸ J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.

¹⁹ G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.

²⁰ A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848–8872.

²¹ A. St. John, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, in *Organomet. Pincer Chem.* (Eds.: G. van Koten, D. Milstein), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 271–287.

²² A. Rossin, G. Bottari, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. Peruzzini, A. Rossi, F. Zanobini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3533–3541.

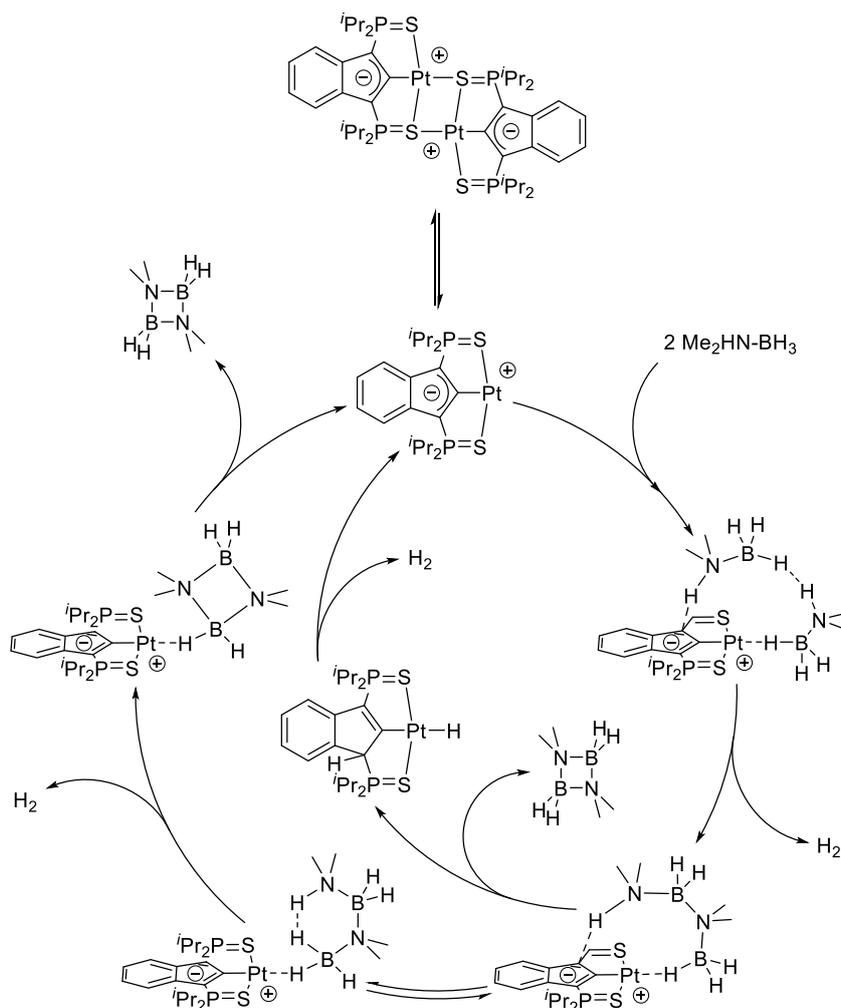


Schéma III-13 cycle catalytique proposé pour la déshydrogénation d'amine-borane.

Au regard du mécanisme proposé dans le cadre du complexe pince de palladium décrit par Zanobini et des études mécanistiques concernant les réactions de cycloisomérisation avec les complexes pince de l'équipe (navette à proton), il paraît raisonnable de proposer un mécanisme réactionnel impliquant deux adduits amine-borane (Schéma III-13). Une fois que la dissociation du dimère a eu lieu, une amine-borane, *via* l'hydruire du bore, pourrait interagir avec le platine et la seconde interagirait, *via* le proton de l'azote avec le doublet non-liant du ligand. De plus, ces deux adduits pourraient alors interagir entre eux par un proton et un hydruire. Cette interaction conduirait à la libération d'une première molécule de H₂ permettant la formation d'une liaison N-B. Une partie des étapes suivantes est similaire à cette première activation. C'est-à-dire qu'aucune liaison n'est créée au niveau du complexe. Ce dernier, *via* des interactions faibles de type liaisons hydrogène, permettrait que la réaction se fasse. Cependant, une autre voie est envisageable. En effet, le complexe pourrait déprotoner

un azote et abstraire un hydrure du bore. Le complexe indényle hydrure généré pourrait ensuite se déshydrogéner pour reformer l'espèce active du cycle catalytique.

Malgré un temps de réaction long, la capacité de l'indénediide de platine à réaliser la déshydrogénation d'amine-borane de manière catalytique est démontrée. De plus, aucun exemple de complexe de platine n'est décrit à l'heure actuelle pour réaliser ce type de réaction. Afin de voir si nous pouvions accélérer le processus, nous avons décidé d'incorporer un alcyne au milieu réactionnel. En effet, d'après les résultats obtenus au cours de la partie concernant l'activation du dihydrogène, il semblerait que les alcynes puissent s'insérer dans la liaison Pt-H supposée.

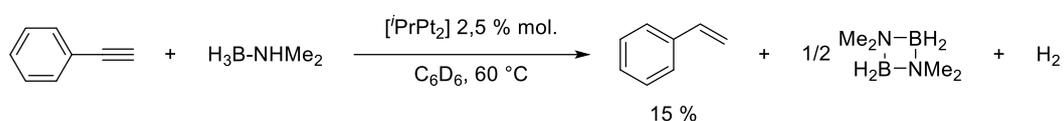


Schéma III-14 : hydrogénation du phénylacétylène par l'indénediide de platine avec une amine-borane comme source d'hydrogène.

Avec une quantité de 1 pour 1 entre le phénylacétylène et l'amine-borane et une température de 60 °C, la déshydrogénation est complète en seulement 24 heures (Schéma III-14). Après ce temps de réaction, l'hydrogénation de l'alcyne est partielle (15 % d'alcène formé). Comme lors des réactions précédentes, durant le processus seul le dimère de platine est observé par RMN du phosphore.

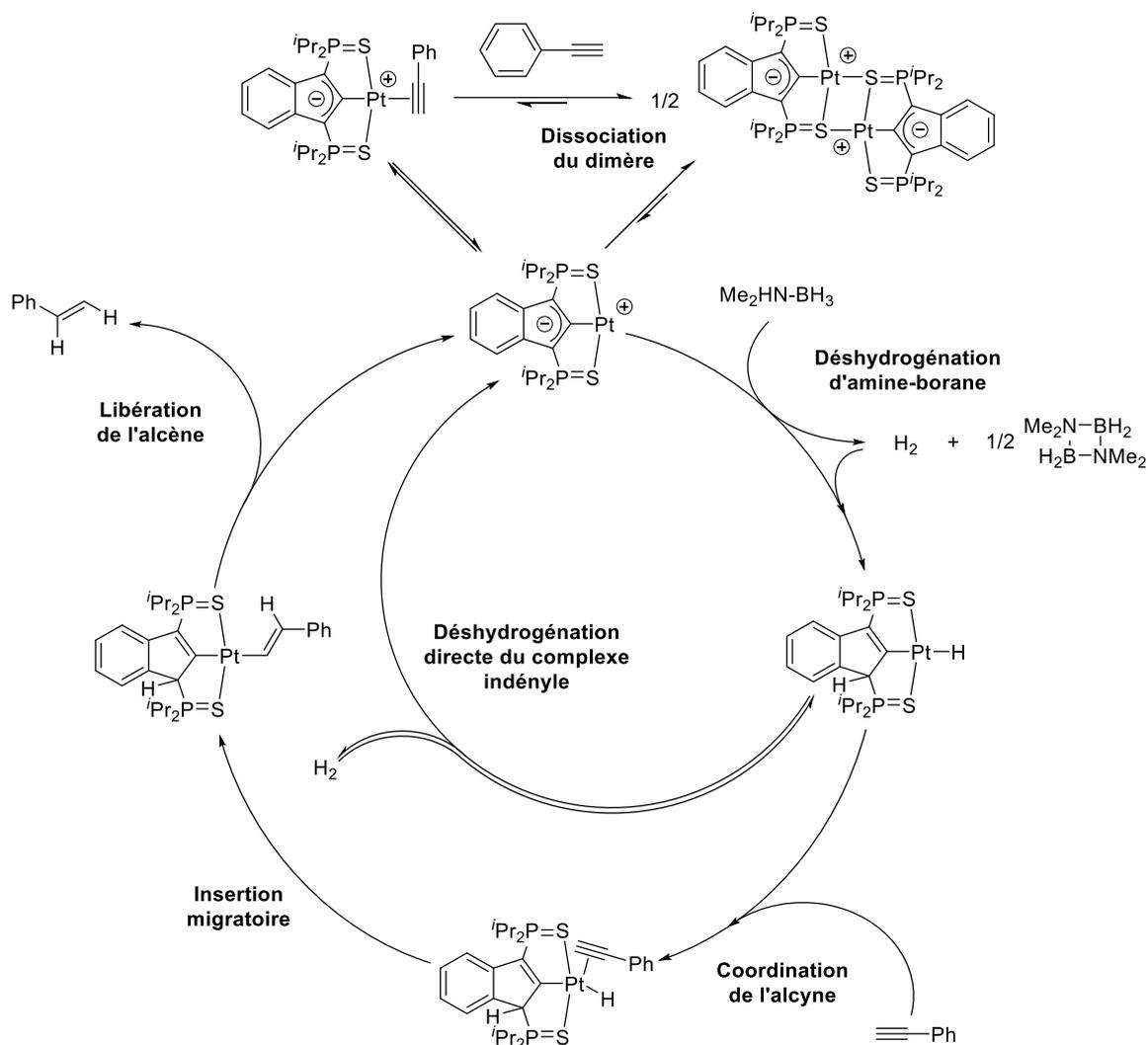


Schéma III-15 : cycle catalytique proposé pour la déshydrogénation d'amine-borane et l'hydrogénation d'alcyne.

La formation de l'alcène suggère, comme dans le cas de l'activation du dihydrogène, le passage par un intermédiaire de type métal-hydrure (Schéma III-15). Ce dernier peut être formé directement par réaction avec l'amine-borane ou alors par activation du H_2 . A la vue de l'hydrogénation partielle, il semblerait que le rôle de l'alcyne ne soit pas que de s'insérer dans la liaison Pt-H. En effet, le temps de réaction a drastiquement diminué (réaction accélérée d'un facteur ≈ 10), et l'hydrogénation n'est cependant que de 15 %. Ceci peut s'expliquer si l'alcyne a également pour rôle d'aider à la dissociation du dimère. Il existe un équilibre entre la forme dimère et monomère du complexe et dans des solvants non-coordinants ou peu polaires, cet équilibre est en faveur du dimère.²³ L'alcyne, qui peut se coordonner faiblement au centre métallique, pourrait alors permettre de passer plus facilement de la forme dimère à la

²³ J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem Sci* **2016**, 7, 2179–2187.

forme monomère qui permet certainement l'activation de l'amine-borane. Le fait que l'hydrogénation de l'alcyne soit incomplète semble également indiquer qu'un mécanisme de « déshydrogénation directe » a lieu même en présence d'alcyne. De plus, il semblerait que ce soit plus favorable au vue de la faible quantité d'alcène en fin de réaction. Cela semble en accord avec le mécanisme supposé pour l'hydrogénation d'alcynes. En effet, ce mécanisme requiert le passage par un complexe pentavalent de platine. Or cet intermédiaire est certainement haut en énergie et donc la voie de « déshydrogénation directe » est favorisée. Une fois la déshydrogénation de l'amine-borane complète, l'alcyne continu d'être hydrogéné, 20 % d'alcène après 33 heures de réaction.

Le complexe indénédiide de platine peut donc réaliser de manière catalytique la déshydrogénation de la diméthylamine-borane puis activer l'hydrogène ainsi généré pour réaliser l'hydrogénation de liaisons multiples carbone-carbone. Dans les mécanismes proposés (hydrogénation et déshydrogénation), un complexe indényle hydrure est supposé. Afin de confirmer le passage par cette espèce, nous avons essayé de la synthétiser.

C. Synthèse de complexes pince SCS hydrure de platine

1. Stratégies de synthèse envisageables

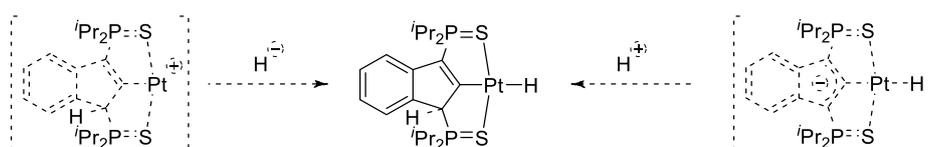


Schéma III-16 : voies d'accès à l'hydrure indényle de platine.

Deux voies générales sont envisageables pour synthétiser l'hydrure indényle de platine (Schéma III-16). La première est l'incorporation de l'hydrure sur l'indényle de platine. L'avantage principal de cette voie est la facilité d'accès du précurseur. En effet, la préparation de l'indénédiide de platine se fait à partir du chloroindényle de platine. Cependant, le proton acide du ligand peut facilement être activé et donc poser des problèmes. Par exemple, une

base faible telle que l'acétate de sodium permet la déprotonation du ligand.²⁴ Il faudra donc choisir d'incorporer l'hydrure par des procédés n'impliquant pas de bases fortes. La seconde voie envisageable est la protonation du ligand indénydiide après avoir introduit l'hydrure sur le centre métallique. Cette voie permet de travailler avec des hydrures basiques mais la stabilité d'un tel complexe hydrure d'indénydiide n'est pas garantie. En passant par l'indénydiide, la liaison en *trans* du carbone se retrouve affaiblie et la réaction tend vers la formation du dimère.²⁵ De plus, l'hydrure de platine peut avoir un caractère basique et rendre l'incorporation du proton tout aussi compliquée que l'inverse (voie 1).⁷ Nous avons donc décidé de travailler sur la première voie d'accès consistant à incorporer l'hydrure sur le complexe indényle.

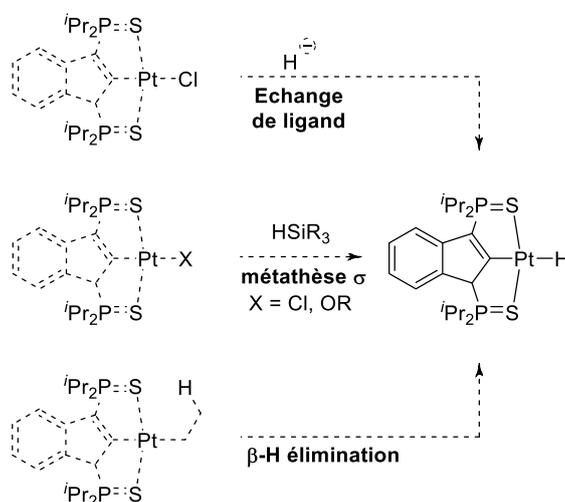


Schéma III-17 : stratégies de synthèse de l'hydrure indényle de platine.

A partir d'un complexe de type indényle de platine, trois stratégies principales ont été envisagées pour synthétiser le complexe hydrure indényle (Schéma III-17). La première stratégie, la plus directe, consiste à faire un échange de ligand entre le chlorure et un hydrure. Cela implique d'utiliser un hydrure peu basique pour ne pas déprotoner le ligand et ainsi générer le dimère et du dihydrogène. La seconde voie envisagée est une métathèse de liaison σ entre une liaison Pt-Cl ou Pt-OR et un silane (H-Si). Cette stratégie permet de tirer profit de la formation de liaisons fortes Si-Cl ou Si-O. Procéder de cette façon permet de travailler avec des silanes qui sont des donneurs d'hydrures non-basiques, on limite ainsi le risque de

²⁴ D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.

²⁵ J. Lisena, J. Monot, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4301–4305.

déprotonation du ligand par le réactif. La dernière des stratégies consiste à profiter de la propension du platine à faire des β -H éliminations pour former le complexe désiré.¹⁶ Cette stratégie nécessite au préalable l'incorporation d'un ligand alkyle adéquat (réactif non-basique) à la place du chlorure. Cette étape requiert également de bien choisir le ligand R pour éviter toute déprotonation de l'indényle.

2. Exploration des différentes stratégies envisagées

a. Introduction directe de l'hydruure par échange de ligand

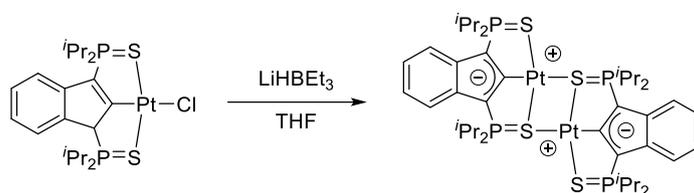


Schéma III-18 : réaction entre le triéthylborohydruure de lithium et le chloroindényle de platine.

Le premier test réalisé a été fait avec du triéthylborohydruure de lithium (Schéma III-18). Cet agent réducteur est un bon nucléophile et la précipitation possible du chlorure de lithium pourrait favoriser la formation de l'espèce souhaitée.²⁶ La réaction a cependant conduit instantanément à la formation du dimère d'indénediide de platine. Aucune information ne peut être obtenue quant au mécanisme de la réaction. En effet, que la déprotonation ait lieu directement par le réactif ou que le complexe désiré soit formé puis se déshydrogène, conduit dans tous les cas aux mêmes sous-produits. Nous avons donc décidé de procéder par métathèse de liaisons σ et d'utiliser un silane afin d'éviter tout risque de déprotonation directe.

²⁶ M. Zaidlewicz, H. C. Brown, A. S. Kulkarni, P. V. Ramachandran, in *Encycl. Reag. Org. Synth.*, American Cancer Society, **2018**, pp. 1–10.

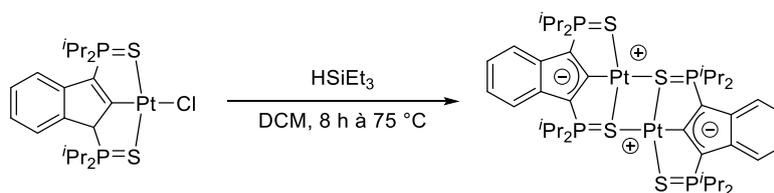
b. Introduction indirecte de l'hydrure par métathèse de liaison σ 

Schéma III-19 : réaction entre le triéthylsilane et le chloro indényle de platine.

Pour le premier test, un silane standard a été choisi, le triéthylsilane. A température ambiante aucune réaction n'a lieu entre le silane et le chloroindényle de platine. Cependant, quand le milieu réactionnel est chauffé à 75 °C pendant 8 heures, les deux réactifs sont consommés et le dimère d'indénediide de platine est formé quantitativement (Schéma III-19). Le signal correspondant à du dihydrogène est clairement identifiable par RMN du proton mais ce dernier est de faible intensité car certainement en échange avec la phase gazeuse. La présence d'un quadruplet à 0,81 ppm et d'un triplet à 1,01 ppm peut correspondre au chlorure de triéthylsilane décrit aux mêmes déplacements chimiques dans le chloroforme deutéré. Dans ces conditions relativement douces, il paraît peu probable que le silane déprotone directement le complexe de départ sachant que les hydrures de silanes ne sont pas basiques malgré la polarité de la liaison Si-H. Il semblerait donc que la métathèse de liaisons σ ait bien lieu et que l'hydrure indényle de platine ainsi généré se déshydrogène pour former le dimère. Ce test est donc en faveur de l'existence de l'espèce recherchée mais démontre également son instabilité à 75 °C. Il est donc nécessaire, afin d'isoler le complexe désiré, que les conditions de métathèse soit beaucoup plus douces. Nous avons donc décidé d'incorporer un ligand X de type alcoolate sur le platine pour favoriser la réaction par formation de liaison Si-O.

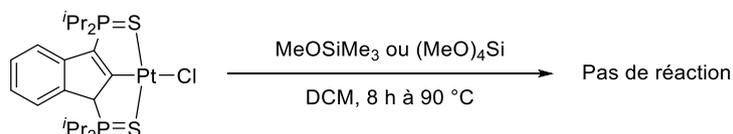


Schéma III-20 : réaction entre différent éther de silyle et le chloro indényle de platine.

Deux éthers de silyle différents ont été utilisés, le méthoxy(triméthyl)silane et le tétraméthoxysilane. Les deux possèdent des propriétés légèrement différentes. En effet, le tétraméthoxysilane, possède des orbitales vacantes plus basses en énergie que son

homologue. Malgré le fait que les milieux réactionnels des deux éthers de silyle utilisés aient été chauffés à 90 °C pendant 8 heures, aucune réaction n'a eu lieu (Schéma III-20). D'un point de vue thermodynamique, la rupture d'une liaison Si-O (798 kJ/mol) et la formation d'une liaison Si-Cl (456 kJ/mol) n'est pas favorable.²⁷ L'introduction d'un alcoolate par un échange de ligand « direct » est inenvisageable du fait de la basicité trop élevée de ces derniers et de l'acidité du proton du ligand.²⁸ Pour ces raisons nous avons décidé de nous tourner vers la troisième stratégie envisagée.

c. Introduction indirecte de l'hydrure par β -H élimination

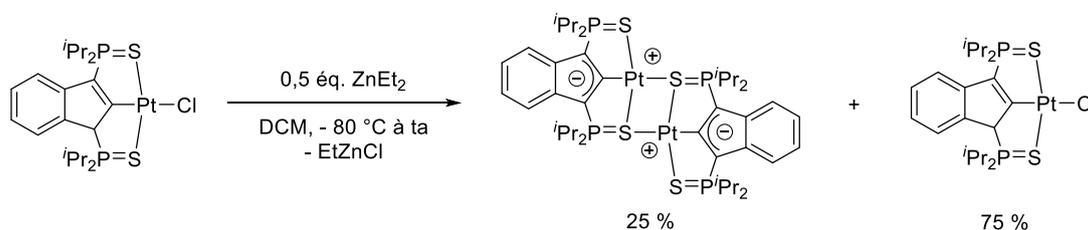


Schéma III-21 : réaction entre 0,5 équivalent de diéthylzinc et le chloroindényle de platine.

Pour introduire un groupement alkyle capable de conduire à une β -H élimination nous avons décidé de travailler avec le diéthylzinc (Schéma III-21). Le zinc est en effet un agent de transmétallation efficace et connu pour ces applications dans le cadre du couplage de Negishi.²⁹ Il nous a donc paru envisageable de l'appliquer dans le cadre du platine. Cependant malgré des conditions douces (- 80 °C), le seul produit observé est le dimère d'indénydiide de platine à hauteur de 25 % (40 % de conversion). Le deuxième éthyle n'est pas transféré. L'analyse du milieu réactionnel par RMN du proton n'a pas permis de conclure de manière univoque sur le mécanisme de formation du dimère. En effet, la réaction peut procéder comme envisagée, c'est-à-dire que l'éthyle d'indényle de platine ait été formé par transmétallation mais que ce dernier effectue la β -H élimination attendue conduisant au complexe hydrure de platine. Il se peut alors que ce complexe soit instable même à température ambiante et que sa déshydrogénation se produise alors pour former le dimère

²⁷ J. A. Dean, N. A. Lange, Eds., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, NY, **1999**.

²⁸ N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.

²⁹ E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823.

d'indénediide. Cependant, ce mécanisme devrait conduire à la formation d'éthylène. Au contraire, si la déprotonation du ligand a lieu directement par le ZnEt_2 le gaz libéré est de l'éthane. Par RMN du proton seulement des traces (< 10 %) des deux gaz sont détectées dans les régions correspondantes. Etant donné la faible intensité des signaux, aucune conclusion ne peut être formulée.

Au vu des différents résultats obtenus, il semblerait que la formation de l'hydruire indényle de platine soit possible. Cette espèce s'avère cependant instable et il est donc nécessaire de pouvoir la former dans des conditions plus douces. Nous avons donc décidé d'utiliser un nouveau complexe, plus réactif que le chloroindényle de platine, afin d'accéder à l'espèce désirée.

3. Préparation de nouveaux complexes pince SCS de platine

a. Synthèse et caractérisation

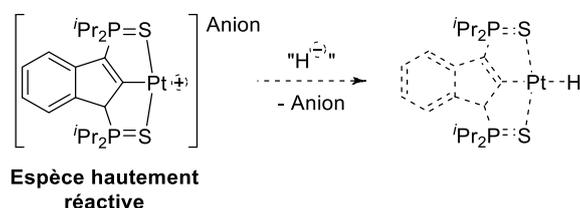


Schéma III-22 : réactivité envisagée pour le complexe cible.

L'espèce hautement réactive ciblée dans un premier temps n'est autre que le complexe indényle de platine cationique, stabilisé par un contre-ion faiblement coordonnant (Schéma III-22). Cette stratégie a déjà été employée au sein de l'équipe, notamment dans cadre d'un complexe pince de palladium similaire.²⁵ La voie d'accès dans ce cadre-là était d'utiliser un sel d'argent pour réaliser l'abstraction d'un halogène et son remplacement par un contre-ion peu coordonnant tel qu'un triflate. Avec un tel contre-ion, on peut donc espérer former un complexe pince de platine cationique stable mais hautement réactif. On pourrait alors introduire l'hydruire dans des conditions très douces, sans risque de déprotoner le ligand et en évitant peut-être la déshydrogénation du complexe généré.

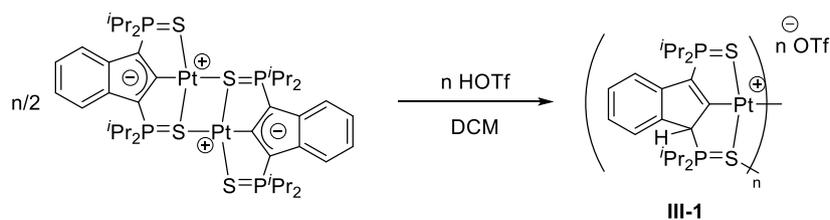


Schéma III-23 : préparation du complexe cationique par protonation de l'indénediide.

Afin d'éviter les traces de sels d'argent, nous avons décidé de tirer profit de la basicité de l'indénediide pour préparer le complexe cible par protonation avec de l'acide triflique (Schéma III-23). Dans ces conditions, la réaction est instantanée et conduit à l'observation d'un signal large en RMN du phosphore entre 80 et 90 ppm. Cette gamme de déplacement chimique correspond aux complexes indényle et semble indiquer qu'il n'y a pas eu de décomposition malgré l'utilisation d'un acide fort. L'analyse du milieu réactionnel par RMN du proton conduit à la même observation. Tous les signaux sont larges et il est difficile d'identifier la structure formée. Cependant, les intégrations correspondent à ce qui est attendu et le signal à 4,75 ppm, intégrant pour un proton, semble confirmer la protonation du ligand. En effet, ce dernier est dans la zone typique des protons en α du phosphore.²⁴ Le contre-ion triflate étant très peu coordonnant, il se pourrait que le platine soit stabilisé par le doublet libre d'un soufre d'une autre entité, comme dans le cadre du dimère indénediide. Contrairement aux complexes indénediide, la structure obtenue ici paraît être de type oligomère. Cette différence peut s'expliquer par la différence de charge entre les deux complexes. En effet, le complexe indénediide de platine est un complexe neutre. Or ici, le complexe formé est un complexe cationique. Afin de vérifier que nous avons bien synthétisé l'espèce supposée, nous avons voulu mettre ce complexe en présence d'un ligand L. Ce dernier doit être suffisamment coordonnant pour pouvoir dissocier les oligomères et ainsi permettre l'obtention de monomères facilement caractérisables par RMN.

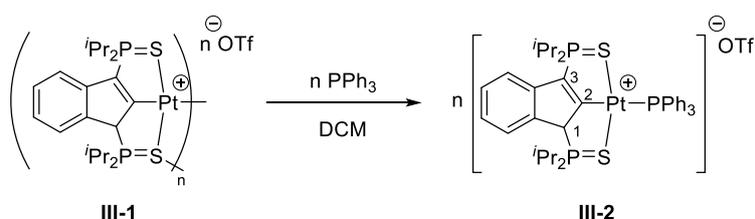


Schéma III-24 : complexation de l'indényle de platine cationique par la triphénylphosphine.

L'ajout d'un équivalent de triphénylphosphine conduit instantanément à la formation d'un complexe bien défini (Schéma III-24). Trois signaux distincts peuvent être identifiés par RMN du phosphore, un signal à 90,0 ppm, un à 85,7 ppm et le dernier à 17,8 ppm. Tous ces signaux se présentent sous la forme de doublets dédoublés, c'est-à-dire qu'ils couplent tous entre eux. Les signaux les plus déblindés peuvent être attribués aux phosphores du ligand. La présence de deux signaux confirme que le complexe est dissymétrique, comme attendu. Le signal à 17,8 ppm est quant à lui le signal correspondant à la triphénylphosphine coordonnée au platine. Les constantes de couplage phosphore-phosphore de 44,0 et 29,8 Hz sont en accord avec un complexe de palladium similaire synthétisé dans l'équipe ($^3J_{PP} = 47,6$ Hz et $^3J_{PP} = 30,4$ Hz).³⁰ Cela confirme donc que la triphénylphosphine est bien coordonnée au platine. Le couplage du phosphore de la triphénylphosphine avec l'isotope 195 du platine est de 85,9 Hz. Le proton H1 résonne à 4,78 ppm et présente une constante de couplage au phosphore de 23,8 Hz, caractéristique d'un couplage de type 2J . Le carbone C1 associé à ce proton présente également des valeurs de déplacement chimique et de couplage caractéristiques d'un carbone tertiaire aliphatique en α d'un phosphore (66,30 ppm, $^1J_{CP} = 43,7$ Hz). Le carbone C2, directement lié au platine, résonne à 193,67 ppm et se présente sous la forme d'un doublet dédoublé dédoublé avec trois constantes de couplage 2J au phosphore de 120,2, 26,9 et 8,1 Hz. Le signal du carbone C3 est à 140,33 ppm et a une constante de couplage au phosphore 1J caractéristique pour un carbone vinylique de 88,0 Hz. Le carbone de l'ion triflate est facilement identifiable de par son couplage de 320,3 Hz avec le fluor. Ce dernier résonne à 120,22 ppm. La formation du complexe désiré avec la triphénylphosphine semble donc confirmer que la réaction entre l'acide triflique et le dimère indénydiide de platine conduit bien à la formation de l'espèce souhaitée. Cette dernière forme alors des oligomères, grâce aux doublets disponibles des soufres, pour stabiliser le platine.

Avant d'utiliser le complexe cationique pour essayer de synthétiser l'hydrure d'indényle de platine, nous avons voulu sonder les propriétés de coordination de ce nouveau complexe vis-à-vis de ligands plus ou moins labiles. Cette étude permettra éventuellement de travailler avec des complexes mieux définis afin de faciliter, par la suite, les suivis réactionnels.

³⁰ N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8912.

b. Etude des propriétés de coordination et électronique

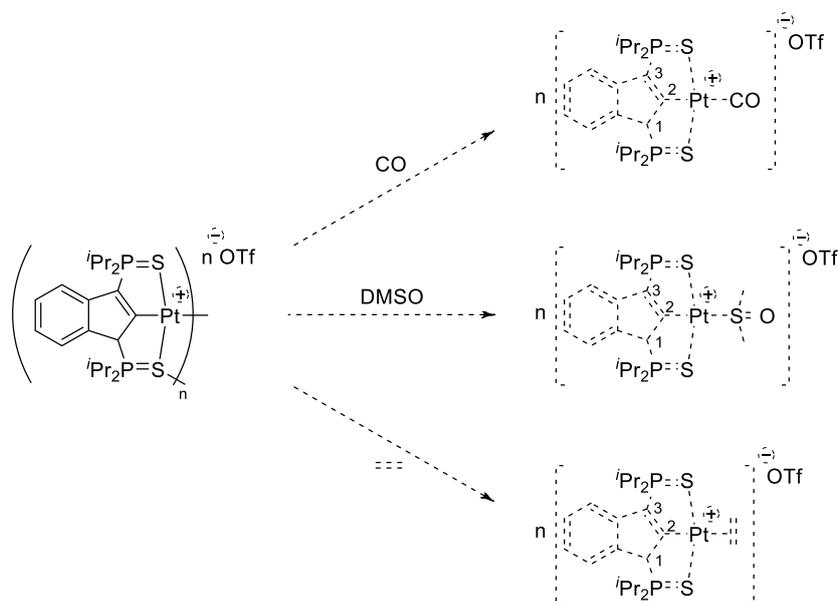


Schéma III-25 : différents ligands L envisagés pour la coordination du platine cationique.

Nous avons voulu tester les capacités de coordination du complexe cationique avec trois types de ligands : le monoxyde de carbone, le DMSO et l'éthylène (Schéma III-25).

Le monoxyde de carbone est un bon ligand vis-à-vis du platine du fait de sa capacité à accepter de la rétrodonation mais son état gazeux à température ambiante peut également le rendre labile. De plus, si la coordination de ce dernier est possible, des informations sur la capacité de rétrodonation du complexe pourront être obtenues par spectroscopie infrarouge.

Le diméthylsulfoxyde est un ligand relativement peu coordinant et le fait que ce soit un liquide permet de contrôler facilement la stœchiométrie de la réaction. D'après la théorie HSAB et des études précédentes, la coordination de ce ligand devrait avoir lieu *via* l'atome de soufre.^{2,31} Ce dernier étant appauvri par l'oxygène cette coordination peut être plus faible et permet donc là aussi d'avoir une certaine labilité.³²

Enfin, un ligand peu coordinant comme l'éthylène peut également être envisagé. La coordination de ce dernier, si elle est possible, sera potentiellement faible car elle ne peut

³¹ E. A. Baquero, J. C. Flores, J. Perles, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, *Organometallics* **2014**, *33*, 5470–5482.

³² P. Brunel, J. Monot, C. E. Kefalidis, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2652–2660.

avoir lieu que part un système π . L'éthylène étant en plus un gaz, une labilité importante est attendue pour ce dernier.

i. Complexes CO

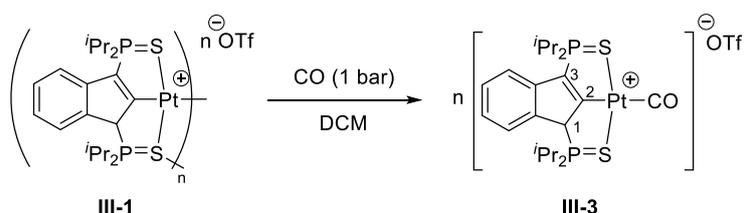


Schéma III-26 : coordination du complexe cationique de platine sous 1 bar de CO.

Lorsque le complexe indényle cationique de platine est mis en présence d'un bar de monoxyde de carbone, un spectre RMN du phosphore bien défini est instantanément obtenu. Cela indique qu'une réaction s'est produite et que le complexe n'est plus sous la forme d'oligomères (Schéma III-26). Deux signaux correspondants aux phosphores du ligand sont visibles à 94,4 ppm et 88,4 ppm. L'analyse par RMN du carbone confirme la coordination du CO au centre métallique. Ce dernier résonne à 176,30 ppm, couple avec les deux phosphores pour donner un doublet dédoublé ($^4J_{\text{CP}} = 14,7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{CP}} = 10,2 \text{ Hz}$) ainsi qu'avec l'isotope actif du platine avec une constante de couplage de 1089,4 Hz. Cette valeur de constante de couplage est caractéristique d'une $^1J_{\text{Cpt}}$.³³ Les autres signaux caractéristiques du complexe ont des déplacements chimiques et des constantes de couplage au phosphore similaires avec le complexe de triphénylphosphine **III-2**. La bande de vibration infrarouge de la liaison CO est à 2109 cm^{-1} . Cette valeur indique que le platine rétro-donne dans une orbitale π^* du CO ($\nu_{\text{CO}}(\text{libre}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$). Dans le but d'étudier l'impact qu'avait la déprotonation du ligand sur les propriétés électroniques du platine nous avons décidé de préparer le complexe indénédiide analogue.

³³ L. Schwartsburd, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2007**, 26, 2931–2936.

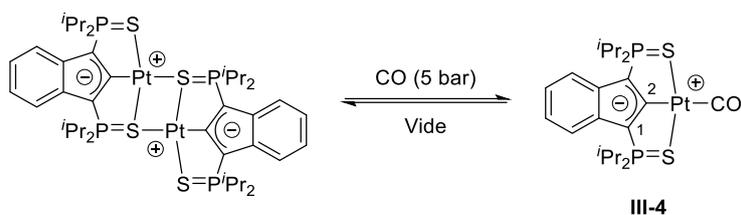


Schéma III-27 : coordination et décoordination du complexe indénediide de platine avec CO.

Lorsque le dimère indénediide de platine est mis en présence de monoxyde de carbone (5 bar dans le DCM), le spectre RMN du phosphore ne présente qu'un seul signal à 82,1 ppm (Schéma III-27). Cette première analyse semble indiquer que la réaction a conduit au complexe désiré. En effet, le produit attendu présente une symétrie de type C_2 selon l'axe C2-Pt-CO. Cette symétrie simplifie donc les différents spectres RMN du complexe. Les quatre CH iso-propyl sont tous équivalents et résonnent à 2,73 ppm et les protons aromatiques ne forment plus que deux signaux à 7,37 ppm et 6,83 ppm. Le signal correspondant au CO a été identifié par RMN du carbone à 179,79 ppm. Ce dernier couple avec les phosphores et est donc sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage J_{CP} de 14,4 Hz. Enfin, le couplage avec le platine est de 1039,3 Hz, cette valeur est similaire à celle obtenue pour le complexe indényle (III-3) et confirme l'obtention de l'espèce désirée. Les carbones C1 et C3 résonnent à 100,81 ppm et présentent une constante de couplage $^1J_{CP}$ caractéristique de 109,4 Hz. Le signal du carbone C2 est à 178,72 ppm. Il se présente sous la forme d'un triplet avec une constante de couplage au phosphore de 24,9 Hz et une constante de couplage au platine de 744,8 Hz. La fréquence de vibration de la liaison CO est à 2077 cm^{-1} . D'après cette valeur, il semblerait donc que, dans le cadre des complexes indénediide, le platine rétro-donne plus. Cela s'explique par l'augmentation de la densité électronique sur le ligand après déprotonation. Cette augmentation de densité électronique se répercute sur le platine qui rétro-donne plus sur le monoxyde de carbone. Contrairement au complexe III-3, lorsque le complexe CO indénediide de platine est mis sous vide, le CO se décoordine et le dimère est reformé. Cette différence de stabilité entre ces deux complexes de monoxyde de carbone est liée à la stabilité relative des deux précurseurs. En effet, la formation des oligomères avec le complexe indényle conduit à l'association de plusieurs charges positives entre elles. Or, dans le cadre du complexe indénediide, la formation du dimère est l'association d'entités neutres. Cela peut expliquer pourquoi la décoordination du CO est favorable dans le cadre de ce dernier alors que sa coordination au centre métallique est plus forte.

ii. Complexe DMSO

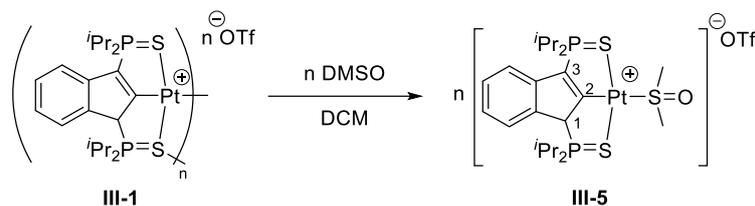


Schéma III-28 : coordination du complexe cationique de platine avec un équivalent de DMSO.

L'ajout d'un équivalent de diméthylsulfoxyde entraîne la formation instantanée du complexe désiré (Schéma III-28). Les deux phosphores du ligand résonnent à 85,8 et 85,5 ppm. Le signal des méthyles du DMSO coordonné est à 3,36 ppm et se présente sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage J_{HP} de 2,9 Hz. Il semblerait donc que ces protons ne couplent qu'avec un seul des deux phosphores, ceci est en accord avec la dissymétrie du complexe. Le signal est déblindé de quasiment 1 ppm par rapport à celui du DMSO libre (2,55 ppm). Ces données confirment donc la coordination du DMSO au platine. D'après la théorie HSAB et des études précédentes, la coordination de ce ligand devrait avoir lieu via l'atome de soufre.^{2,31} En RMN du carbone le signal correspondant à ces méthyles se présente également sous la forme d'un doublet à 45,83 ppm ($J_{\text{CP}} = 19,7$ Hz). Comme dans le cadre des protons, une seule constante de couplage au phosphore est détectée. Les autres signaux caractéristiques du complexe sont similaires, en termes de déplacements chimiques et de constantes de couplage, avec ceux décrits pour le complexe **III-2**. Le proton H1 résonne à 4,69 ppm avec une constante de couplage ${}^2J_{\text{HP}}$ de 23,6 Hz, le carbone associé (C1) résonne à 66,73 ppm avec une constante de couplage ${}^1J_{\text{CP}}$ de 45,5 Hz. Le signal correspondant à C2 est un doublet dédoublé (${}^2J_{\text{CP}} = 19,8$ Hz, ${}^2J_{\text{CP}} = 3,9$ Hz) à 177,80 ppm et le signal de C3 est identifiable à 141,79 ppm avec une constante de couplage ${}^1J_{\text{CP}}$ de 85,6 Hz. Le fort déblindage des signaux des méthyles du DMSO et le fait que la réaction ne nécessite pas un excès de réactif et donne lieu à des signaux bien défini (pas d'équilibre) semble indiquer une coordination relativement forte. Au cours du chapitre précédent, un léger excès de DMSO était nécessaire pour dissocier le dimère d'indénydiide de platine.³² Une fois de plus, cette différence de réactivité entre le complexe indényle et l'indénydiide peut s'expliquer par la stabilité relative du dimère et de **III-1**.

iii. Complexe éthylène

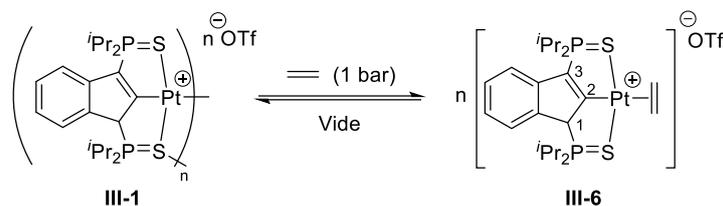


Schéma III-29 : coordination du complexe cationique de platine sous 1 bar d'éthylène.

Finalement, lorsque le complexe cationique indényle de platine est mis en présence d'un bar d'éthylène dans le DCM, le signal large observé en RMN du phosphore devient deux signaux bien définis à 90,7 ppm et 88,2 ppm (Schéma III-29). Comme lors des réactions précédentes, cela indique que l'oligomère s'est dissocié pour ne former qu'une seule espèce. Le signal correspondant à l'éthylène coordonné résonne sous la forme d'un multiplet à 4,95 ppm en RMN du proton. Cette complexité du signal est due à l'inéquivalence des protons lorsque ce dernier est coordonné. Du fait de la dissymétrie du complexe, les protons couplent alors entre eux. Le signal des carbones associés à ces protons est un singulet à 87,72 ppm. Cette absence de multiplicité confirme que la complexité du signal en proton n'est pas liée à des couplages avec les phosphores. De plus, le blindage du signal de presque 40 ppm par rapport à l'éthylène libre (123,20 ppm) indique un rétrodonation considérable du platine dans l'orbitales π^* (CC). Les carbones sont donc pyramidalisés et se rapprochent de la zone des carbones sp^3 . Ces éléments confirment donc la coordination de l'éthylène au platine. Comme dans le cadre des autres ligands L testés, les signaux caractéristiques du ligand sont quasiment inchangés. Lorsque le complexe est mis sous vide, l'éthylène se décoordine et l'oligomère d'indényle est reformé. Cette décoordination a également lieu si des conditions d'évaporation douces sont utilisées (flux d'argon). Ce complexe ne peut donc pas être isolé à l'état solide. Il présente cependant l'avantage d'être bien défini en solution et l'éthylène est labile.

Ce nouveau complexe indényle de platine cationique **III-1** présente donc une large capacité de coordination. Malgré sa forme oligomère en solution, de nombreux ligands L peuvent le dissocier. De plus, contrairement à son homologue indènediide, les complexes préparés à partir de ce dernier semblent plus stables (complexe CO). Cette nouvelle espèce paraît donc être une bonne candidate pour réagir dans des conditions douces avec un donneur d'hydrure.

4. Réactivité des nouveaux complexes pince SCS de platine

a. Etudes stœchiométriques

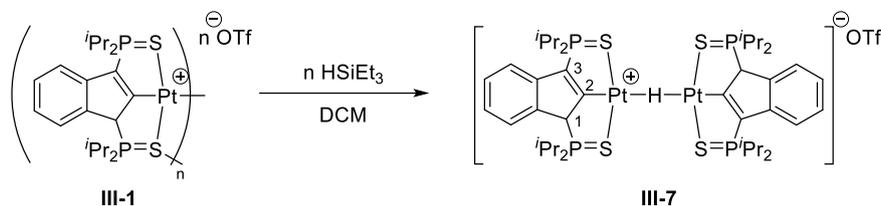
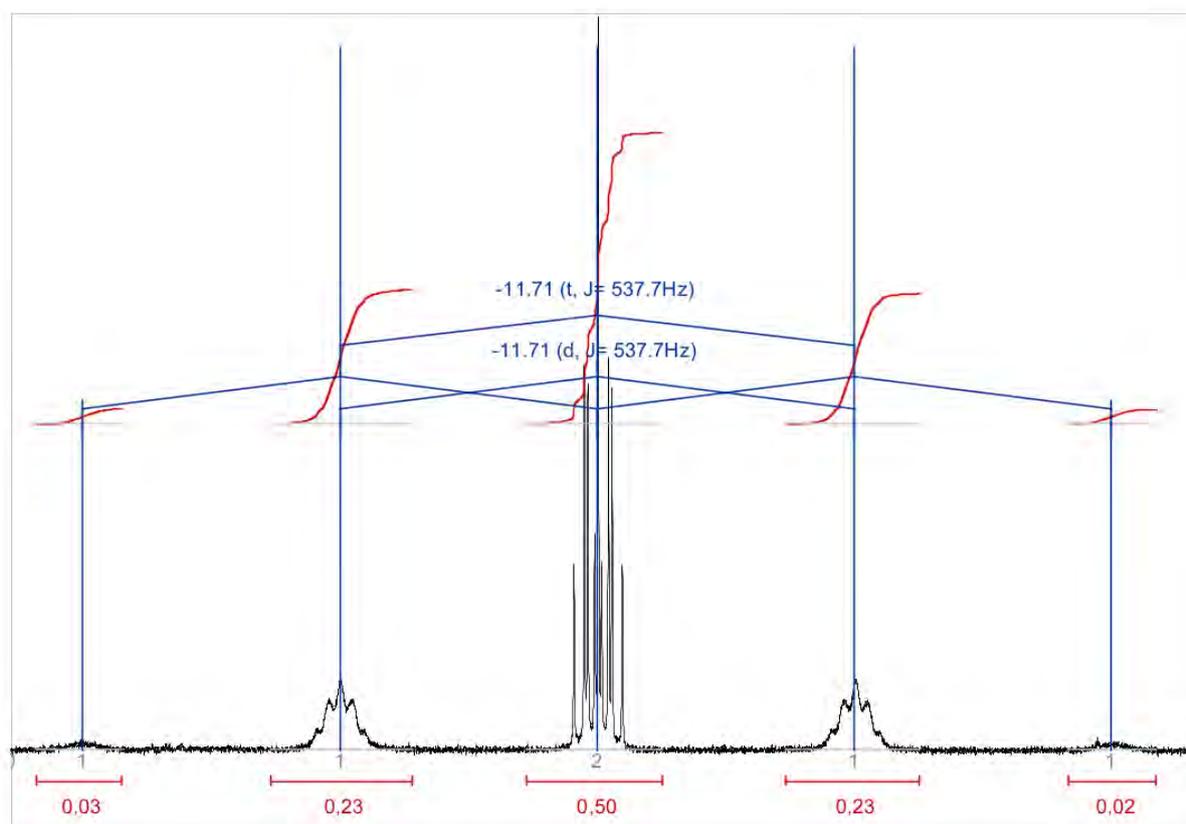


Schéma III-30 : réaction de formation de l'hydrure ponté avec le complexe indényle cationique et 1 éq. de HSiEt_3 .

Lorsque le complexe indényle cationique de platine est mis en présence d'un équivalent de triéthylsilane, un nouveau complexe bien défini est instantanément formé. L'analyse par RMN du proton révèle un signal à $-11,71$ ppm, correspondant à la zone des hydrures, mais intégrant pour 0,5H si la référence (H1) est fixée à 1H (Schéma III-30). De plus, seulement un demi-équivalent de silane est consommé durant la réaction mais l'intégralité de **III-1** semble consommée. Il semblerait donc qu'un hydrure ponté entre deux centres métalliques soit formé. La multiplicité du signal correspondant à l'hydrure est également en accord avec cette supposition. En effet, ce signal est un triplet détriplé avec un total de 4 satellites visibles (Figure III-2).


 Figure III-2 : spectre RMN ^1H du signal de l'hydrure ponté.

Cet hydrure couple avec quatre phosphores équivalents deux à deux, une constante de couplage est de 14,5 Hz et la seconde est de 10,8 Hz. La compréhension de l'intensité des satellites peut se faire en simulant le spectre RMN d'un proton entre deux platines (Tableau III-1).

Structure	M	Intensité				Prob (%)	Intensité corrigé					
Pt-H-Pt	s			1		43,8			0,44			
Pt¹⁹⁵-H-Pt	d	0,5	0,5			22,4		0,11		0,11		
Pt-H-Pt¹⁹⁵	d	0,5	0,5			22,4		0,11		0,11		
Pt¹⁹⁵-H-Pt¹⁹⁵	t	0,25		0,5	0,25	11,4	0,03		0,06		0,03	
Somme		0,25	1	1,5	1	0,25	100	0,03	0,22	0,50	0,22	0,03

Tableau III-1 : tableau des intensités simulées des satellites.

Chaque Pt^{195} couple avec le proton pour donner un doublet avec une constante de couplage de 537,7 Hz, la probabilité d'avoir cet isotope est de 33,8 % et ce couplage peut avoir lieu deux fois (1 fois par platine). Comme le proton est ponté entre deux platines équivalents, il y a également une probabilité de 11,4 % (33,8 % x 33,8 %) que le proton sorte sous la forme d'un triplet (deux Pt^{195} en même temps). Si les intensités théoriques des multiplets sont alors

corrélées avec les probabilités d'avoir l'isotope ^{195}Pt on obtient un signal théorique de forme quintuplet avec des intensités de 0,03, 0,22, 0,50, 0,22, 0,03. L'intégration des satellites permet donc de confirmer que l'hydrure est bien ponté entre deux platines.³⁴ De plus, les constantes de couplage indiquent que les deux fragments indényle de platine sont strictement équivalents. Cette équivalence entre les deux fragments pince est également visible en RMN du phosphore, deux signaux complexes sont visibles à 90,46 ppm et 86,91 ppm. Cette complexité est peut-être liée au fait qu'un couplage entre les phosphores peut avoir lieu à travers l'hydrure. Le signal des protons H1 est identifiable à 4,34 ppm et présente toujours une constante de couplage caractéristique de 23,7 Hz avec le phosphore. Les carbones associés (C1) résonnent à 65,60 ppm et présentent une constante de couplage $^1J_{\text{CP}}$ de 49,2 Hz. Les carbones C2 résonnent à 192,60 ppm et sortent sous la forme de multiplets. Le signal des carbones C3 est un doublet dédoublé dédoublé à 135,08 ppm une constante de couplage avec le phosphore en α de 86,0 Hz. Le carbone du triflate résonne toujours aux alentours de la même fréquence (119,50 ppm ici). Ce complexe n'a pas pu être séparé du sous-produit silylé. Les tentatives de purification par précipitation ou évaporation n'ont pas permis d'isoler le produit. Ce dernier semble trop sensible. Cependant des cristaux ont pu être obtenus par diffusion liquide-liquide et ont permis de confirmer sa structure (Figure III-3).

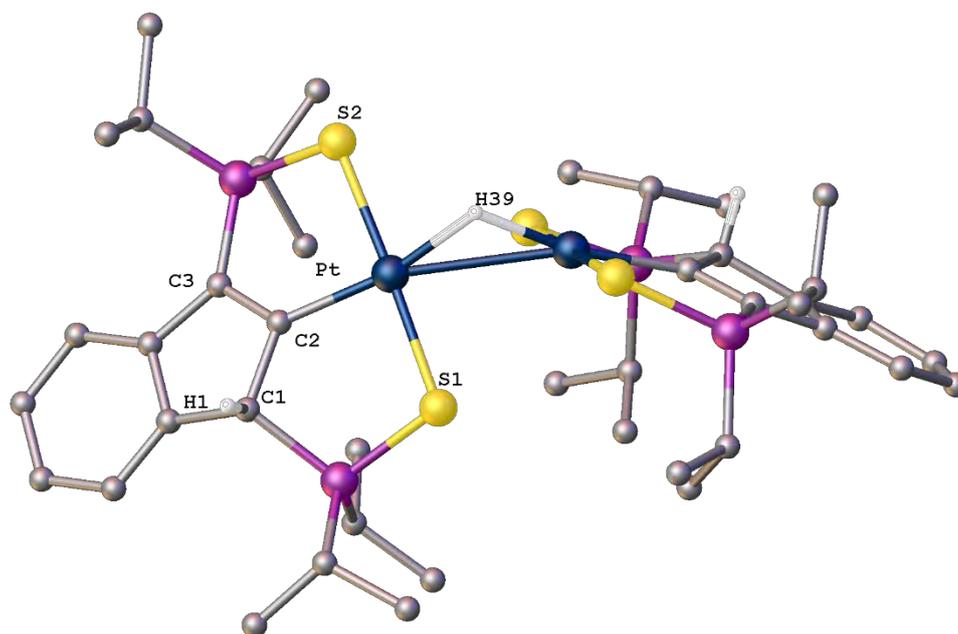


Figure III-3 : structure de l'hydrure pontée obtenue par diffraction des rayons X.

³⁴ J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2009**, *28*, 1148–1157.

Malgré la présence de deux platines, l'hydrure a pu être localisé par diffractions des rayons X. La distance platine-hydrure est de 1,76 Å et est exactement la même pour les deux platines. L'angle Pt-H-Pt est de 109,5°. La distance platine-platine de 2,869 Å est inférieure à la somme des rayons de van der Waals ($r_{\text{Pt}} = 1,75 \text{ \AA}$) et suggère donc une interaction entre les deux métaux. Le même phénomène est observable dans un complexe analogue d'hydrure ponté entre deux platines décrits par Roddick.³⁴ Dans ce cas, la distance Pt-Pt est de 2,832 Å. Le plan comprenant S1, C2 et S2 à un angle 79,7° avec le plan analogue de l'autre fragment. Ces deux plans sont donc quasiment perpendiculaires. Ce type d'interaction d⁸-d⁸ est connu et a déjà été mis en avant au sein de l'équipe dans le cadre de complexes bimétalliques Pd^{II}-Pd^{II}.³⁵ Peut-être du fait de cette interaction, le platine est dans une géométrie plan carrée plus distordue qu'habituellement. L'angle C2-Pt-H39 est de seulement 167,4° et l'angle S1-Pt-S2 est un peu plus proche de 180° avec une valeur de 177,3°. Les valeurs concernant le fragment pince sont exactement les mêmes et elles sont également similaires à celles décrites par Roddick.³⁴ La distance Pt-C2 (1,978 Å) est dans la gamme des autres complexes pince de type SCS synthétisés dans l'équipe.²⁴ Le carbone C1 est dans une géométrie de type tétraédrique ($\Sigma_{\text{C1}} = 336,5^\circ$) et la liaison C2-C3 est une liaison double ($d_{\text{C2-C3}} = 1,360 \text{ \AA}$). La structure à l'état solide confirme les observations faites par RMN, c'est-à-dire que le complexe est symétrique.

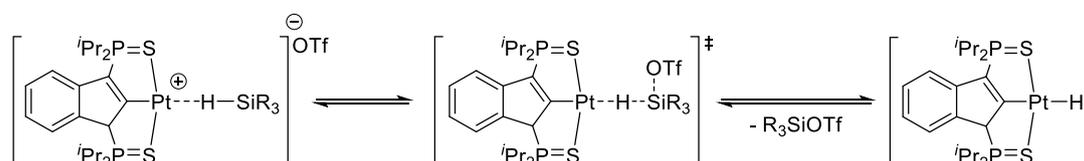


Schéma III-31 : mécanisme proposé pour la formation du complexe hydruro de platine.

La formation de l'hydrure ponté pourrait s'expliquer *via* l'abstraction de l'hydrure du silane par le platine grâce à l'assistance du triflate (Schéma III-31). Un mécanisme proche a notamment été décrit par Brookhart et Wei dans le cadre d'un complexe pince d'Iridium (III) lors de la réduction de CO₂ avec du triméthylsilane.^{36,37} Le complexe alors formé étant tout de même peu stable et le caractère hydrure de l'hydrogène conférant à ce dernier une forte densité électronique, un second centre métallique peut alors lui aussi se coordonner. Ce phénomène a été observé par Roddick mais dans leur cas l'espèce monométallique a pu être

³⁵ N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6378–6383.

³⁶ S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404–11407.

³⁷ S. Fang, H. Chen, H. Wei, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 9232–9242.

observée par RMN avant de conduire à la formation de l'hydrure ponté.³⁴ Dans notre cas, l'instabilité du complexe hydrure monométallique peut s'expliquer par le fort effet *trans* du carbone sp^2 du ligand pince et de l'hydrure. L'espèce dinucléaire dérivée est favorisée. La réaction devrait donc pouvoir se faire avec seulement 0,5 équivalent de silane mais dans ces conditions le complexe hydrure n'est pas obtenu quantitativement et d'autres espèces proches structurellement semblent se former (d'après les déplacements chimiques en RMN 1H et ^{31}P). Un minimum de 0,7 équivalent est nécessaire pour former le complexe désiré à température ambiante. Si 0,6 équivalent de silane sont utilisés et que le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C pendant 15 minutes, le rendement RMN atteint 83 % (contre 77 % à ta) mais la décomposition de l'hydrure ponté est également observée. La nécessité de chauffer ou d'utiliser un excès de silane provient peut-être d'un équilibre intervenant entre différents intermédiaires réactionnels.

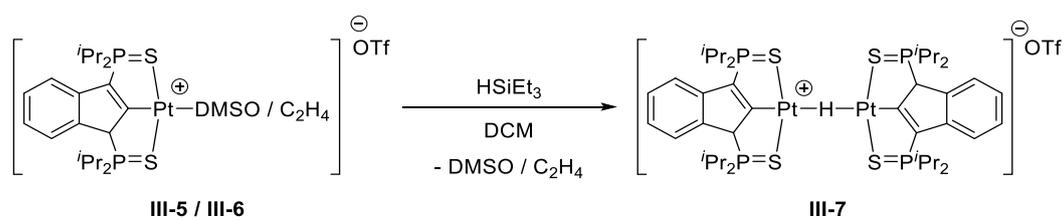


Schéma III-32 : réaction de formation de l'hydrure ponté avec les complexes de DMSO et d'éthylène.

Afin de voir si nous pouvions favoriser la formation d'un hydrure mononucléaire, nous avons décidé de tester les mêmes conditions de réaction avec les complexes analogues de DMSO et d'éthylène (Schéma III-32). Ces deux complexes présentent l'avantage, comparativement à l'oligomère, d'avoir le quatrième site de coordination moins accessible. Cela pourrait donc inhiber la formation de l'hydrure ponté. Cependant, avec un équivalent de triéthylsilane, ces deux complexes conduisent tout de même à la formation de l'hydrure dinucléaire de platine.

Différents silanes ont également été testés dans le but de favoriser la formation de l'espèce hydrure indényle monométallique. Tous les silanes testés ont également conduit à la formation de l'hydrure ponté. Cependant, au cours d'un test avec le phénylsilane et le

complexe éthylène, après la formation instantanée de l'hydrure ponté, nous avons détecté l'apparition de dihydrogène puis d'éthane (Schéma III-33 et Figure III-4).

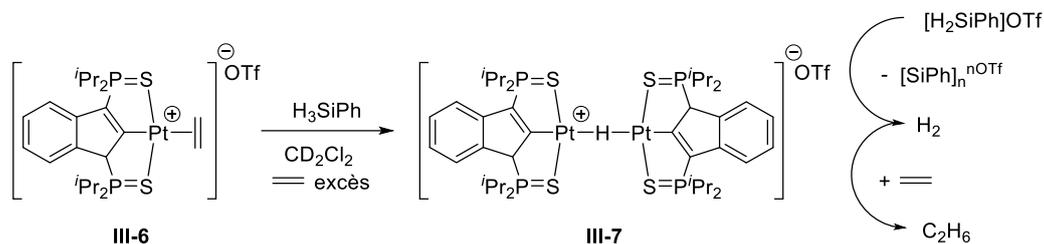


Schéma III-33 : couplage déshydrogénéant du phénylsilane et hydrogénation de l'éthylène en présence de l'hydrure ponté.

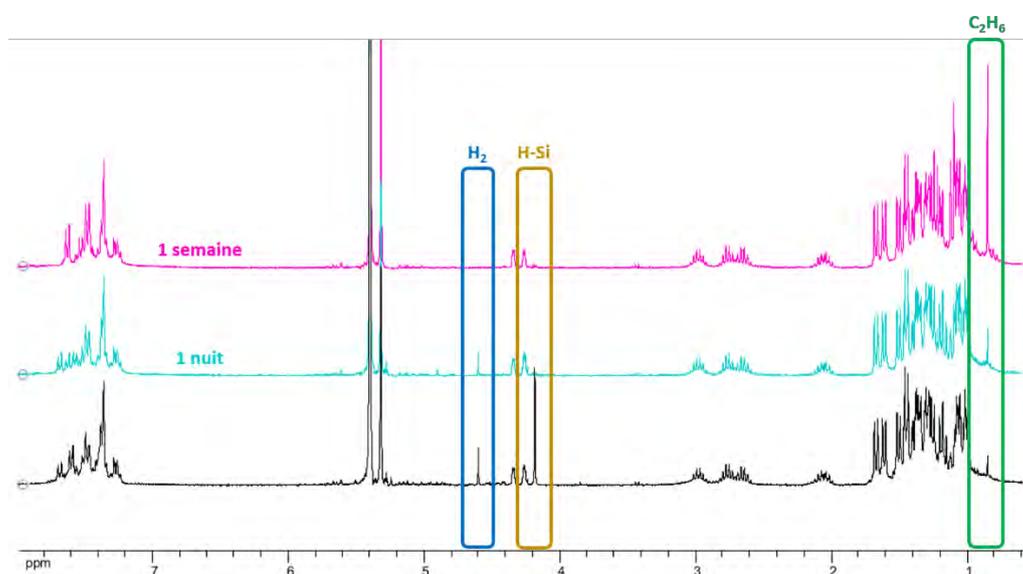


Figure III-4 : suivi réactionnel du couplage déshydrogénéant et de l'hydrogénation de l'éthylène.

Durant le processus, seulement l'hydrure ponté est visible par RMN du phosphore. De plus, le silane ainsi que le dihydrogène sont complètement consommés après une semaine de réaction. Or, il y avait 2 fois plus de silane que d'hydrure ponté. Il semblerait donc que l'hydrure ponté soit en mesure de permettre des réactions de réduction de liaison carbone-carbone multiples en présence de silane.

L'espèce hydrure de platine que nous voulions synthétiser semble trop instable à température ambiante pour être obtenue. La forme pontée que nous avons synthétisée résulte vraisemblablement de la stabilisation de la forme monométallique par un second centre métallique électrophile. Cette dernière semble tout de même capable de promouvoir des processus de réduction en quantité sub-stœchiométrique. Nous avons donc voulu tester ses aptitudes en conditions catalytiques.

b. Applications catalytiques

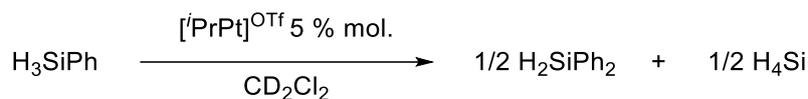


Schéma III-34 : réaction de redistribution de silane catalysée par l'indényle cationique de platine.

	H ₃ SiPh	H ₂ SiPh ₂	H ₄ Si	Total
17h	73%	10%	2%	85%
37h	62%	15%	2%	79%
48h	59%	16%	2%	77%
60h	57%	17%	3%	77%

Tableau III-2 : suivi d'avancement de la réaction de redistribution du silane suivie par RMN ¹H.

Dans des conditions catalytiques, en l'absence d'éthylène, la réaction avec le phénylsilane ne conduit pas aux mêmes observations (Schéma III-34 et Tableau III-2). En effet, les sous-produits observés ne sont plus les mêmes. Dans le cadre de la réaction sub-stœchiométrique, le seul sous-produit était l'hydrogène à 4,59 ppm mais dans les conditions catalytiques, l'hydrogène n'est observé qu'en très faible quantité (< 2%). Le signal correspondant au diphenylsilane a été identifié à 4,92 ppm en RMN du proton. De plus, un signal pouvant correspondre à du SiH₄ a également été identifié à 3,23 ppm. La RMN du silicium a également confirmé l'obtention d'uniquement ces trois produits avec un signal à -33,6 ppm correspondant au diphenylsilane, un signal à -59,8 ppm correspondant au phénylsilane et un dernier signal à -94,8 ppm correspondant à SiH₄.³⁸ La réactivité mise en jeu est une redistribution de silane. En début de réaction (17 h), 27 % du phénylsilane est consommé pour former 10 % de diphenylsilane et 2 % de SiH₄. La quantité totale de ces trois produits représente 85 % de la quantité initiale de phénylsilane utilisé pour la réaction. L'écart de 15 % peut provenir du fait que le SiH₄ est un gaz et qu'une partie de ce dernier se trouve en phase gaz. Après 60 heures de réaction, 43 % du phénylsilane est converti. La quantité de diphenylsilane à cet instant est de 17 % et celle de SiH₄ est de 3 % en solution. En RMN du phosphore, le seul complexe qui est observé tout au long de la réaction est l'hydrure ponté. Au fur et à mesure que la réaction avance, ce dernier est décomposé et le pro-ligand est présent en solution. Après 60 heures de réaction, d'après les intégrations en RMN du

³⁸ M. Milbradt, H. Marsmann, T. Heine, G. Seifert, T. Frauenheim, in *Organosilicon Chem. V* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2003**, pp. 324–328.

phosphore, 75 % du complexe est décomposé et cela peut expliquer pourquoi la cinétique de la réaction est très lente malgré le fait qu'il reste 57 % de produit de départ. Un des intermédiaires n'est peut-être pas stable dans les conditions réactionnelles.

Ce type de réaction est notamment intéressant pour permettre la production de SiH₄. En effet, ce composé est un gaz qui s'enflamme instantanément à l'air mais son utilisation est tout de même utile pour la production de molécules organiques d'intérêt.³⁹ Le produire *in-situ* ou le générer et le transférer depuis un autre réactif permet ainsi de diminuer les risques liés à son utilisation. Quelques systèmes sont capables de réaliser la production de ce gaz. Oestreich a notamment développé un précurseur organique capable de produire du SiH₄ lorsqu'il est mis en présence d'une quantité catalytique de B(C₆F₅)₃.⁴⁰ Il existe cependant très peu de systèmes organométalliques décrits pour réaliser le même type de réaction que nous avons décrit ici. Le système le plus efficace est certainement celui décrit par Crabtree.⁴¹

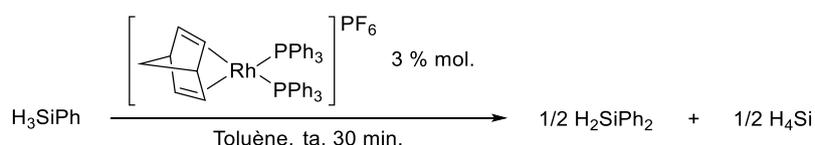


Schéma III-35 : redistribution de silane avec le complexe décrit par Crabtree.

Le complexe utilisé pour effectuer la réaction est un complexe de rhodium (I) tétra-coordiné à 16 électrons de valence (Schéma III-35). En seulement 30 minutes à température ambiante avec 3 % molaire de catalyseur, la redistribution du phénylsilane en diphénylsilane et SiH₄ est complète. Aucun mécanisme réactionnel n'est proposé par les auteurs. Cette même réaction a également été décrite par Tilley avec un complexe pince d'iridium.⁴²

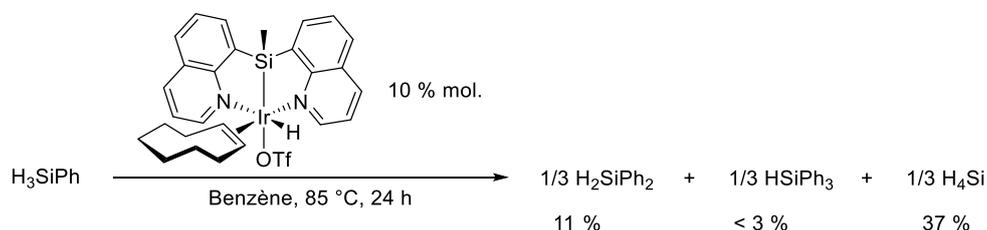


Schéma III-36 : redistribution de silane avec le complexe pince d'iridium décrit par Tilley.

³⁹ M. Itoh, K. Iwata, M. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 241–245.

⁴⁰ A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 816–822.

⁴¹ A. M. Voutchkova, D. Gnanamgari, C. E. Jakobsche, C. Butler, S. J. Miller, J. Parr, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1815–1821.

⁴² P. Sangtrirutnugul, T. D. Tilley, *Organometallics* **2007**, 26, 5557–5568.

Avec 10 % de complexe pince d'iridium (III) à 18 électrons de valence, la conversion atteint 50 % après 24 heures à 85 °C dans le benzène (Schéma III-36). Les produits formés sont le diphenylsilane (11%), le triphenylsilane (< 3%) et le SiH₄ (37%). Le mécanisme proposé implique une première étape d'addition oxydante de la liaison Si-H, une α migration d'un des phényles du silane sur le centre métallique, une seconde addition oxydante d'une Si-H conduisant à un complexe d'iridium (IV) et enfin la libération d'un produit de redistribution par élimination réductrice.

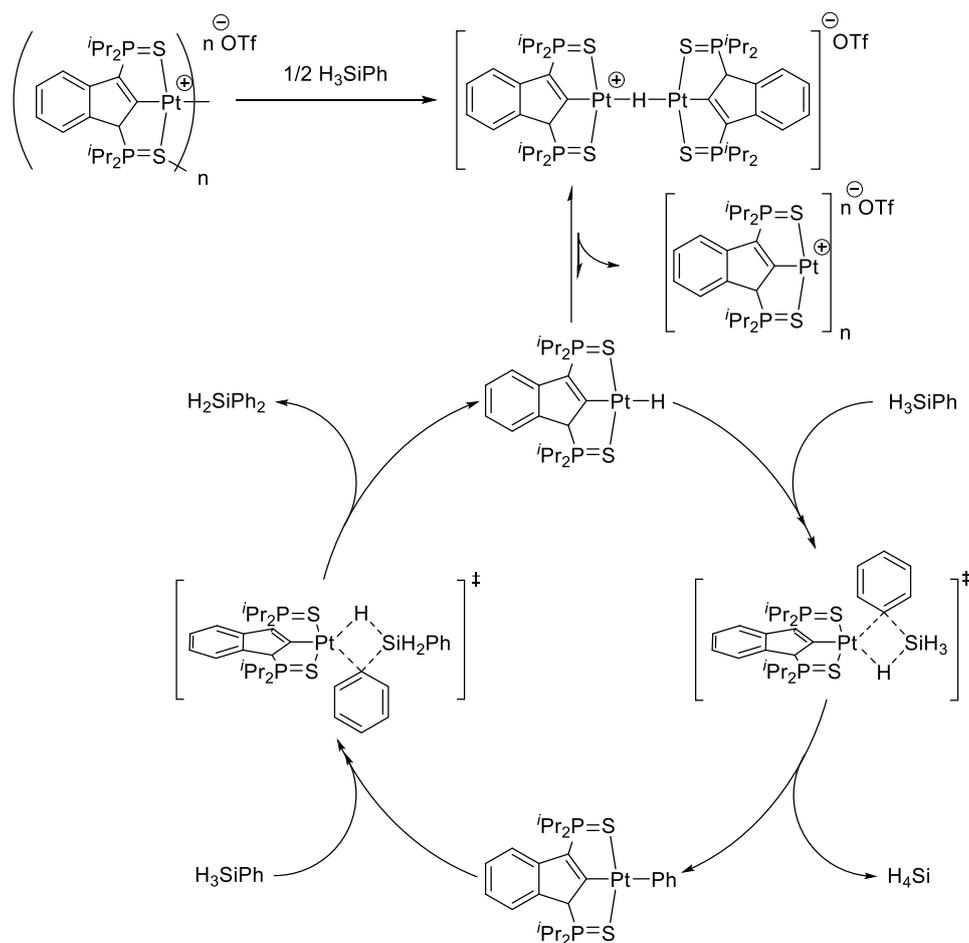


Schéma III-37 : mécanisme proposé pour la réaction de redistribution de silane.

Dans notre cas, différents mécanismes peuvent être envisagés pour ce type de réaction. Cependant, avec un complexe pince de platine au degré d'oxydation II, il semble peu probable qu'un mécanisme impliquant une étape d'addition oxydante puis élimination réductrice soit impliquée, pour les mêmes raisons que dans le cadre de l'activation de H₂. De plus, l'addition oxydante d'une liaison Si-C(sp²) pour permettre la formation des produits de redistribution

n'est pas connue à l'heure actuelle contrairement à l'addition oxydante de la liaison Si-H.⁴³ Il paraît donc plus plausible que la réaction se fasse *via* des métathèses de liaisons σ (Schéma III-37). De plus, la capacité des silanes pour l'hypervalence est en faveur de cette étape élémentaire. Ce type de mécanisme a également été proposé par Zargarian dans un cadre similaire de redistribution de silane avec un complexe pince de type POCOP de nickel (II).⁴⁴ Dans notre contexte, la première étape envisagée serait la formation du complexe hydrure ponté. Ce dernier, probablement *via* la coordination du phénylsilane, présent en grand excès, au platine cationique, libère le complexe hydrure monométallique de platine qui pourrait être l'espèce active. Même si cette dernière est instable et tend à reformer l'hydrure ponté, la première métathèse σ proposée permet de générer le SiH₄ gazeux, ce qui peut favoriser l'entrée dans le cycle catalytique. Après cette première étape, l'intermédiaire proposé est donc le phényle indényle platine. On pourrait s'attendre à ce que cette espèce soit stable. Cependant, l'effet *trans* est peut-être trop important et c'est pourquoi cette espèce n'est pas visible au cours de la réaction. Une seconde métathèse a alors lieu pour boucler le cycle catalytique, libérer le diphénylsilane et régénérer l'espèce active. Cette réactivité n'a pas été observée dans des conditions stœchiométriques. En effet, nous avons observé que, contrairement au test catalytique, le silane conduisait à la formation de dihydrogène. Ici le dihydrogène n'est observable qu'en très faible quantité (< 2 %). Cela peut s'expliquer si le mécanisme conduisant à la déshydrogénation du silane est un mécanisme de type monomoléculaire. Un tel mécanisme serait ainsi défavorisé dans conditions catalytiques où un grand excès de substrat est présent. Cette réaction est spécifique du phénylsilane. Les tests effectués avec le triphénylsilane et le diphénylsilane ont conduit à l'observation d'aucune réactivité hormis la décomposition de l'hydrure ponté lorsque le milieu réactionnel a été chauffé à 75 °C. Cela peut peut-être s'expliquer par un encombrement stérique plus important.

La première espèce supposée du cycle catalytique étant le complexe hydrure de platine, nous nous sommes alors demandé s'il était possible de réaliser des réactions d'hydrosilylation. En effet, nous avons vu au cours des tests d'hydrogénation que nous pouvions former des alcène et alcanes vraisemblablement par insertion dans la liaison Pt-H. Si cette insertion se fait et

⁴³ N. M. West, P. S. White, J. L. Templeton, J. F. Nixon, *Organometallics* **2009**, *28*, 1425–1434.

⁴⁴ J. Hao, B. Vabre, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15287–15298.

qu'il s'en suit une métathèse σ comme cela semble être le cas pour la réaction de redistribution, nous pourrions réaliser des processus d'hydrosilylation.

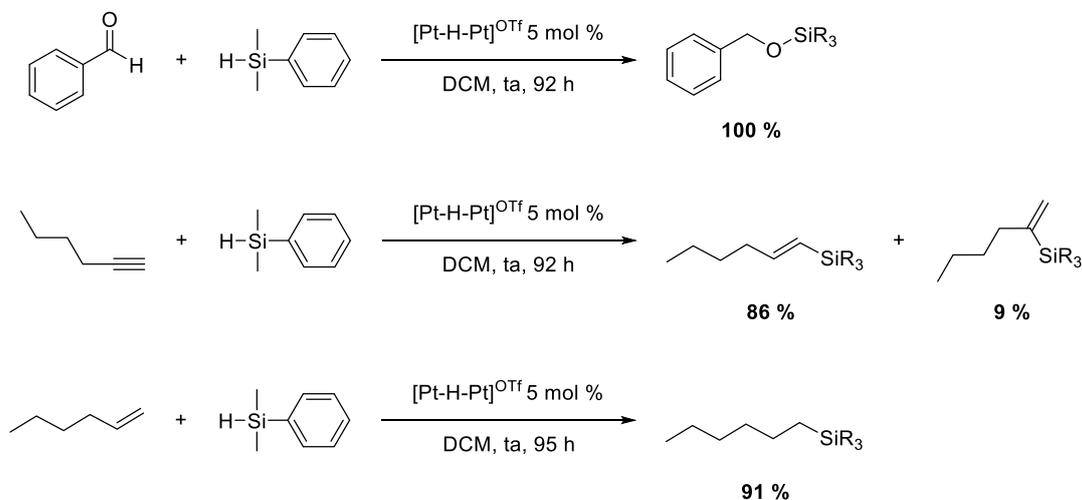


Schéma III-38 : hydrosilylation de différents substrats en condition catalytique.

Du fait que le complexe d'hydrure ponté ne peut pas être isolé, il a été préparé *in situ* avec 0,7 équivalent du silane correspondant. Trois substrats différents ont été testés. Le benzaldéhyde, le 1-hexyne et le 1-hexène (Schéma III-38). Généralement les aldéhydes sont les substrats les plus simples à hydrosilyler du fait de la formation de la liaison Si-O (798 kJ/mol) qui est une force motrice.²⁷ Les alcènes sont quant à eux les substrats les plus difficiles. En effet, le système π est moins riche que dans les alcynes, ce qui a pour effet de rendre l'activation plus difficile.¹⁵ Dans notre cas, les temps de réactions nécessaires pour obtenir l'hydrosilylation complète sont, à ce stade, proches pour les trois substrats. Il semblerait donc que l'étape cinétiquement déterminante soit indépendante du substrat. L'éther de silyle est obtenu quantitativement après 92 heures de réaction. 95 % de l'alcyne est hydrosilylé après 92 heures de réaction et la réaction avec l'alcène est légèrement plus lente (91 % après 95 heures). L'hydrosilylation de l'alcyne avec le complexe pince de platine est stéréospécifique, seul l'alcène E est détecté. Cependant elle n'est pas totalement régiosélective et deux produits sont observés avec un ratio de 10/1. L'identification des différents régioisomères peut s'effectuer à l'aide des constantes de couplage H-H entre les protons éthyléniques. La constante de couplage décrite entre ces deux protons varie de 18,8 Hz à 1,5 Hz, en passant par 8,1 Hz, en fonction de la position relative de la chaîne alkyle et du silicium.⁴⁵ Au cours du

⁴⁵ I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127–3133.

processus et en fin de réaction, seulement l'hydrure ponté est observé par RMN du phosphore. Dans ces conditions catalytiques, le complexe semble plus robuste et aucune décomposition n'est observée. Le processus d'hydrosilylation de liaisons multiples carbone-carbone ou carbone-oxygène a largement été étudié.^{46,47,48} La plupart des systèmes décrits dans la littérature sont plus efficaces que celui présenté ici. Le catalyseur le plus connu est certainement le complexe de Karstedt.⁴⁹ Ce dernier est un complexe de platine (0). A l'heure actuelle, nous n'avons identifié que trois complexes pince de platine (II) capables de réaliser des réactions d'hydrosilylation.^{34,50,51} L'un d'entre eux est le complexe cationique décrit par Roddick conduisant à l'hydrure ponté précédemment mentionné.³⁴

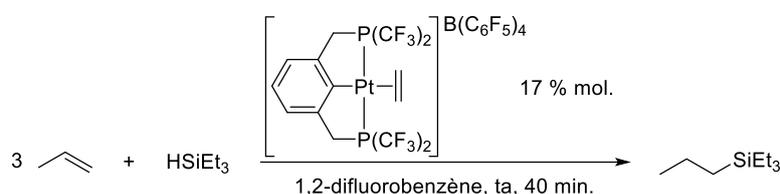


Schéma III-39 : hydrosilylation d'alcène avec le complexe décrit par Roddick.

Avec 17 % molaire de complexe de platine et un excès de propène, la conversion complète du silane est obtenue en 40 minutes à température ambiante (Schéma III-39). Le solvant employé pour la réaction est le 1,2-difluorobenzène car ce complexe réagit avec un solvant tel que le DCM. Aucun mécanisme réactionnel n'est proposé.

⁴⁶ A. K. Roy, in *Adv. Organomet. Chem.* (Eds.: R. West, A.F. Hill, M.J. Fink), Academic Press, **2007**, pp. 1–59.

⁴⁷ D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.

⁴⁸ J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.

⁴⁹ Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616.

⁵⁰ H. Ogawa, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2012**, *42*, 625–629.

⁵¹ G. Hamasaka, Y. Uozumi, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1244–1246.

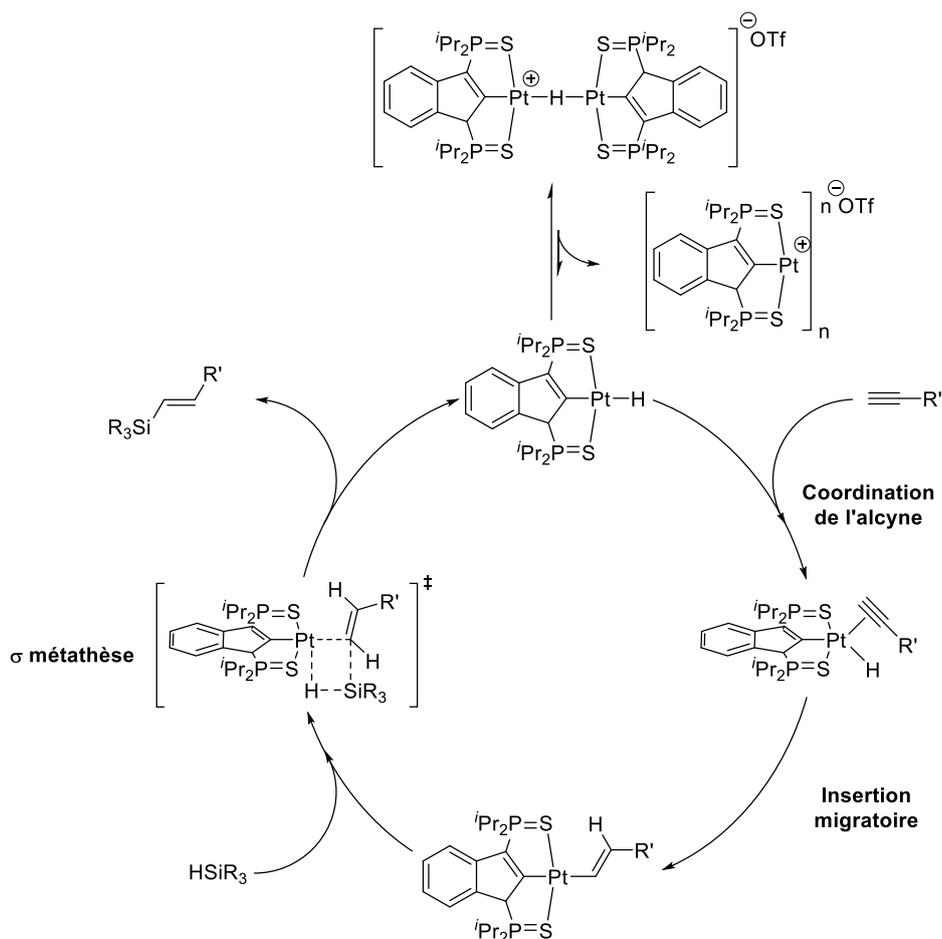


Schéma III-40 : mécanisme proposé pour l'hydrosilylation catalysé par le complexe hydruro ponté de platine.

D'après ce que nous avons vu au cours des réactions d'hydrogénation d'alcyne, on peut également supposer dans le cas présent qu'un processus d'insertion migratoire est mis en jeu (Schéma III-40). Pour libérer le produit, deux mécanismes sont envisageables, un mécanisme d'addition oxydante / élimination réductrice et un mécanisme de métathèse σ . Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, un processus d'addition oxydante paraît peu probable. Il semblerait donc que la silylation du substrat s'effectue *via* une métathèse σ . La succession d'une insertion migratoire et d'une métathèse σ permet également d'expliquer la stéréospécificité de la double liaison (E spécifique). En effet, l'insertion d'une liaison triple dans une liaison M-H est une addition *syn* et un processus de métathèse σ permet de conserver cette stéréochimie.⁵²

L'hydrure ponté préparé semble donc être le précurseur du complexe hydrure de platine et permet de catalyser des réactions de redistribution de silane et des processus

⁵² R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249–7263.

d'hydrosilylation. Comparativement à la plupart des systèmes développés, le complexe que nous présentons ici n'est pas compétitif en termes de cinétique de réaction. Cependant, ce dernier fait partie des premiers complexes pince avec un métal du groupe 10.

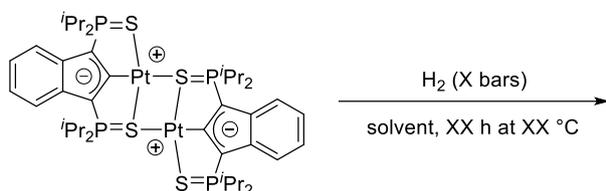
D. Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous aurons donc vu que le complexe de platine développé par l'équipe semble en mesure d'activer des liaisons E-H non-polaires. Cette nouvelle réactivité a pu être notamment appliquée pour l'hydrogénation des alcynes dans des conditions douces (1 bar, 60 °C). Le développement d'un nouveau complexe cationique de platine a ensuite permis d'accéder à une large gamme d'espèces *via* la coordination de différents ligands L plus ou moins labiles. Ce nouveau précurseur a également permis de synthétiser un hydrure ponté. Ce dernier s'est avéré être l'espèce au repos au cours des catalyses de redistribution de silane et d'hydrosilylation d'aldéhyde, d'alcyne et d'alcène. Les performances de notre système ne sont clairement pas compétitives vis-à-vis des nombreux systèmes déjà décrits pour les réactions présentées. Cependant, ces réactions démontrent que le complexe de platine développé dans l'équipe peut être appliqué à des réactions autres que des activations π . En effet, il semblerait que ce complexe puisse effectuer des insertions migratoires et des métathèses σ . Ces étapes élémentaires sont quasiment inconnues avec des complexes pinces de métaux du groupe 10. Les mécanismes proposés doivent cependant être confirmés. Des études par deutération pourraient par exemple permettre de savoir si une coopérativité métal-ligand est impliquée lors de l'hydrogénation d'alcynes. Des études cinétiques permettraient également de déterminer si les processus de redistribution de silane et d'hydrosilylation ne font intervenir qu'un seul centre métallique ou si ces réactions sont assistées par un complexe cationique de platine. Des RMN à basse température lors de la synthèse de l'hydrure ponté conduiraient peut-être à l'observation de l'hydrure monométallique supposé actif lors des processus catalytiques. Une meilleure compréhension du système couplé à une optimisation des conditions de réactions permettraient certainement d'améliorer significativement les performances des tests catalytiques présentés ici. Par ailleurs, l'incorporation d'un bras labile sur le ligand pince pourrait permettre

d'améliorer la cinétique du système. En effet, les mécanismes conduisant à la réduction de liaisons carbone-carbone multiples passent probablement par un intermédiaire penta-coordiné haut en énergie. Un ligand hémilabile permettrait sans doute d'éviter ces espèces de hautes coordinances.

E. Partie expérimentale

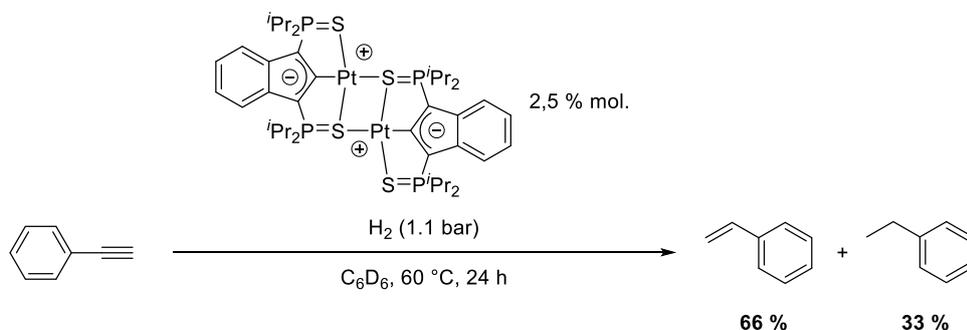
1. Procédure générale pour l'activation du H₂



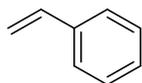
In a NMR pressure tube, to a degassed solution of indendiide platinum dimer (10 mg, 8 μmol) in the corresponding solvent (0.3 mL) dihydrogen (X bar) was added. The reactional media was heated at the corresponding temperature. The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR.

2. Hydrogénation d'alcyne

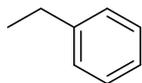
a. Hydrogénation du phénylacétylène



In a NMR pressure tube, to a degassed solution of indendiide platinum dimer (2.5 mg, 2 μmol) and acetylene (9 μL , 80 μmol) in C_6D_6 (0.4 mL) dihydrogen (1.1 bar) was added. The reactional media was heated at 60 $^\circ\text{C}$ during 24 hours. The reaction was monitored by ^1H and the products have been characterised *in situ*.

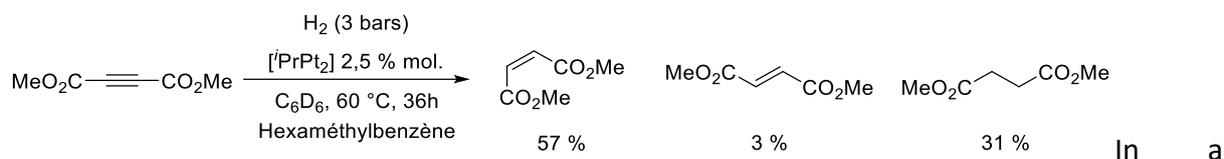


¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ_{ppm} 7.23 – 6.96 (H_{aro}, overlapped with ethylbenzene and solvent), 6.54 (dd, ³J_{HH} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H), 5.56 (dd, ³J_{HH} = 17.7 Hz, ²J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 5.03 (dd, ³J_{HH} = 10.9 Hz, ²J_{HH} = 1.0 Hz, 1H).

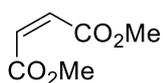


¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ_{ppm} 7.23 – 6.96 (H_{aro}, overlapped with styrene and solvent), 2.40 (q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 1.04 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H).

b. Hydrogénation du éthynedicarboxylate de diméthyle

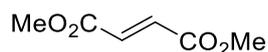


NMR pressure tube, to a degassed solution of indendiide platinum dimer (2.5 mg, 2 μ mol), substrate (10 μ L, 80 μ mol) and hexamethylbenzene as an internal standard (5 mg, 30 μ mol) in C₆D₆ (0.4 mL) dihydrogen (3 bar) was added. The reactional media was heated at 60 °C during 36 hours. The reaction was monitored by ¹H and the products have been characterised without any purifications.

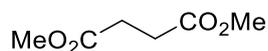


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 6.27 (s, 2H), 3.81 (s, 6H). In accordance with the litterature.⁵³

⁵³ P. Dawar, M. Bhagavan Raju, R. A. Ramakrishna, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4262–4265.



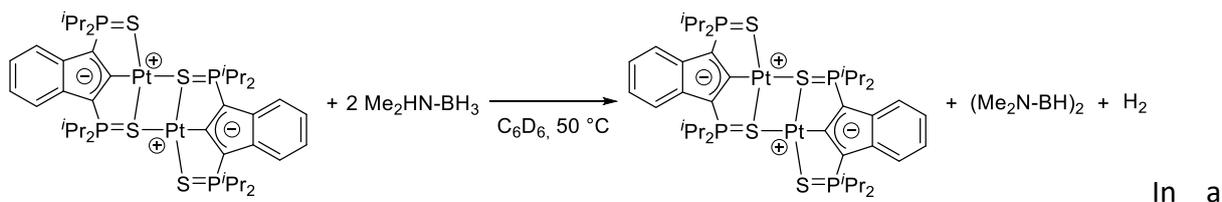
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 6.88 (s, 2H), 3.82 (s, 6H); In accordance with the litterature.⁵³



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 3.71 (s, 6H), 2.65 (s, 4H); In accordance with the litterature.⁵³

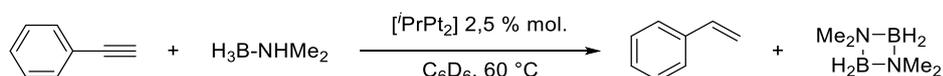
3. Déshydrogénation d'amine-borane

a. Réaction stœchiométrique avec la diméthylamine-borane



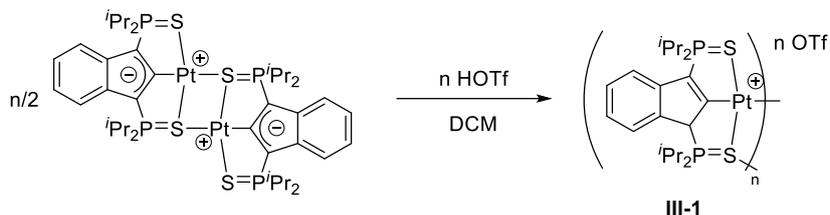
In a J. Young NMR tube, indendiide platinum dimer (12 mg, 10 μmol) and amine-borane complex (1.2 mg, 20 μmol) were mixed in C_6D_6 (0.4 mL) under argon atmosphere. The reactional media was heated at 50 °C and the reaction was monitored by ^1H , ^{11}B and ^{31}P NMR.

b. Déshydrogénation catalytique de la diméthylamine-borane



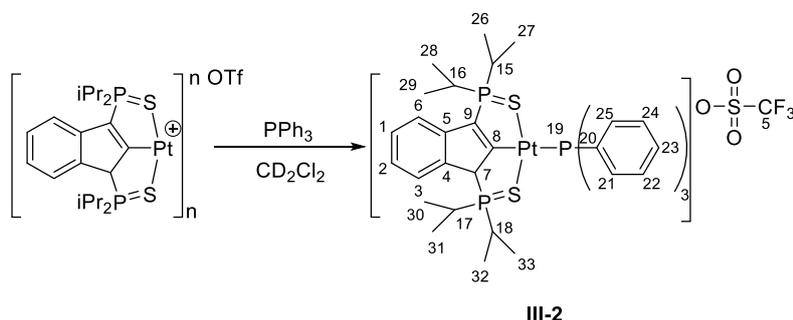
In a J. Young NMR tube, indendiide platinum dimer (2.5 mg, 2 μmol), phenyl acetylene (9 μL , 80 μmol) and amine-borane complex (4.7 mg, 80 μmol) were mixed in C_6D_6 (0.4 mL) under argon atmosphere. The reactional media was heated at 60 °C and the reaction was monitored by ^1H , ^{11}B and ^{31}P NMR.

4. Synthèse du complexe III-1



In a schlenk, to a solution of indendiide platinum dimer (500.0 mg, 0.41 mmol) in DCM (50 mL) was added under stirring a diethyl ether solution of triflic acid (74 μ L, 0.82 mmol in 1 mL). The solution was stirred at room temperature during 30 minutes. The reaction media was evaporated to afford 540 mg (87 %) of the complex **III-1** as an orange powder.

5. Synthèse du complexe III-2

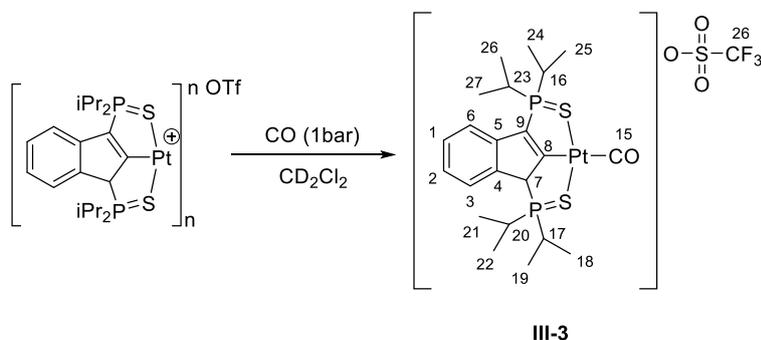


In a J. Young NMR tube, complex **III-1** (20 mg, 26 μ mol) and triphenylphosphine (7 mg, 26 μ mol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.5 mL) under argon atmosphere. Conversion of **III-1** to **III-2** is instantaneous and quantitative.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 90.05 (dd, $^4J_{\text{PP}(19)} = 44.0$ Hz $^4J_{\text{PP}} = 2.3$ Hz, satellites $^3J_{\text{PPt}} = 51.3$ Hz), 85.67 (dd, $^4J_{\text{PP}(19)} = 29.8$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 2.3$ Hz, satellites $^3J_{\text{PPt}} = 85.9$ Hz), 17.8 (dd, $^4J_{\text{PP}} = 44.0$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 29.8$ Hz, satellites $^1J_{\text{PPt}} = 2156.6$ Hz, P19); ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.68 (m, 6H, H21 and H25), 7.60 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H3), 7.54 (m, 9H, H22, H23 and H24), 7.49 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H2), 7.47 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H6), 7.38 (td, $^4J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H1), 4.68 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 23.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1H, H7), 3.04 (m, 1H, H18), 2.85 (m, 1H, H16), 2.68 (m, 1H, H15), 1.98 (m, 1H, H17), 1.67 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H33), 1.43 (dd, $^3J_{\text{HP}}$

= 18.0 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H32), 1.33 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H27), 1.31 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H29), 1.29 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, H26), 1.27 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 20.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H28), 0.97 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H31), 0.92 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, H30); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 193.67 (ddd, $^2J_{\text{CP}} = 120.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 26.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, C8), 145.67 (ddd, $^2J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C5), 140.33 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 88.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, C9), 139.69 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C4), 134.17 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C21 and C25), 131.14 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C23), 130.29 (d, $^1J_{\text{CP}} = 50.6$ Hz, C20), 129.44 (s, C2), 128.63 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, C22 and C24), 125.45 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, C1), 124.62 (s, C3), 120.24 (s, C6), 120.22 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.3$ Hz, C(OTf)), 66.30 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 46.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 16.7$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, C7), 28.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.9$ Hz, C15), 26.71 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.6$ Hz, C17), 26.20 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.7$ Hz, C16), 24.05 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39.4$ Hz, C18), 17.40 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C33), 17.08 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C32), 17.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C27), 16.94 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C30), 16.74 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C28), 16.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C31), 16.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C26), 15.57 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C29); **HRSM** (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calcd: 868.2053, Found: 868.2051.

6. Synthèse du complexe III-3

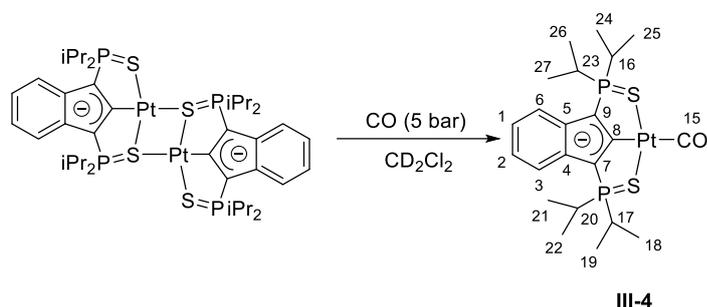


In a NMR pressure tube, to a degassed solution of complex **III-1** (10 mg, 13 μmol) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) carbon monoxide (1 bar) was added. Conversion of **III-1** to **III-3** is instantaneous and quantitative.

IR (CDCl_3): $\nu_{\text{CO}} = 2109$ cm^{-1} . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 93.4 (s, satellites $^3J_{\text{PPT}} = 42.3$ Hz), 88.4 (s, satellites $^3J_{\text{PPT}} = 73.9$ Hz). ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.66 (m, 1H, H3), 7.53 (m, 2H, H1 and H6), 7.42 (m, 1H, H2), 4.68 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 24.0$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 3.9$ Hz, 1H, H7), 3.23 (m, 1H, H17 or H20), 3.00 (m, 1H, H16 or H23), 2.87 (septd, $^2J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H16 or

H23), 2.07 (septd, $^2J_{HP} = 9.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 1H, H17 or H20), 1.69 (dd, $^3J_{HP} = 19.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22) 1.53 (dd, $^3J_{HP} = 18.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22), 1.42 (dd, $^3J_{HP} = 19.1$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.36 (dd, $^3J_{HP} = 18.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.35 (dd, $^3J_{HP} = 19.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.23 (dd, $^3J_{HP} = 19.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.04 (dd, $^3J_{HP} = 19.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22), 0.96 (dd, $^3J_{HP} = 19.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22); $^1H\{^{31}P\}$ -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.66 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H, H3), 7.53 (m, 2H, H1 and H6), 7.42 (m, 1H, H2), 4.68 (s, 1H, H7), 3.23 (septd, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, H17 or H20), 3.00 (septd, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 1H, H16 or H23), 2.87 (sept, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 1H, H16 or H23), 2.07 (sept, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 1H, H17 or H20), 1.69 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22) 1.53 (dd, $^3J_{HP} = 18.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22), 1.42 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.36 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.35 (d, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.23 (d, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H24 or H25 or H26 or H27), 1.04 (d, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22), 0.96 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3H, H18 or H19 or H21 or H22); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} ; 187.12 (dd, $^2J_{CP} = 21.8$ Hz, $^2J_{CP} = 5.9$ Hz, satellites $^1J_{Cpt} = 811.2$ Hz, C8), 176.30 (dd, $^3J_{CP} = 14.7$ Hz, $^3J_{CP} = 10.2$ Hz, satellites $^1J_{Cpt} = 1089.4$ Hz, C15), 145.63 (dd, $^1J_{CP} = 82.9$ Hz, $^3J_{CP} = 8.6$ Hz, satellites $^2J_{Cpt} = 137.5$ Hz, C9), 144.56 (dd, $^2J_{CP} = 17.3$ Hz, $^3J_{CP} = 5.0$ Hz, satellites $^3J_{Cpt} = 62.2$ Hz, C5), 139.72 (d, $^2J_{CP} = 9.1$ Hz, satellites $^3J_{Cpt} = 35.2$ Hz, C4), 130.25 (d, $^3J_{CP} = 1.2$ Hz, C6), 127.32 (d, $^4J_{CP} = 1.3$ Hz, C2), 125.2 (d, $^3J_{CP} = 1.4$ Hz, C3), 121.66 (s, C1), 121.41 (q, $^1J_{CF} = 321.3$ Hz, C26), 65.73 (dd, $^1J_{CP} = 44.2$ Hz, $^3J_{CP} = 15.6$ Hz, satellites $^2J_{Cpt} = 131.6$ Hz, C7), 28.32 (d, $^1J_{CP} = 41.8$ Hz, C16 or C23), 27.62 (d, $^1J_{CP} = 37.6$ Hz, C17 or C20), 26.82 (d, $^1J_{CP} = 42.8$ Hz, satellites $^3J_{Cpt} = 21.1$ Hz, C16 or C23), 24.93 (d, $^1J_{CP} = 38.8$ Hz, satellites $^3J_{Cpt} = 28.4$ Hz, C17 or C20), 17.83 (d, $^2J_{CP} = 3.2$ Hz, C18 or C19 or C21 or C22), 17.49 (d, $^2J_{CP} = 3.2$ Hz, C18 or C19 or C21 or C22), 17.35 (d, $^2J_{CP} = 2.3$ Hz, C24 or C25 or C26 or C27), 17.18 (d, $^2J_{CP} = 3.5$ Hz, C18 or C19 or C21 or C22), 17.05 (d, $^2J_{CP} = 2.6$ Hz, C24 or C25 or C26 or C27), 16.90 (d, $^2J_{CP} = 3.0$ Hz, C18 or C19 or C21 or C22), 16.65 (d, $^2J_{CP} = 2.8$ Hz, C24 or C25 or C26 or C27), 16.01 (d, $^2J_{CP} = 2.5$ Hz, C24 or C25 or C26 or C27).

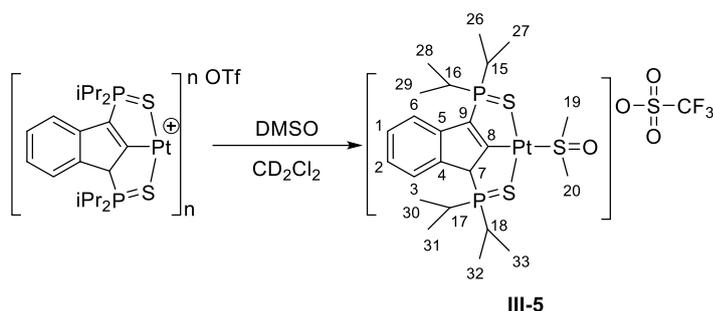
7. Synthèse du complexe III-4



In a NMR pressure tube, to a degassed solution of indényle platinum dimer (16 mg, 13 μmol) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) carbon monoxide (5 bar) was added. Reaction lead to **III-4** instantaneously and quantitatively.

IR (CDCl_3): $\nu_{\text{CO}} = 2077 \text{ cm}^{-1}$. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 82.1 (s, satellites $^2J_{\text{Ppt}} = 30.6$ Hz). **^1H -NMR** (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.37 (m, 2H, H3 and H6), 6.86 (m, 2H, H1 and H2), 2.73 (septd, $^2J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H16, H17, H20 and H23), 1.26 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, H18, H19, H24 and H25 or H21, H22, H26 and H27), 1.22 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, H18, H19, H24 and H25 or H21, H22, H26 and H27); **$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR** (300 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.37 (m, 2H, H3 and H6), 6.86 (m, 2H, H1 and H2), 2.73 (sept, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H16, H17, H20 and H23), 1.26 (d, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, H18, H19, H24 and H25 or H21, H22, H26 and H27), 1.22 (d, $^2J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, H18, H19, H24 and H25 or H21, H22, H26 and H27); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 179.79 (t, $^3J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz, satellites $^1J_{\text{CPt}} = 1039.3$ Hz, C15), 178.72 (t, $^2J_{\text{CP}} = 24.9$ Hz, satellites $^1J_{\text{CPt}} = 744.8$ Hz, C8), 138.16 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, satellites $^3J_{\text{CPt}} = 48.2$ Hz, C4 and C5), 118.40 (s, C1 and C2), 118.12 (s, C3 and C6), 100.81 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 109.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz, satellites $^2J_{\text{CPt}} = 133.2$ Hz, C7 and C9), 27.83 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.7$ Hz, C16, C17, C20 and C23), 17.06 (s, C18, C19, C24 and C25 or C21, C22, C26 and C27), 16.40 (s, C18, C19, C24 and C25 or C21, C22, C26 and C27).

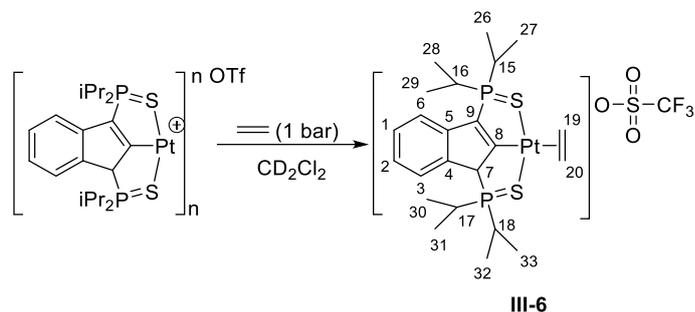
8. Synthèse du complexe III-5



In a J. Young NMR tube, complex **III-1** (20 mg, 26 μmol) and dimethyl sulfoxide (1.8 μL , 26 μmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.5 mL) under argon atmosphere. Conversion of **III-1** to **III-5** is instantaneous and quantitative.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 85.77 (s, satellites $^3J_{\text{PPT}} = 64.3$ Hz), 85.54 (s, satellites $^3J_{\text{PPT}} = 26.2$ Hz); **^1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.62 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.50 (m, 1H, H1), 7.48 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H6), 7.39 (td, $^4J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H2), 4.69 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 23.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1H, H7), 3.36 (d, $^5J_{\text{HP}} = 2.9$ Hz, 6H, H19 and H20), 3.15 (m, 1H, H18), 2.96 (m, 1H, H16), 2.81 (m, 1H, H15), 2.11 (m, 1H, H17), 1.71 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H33), 1.55 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, H32), 1.48 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H27), 1.41 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H26), 1.38 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, H29), 1.25 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H28), 1.09 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, H31), 1.04 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, H30); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 177.8 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 19.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C8), 144.66 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, C5), 141.79 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 85.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, C9), 139.09 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, C4), 129.59 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz, C1), 125.97 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C2), 124.61 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C3), 120.77 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, C(OTf)), 120.46 (s, C6), 66.73 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 45.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 14.9$ Hz, C7), 45.83 (d, $^5J_{\text{CP}} = 19.7$ Hz, C19 and C20), 28.18 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.6$ Hz, C15), 27.12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz, C17), 26.12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.5$ Hz, C16), 24.41 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39.1$ Hz, C18), 17.38 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C33), 17.07 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C32), 17.03 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C26), 16.96 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C30), 16.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, C28), 16.58 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C31), 16.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C27), 15.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, C29); **HRSM (ESI)**: m/z $[\text{M}]^+$ Calcd: 684.1286, Found: 684.1288.

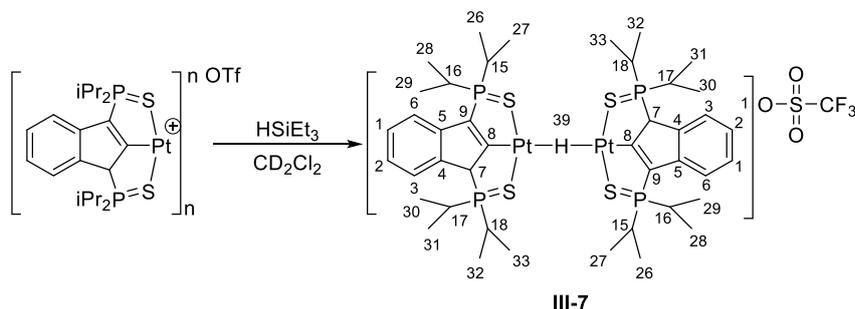
9. Synthèse du complexe III-6



In a NMR pressure tube, to a degassed solution complex **III-1** (10 mg, 13 μmol) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) ethylene (1 bar) was added. Conversion of **III-1** to **III-6** is instantaneous and quantitative.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 90.68 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.8$ Hz), 88.23 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.8$ Hz, satellites $^3J_{\text{PPt}} = 55.0$ Hz); ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.64 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.54 (m, 2H, H1 and H6), 7.45 (m, 1H, H2), 4.95 (m, 4H, H19 and H20), 4.73 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 23.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 1H, H7), 3.15 (m, 1H, H18), 2.96 (m, 1H, H16), 2.80 (m, 1H, H15), 2.09 (m, 1H, H17), 1.69 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H33), 1.53 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H32), 1.45 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H27), 1.39 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H26), 1.36 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H29), 1.25 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H28), 1.07 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, H31), 1.01 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, H30); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 184.01 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C8), 144.58 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C5), 142.84 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 86.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, C9), 138.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, C4), 129.80 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C6), 126.64 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C2), 124.88 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, C3), 121.42 (s, C1), 120.45 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321.8$ Hz, C(OTf)), 87.72 (s, satellites $^2J_{\text{Cpt}} = 60.8$ Hz, C19 and C20), 66.45 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 46.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, C7), 27.73 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.7$ Hz, C15), 27.05 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.7$ Hz, C17), 26.02 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.7$ Hz, C16), 24.26 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39.4$ Hz, C18), 17.37 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C33), 17.07 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C32), 17.01 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, C26), 16.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C30), 16.62 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, C28), 16.53 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C31), 16.25 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C27), 15.57 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C29).

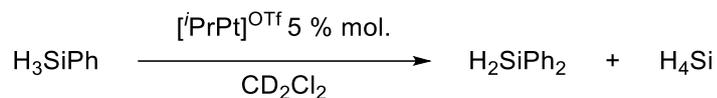
10. Synthèse du complexe III-7



In a J. Young NMR tube, complex **III-1** (30 mg, 40 μmol) and triethylsilane (6.4 μL , 40 μmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.5 mL) under argon atmosphere. Conversion of **III-1** to **III-7** is instantaneous and quantitative.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 90.46 (m), 86.91 (m); **^1H -NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.54 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H3), 7.42 (m, 2H, H1), 7.40 (m, 2H, H6), 7.30 (m, 2H, H2), 4.34 (brd, $^2J_{\text{HP}} = 23.7$ Hz, 2H, H7), 3.03 (m, 2H, H18), 2.81 (m, 2H, H16), 2.70 (m, 2H, H15), 2.10 (m, 2H, H17), 1.68 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 17.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, 6H, H33), 1.51 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, 6H, H32), 1.46 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 18.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 4.8$ Hz, 6H, H27), 1.37 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 3.0$ Hz, 6H, H26), 1.36 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 17.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, 6H, H29), 1.26 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^7J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, 6H, H28), 1.08 (overlapped with by-product, H30), 1.07 (overlapped with by-product, H31), -11.78 (tt, $J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz, $J_{\text{HP}} = 10.8$ Hz, satellites $^1J_{\text{HPt}} = 535.5$ Hz, 1H, H39); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 192.60 (m, C8), 146.51 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C5), 139.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, C4), 135.08 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 86.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $^6J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C9), 129.01 (s, C1), 124.55 (s, C3), 124.18 (s, C2), 119.50 (q, $^1J_{\text{CF}} = 318.8$ Hz, C(OTf)), 119.49 (s, C6), 65.60 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 49.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz, C7), 28.16 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 43.5$ Hz, $^5J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C15), 27.12 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 39.4$ Hz, $^5J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C17), 26.28 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.7$ Hz, C16), 23.96 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 39.2$ Hz, $^5J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, C18), 17.58 (m, C33), 17.27 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, C32), 17.20 (m, C30), 17.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, C26), 16.86 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C28), 16.62 (m, C31), 16.24 (m, C27), 15.70 (m, C29); **HRSM** (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calcd: 1212.2350, Found: 1212.2352.

11. Catalyse redistribution du phénylsilane



In a J. Young NMR tube, complex **III-1** (5.0 mg, 6.5 μmol) and phenylsilane (16 μL , 130 μmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.5 mL) under argon atmosphere. The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR and the products have been characterised *in situ*.

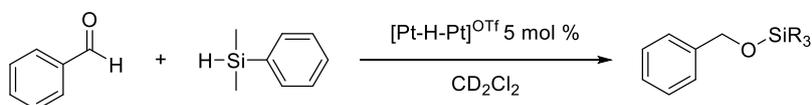


^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 7.69 – 7.39 (H_{aro} , overlapped with phenylsilane), 4.97 (s, satellites, $^1J_{\text{HSi}} = 199.9$ Hz, 2H); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} -33.6 (s). In accordance with the literature.³⁸

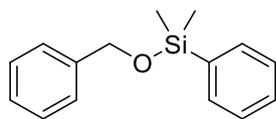


^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} 3.27 (s, satellites, $^1J_{\text{HSi}} = 202.8$ Hz, 4H); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ_{ppm} -94.8 (s). In accordance with the literature.³⁸

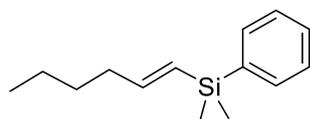
12. Catalyses d'hydrosilylation



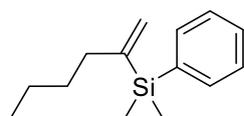
In a J. Young NMR tube, complex **III-1** (3.0 mg, 4.0 μmol) and dimethylphenylsilane (0.6 μL , 4.0 μmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.4 mL) under argon atmosphere. As soon as the complex **III-7** was formed dimethylphenylsilane (12.4 μL , 80 μmol) and substrate (80 μmol) were added. The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR and the products have been characterised *in situ*.



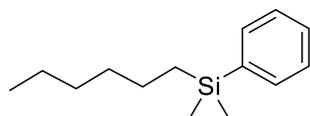
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ_{ppm} 7.65 – 7.19 (H_{aro}, 15H), 4.67 (s, 2H), 0.39 (s, 6H). In accordance with the litterature.⁵⁴



¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ_{ppm} 7.56 – 7.23 (H_{aro}, 7H, overlapped with 1-hexene-2-dimethylphenylsilane), 6.12 (dt, ³J_{HH} = 18.6 Hz, ²J_{HH} = 6.3 Hz, 1H), 5.73 (dt, ³J_{HH} = 18.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 2.13 (m, 2.4H, overlapped with 1-hexene-2-dimethylphenylsilane), 1.33 (m, 5.9H, overlapped with 1-hexene-2-dimethylphenylsilane), 0.873 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3.5H, overlapped with 1-hexene-2-dimethylphenylsilane), 0.28 (s, 6H). In accordance with the litterature.⁴⁵



¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ_{ppm} 7.56 – 7.23 (H_{aro}, overlapped 1-hexene-1-dimethylphenylsilane), 5.66 (dt, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 5.37 (dt, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H), 2.13 (m, overlapped with 1-hexene-1-dimethylphenylsilane), 1.33 (m, overlapped 1-hexene-1-dimethylphenylsilane), 0.873 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, overlapped 1-hexene-1-dimethylphenylsilane), 0.34 (s, 6H). In accordance with the litterature.⁴⁵

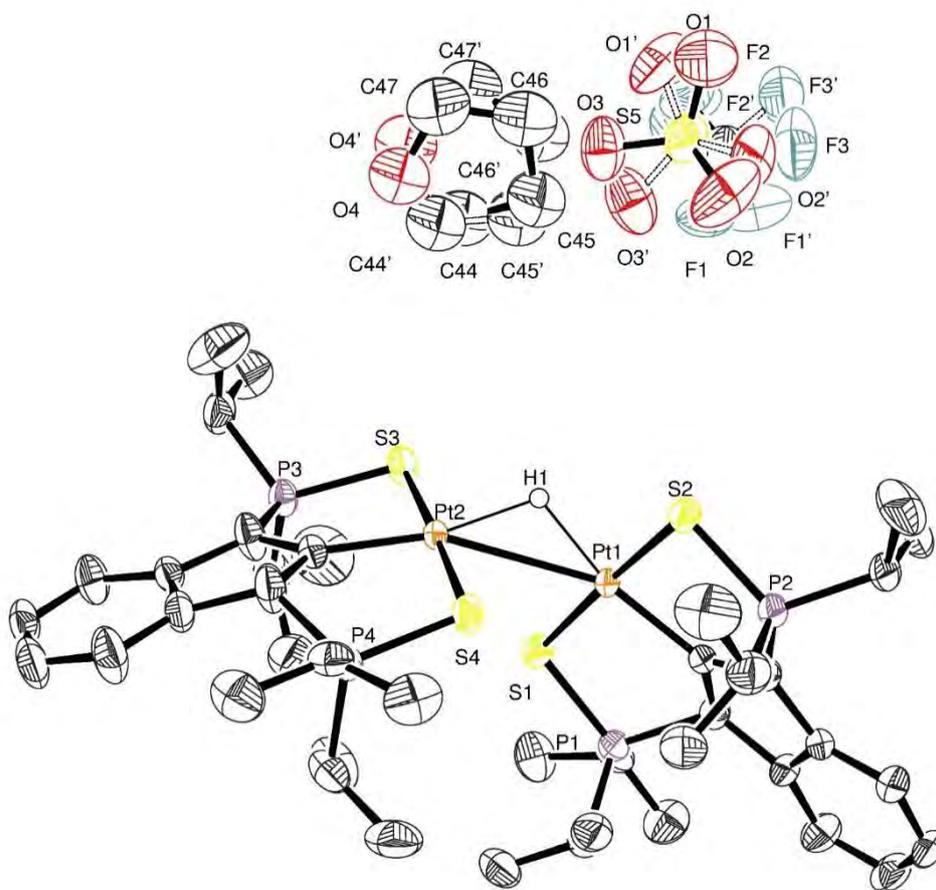


¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ_{ppm} 7.60 – 7.46 (H_{aro}, 2H), 7.41 – 7.31 (H_{aro}, 3H), 1.40 – 1.20 (8H), 0.89 (m, 3H), 0.76 (m, 2H), 0.27 (s, 6H). In accordance with the litterature.⁵⁵

⁵⁴ D. V. Gutsulyak, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5950–5951.

⁵⁵ W. Caseri, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1988**, 7, 1373–1380.

13. Données cristallographiques du complexe III-7



Empirical formula C₄₂ H₆₇ P₄ Pt₂ S₄, C₃ F₃ O₃ S, C₄ H₈ O

Formula weight 1435.41

Temperature 193(2) K

Wavelength 0.71073 Å

Crystal system, space group Triclinic, P -1

Unit cell dimensions a = 13.2151(6) Å alpha = 97.5510(10) °.

b = 14.0304(6) Å beta = 112.3520(10) °.

c = 16.3355(7) Å gamma = 91.4860(10) °.

Volume 2767.4(2) Å³

Z, Calculated density 2, 1.723 Mg/m³

Absorption coefficient 5.404 mm⁻¹

F(000) 1424

Crystal size 0.160 x 0.120 x 0.080 mm

Theta range for data collection 6.807 to 28.282 deg.

Limiting indices -17<=h<=17, -18<=k<=18, -21<=l<=21

Reflections collected / unique 116610 / 13529 [R(int) = 0.0451]

Completeness to theta = 25.242 97.8 %

Refinement method Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters 13529 / 292 / 708

Goodness-of-fit on F² 1.026

Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0223, wR2 = 0.0464

R indices (all data) R1 = 0.0334, wR2 = 0.0503

Largest diff. peak and hole 0.906 and -0.566 e.Å⁻³

F. Bibliographie

- [1] B. F. M. Kimmich, R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, *21*, 1504–1507.
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [3] A. J. Canty, M. C. Denney, G. van Koten, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2004**, *23*, 5432–5439.
- [4] E. Stepowska, H. Jiang, D. Song, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 556–558.
- [5] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229–aaf7229.
- [6] O. V. Ozerov, C. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2004**, *23*, 5573–5580.
- [7] D. E. Berning, B. C. Noll, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11432–11447.
- [8] D. Ager, in *Compr. Org. Synth. II*, Elsevier, **2014**, pp. 605–631.
- [9] B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.
- [10] H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703–1707.
- [11] M. K. Karunananda, N. P. Mankad, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6110–6119.
- [12] K. V. Vasudevan, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4898–4906.
- [13] T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13672–13683.
- [14] J. Takaya, N. Iwasawa, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8814–8821.
- [15] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, Calif, **2010**.
- [16] A. Scarso, M. Colladon, P. Sgarbossa, C. Santo, R. A. Michelin, G. Strukul, *Organometallics* **2010**, *29*, 1487–1497.
- [17] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.

- [18] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.
- [19] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.
- [20] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848–8872.
- [21] A. St. John, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, in *Organomet. Pincer Chem.* (Eds.: G. van Koten, D. Milstein), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 271–287.
- [22] A. Rossin, G. Bottari, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. Peruzzini, A. Rossi, F. Zanobini, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3533–3541.
- [23] J. Monot, P. Brunel, C. E. Kefalidis, N. Á. Espinosa-Jalapa, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2179–2187.
- [24] D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.
- [25] J. Lisena, J. Monot, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4301–4305.
- [26] M. Zaidlewicz, H. C. Brown, A. S. Kulkarni, P. V. Ramachandran, in *Encycl. Reag. Org. Synth.*, American Cancer Society, **2018**, pp. 1–10.
- [27] J. A. Dean, N. A. Lange, Eds., *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, NY, **1999**.
- [28] N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.
- [29] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823.
- [30] N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8912–8921.
- [31] E. A. Baquero, J. C. Flores, J. Perles, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, *Organometallics* **2014**, *33*, 5470–5482.
- [32] P. Brunel, J. Monot, C. E. Kefalidis, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2652–2660.

- [33] L. Schwartsburd, E. Poverenov, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2007**, *26*, 2931–2936.
- [34] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2009**, *28*, 1148–1157.
- [35] N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin–Vaca, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6378–6383.
- [36] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404–11407.
- [37] S. Fang, H. Chen, H. Wei, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 9232–9242.
- [38] M. Milbradt, H. Marsmann, T. Heine, G. Seifert, T. Frauenheim, in *Organosilicon Chem. V* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2003**, pp. 324–328.
- [39] M. Itoh, K. Iwata, M. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 241–245.
- [40] A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816–822.
- [41] A. M. Voutchkova, D. Gnanamgari, C. E. Jakobsche, C. Butler, S. J. Miller, J. Parr, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1815–1821.
- [42] P. Sangtrirutnugul, T. D. Tilley, *Organometallics* **2007**, *26*, 5557–5568.
- [43] N. M. West, P. S. White, J. L. Templeton, J. F. Nixon, *Organometallics* **2009**, *28*, 1425–1434.
- [44] J. Hao, B. Vabre, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15287–15298.
- [45] I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127–3133.
- [46] A. K. Roy, in *Adv. Organomet. Chem.* (Eds.: R. West, A.F. Hill, M.J. Fink), Academic Press, **2007**, pp. 1–59.
- [47] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [48] J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
- [49] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616.
- [50] H. Ogawa, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2012**, *42*, 625–629.
- [51] G. Hamasaka, Y. Uozumi, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1244–1246.

- [52] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, 32, 7249–7263.
- [53] P. Dawar, M. Bhagavan Raju, R. A. Ramakrishna, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4262–4265.
- [54] D. V. Gutsulyak, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5950–5951.
- [55] W. Caseri, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1988**, 7, 1373–1380.

IV. Nouveaux complexes pinces SCN de palladium

A. Introduction

Les complexes pinces des métaux du groupe 10 et notamment du palladium et du platine, présentent un inconvénient majeur, la saturation de la sphère de coordination du métal. En effet, un ligand pince associé à un métal de transition tel que le palladium, occupe trois des quatre sites de coordination dans une configuration classique au degré d'oxydation II. Cette coordination particulière permet une bonne stabilisation des complexes mais réduit les possibilités en terme de réactivité car un seul site reste accessible, rendant ainsi plus difficile des étapes comme l'addition oxydante ou l'insertion migratoire. C'est donc dans une optique d'élargir les réactions réalisables avec les complexes pince de palladium ou de platine que nous avons voulu rendre le ligand pince hémilabile.

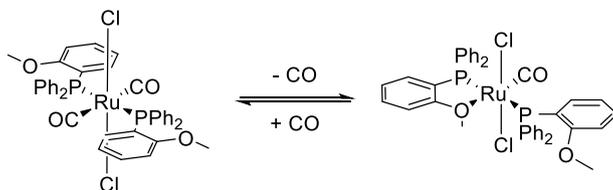


Schéma IV-1 : complexe de ruthénium (II) avec un ligand hémilabile décrit par Jeffrey et Rauchfuss.

Le terme d'hémilabilité a été introduit pour la première fois en 1979 par John C. Jeffrey et Thomas B. Rauchfuss.¹ Le complexe illustrant ce concept est un complexe de ruthénium (II) coordonné, entre autres, par un ligand bidenté de type L₂ PO (Schéma IV-1). Les ligands hémilabiles sont définis comme étant des ligands chélates avec un atome coordinant ayant une meilleure affinité pour le centre métallique que l'autre. Ces ligands doivent être capables de chélater par ces deux atomes un centre métallique et de libérer un site de coordination de manière réversible. Depuis ces travaux de nombreux autres ont vu le jour et le nombre de publications concernant ce domaine n'a pas cessé d'augmenter au fil des années.² Cet essor considérable est certainement lié aux nombreuses possibilités que permettent ces ligands et nous nous intéressons ici aux complexes pinces de palladium ou de platine. En effet, ces deux métaux sont surtout connus pour leurs applications en couplage carbone-carbone et l'utilisation d'un ligand pince non-hémilabile rend le processus plus compliqué voir même impossible. L'étape d'addition oxydante nécessite de pré-coordonner le réactif au centre

¹ J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.

² S. E. Angell, C. W. Rogers, Y. Zhang, M. O. Wolf, W. E. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1829–1841.

métallique.³ Or, dans le contexte d'un ligand pince non-hémilabile de palladium (II) alkyle, cette pré-coordination ne peut pas se faire sans la formation d'un complexe penta-coordiné à 18 électrons de valence haut en énergie.



Schéma IV-2 : étapes d'addition oxydante / élimination réductrice avec un complexe pince hémilabile de Pd-R.

L'utilisation d'un ligand hémilabile peut libérer un site de coordination pour permettre la pré-coordination du substrat afin d'effectuer l'addition oxydante (Schéma IV-2). Le complexe intermédiaire résultant de cette addition oxydante est penta-coordiné à 16 électrons de valence. Ce type de complexe n'est cependant jamais observé du fait de son instabilité relativement élevée. En effet, en partant par exemple d'un complexe pince de palladium (II), comme c'est souvent le cas des complexes pince de palladium, l'étape d'addition oxydante conduit à un palladium (IV) hautement électro-déficient qui va donc rapidement libérer le produit de couplage par élimination réductrice.⁴ L'isolation de ces espèces intermédiaires est donc quasiment impossible et la preuve de l'implication de l'hémilabilité est, de ce fait, seulement supposée grâce à une démonstration de cette dernière indépendamment.

Cette démarche a notamment été appliquée par le groupe de Wendt.⁵ Ils ont développé un complexe pince de palladium de type PCN (Figure IV-1). L'atome de phosphore, substitué avec des groupements *tert*-butyl, est un atome dit « mou » et a donc une bonne affinité pour le palladium. En ce qui concerne l'autre bras du ligand, le choix d'un azote comme atome « dur » permet d'envisager une bonne labilité de ce dernier. Cette même impression est retranscrite à travers l'analyse de la structure cristallographique obtenue. La liaison Pd-N est plus longue (2,18 Å) que dans les cas des complexes pince NCN analogues (2,10 Å) et inversement pour la liaison Pd-P qui est de 2,24 Å au lieu de 2,30 Å dans le complexe analogue PCP. Ces valeurs sont en accord avec un effet *trans* supérieur pour le phosphore comparativement à l'azote.

³ J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, Calif, **2010**.

⁴ K. Yamamoto, J. Li, J. A. O. Garber, J. D. Rolfes, G. B. Boursalian, J. C. Borghs, C. Genicot, J. Jacq, M. van Gastel, F. Neese, et al., *Nature* **2018**, 554, 511–514.

⁵ A. Fleckhaus, A. H. Mousa, N. S. Lawal, N. K. Kazemifar, O. F. Wendt, *Organometallics* **2015**, 34, 1627–1634.

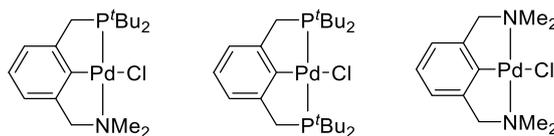


Figure IV-1 : complexes pince de palladium.

Pour démontrer l'hémilabilité du bras amine, les auteurs ont fait réagir le complexe avec un nucléophile fort (Schéma IV-3).

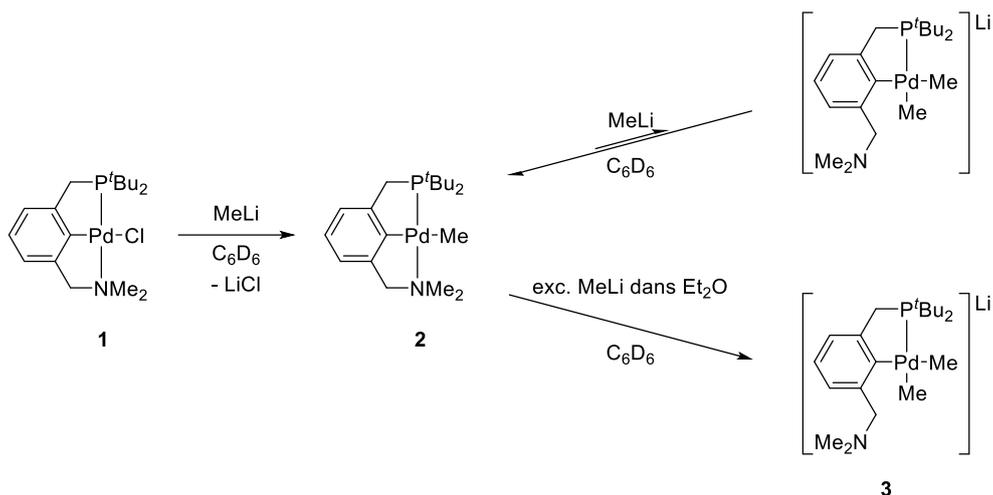


Schéma IV-3 : réaction entre le complexe 1 et un nucléophile fort.

L'utilisation d'un seul équivalent de méthyl lithium, à température ambiante dans le benzène, permet d'observer la formation des complexes **2** et **3** en plus du complexe **1**. Le bras amine peut donc s'ouvrir pour libérer un site de coordination et permettre la formation d'un complexe di-alkyle palladate (**3**). Lorsque la réaction a atteint l'équilibre thermodynamique seulement le complexe **2** est observé, démontrant aussi la capacité du bras à venir se recoordiner au centre métallique si besoin. Si la même réaction est effectuée avec un excès de méthyl lithium dans l'éther diéthylique, le complexe **3** est obtenu quantitativement. Le ligand est donc bien un ligand hémilabile à température ambiante. Les auteurs ont tiré profit de cette propriété pour réaliser de manière catalytique un couplage carbone-carbone décarboxylant avec le complexe **1** (Schéma IV-4).⁶

⁶ A. H. Mousa, A. Fleckhaus, M. Kondrashov, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 157–164.

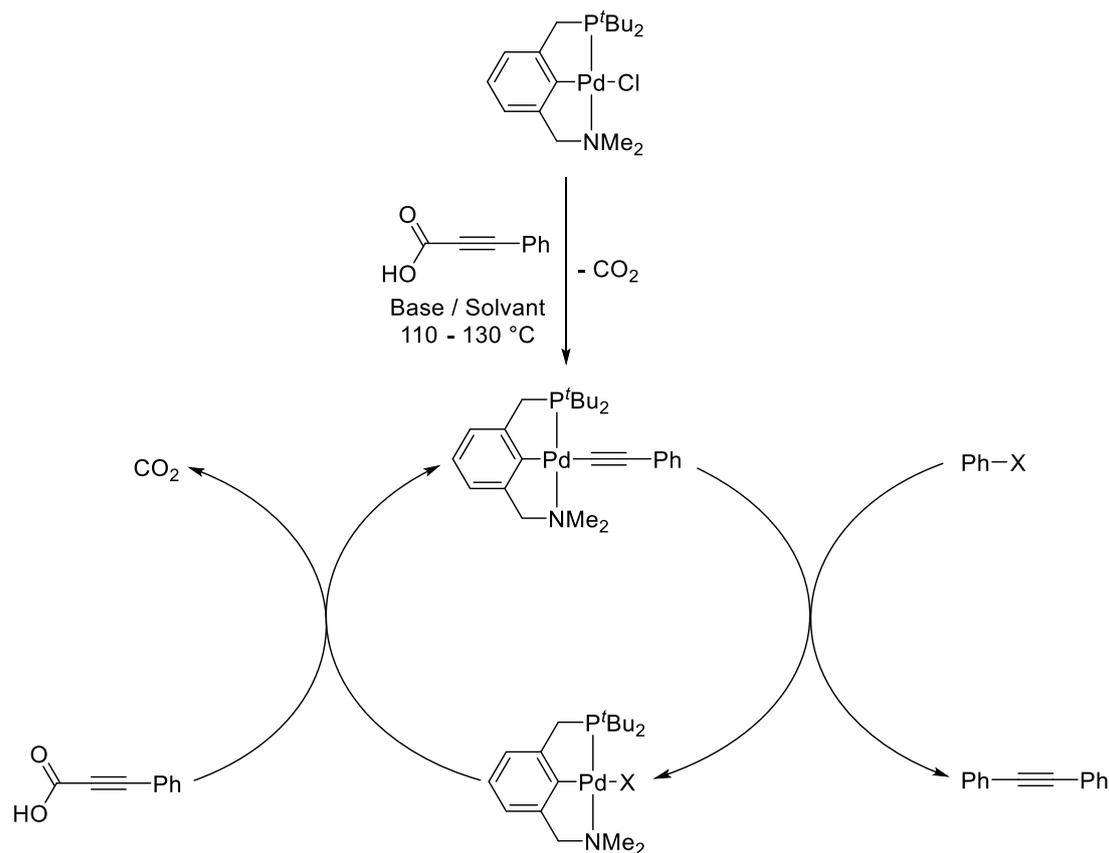


Schéma IV-4 : cycle catalytique supposé pour la réaction de couplage croisé décarboxylante.

Dans les conditions décrites et au vu des preuves de l'hémilabilité, il semble très probable que l'étape de couplage ait lieu via : (1) décooordination du bras amine, (2) addition oxydante de l'iodure d'aryle, (3) élimination réductrice pour former le produit de couplage. La faisabilité de cette étape a également été démontrée de manière stœchiométrique mais, certainement du fait de son instabilité, l'intermédiaire réactionnel n'a pas été observé (Schéma IV-5).

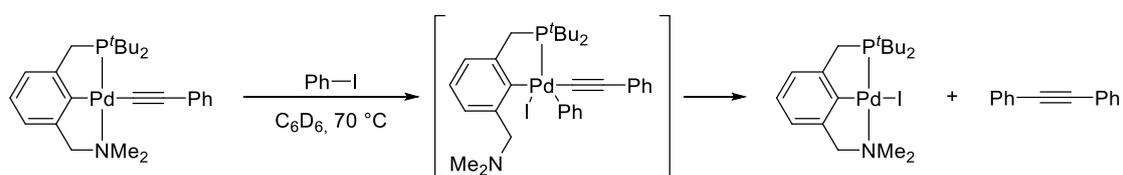


Schéma IV-5 : mécanisme supposé pour l'étape de couplage croisée.

L'utilisation de ligands hémilabiles permet également d'activer de petites molécules. Le groupe de Goldberg a par exemple synthétisé un complexe pince de type PCO de palladium permettant notamment l'activation du dihydrogène à température ambiante.⁷ Dans ce cas, l'hémilabilité du ligand, *via* la décooordination du bras éther, a été mise en évidence grâce à la

⁷ G. R. Fulmer, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 1627–1636.

dimérisation en solution du complexe, à hauteur de 5 % à température ambiante (Schéma IV-6). Lorsque le milieu réactionnel est chauffé à 50 °C, les signaux RMN ^1H des deux complexes coalescent, démontrant ainsi que le dimère et le monomère sont en équilibre. La structure du dimère a également été confirmée par diffraction des rayons X.



Schéma IV-6 : dimérisation du complexe hydroxyde.

L'activation du dihydrogène avec ce complexe conduit à la formation de palladium (0). Les trois voies envisagées impliquent une décoordination du bras éther pour permettre la coordination du dihydrogène (Schéma IV-7). L'utilisation de D_2 a permis d'observer la formation de HD, Pd-OD et la deutération du ligand. Ces observations sont plutôt en faveur d'un mécanisme impliquant la coordination du dihydrogène *via* la décoordination du bras éther. L'activation du dihydrogène se fait ensuite par une substitution électrophile intramoléculaire à quatre centres (SEI). La succession de la décoordination de l'eau ainsi formée puis l'élimination réductrice et la recombinaison de deux complexes conduit à la formation de palladium (0) coordonné par deux phosphines et de palladium black.

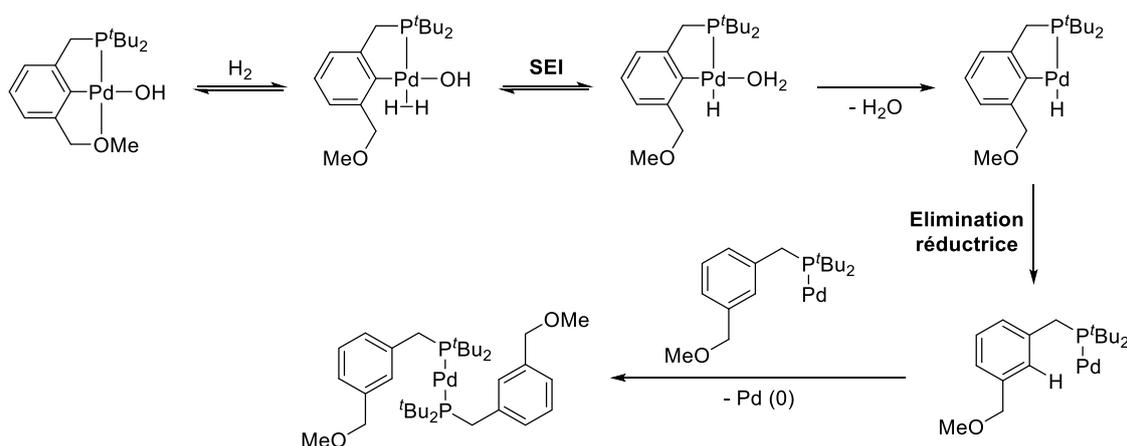


Schéma IV-7 : mécanisme supposé pour l'activation d' H_2 et la formation de Pd (0).

L'hémilabilité d'un ligand peut également être favorisée par la taille du métallacycle. Un métallacycle à six chaînons est plus favorable pour la décoordination du bras labile qu'un métallacycle à cinq chaînons. C'est cette stratégie qu'a employé le groupe de Milstein pour

obtenir un complexe pince de platine avec un ligand PCN hémilabile (Schéma IV-8).⁸ Comme dans le cadre du complexe de palladium préparé par le groupe de Wendt, la capacité du bras amine à se décoordonner a pu être démontrée de manière univoque par l'ajout successif de deux équivalents de nucléophile fort, le méthyl lithium et le phényle lithium. L'ajout du premier équivalent conduit à la formation des complexes pinces alkyles correspondant et le second équivalent permet d'accéder aux complexes di-alkyles dans lesquels le bras amine n'est plus coordonné au platine.

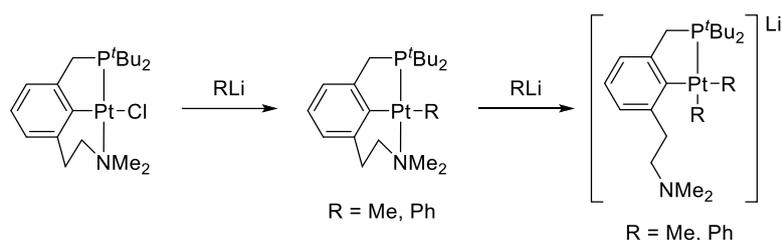


Schéma IV-8 : réaction entre le complexe pince de platine et des organolithiens.

Différents tests ont ensuite été effectués sur ces deux complexes (Schéma IV-9). L'ajout d'iodométhane deutéré sur le complexe diméthyle a notamment permis de mettre en avant, par la formation d'éthane et d'éthane-d₃, qu'une étape d'addition oxydante était certainement possible avec ce complexe. L'espèce pentavalente de platine (IV) ainsi générée va rapidement conduire à une élimination réductrice pour libérer le produit de couplage. Cette étape d'élimination réductrice est favorisée par la recoordination du bras labile qui permet de reformer un complexe de platine (II) à 16 électrons de valence.

⁸ E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 4673–4684.

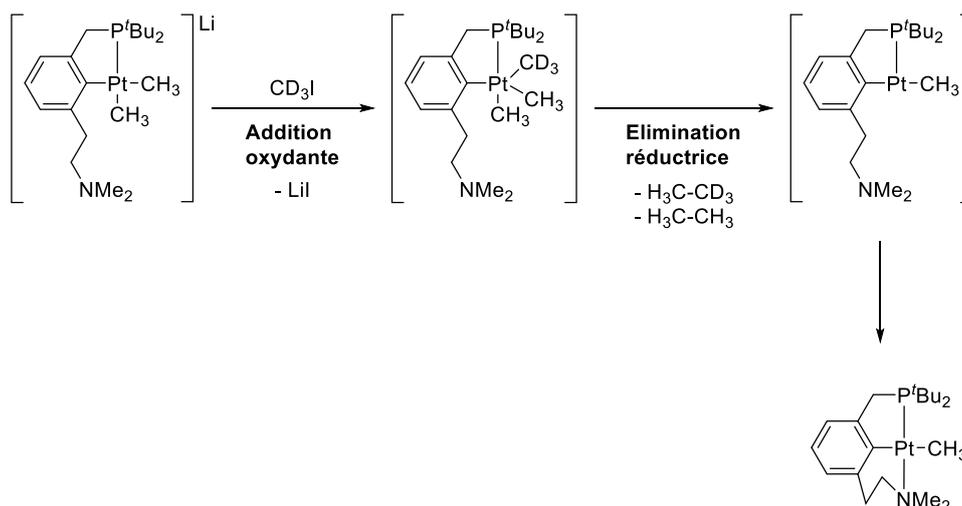


Schéma IV-9 : réactivité du complexe di-alkyle avec l'iodure de méthyle.

Le complexe mono-méthyle peut également réagir *via* le même processus d'addition oxydante / élimination réductrice avec l'iodobenzène pour former le produit de couplage (Schéma IV-10). Au cours de cette réaction, le bras amine se décoordine probablement du centre métallique pour libérer un site de coordination puis, une fois que l'élimination réductrice a eu lieu, s'y recoordine pour stabiliser le complexe.

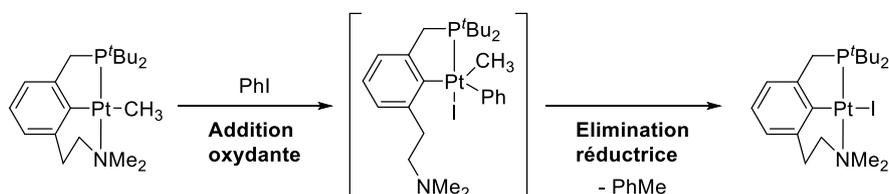


Schéma IV-10 : réaction entre le complexe mono-méthyle et l'iodobenzène.

Au vu des travaux précédents, l'incorporation d'un bras hémilabile semble donc être un bon moyen pour permettre l'exploration de nouvelles réactivités sur la base des complexes déjà préparés au sein de l'équipe. De plus, des travaux antérieurs de l'équipe ont démontré la faisabilité de l'incorporation de bras pyridine formant des métallacycles à six chaînons avec le palladium. Ces bras pyridine ont permis la préparation d'un nouveau complexe pince de type NCN (Schéma IV-11).⁹ Ce complexe s'est cependant révélé très peu soluble et l'absence de la sonde phosphore a rendu l'exploration de sa réactivité compliquée. De plus, un processus d'isomérisation impliquant une migration de proton du bras latéral rend la génération de la non-innocent par déprotonation plus compliquée. En effet, contrairement aux complexes bis-

⁹ V. Vreshch, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Polyhedron* **2018**, *143*, 49–56.

thiophosphinoyles, la délocalisation de la densité électronique ne conduit plus, dans ce cas, à un système aromatique.

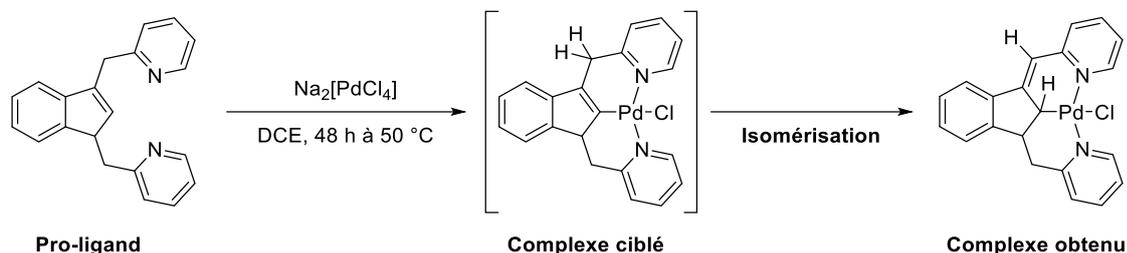


Schéma IV-11 : complexe pince de palladium de type NCN avec deux métallacycle à six chaînons.

La combinaison d'un bras pyridine et d'un bras thiophosphinoyle permettra peut-être de former un ligand hémilabile (Figure IV-2). De plus, le bras thiophosphinoyle substitué par des groupements *iso*-propyles permettra de récupérer une sonde RMN pour le suivi des réactions et une bonne solubilité des complexes. Ce dernier pourrait également être une solution pour pallier au problème d'isomérisation en conférant une délocalisation électronique supplémentaire.

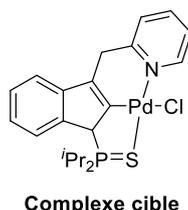


Figure IV-2 : complexe pince mixte SCN de palladium ciblé.

B. Résultats et discussions

1. Synthèse d'un nouveau ligand dissymétrique

a. Design du ligand

Grâce à deux séquences successives de lithiation et substitution nucléophile l'indène permet d'accéder facilement à des pro-ligands dissymétriques. Le cycle aromatique conjugué à la double liaison permet d'avoir une rigidité du cycle à cinq chaînons et ainsi de s'affranchir des

problèmes conformationnels. De plus, ce squelette est employé depuis de nombreuses années au sein de l'équipe, permettant d'avoir à ce jour une bonne connaissance sur ce dernier.¹⁰ C'est donc pour ces raisons que nous avons décidé de continuer à travailler avec ce motif.

Les bras thiophosphinoyles ont déjà prouvé leur efficacité au cours des travaux précédents et c'est pourquoi nous avons choisi d'en incorporer un dans le futur ligand.^{11,12} En effet, ils confèrent une bonne stabilité avec les métaux de transition de la deuxième et troisième rangée, grâce à une interaction dite « mou – mou » selon la théorie HSAB.¹³ Cette bonne stabilité résulte également de la formation d'un métallacycle à cinq chaînons après complexation. De plus, l'incorporation d'un atome de phosphore non loin du centre métallique permet de sonder facilement par RMN l'environnement de ce dernier. Finalement, pour conférer une bonne solubilité dans les solvants organiques, notre choix s'est porté sur l'utilisation de groupement *iso*-propyle sur le phosphore.

L'incorporation d'un bras de type –CH₂–Pyridine de l'autre côté permettra d'apporter l'hémilabilité recherchée (Figure IV-3). En effet, la formation d'un métallacycle à six chaînons sera favorable à la décoordination de ce dernier. L'azote permet également d'avoir une affinité relativement faible avec les métaux mous. La pyridine, de par son caractère sp², est cependant un bon compromis entre affinité faible et forte pour permettre d'accéder aux complexes pince désirés. De plus, l'incorporation de ce bras est synthétiquement simple et déjà éprouvée.



Figure IV-3 : structure du pro-ligand ciblé

Enfin, ce pro-ligand devrait permettre, après déprotonation du complexe indényle, une délocalisation électronique moins importante comparativement aux complexes basés sur le

¹⁰ P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, 26, 6793–6804.

¹¹ P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3493–3498.

¹² N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2930–2934.

¹³ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.

ligand symétrique bis-thiophosphinoyle. Effectivement, la délocalisation de la densité électronique ne pourra se faire qu'au travers d'un espaceur phosphore (Figure IV-4). Seulement trois formes mésomères peuvent être écrites avec le ligand envisagé, contre quatre avec celui précédemment employé en catalyse coopérative au sein de l'équipe. La basicité du complexe devrait donc être accrue, permettant éventuellement l'accès à de nouvelles réactivités mais pouvant également entraîner une synthèse plus difficile.

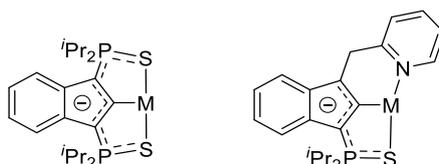


Figure IV-4 : différence de délocalisation électronique entre les ligands

b. Stratégie de synthèse

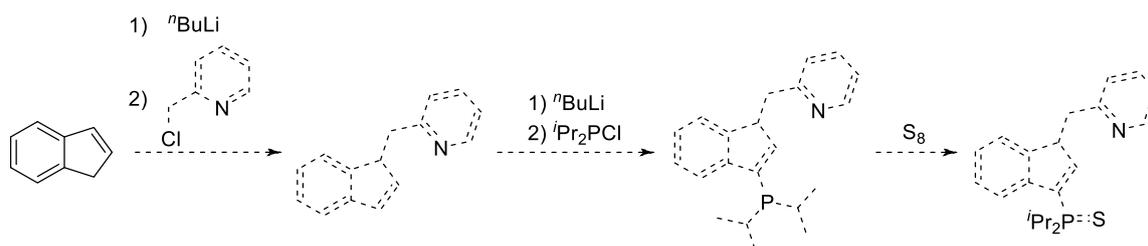


Schéma IV-12 : stratégie de synthèse du pro-ligand.

La synthèse de ce nouveau pro-ligand est divisée en deux étapes majeures qui correspondent à l'introduction de chaque bras. Les deux bras peuvent être installés de manière similaire, c'est-à-dire, par lithiation de l'indène puis substitution nucléophile sur le synthon chloré approprié, exactement comme dans le cadre du ligand symétrique bis-thiophosphinoyle (Schéma IV-12).¹⁴ La substitution nucléophile sur le chlorure de diisopropylphosphine suivie d'une oxydation du phosphore avec du soufre élémentaire permet d'obtenir le bras thiophosphinoyle désiré. L'autre bras peut être installé de la même manière par substitution nucléophile sur le chlorure de méthylpyridine préparé à partir de l'alcool correspondant (Schéma IV-13).^{9,15}

¹⁴ M. Stradiotto, C. M. Kozak, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 564, 101–108.

¹⁵ S. DasGupta, P. R. Murumkar, R. Giridhar, M. R. Yadav, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 3604–3617.

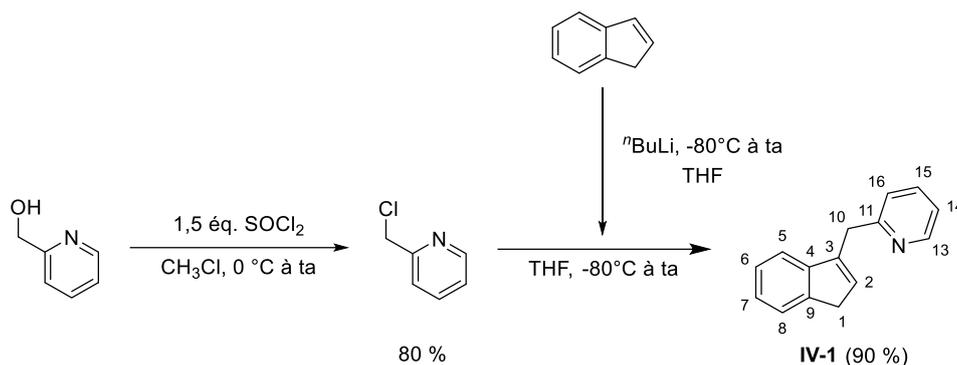


Schéma IV-13 : introduction du bras méthylpyridine sur le squelette indène.

Afin d'éviter tout risque de réactions secondaires, nous avons choisi d'introduire le bras méthylpyridine en premier. En effet, si le bras thiophosphinoyle est introduit avant, le phosphore, avant oxydation, risque de subir une alkylation. Il en est de même pour le soufre après oxydation du phosphore, comme décrit au cours de travaux précédents, ce dernier est également susceptible d'être alkylé.¹⁶ De manière classique, la lithiation se fait par ajout d'un équivalent de *n*-BuLi sur l'indène, à basse température puis en remontant à température ambiante. Le lithien n'est pas isolé et est directement engagé dans l'étape suivante. L'ajout d'une solution de chlorure de méthylpyridine sur le brut réactionnel est ensuite effectué à basse température. Après huit heures à température ambiante le produit est séparé des impuretés par chromatographie sur colonne. Le produit **IV-1**, qui se présente sous la forme d'une huile jaune, est obtenu avec un rendement de 90%.

¹⁶ J. Lisena, Nouveaux complexes pince indényle et indolye de palladium: préparation et réactivité, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, **2013**.

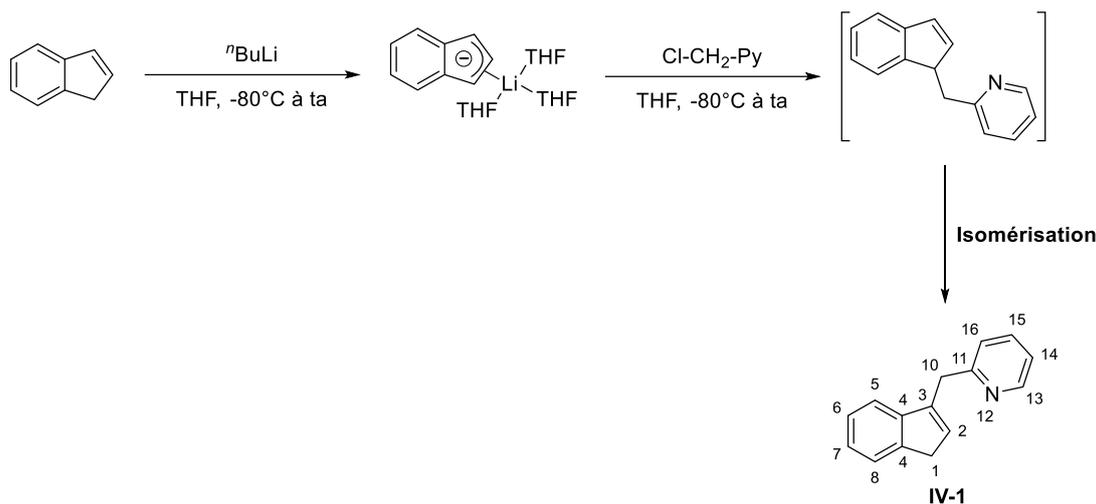


Schéma IV-14 : produit de lithiation de l'indène et réaction de substitution nucléophile avec le chlorure de méthylpyridine.

La détermination de la structure a pu être faite de manière univoque grâce à une caractérisation complète par RMN du proton et du carbone et par comparaison avec la littérature.¹⁷ Le signal correspondant aux H1 est observé à 3,39 ppm, le proton H2 résonne à 6,26 ppm et les protons du bras pyridine (H10) à 4,12 ppm. Au cours de cette réaction le produit cinétique n'est pas observé. En effet, on pourrait s'attendre à obtenir le produit d'incorporation du bras pyridine en position allylique. Cependant, une fois que l'addition du bras pyridine a eu lieu, une isomérisation, liée à la présence de base dans le milieu réactionnel, conduit à l'alcène le plus substitué, correspondant au produit thermodynamique de la réaction (Schéma IV-14).

L'installation du second bras se fait exactement dans les mêmes conditions mais avec l'emploi du chlorure de diisopropylphosphine comme électrophile (Schéma IV-15).

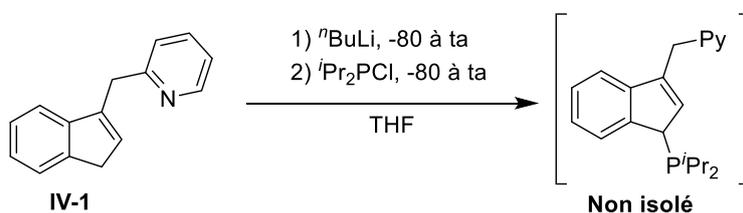


Schéma IV-15 : introduction du bras phosphoré sur le squelette indène.

¹⁷ Z. Ziniuk, I. Goldberg, M. Kol, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545–546, 441–446.

L'espèce obtenue après l'addition du chlorure de diisopropylphosphine sur l'organolithien n'est pas isolée pour des raisons pratiques. En effet, à ce stade le phosphore est au degré d'oxydation III et il est donc sensible à l'oxygène. Le suivi par RMN du phosphore de la réaction montre la disparition du signal correspondant au chlorure de diisopropylphosphine et l'apparition d'un signal à 18,20 ppm. Ce signal, par analogie avec la synthèse du ligand bis-thiophosphinoyle, correspond au produit désiré. Le composé est directement transféré par canule sur un excès de soufre élémentaire pour effectuer l'étape d'oxydation et obtenir le pro-ligand désiré (Schéma IV-16). Cette étape peut également être suivie par RMN du phosphore. Toujours par analogie avec la synthèse du ligand bis-thiophosphinoyle, l'oxydation du phosphore par le soufre conduit à un déblindage du signal d'environ 50 ppm. Ainsi, le phosphore qui résonnait à 18,20 ppm avant oxydation, résonne une fois la réaction terminée, à 68,97 ppm. A ce stade, le produit n'est plus sensible à l'oxygène et peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice.

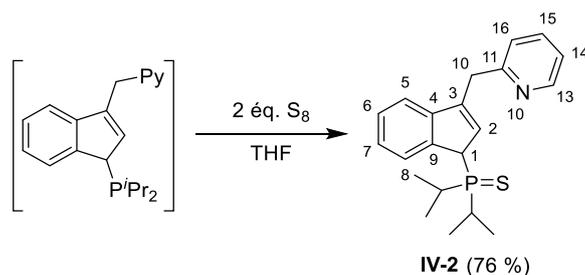


Schéma IV-16 : oxydation du phosphore avec du soufre élémentaire.

La RMN du proton est diagnostique de l'obtention du produit désiré. En effet, le signal du proton H1 est caractéristique. Il résonne à 4,26 ppm et présente un couplage de 23,4 Hz avec le phosphore, valeur indicative d'un couplage 2J . Il en est de même pour le carbone associé (C1), son déplacement chimique est de 51,7 ppm et la constante de couplage au phosphore est de 38,0 Hz. En ce qui concerne le proton H2 de l'indène il est peu influencé par l'incorporation du bras phosphoré, il ne présente aucun couplage significatif avec le phosphore et son déplacement chimique est quasiment inchangé (6,36 ppm). Le couplage au phosphore peut cependant être détecté avec le carbone C2 qui se présente sous la forme d'un doublet à 128,3 ppm avec une constante de couplage de 4,9 Hz. Le carbone quaternaire C3 résonne à 144,0 ppm et sa constante de couplage au phosphore est environ deux fois plus importante que pour C2 (8,5 Hz). La présence du phosphore a également une influence sur la multiplicité du carbone C10 (37,4 ppm) qui devient lui aussi un doublet avec une constante de

couplage de 1,4 Hz en accord avec une constante de type ⁴J. Le signal des protons associés (H10) est inchangé (4,11 ppm). Le rendement global de ces deux étapes est de 76 % et conduisent à la formation d'un seul isomère. L'échelle a pu être augmentée jusqu'à l'obtention de 5 grammes de produit pur. Ce dernier se présente sous l'aspect d'une huile marron très visqueuse.

2. Complexation par C-H activation

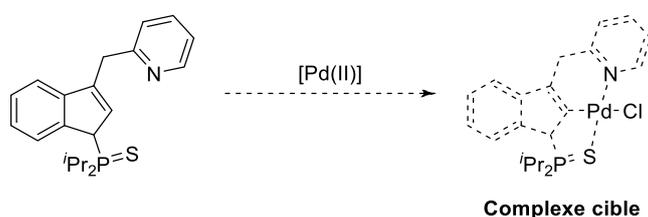


Schéma IV-17 : complexe cible par C-H activation.

Pour évaluer la capacité du nouveau pro-ligand à former des complexes pince nous avons décidé de travailler avec le palladium (Schéma IV-17). En effet, ce métal présente de nombreux avantages. Tout d'abord c'est un élément avec lequel l'équipe est habituée à travailler, il a été employé avec le ligand bis-thiophosphinoyles et le ligand bis-pyridine.^{9,18} Un important savoir-faire et recul a donc été accumulé au sein de l'équipe au fil des années. De plus, ce métal de transition de la deuxième rangée peut être considéré comme un métal prototype conduisant à des complexes robustes. Il permet également d'étendre les développements effectués à son homologue qu'est le platine. Développés dans un premier temps avec le palladium, les protocoles peuvent ensuite être transposés au platine. Cela a été le cas avec les ligands bis-thiophosphinoyles.¹⁹ Finalement, le palladium présente également l'avantage de permettre la C-H activation du pro-ligand si le proton visé est suffisamment acide. Cela permet de s'affranchir de l'incorporation d'un halogène sur ce dernier, facilitant ainsi sa synthèse. Comme pour le ligand bis-thiophosphinoyles, les protons activables du pro-ligand synthétisé sont suffisamment acides. Ils permettent donc d'utiliser cette stratégie pour former le

¹⁸ N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.

¹⁹ D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.

complexe pince. Effectuer la complexation par processus de C-H activation implique de travailler directement avec un précurseur au degré d'oxydation II. Le dichlorure de bis-benzonitrile de palladium (II) a été choisi car c'est un complexe soluble dans les solvants organiques, robuste et la labilité des benzonitriles permet de former le complexe pince facilement.

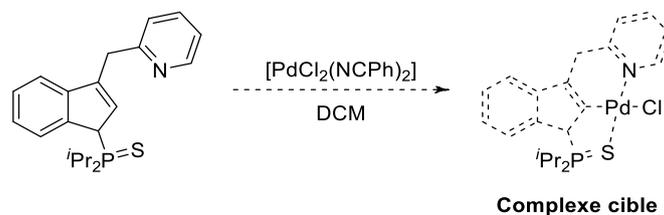


Schéma IV-18 : complexe cible dans les conditions de réaction établies.

Dans ces conditions, et grâce aux travaux précédents de l'équipe on peut anticiper la structure du complexe auquel la réaction devrait aboutir (Schéma IV-18).¹¹ Il est également possible d'anticiper le déplacement chimique des signaux caractéristiques tel que le signal du phosphore après complexation. En effet, en s'appuyant sur les complexes synthétisés avec le ligand bis-thiophosphinoyles, on sait que le signal du phosphore devrait être déblindé d'environ 15 ppm. Donc le signal du complexe cible devrait résonner aux alentours de 85 ppm.

Le suivi par RMN du phosphore lors des premiers tests a montré, dans tous les cas, la disparition du signal du pro-ligand et l'apparition de deux ou trois produits en fonction des conditions. De plus, les signaux observés étaient compris entre 81 et 86 ppm, ce qui correspond à la gamme de déplacements chimiques attendue pour le complexe pince désiré. Cependant, un précipité abondant était toujours observé. Dans le but de ne former qu'un seul et unique produit nous avons chauffé le milieu réactionnel. Après cinq jours à 90 °C dans le chloroforme un seul signal majoritaire a été obtenu à 82,3 ppm. Les premières tentatives d'isolation ont révélé que le précipité gris observé durant ces premiers tests représentait 90 % de la masse totale du milieu réactionnel après filtration et évaporation. Ce précipité s'est avéré insoluble dans la plupart des solvants organiques.

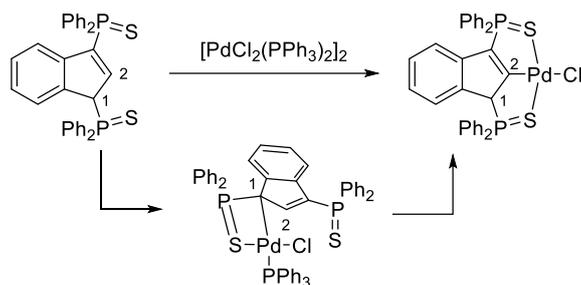


Schéma IV-19 : mécanisme de complexation du ligand bis-thiophosphinoyle avec un précurseur de palladium (II).

La formation de ce dernier est probablement due à la protonation de la pyridine au cours de la réaction. En effet, d'après les travaux précédents de l'équipe, le mécanisme de complexation du centre métallique avec le ligand bis-thiophosphinoyle passe dans un premier temps par un métallacycle à quatre chaînons, résultant de l'activation de la liaison carbone-hydrogène C1-H1 car cet hydrogène est le plus acide (Schéma IV-19).²⁰ La formation de la pince se fait ensuite par migration du proton H2 et du palladium, favorisée par la formation de deux métallacycles à cinq chaînons. Si le processus est le même dans notre cas, le chlorure d'hydrogène libéré lors de cette première étape peut être piégé par la pyridine (Figure IV-5). Ainsi, la pyridine ne peut plus coordiner le centre métallique pour former le complexe pince. Le produit ionique obtenu sera probablement insoluble dans les solvants organiques classiques.

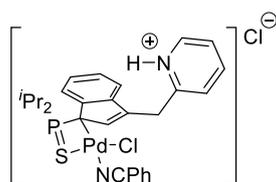


Figure IV-5 : intermédiaire possible de la complexation.

Afin de pallier à ce problème nous avons décidé d'incorporer une base dans le milieu réactionnel. La basicité de la pyridine étant relativement faible une base telle qu'une amine tertiaire devrait être suffisante pour piéger le chlorure de d'hydrogène. Pour éviter toute complexation entre cette même base et le palladium, la diisopropyléthylamine (base encombrée) a été choisie et pour faciliter la purification la version supportée sur polystyrène a été utilisée (Schéma IV-20).

²⁰ N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8912-8921.

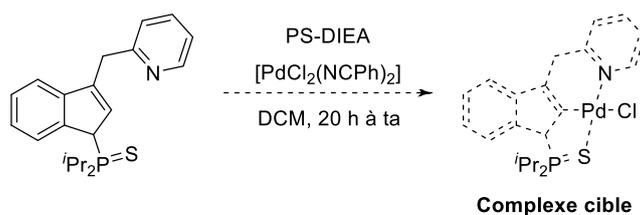


Schéma IV-20 : complexe cible dans les nouvelles conditions de réaction établies.

Dans ces nouvelles conditions, la première observation expérimentale qui est faite, est l'apparition instantanée d'un précipité après l'ajout du ligand sur le précurseur métallique. Ce précipité disparaît après quelques minutes. Si la réaction est faite sur une durée de vingt heures à température ambiante, trois produits sont observés en solution, différenciables par leur déplacement chimique en RMN du phosphore à 84,9, 82,3 et 82,1 ppm dans le dichlorométhane, dans des proportions de 31 %, 28 % et 41 %, respectivement. Ces trois produits étaient également observés dans les conditions précédentes, sans l'utilisation d'une base. Après avoir effectué une filtration pour éliminer le sel de chlorure de PS-DIEA protonée, la masse du brut réactionnel après évaporation s'est révélée cette fois proche de la masse attendue. Le complexe cible étant un complexe pince de palladium (II) tétra-coordiné stable nous avons décidé de séparer ces trois espèces par chromatographie sur colonne. En effet, du fait du mode de chélation de la pince et des propriétés des complexes de palladium (II), le complexe attendu devrait être stable sur silice comme c'est le cas des complexes de palladium synthétisés avec le ligand bis-thiophosphinoyle.

Les trois espèces présentes en solution se sont révélées toutes les trois stables sur silice et ont pu être séparées les unes des autres pour être caractérisées. Une première analyse par RMN du proton a permis d'obtenir des informations caractéristiques concernant leur structure :

- La première étant que les trois espèces présentent exactement le même nombre de protons et un de moins que le pro-ligand. La C-H activation permettant la complexation semble donc avoir eu lieu pour les trois espèces.
- De plus, les signaux en ortho de la pyridine se retrouvent déblindés aux alentours de 9,50 ppm pour les trois espèces, contre 8,55 ppm pour le pro-ligand, comme dans le cadre du complexe bis-pyridine après complexation. En effet, les signaux du pro-ligand bis-pyridine sont à 8,61 et 8,56 ppm et, après avoir effectué la complexation avec un précurseur de palladium pour former un complexe pince de palladium (II) (Schéma

IV-21), ces signaux se déblindent à 9,56 et 9,49 ppm. Chacun des complexes isolés semble donc avoir la pyridine coordonnée au centre métallique.

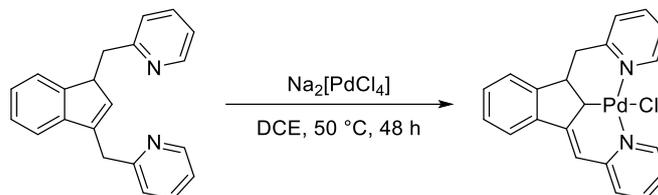


Schéma IV-21 : complexation du ligand bis-pyridine avec un précurseur de palladium (II).

Cette première analyse des spectres RMN du proton couplée aux informations obtenues par la RMN du phosphore nous permet d'affirmer que la C-H activation a bien eu lieu et que les deux bras du ligand chélatent le palladium. Chacune des trois espèces est donc bien un complexe de type pince. Les signaux pouvant être attribués au proton ortho de la pyridine pour ces trois espèces sont à 9,93, 9,70 et 9,61 ppm dans le chloroforme deutéré, pour les espèces à 81,9, 81,9 et 82,5 ppm en RMN du phosphore, respectivement. Finalement, comme cela a déjà été observé avec d'autres ligands et, notamment au sein de l'équipe avec le ligand bis-pyridine, une isomérisation de la double liaison par migration de proton peut être envisagée.^{9,21} Ainsi, trois complexes différents peuvent être formés après vingt heures de réaction (Figure IV-6). Le rendement global de la réaction est de 77 % et les complexes **IV-3**, **IV-4** et **IV-5** ont été obtenus dans des proportions relatives de 28 %, 41 % et 31 %, respectivement.

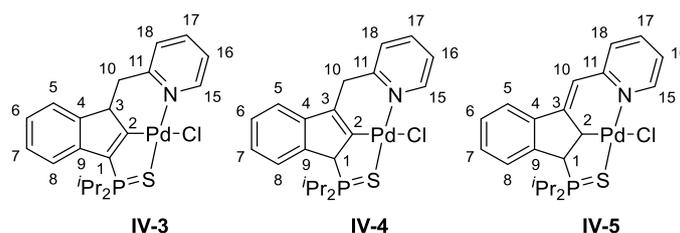


Figure IV-6 : isomères obtenus après 20 heures de réaction.

Une analyse plus poussée par RMN, notamment avec l'utilisation d'une séquence « J-mod » en RMN du carbone et des corrélations 2D, permet de confirmer cette hypothèse et d'attribuer une structure à chacun des complexes. En effet, les complexes **IV-3** et **IV-4** possèdent tous les deux un carbone secondaire de type aliphatique à 39,45 et 37,48 ppm, respectivement. Ces signaux, très proches l'un de l'autre, correspondent aux carbones C10

²¹ C. Mazet, L. H. Gade, *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 1759–1767.

des bras pyridine. Les protons correspondant à ces mêmes bras (H10) sont cependant très différents d'un isomère à l'autre. En effet, dans le cas du complexe **IV-4** un signal large intégrant pour deux protons est observé à 4,12 ppm alors que dans le cas du complexe **IV-3** le carbone asymétrique C3 induit un système AM pour le signal de H10, un des deux protons résonne à 3,46 ppm et le second à 2,74 ppm. Enfin, la comparaison des signaux correspondant aux carbones C1, qui sont facilement identifiables avec la constante de couplage carbone-phosphore, permet de déterminer sans ambiguïté l'emplacement de la double liaison entre ces deux complexes. Dans le cas du complexe **IV-3** ce carbone (C1) est un carbone quaternaire qui résonne à 135,50 ppm avec une constante de couplage au phosphore de 92,0 Hz. Ces valeurs sont caractéristiques d'un carbone vinylique directement lié à un atome de phosphore. Au contraire, le carbone C1 du complexe **IV-4** est un carbone tertiaire aliphatique qui résonne à 63,77 ppm avec une constante de couplage au phosphore de 45,8 Hz. De plus, dans le complexe **IV-4**, le signal du proton H1 à 4,78 ppm, présente une J_{HP} de 20,8 Hz, une valeur en accord avec la présence du phosphore en α du proton. En ce qui concerne le complexe **IV-5**, aucun signal de carbone secondaire n'est détecté. La fréquence de résonance du carbone C1 ainsi que la constante de couplage carbone-phosphore, 53,56 ppm et 54,0 Hz, sont similaires aux valeurs du complexe **IV-4**, indicatives d'un carbone tertiaire aliphatique en α du phosphore. Dans ce complexe, le proton H1, qui résonne à 4,63 ppm, couple fortement (11,3 Hz) avec un le proton H2 qui résonne à 5,12 ppm. La valeur de cette constante de couplage est caractéristique d'un couplage en 3J avec un proton porté par le carbone lié au palladium. Le signal du carbone C2 a été identifié à 37,05 ppm, une valeur similaire à celle obtenue avec le ligand bis-pyridine.⁹ Finalement, le proton vinylique (H10) est un singulet large à 6,94 ppm, le carbone tertiaire associé (C10) résonne à 115,48 ppm et le carbone vinylique quaternaire C3 à 141,33 ppm. De plus, la structure du complexe **IV-5** a également été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal obtenu par diffusion lente liquide-liquide DCM/pentane à température ambiante (Figure IV-7).

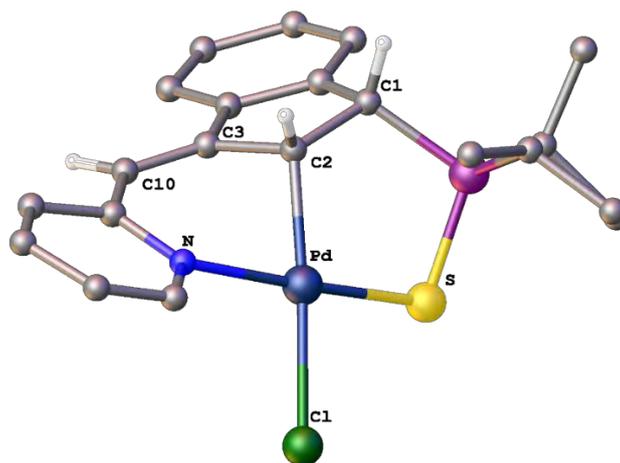


Figure IV-7 : structure cristallographique du complexe IV-5.

L'analyse de cette dernière permet de confirmer que les carbones C3 et C10 sont bien des carbones de type sp^2 ($\Sigma_{C3} = 360,0^\circ$ et $\Sigma_{C10} = 360,0^\circ$) et qu'ils sont liés par une liaison double ($d_{C3-C10} = 1,346 \text{ \AA}$). La somme des angles des carbones C1 et C2 sont également en accord avec des géométries tétraédriques pour ces derniers ($\Sigma_{C1} = 331,0^\circ$ et $\Sigma_{C2} = 328,3^\circ$). Le palladium est lié aux atomes S, C2, N et Cl et est dans une géométrie plan carré légèrement distordue. En effet, l'angle N-Pd-S est de $174,1^\circ$ et l'angle C2-Pd-Cl est de $176,1^\circ$. La liaison Pd-N mesure $2,111 \text{ \AA}$, elle est donc légèrement supérieure à ce qui a été observé dans les exemples de complexes pince analogues impliquant une liaison Pd-N_{Pyr} ($2,07 \text{ \AA}$ en moyenne).^{22,23} De la même manière, la liaison Pd-C2 ($2,047 \text{ \AA}$) est légèrement plus grande que dans le cas du complexe analogue bis-thiophosphinoylé.²⁰ Le palladium s'adapte peut-être à la grande taille de cycle imposée par le bras pyridine. Du fait de la rigidité de la double liaison entre le carbone C10 et C3, le centre métallique ne peut pas adopter la géométrie la plus favorable. L'angle N-Pd-C2 ($83,7^\circ$) est, de ce fait, assez éloigné de la valeur idéale de 90° . On remarque également que le plan de la pyridine est légèrement dévié par rapport au plan formé par H10, C10 et C3 ($32,3^\circ$). Cette déformation est nécessaire pour permettre la coordination de la pyridine au palladium et a certainement pour effet de réduire la délocalisation électronique entre la liaison C10-C3 et la pyridine. De plus, les protons H2 et H3 sont en position *syn* l'un par rapport à l'autre. Cette configuration est certainement imposée par la coordination du bras thiophosphinoylé et est en accord avec la détection d'un seul diastéréoisomère par RMN.⁹

²² D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov, N. E. Shevchenko, V. G. Nenajdenko, A. A. Vasil'ev, Y. V. Nelyubina, I. V. Ananyev, P. V. Petrovskii, I. L. Odinet, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 711, 52–61.

²³ C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 696, 4166–4172.

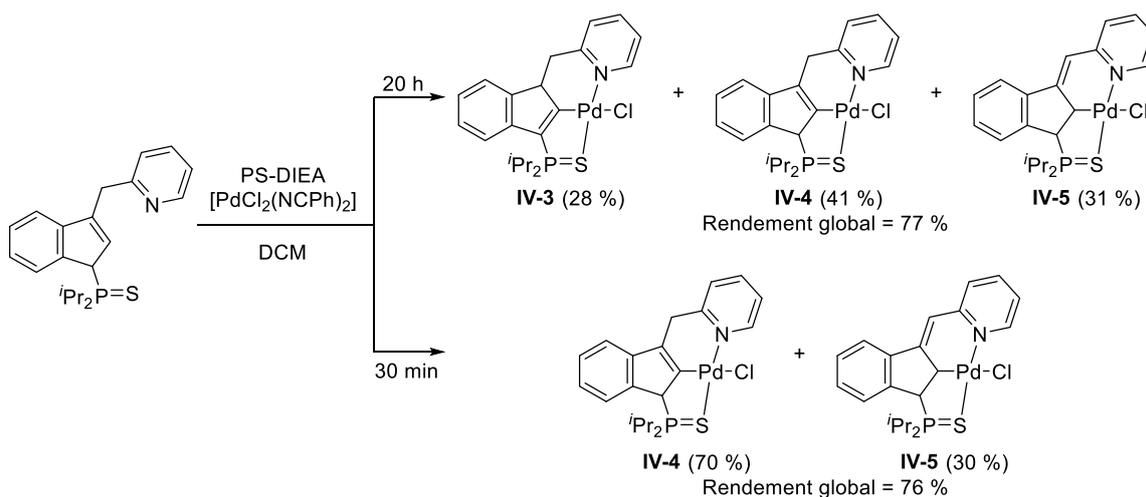


Schéma IV-22 : complexation d'un précurseur de palladium (II) par le ligand dissymétrique en présence d'une base.

Nous avons observé par la suite que la proportion de chaque isomère est dépendante du temps de réaction. En effet, si la réaction, dans les mêmes conditions, est arrêtée après trente minutes, seuls les complexes **IV-4** et **IV-5** sont formés à 70 % et 30 %, respectivement, avec un rendement global de 76 % (Schéma IV-22). Ce résultat indique que l'isomérisation de la double liaison n'a pas lieu durant l'étape de complexation mais a posteriori. La formation du complexe **IV-5** est plus rapide que la formation du complexe **IV-3** et elle permet d'étendre la conjugaison de la pyridine jusqu'au cycle aromatique de l'indène. En ce qui concerne la formation du complexe **IV-3**, elle permet d'étendre la délocalisation des électrons π à travers le bras thiophosphinoyl. Le complexe **IV-3** et **IV-5** sont donc plus stables thermodynamiquement que le complexe **IV-4** initialement formé et c'est donc pour cette raison que l'isomérisation de la double liaison se produit.

3. Déprotonation des complexes

a. Stratégies envisageables

Dans le but de générer le caractère non-innocent du ligand nous avons choisi de déprotoner le complexe **IV-4** (majoritaire après 30 min de réaction). L'accès au caractère non-innocent

par déprotonation a déjà été appliqué au sein de l'équipe.²⁴ Les connaissances acquises permettront ainsi de mieux anticiper la réactivité du complexe dans les différentes conditions de déprotonation.

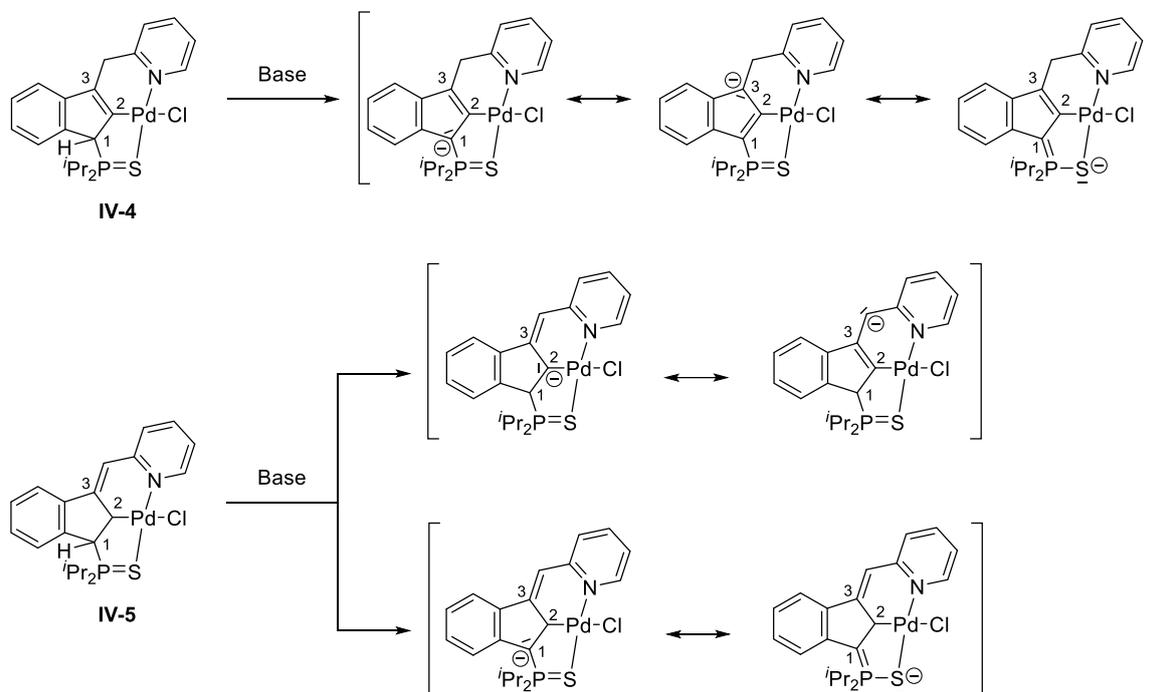


Schéma IV-23 : formes mésomères des complexes **IV-4** et **IV-5** après déprotonation du ligand.

Après déprotonation trois formes limites peuvent être écrites (sans délocaliser la densité électronique à travers le cycle aromatique) (Schéma IV-23). La première forme peut être écrite avec la charge négative sur le carbone C1, la seconde avec la charge négative sur le carbone C3 et enfin la dernière avec la charge négative sur le soufre. Si nous avons choisi le complexe **IV-5**, seulement deux formes mésomères auraient pu être écrites sans rompre l'aromaticité de la pyridine ou du phényle (Schéma IV-23). De plus, la double liaison à l'extérieur de l'indène ne permet plus d'avoir un système aromatique contrairement au complexe **IV-4**. La déprotonation aurait donc été beaucoup plus difficile. La déprotonation du complexe **IV-3** conduirait exactement au même complexe qu'avec le **IV-4**.

²⁴ P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.

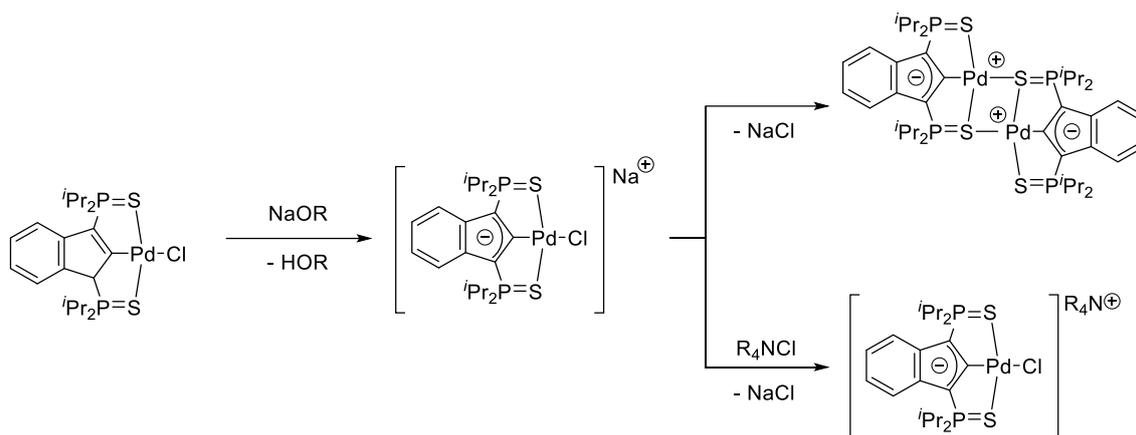


Schéma IV-24 : stratégies utilisées pour générer le caractère non-innocent du ligand par déprotonation.

Le caractère non-innocent du ligand bis-thiophosphinoyl est obtenu en employant deux stratégies différentes (Schéma IV-24).¹⁸ Après avoir effectué la déprotonation à l'aide d'une base modérée tel qu'un alcoolate, le palladium, qui voit sa densité électronique augmenter, a tendance à éliminer le chlorure si ce dernier peut précipiter avec le contre-ion de la base. La première stratégie consiste donc à laisser le complexe ainsi généré à 14 électrons de valence et de profiter du second doublet libre du soufre d'une autre entité pour former des dimères ou trimères, permettant au complexe de retrouver une configuration électronique favorable de 16 électrons. Dans la seconde stratégie un sel de chlorure d'ammonium est ajouté dans le milieu réactionnel pour éviter que le cation de la base ne vienne abstraire le chlorure. Ainsi, le complexe reste sous une forme monomère, avec un palladium tétra-coordiné et bénéficie d'un contre ion plus stabilisant. Nous avons donc envisagé d'appliquer les mêmes stratégies dans le cadre du complexe **IV-4**.

b. Exploration des deux stratégies envisagées

Nous avons choisi dans un premier temps de travailler avec une base forte non-coordinante. En effet, du fait d'une délocalisation moindre dans l'espèce attendue, en comparaison avec les complexes obtenus avec le pro-ligand bis-thiophosphinoyl, nous avons anticipé une déprotonation plus difficile. C'est pourquoi le bis-(triméthylsilyl) amidure de sodium (NaHMDS) a été utilisé dans un premier temps. Afin d'éviter toute formation de produit non-désiré, les réactions ont été effectuées à basse température (Schéma IV-25). Comme lors des premiers tests de complexation le suivi des réactions est effectué par RMN du phosphore.

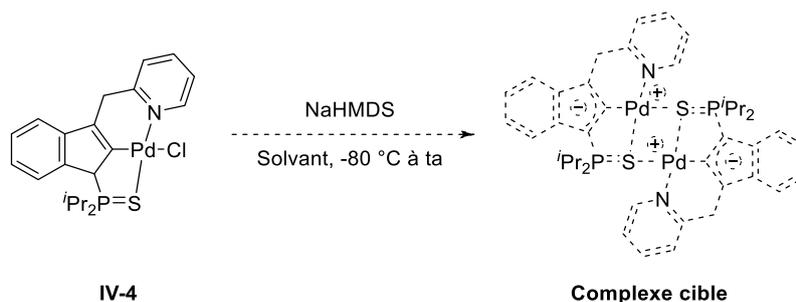


Schéma IV-25 : conditions expérimentales des premiers tests de déprotonation.

Les optimisations se sont faites autour du solvant de la réaction et de la méthode d'ajout de la base. Dans le toluène, avec un seul équivalent de base, aucune espèce n'est détectée par RMN du phosphore. En ce qui concerne le THF, dans les mêmes conditions, une multitude de signaux sont observés. Le meilleur résultat a été obtenu dans le dichlorométhane en ajoutant la base sur une solution du complexe **IV-4**. Cependant, dans ces conditions, avec un équivalent de base, il semblerait que la seule réaction qui ait lieu soit l'isomérisation du complexe pour former le complexe **IV-3** et le complexe **IV-5**. L'ajout d'un équivalent supplémentaire de NaHMDS a conduit à la formation d'une espèce majoritaire dont le phosphore résonne à 82,8 ppm avec la présence de cinq ou six autres espèces ainsi que le pro-ligand. Afin de réduire les chances de réactions secondaires, la base forte utilisée a été changée par une base plus modérée, le *tert*-butylate de potassium (Schéma IV-26).

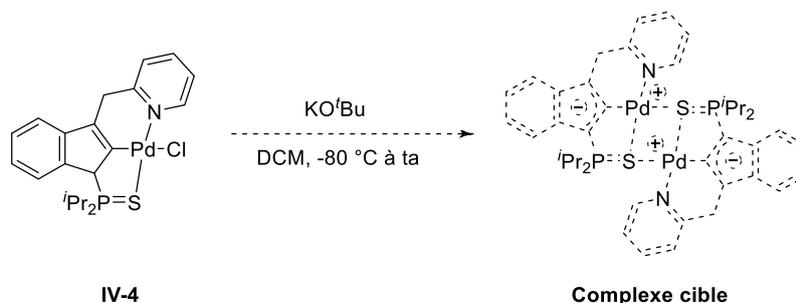


Schéma IV-26 : nouvelles conditions expérimentales pour la déprotonation du complexe IV-4.

Dans ces nouvelles conditions, avec un équivalent de base, le produit à 82,8 ppm est à nouveau formé mais une fois de plus les produits d'isomérisation de la double liaison du complexes **IV-4** sont présents. Avec deux équivalents de base le produit à 82,8 ppm est formé quantitativement, à 85 % d'après l'intégration en RMN du phosphore. Cependant, la RMN du proton associée à cette réaction n'est pas en accord avec la formation de l'espèce attendue mais plutôt en faveur d'une dégradation du produit de départ. En effet, le proton en ortho de l'azote de la pyridine, facilement identifiable aux alentours de 10 ppm, a été utilisé comme

référence pour effectuer les intégrations, révélant ainsi une intégration de 50 protons dans la zone des aromatiques et de 100 protons dans la zone correspondant aux aliphatiques. Or, vis-à-vis de ce signal, il est attendu une intégration de 8 dans la zone des protons aromatiques et une intégration de 12 dans la zone des protons aliphatiques. Cette stratégie ne semble donc pas aboutir à la formation du complexe désiré. Cela est peut-être dû à une gêne stérique trop importante pour permettre la formation du dimère attendu. En effet, dans le cadre du complexe bis-thiophosphinoyles, le ligand est symétrique et la gêne stérique des isopropyl du phosphore est loin. Par contre, avec le ligand dissymétrique, le bras pyridine apporte une gêne stérique plus importante au niveau du centre métallique. Cette différence entre les deux ligands peut, peut-être, expliquer pourquoi le dimère ne peut pas être obtenu dans le cas présent. Nous nous sommes donc tournés vers la deuxième stratégie dans le but de former des espèces monomères (Schéma IV-27).

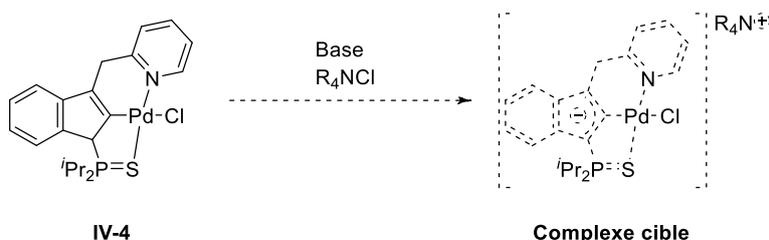


Schéma IV-27 : complexe cible de la seconde stratégie.

Le sel d'ammonium qui a été choisi est le chlorure de tétrabutylammonium. Ce dernier permet, de par la taille du cation, d'apporter une bonne stabilité aux complexes dont il est le contre ion, en plus de permettre une bonne solubilisation de ces derniers grâce aux chaînes alkyles. D'ailleurs ce sel a déjà prouvé son efficacité dans le cadre des complexes formés avec le ligand bis-thiophosphinoylé.¹⁸ Cependant, après avoir réalisé de nombreux tests et différentes optimisations, les réactions les plus propres ont mené, comme avec la stratégie précédente, à la formation de l'espèce à 82,8 ppm. Les signaux en RMN du proton de cette dernière nous font penser que cette espèce résulte d'une décomposition du complexe. Nous savons qu'après déprotonation, le palladium voit sa densité électronique s'accroître ce qui a pour effet d'affaiblir la liaison Pd-Cl. La délocalisation moins importante de cette densité électronique dans le cadre du ligand dissymétrique risque d'accroître cet impact sur la liaison Pd-Cl. De ce fait, même avec un excès de sel d'ammonium dans le milieu réactionnel la conservation de cette liaison semble rédhibitoire pour le complexe, conduisant à une espèce

électroniquement insaturé qui décompose. Nous avons donc décidé de mettre en place une nouvelle stratégie consistant à ajouter au milieu réactionnel un ligand de type L pour remplacer le chlorure et former un complexe monomère neutre (Schéma IV-28).

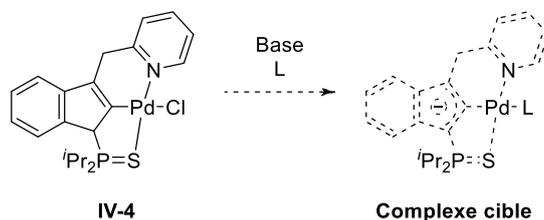


Schéma IV-28 : nouvelle stratégie envisagée employant un ligand L pour remplacer le chlorure.

c. Incorporation d'un ligand de type L

D'après les résultats précédents, un ligand de type L bon σ donneur mais également bon π accepteur est nécessaire pour stabiliser le complexe après la déprotonation. En effet, il semblerait que le chlorure, qui est un σ donneur faible et non π accepteur, ne peut pas coordiner le palladium du fait de l'augmentation de la densité électronique de ce dernier. L'utilisation d'un ligand π accepteur pourrait donc permettre l'obtention d'un complexe stable. Pour effectuer un premier test nous avons choisi la triphénylphosphine. En effet, cette dernière est à la fois σ donneuse et π accepteuse. De plus, les ligands phosphorés sont connus pour avoir une bonne affinité pour le palladium. Cette dernière permettra également l'obtention d'un complexe neutre après déprotonation, pouvant également favoriser sa stabilité. La RMN du phosphore sera également diagnostique de la coordination ou non de la triphénylphosphine. Le dichlorométhane a été choisi comme solvant de réaction et le *tert*-butylate de potassium comme base (Schéma IV-29).

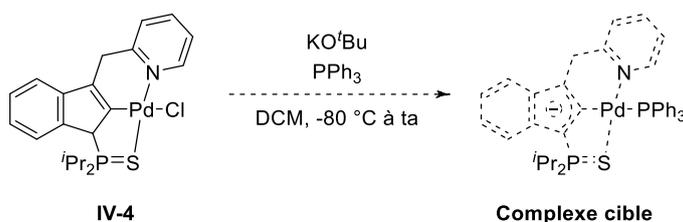
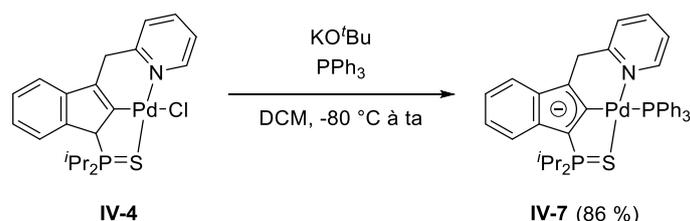


Schéma IV-29 : conditions expérimentales pour la déprotonation du complexe IV-4 en présence de PPh₃.

Dans ces conditions, la réaction conduit à la formation d'une seule espèce présentant deux signaux doublet en RMN du phosphore. Le premier de ces signaux est à 76,6 ppm et le deuxième à 17,8 ppm avec une constante de couplage phosphore-phosphore de 45,5 Hz. Ces données sont en accord avec la déprotonation du ligand et la coordination de la triphénylphosphine. En effet, après déprotonation, un blindage d'environ 10 ppm est attendu pour le signal correspondant au phosphore du ligand pince. De plus, le signal de la triphénylphosphine coordonnée au palladium dans un complexe similaire est décrit aux alentours de 18 ppm avec une constante de couplage $^3J_{PP}$ d'environ 50 Hz.²⁰ Le spectre RMN du proton montre la présence de 24 protons au total, en omettant les 15 protons de la triphénylphosphine (25 protons pour le complexe **IV-4**), indiquant qu'une déprotonation a bien eu lieu. De plus, aucun signal avec une constante de couplage au phosphore n'a été détecté, confirmant que le proton H1 n'est plus présent. Les signaux correspondant au bras pyridine (H10) résonnent toujours sous la forme d'un singulet à 4,47 ppm. En ce qui concerne le signal caractéristique du proton en ortho de l'azote de la pyridine, ce dernier est détecté à 8,13 ppm. Ce signal fortement blindé (pro-ligand à 8,56 ppm) peut, s'expliquer par la présence de triphénylphosphine. Les groupements de cette dernière à proximité de ce proton peuvent blinder ce signal avec les cônes d'anisotropie formés par les systèmes aromatiques. Ce phénomène impacte également le proton en méta de l'azote de la pyridine, le signal de ce dernier est identifiable à 5,71 ppm au lieu de 7,25 ppm dans le complexe **IV-4**. Les signaux des carbones ne sont cependant pas impactés, le carbone C15 résonne à 153,72 ppm (154,78 dans **IV-4**), le carbone C2 résonne à 163,25 ppm et est sous la forme d'un doublet dédoublé ($J_{CP} = 103.9$ Hz, $J_{CP} = 24.5$ Hz). Le signal du carbone C1 (83,87 ppm) est quant à lui légèrement déblindé (63,77 dans **IV-4**). Après filtration et précipitation avec du pentane le complexe est obtenu, sous la forme d'une poudre rouge foncée, avec un rendement de 86 % (Schéma IV-30).

Schéma IV-30 : synthèse du complexe **IV-7**.

Ce complexe est stable à l'état solide mais ne l'est cependant pas en solution. En effet, son temps de demi-vie est inférieur à 10 heures dans chloroforme et est de 21 heures dans le benzène. Nous avons donc voulu changer le ligand L pour stabiliser ce dernier. Cette instabilité provient peut-être de la gêne stérique entre la triphénylphosphine et le bras pyridine. Pour cette raison nous avons d'abord essayé d'utiliser des ligands peu encombrants comme le benzonitrile et l'acétonitrile. Cependant, dans ces deux cas le produit de décomposition, ayant un signal à 82,8 ppm en RMN du phosphore, est observé. Cette instabilité avec les nitriles étant peut-être liée à une interaction trop faible entre l'azote et le palladium, nous avons décidé d'employer de nouveau des ligands phosphorés.

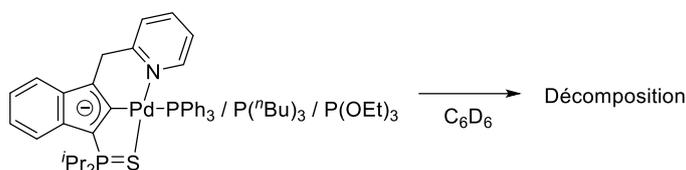


Schéma IV-31 : réaction de décomposition des différents complexes préparés.

Deux ligands aux propriétés très différentes ont été choisis. La tributylphosphine, fortement σ donneuse et peu π accepteuse, et le triéthylphosphite, faiblement σ donneur et bon π accepteur (Schéma IV-31). Ces derniers sont tous les deux moins encombrants que la triphénylphosphine. La coordination des deux ligands a été confirmée par RMN du phosphore avec la détection du doublet aux alentours de 77 ppm avec une constante de couplage phosphore-phosphore de l'ordre de 50 Hz. La décomposition des complexes ainsi préparés a été directement suivie par RMN du proton et du phosphore dans le benzène deutéré. Le complexe résultant de la déprotonation en présence de la tributylphosphine a un temps de demi-vie dans le benzène de 9 heures. En ce qui concerne le complexe avec le triéthylphosphite, son temps de demi-vie est de seulement 1 heure 30. Nous avons essayé de rationaliser ces résultats au regard des différentes propriétés des ligands phosphorés utilisés (Tableau IV-1).

	$t_{1/2}$ complexe (h)	σ donation	π accepteur	Angle de cône ($^\circ$)
$P(Ph)_3$	21	Bonne	Bon	145
$P(n-Bu)_3$	9,3	Très bonne	Faible	130
$P(OEt)_3$	1,5	Faible	Très bon	110

Tableau IV-1 : Propriétés des différentes phosphines utilisées et temps de demi-vie du complexe associé.

La tributylphosphine et le triéthylphosphite présentent des propriétés diamétralement opposées. En effet, la phosphine est un bon ligand σ donneur et faiblement π accepteur contrairement au phosphite qui est un bon ligand π accepteur et un σ donneur faible. La triphénylphosphine présente, quant à elle, des propriétés intermédiaires et c'est cette dernière qui permet l'obtention du complexe le plus stable. Une tendance claire concernant les propriétés électroniques nécessaires pour stabiliser le complexe n'a donc pas pu être identifiée. Il en est de même pour les propriétés stériques de ces ligands. En effet, une différence de seulement 15° de l'angle de cône entre la triphénylphosphine et la tributylphosphine entraîne une baisse drastique de la stabilité du complexe. Il semblerait donc que, comme la plupart du temps en chimie de coordination, la stabilité du complexe soit une question de balance finement ajustée.

Dans le but de sonder l'influence de l'hémilabilité du bras pyridine sur la stabilité du complexe des tests de décomposition de ce dernier ont été effectués dans un solvant coordonnant. En effet, si le bras pyridine se décoordine sous l'effet de la forte densité électronique du palladium, le métal se retrouve formellement tri-coordiné à 14 électrons de valence et n'est donc pas stable (Schéma IV-32).

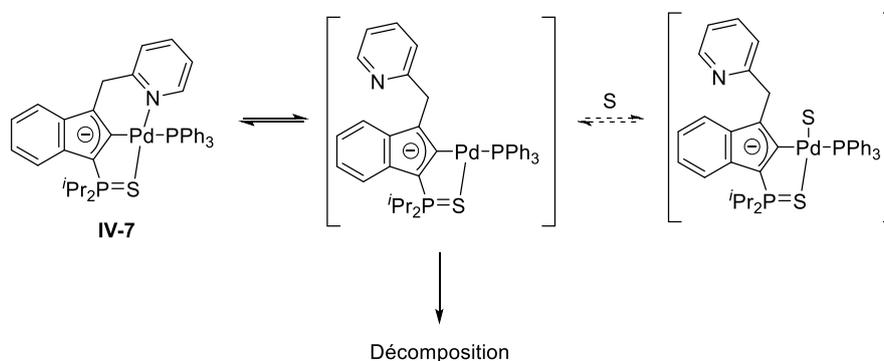


Schéma IV-32 : intermédiaire supposé conduisant à la décomposition du complexe IV-7.

La coordination du solvant devrait se faire *via* un mécanisme de type dissociatif. En effet, la formation de complexe pentavalent de palladium n'est généralement pas favorable (d'où l'intérêt d'utiliser le ligand hémilabile). De ce fait, afin de permettre la coordination d'un nouveau ligand au centre métallique, il est nécessaire de décoordonner dans un premier temps le bras pyridine. Cette étape est, a priori, un équilibre. L'incorporation d'un solvant coordonnant pourrait donc permettre de déplacer cet équilibre et donc réduire la quantité de palladium tri-coordiné dans le milieu et aboutir à un ralentissement de la décomposition. L'utilisation du

diméthylsulfoxyde comme solvant nous a paru approprié. En effet, ce solvant peut coordiner le centre métallique grâce au soufre, un atome « mou » selon la théorie HSAB. Dans ces conditions, le signal correspondant au proton en ortho de l'azote de la pyridine apparaît au même déplacement chimique que dans le complexe **IV-7** mais sous la forme d'un singulet large. Ce phénomène est également observé en RMN du phosphore. Deux singulets larges sont observables aux mêmes déplacements chimiques que le complexe **IV-7**. Cet élargissement des signaux peut traduire l'apparition d'un équilibre entre la forme « fermé » du complexe, le complexe **IV-7**, et la forme « ouverte » stabilisée par la coordination du solvant. Le temps de demi-vie du complexe est passé de 21 heures dans le benzène à environ 172 heures dans le DMSO. Ces observations sont donc en accord avec le fait que l'instabilité du complexe est potentiellement liée à l'hémilabilité du ligand.

4. Application du nouveau complexe en catalyse

Malgré l'instabilité du complexe préparé, nous avons voulu comparer son efficacité en tant que catalyseur pour la cycloisomérisation des acides alcyñoïques avec les complexes déjà étudiés par l'équipe.¹⁸ En effet, le complexe est tout de même suffisamment stable pour permettre des essais sur des substrats connus pour avoir des temps de réaction courts et donner ainsi des indices sur les capacités de ce nouveau complexe.

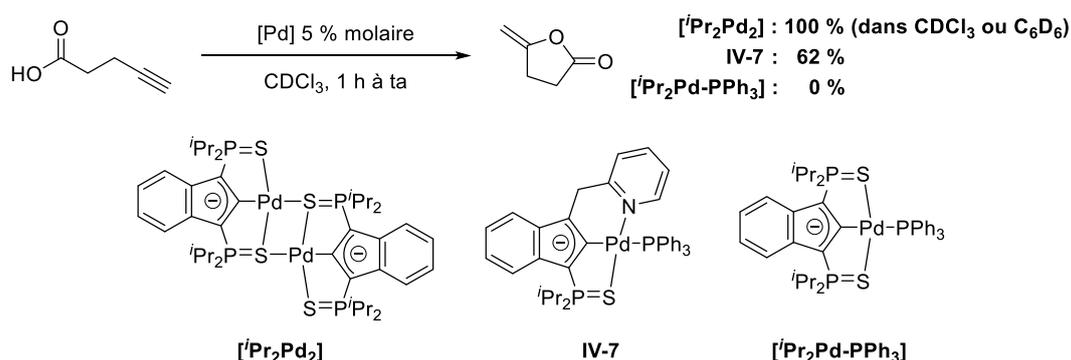


Schéma IV-33 : cycloisomérisation de l'acide 4-pentynoïque catalysé par trois complexes de palladium.

Un test a donc été effectué avec l'acide 4-pentynoïque (Schéma IV-33), ce substrat cyclise en trente minutes à température ambiante dans le chloroforme ou le benzène avec le dimère de palladium préparé par l'équipe. Dans ces mêmes conditions, après une heure de réaction un

rendement de 62 % est atteint avec le nouveau complexe. Même si le complexe **IV-7** est moins actif que le dimère de palladium précédemment employé, ce test semble indiquer que le caractère non-innocent du complexe est mis en jeu au cours du cycle catalytique. En effet, les travaux précédents ont démontré que cette réaction ne pouvait avoir lieu sans le site basique du ligand. De plus, la décooordination de la triphénylphosphine du centre métallique ne semble pas favorable dans ces conditions douces. Il semblerait donc que le bras pyridine joue son rôle de bras labile pour permettre la coordination et l'activation du substrat. D'ailleurs, si la même réaction est effectuée avec le complexe bis-thiophosphinoyle analogue, c'est-à-dire avec la triphénylphosphine coordonnée au centre métallique [**Pr₂Pd-PPh₃**], la conversion obtenue est de 0 % après une heure. Ce résultat semble donc confirmer que la triphénylphosphine ne peut pas se décoorder du palladium dans ces conditions pour permettre l'activation du substrat et donc que l'hémilabilité du nouveau ligand est impliquée.

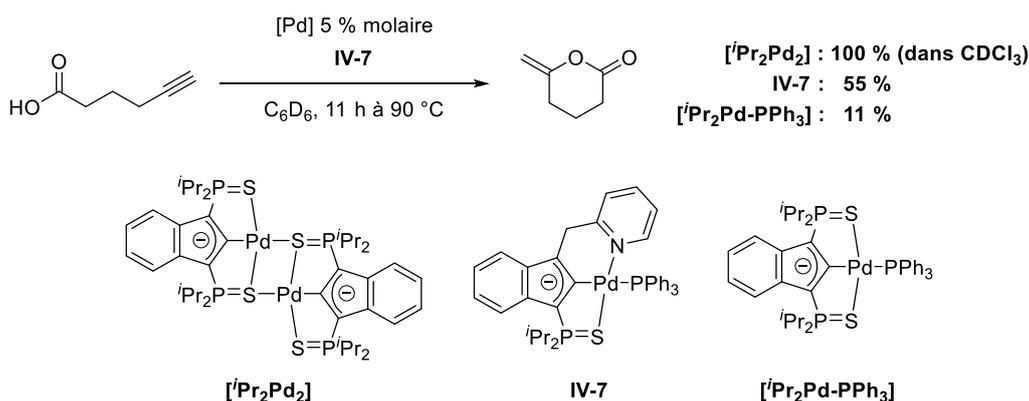


Schéma IV-34 : cycloisomérisation de l'acide 5-hexynoïque catalysé par trois complexes de palladium.

Nous avons ensuite sondé la capacité du même complexe **IV-7** dans le cadre d'un substrat plus difficile à cycliser (Schéma IV-34). L'acide 5-hexynoïque, qui forme un cycle à six chaînons après cyclisation, nécessite de chauffer le milieu réactionnel à 90 °C pour atteindre 100 % de conversion en dix heures avec le complexe bis-thiophosphinoyle de palladium. Cette réaction a été décrite dans le chloroforme cependant, afin de réduire la décomposition du complexe **IV-7**, nous avons effectué cette dernière dans le benzène. Au préalable, nous avons vérifié avec le substrat précédent que les temps de réaction étaient inchangés entre l'utilisation du chloroforme ou du benzène en tant que solvant. Dans ces conditions, le complexe **IV-7** permet d'atteindre une conversion de 55 % après 11 heures de réaction. Cette conversion est inférieure à celle obtenue avec le dimère indénydiide de palladium. Cependant, comme dans l'exemple précédent, la conversion reste supérieure à celle obtenue avec le complexe

analogue [$\text{Pr}_2\text{Pd-PPh}_3$]. Contrairement à la réaction précédente, dans laquelle ce complexe ne donne aucune conversion, dans ces conditions, après 11 heures de réaction une conversion de 11 % est obtenue. Cette faible conversion peut, peut-être, s'expliquer par la température de réaction qui permettrait au complexe d'agir uniquement comme une base ou alors qui pourrait permettre la décoordination de la triphénylphosphine. Dans les deux cas, le complexe **IV-7** reste tout de même plus efficace que son analogue. Ce résultat semble donc confirmer, une fois de plus, l'importance qu'a le bras pyridine, et sa potentielle labilité, sur l'activité du complexe. Le spectre RMN du phosphore après la réaction avec le complexe **IV-7** ne présente que des traces de signaux dans la région du complexe de départ. Un signal correspondant au ligand libre est présent à 70 ppm, une espèce inconnue résonne à 60 ppm et des signaux correspondant à de la triphénylphosphine coordonnée au palladium sont identifiés à 28 ppm. Le signal à 28 ppm peut, peut-être, correspondre à du tétrakis(triphénylphosphine) de palladium (0). La présence de cette espèce serait en accord avec la formation de ligand libre.²⁵ Le complexe est donc dégradé dans sa quasi-totalité. Cependant, ces espèces présentes en solution en fin de réaction ne sont pas connues pour catalyser ce type de cycloisomérisation. Cela peut d'ailleurs expliquer pourquoi la conversion ne dépasse pas les 55 %. L'activité catalytique observée peut donc être imputée au complexe **IV-7** et non pas à des produits de dégradation. Cette même observation a été faite dans le cadre de la cyclisation de l'acide 4-pentynoïque. Cette décomposition du complexe durant le processus peut expliquer pourquoi la conversion est faible comparativement au dimère de palladium. Concernant le complexe bis-thiophosphinoyle de palladium de triphénylphosphine, durant le processus seulement le complexe de départ est observé par RMN du phosphore.

Au vu des éléments précédents on peut supposer que la réaction de cycloisomérisation implique un mécanisme proche de celui décrit au cours de travaux antérieurs. Le site basique déprotonerait l'acide et le bras hémilabile permettrait la coordination de l'alcyne au centre métallique pour activer la triple liaison carbone-carbone et conduire à la cyclisation. Cependant, on peut également envisager que la décoordination de la pyridine permette à cette dernière d'agir comme une base. La RMN du phosphore indique que malgré des conditions douces, le complexe se décompose durant la réaction. Dans le but de s'assurer que

²⁵ E. Ye, H. Tan, S. Li, W. Y. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1120–1123.

la conversion obtenue avec le complexe **IV-7** peut provenir de l'hémilabilité du bras pyridine une étude stœchiométrique a été menée pour confirmer cette dernière.

5. Etude de l'hémilabilité du bras pyridine

Dans le but de mettre en évidence la capacité du bras pyridine à décoordonner le palladium pour libérer un site de coordination, différents tests ont été effectués sur le complexe **IV-4** du fait de sa meilleure stabilité comparativement au complexe **IV-7**.

a. Réaction avec la triphénylphosphine

La première stratégie envisagée a été de tirer profit de l'affinité du palladium pour des ligands mous, au détriment des ligands durs. Nous avons donc utilisé la triphénylphosphine pour essayer de décoordonner la pyridine (Schéma IV-35). La triphénylphosphine présente un bon compromis entre σ donation et π rétrodonation et est donc un bon ligand pour le palladium.

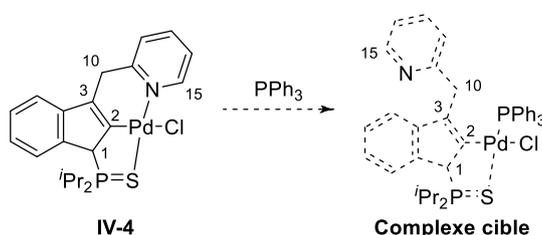


Schéma IV-35 : complexe cible par addition de triphénylphosphine sur le complexe **IV-4**.

Le suivi de la réaction, si elle procède comme nous l'attendons, peut être essentiellement mené grâce au déplacement chimique du proton de la pyridine situé en ortho de l'azote et à la RMN du phosphore. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, au cours de la partie traitant de la complexation (3.c. page 202), le déplacement chimique de ce proton est fortement influencé par la coordination ou non de la pyridine. Dans le complexe **IV-4** ce proton (H15) est à 9,70 ppm, après le déplacement de la pyridine par la triphénylphosphine on espère que le déplacement chimique de ce dernier soit aux alentours de 8,50 ppm, comme dans le cas du pro-ligand. La RMN du phosphore devrait quant à elle permettre l'observation de deux doublets, confirmant ainsi la coordination de la triphénylphosphine.

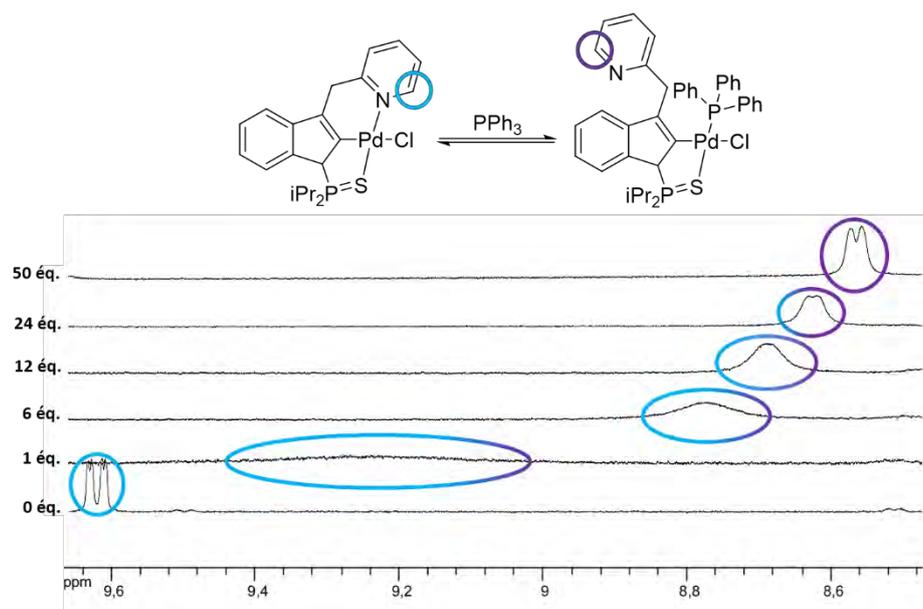


Schéma IV-36 : suivie par RMN du proton de l'ajout progressif de triphénylphosphine sur le complexe IV-4.

L'ajout d'un équivalent de PPh_3 conduit à l'élargissement des signaux du complexe (Schéma IV-36). Le signal correspondant au proton H15 de la pyridine, qui était un doublet dédoublé bien défini à 9,62 ppm avec une constante de couplage à 5,8 Hz dans le dichlorométhane deutéré, devient un signal très large à 9,25 ppm. Cette diminution du déplacement chimique est en accord avec ce que nous attendions. Cependant, ce signal est encore loin du signal du ligand libre et la perte d'une bonne définition de ce dernier semble indiquer que la réaction est un équilibre entre le complexe **IV-4** et le complexe cible (Schéma IV-37). Un effet similaire est observé par RMN du phosphore, le signal à 82,1 ppm correspondant au complexe **IV-4** n'est plus visible et un signal large apparaît à 80,9 ppm. La triphénylphosphine libre résonne bien à -5,18 ppm sous la forme d'un signal large et un autre signal très large dans la ligne de base est observé à 28,7 ppm correspondrait vraisemblablement à la PPh_3 coordonné. L'ajout progressif de PPh_3 , jusqu'à cinquante équivalents, conduit au blindage graduel du signal du proton H15 jusqu'à 8,48 ppm et permet de retrouver un signal mieux défini. Effectivement, le signal n'est plus un singulet large mais un doublet large avec une constante de couplage de 4,8 Hz. De plus le signal du bras pyridine (H10), qui est un singulet large à 4,12 ppm intégrant pour deux protons dans le complexe **IV-4**, apparaît sous la forme d'un système AM avec un signal pour un des deux protons à 4,14 et le second à 3,38 ppm. Ce dédoublement du signal peut provenir de l'absence de libre rotation du bras pyridine, ce qui peut corroborer la supposition de la coordination de la triphénylphosphine. En effet, la coordination d'un ligand tel que PPh_3 , fortement encombré, peut conduire à un blocage stérique de la géométrie du

complexe. En ce qui concerne, le signal du proton H1 qui était initialement à 4,77 ppm avec une constante de couplage de 20.7 Hz avec le phosphore dans le complexe **IV-4**, il est maintenant identifiable à 4,33 ppm avec une constante de couplage de 18.0 Hz. Toutes ces données sont en accord avec la formation du complexe désiré. Cependant, aucune constante de couplage de type phosphore-phosphore n'a été détectée en RMN. Cette absence de couplage est peut-être liée à l'équilibre entre le complexe **IV-4** et le complexe cible ou à la position *cis* de la triphénylphosphine par rapport au carbone C2. Les signaux larges observés par RMN du proton et du phosphore sont peut-être également la conséquence de cet équilibre. Le signal qui correspondrait à la triphénylphosphine coordonnée à environ 29 ppm est un signal très large dans la ligne de base. Le signal pouvant correspondre au phosphore du bras thiophosphinoyle du produit désiré résonne à 77,01 ppm. La formation du complexe avec la triphénylphosphine coordonnée au palladium par déplacement du bras pyridine semble donc possible. De plus, l'équilibre peut indiquer la capacité du bras pyridine à se décoordiner et à se recoordiner au palladium et donc confirmer l'hémilabilité du ligand. Dans le but de confirmer la formation du complexe des expériences RMN à basse température (- 60°C) ont été menées mais ces dernières n'ont rien donné de concluant.

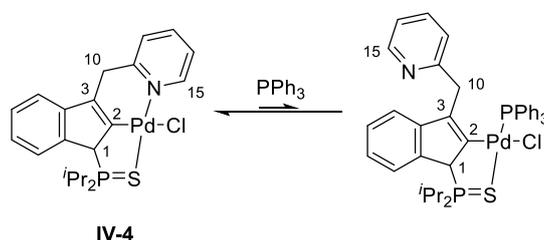


Schéma IV-37 : équilibre entre la coordination du bras pyridine et la triphénylphosphine.

b. Réaction avec l'isonitrile

Afin de confirmer que la nécessité de ce large excès de triphénylphosphine est liée à l'encombrement stérique de cette dernière nous avons décidé d'employer un ligand moins encombré. Notre choix s'est porté sur le 2,6-diméthylphényl isonitrile pour remplacer la triphénylphosphine. En effet, les isonitriles sont de bons ligands L de par leur σ donation et leur caractère π accepteur. De plus, le 2,6-diméthylphényl isonitrile est un ligand linéaire et la gêne stérique générée par les groupements méthyles est loin du centre métallique.

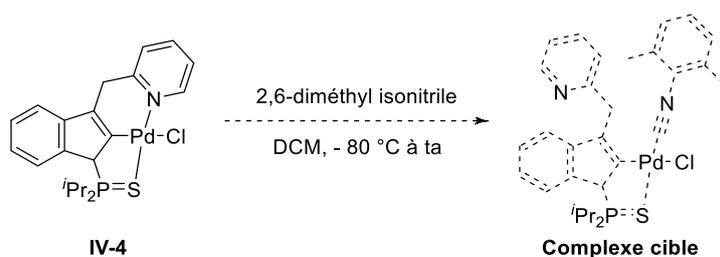


Schéma IV-38 : complexe cible par addition de 2,6-diméthyl isonitrile sur le complexe IV-4.

Ici, deux équivalents sont nécessaires pour convertir l'intégralité du complexe IV-4. Cependant, dans ce cas, contrairement à l'emploi de la triphénylphosphine, la nécessité d'un excès d'isonitrile n'est pas liée à un équilibre thermodynamique de la réaction mais à une réaction d'insertion de ce nouveau ligand dans la liaison Pd-C2.²⁶ La réaction est quantitative et instantanée. Cependant la complexité des spectres RMN ne permet pas une caractérisation univoque en solution. Afin de confirmer la formation du produit des cristaux ont été préparés par diffusion liquide-liquide DCM/pentane (à ta). La structure cristalline du composé a permis de confirmer par diffraction des rayons X la formation du produit d'insertion (Figure IV-8).

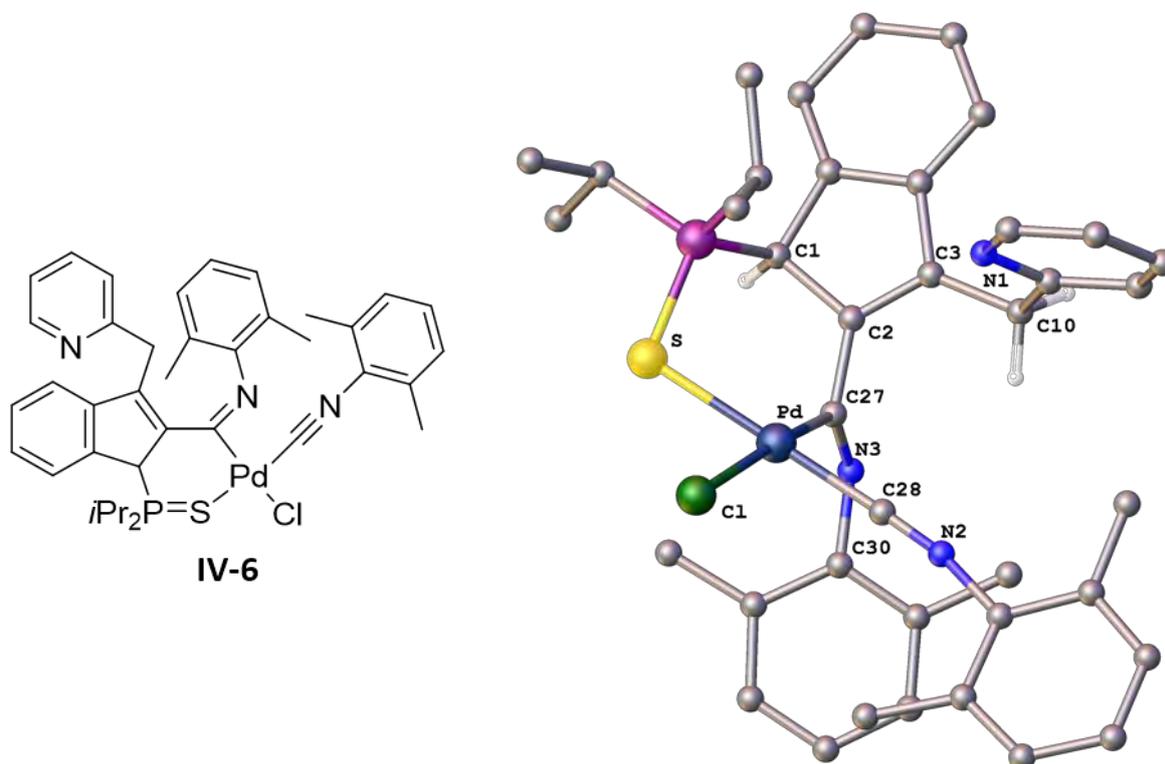


Figure IV-8 : structure du complexe IV-6.

²⁶ M. Gagliardo, N. Selander, N. C. Mehendale, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, K. J. Szabó, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 4800–4809.

Le palladium n'est pas lié à C2 mais aux atomes C27, C28, S et Cl et est dans une géométrie plan carré légèrement distordue. En effet, l'angle C27-Pd-Cl est de 171,8 ° et l'angle C28-Pd-S de 177,7 °. La liaison Pd-C27 est de 2,009 Å, cette longueur est plus courte que dans le cas du complexe **IV-5** (2,047 Å). Ce raccourcissement de la liaison est peut-être dû au fait que le palladium subit une contrainte géométrique moins forte dans le complexe **IV-7**. Le palladium s'inscrit ici dans un métallacycle à six chaînons de conformation chaise et l'angle S-Pd-C27 est proche de 90 ° (90,8 °). La valeur de l'angle S-Pd-C2 est de 92,5 ° dans le complexe **IV-5**, il semblerait donc que la formation de ce métallacycle à six chaînons permet au palladium d'adopter une géométrie plus favorable. La liaison Pd-C28 (1,956 Å) est plus courte que la liaison Pd-C27 et l'angle C28-N2-C29 est de 168,9 °. Ces valeurs semblent indiquer une rétrodonation du palladium dans les orbitales π^* de la liaison C28-N2. L'angle de la liaison C27-N3-C30 (124,0 °) ainsi que la longueur de liaison C27-N3 (1,264 Å) confirme la présence d'une liaison double entre ces deux atomes. Le caractère sp^2 du carbone C27 est également confirmé par la somme des angles de ce dernier ($\Sigma_{C27} = 359,9^\circ$). Le bras pyridine est en *anti* de la liaison C1-H1 et la proximité du groupement isonitrile coordonné peut induire une répulsion, bloquant ainsi la rotation de ce bras. Les signaux RMN correspondant à cette structure sont en accord avec la supposition faite concernant le déplacement chimique attendu pour le proton en ortho de la pyridine. En effet, dans le complexe **IV-7** la fréquence de résonance de ce proton (H15) est un doublet large à 8,32 ppm avec une constante de couplage proton-proton de 5,0 Hz. Ces valeurs sont quasiment identiques à celles du pro-ligand. Les protons du bras pyridine (H10) forment, à nouveau, un système AM avec un signal à 4,96 ppm et le seconde à 4,53 ppm. Ceci indique que le bras pyridine, même décoordiné du centre métallique, est bloqué dans sa libre rotation par les isonitriles coordonnés au palladium. Le signal du proton H1 est facilement identifiable à 5,57 ppm grâce à sa constante de couplage avec le phosphore de 20,8 Hz.

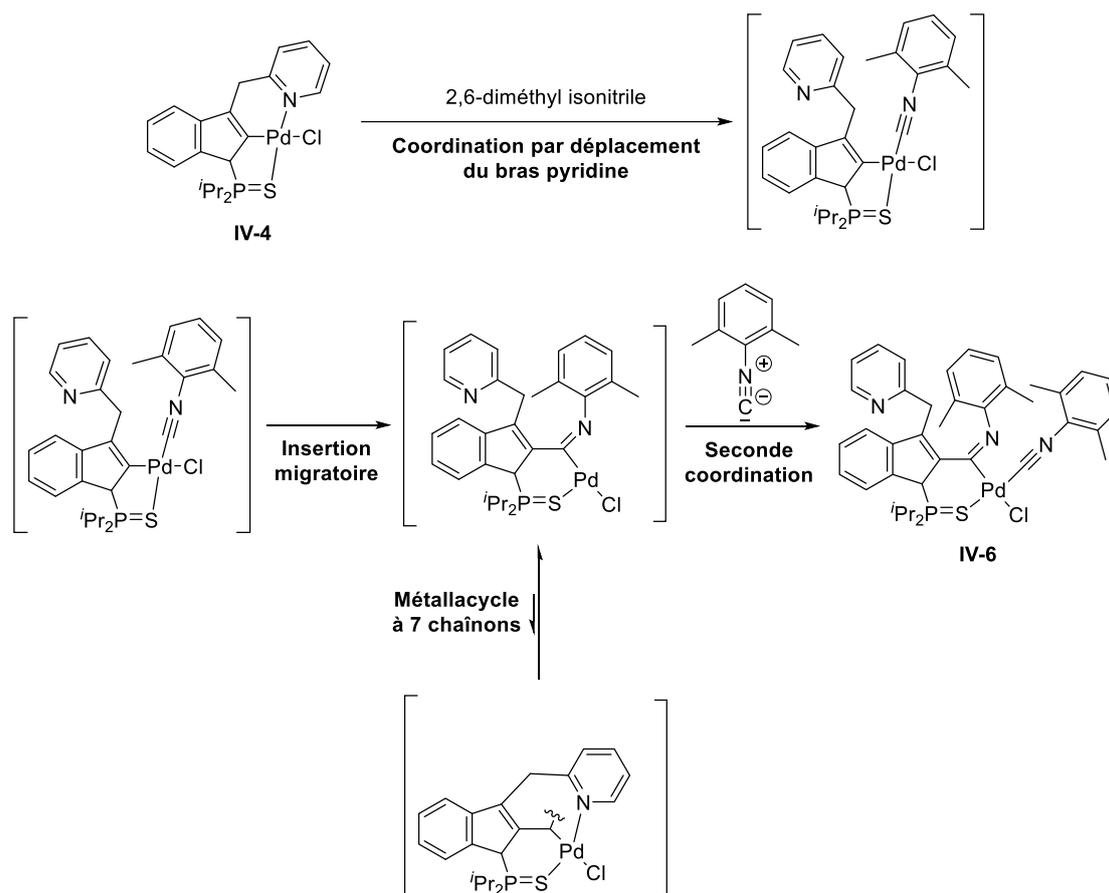


Schéma IV-39 : mécanisme de formation du complexe IV-6 à partir du complexe IV-4.

Lorsque la réaction est effectuée avec un seul équivalent d'isonitrile seulement un demi-équivalent du complexe **IV-4** est consommé et le même produit **IV-6** est formé. Le premier isonitrile, qui se coordine au palladium, *via* le déplacement du bras pyridine, s'insère rapidement dans la liaison palladium-carbone. Cette insertion peut être favorisée soit par la recoordination du bras pyridine soit par la coordination d'un second isonitrile. L'insertion migratoire supposée conduirait à une expansion des deux métallacycles. Le métallacycle alors formé avec le bras pyridine serait de sept chaînons. Cette taille de cycle étant fortement défavorable, il est préférable de coordonner une seconde molécule d'isonitrile (Schéma IV-39).

La réaction entre l'isonitrile et le complexe **IV-4** permet de dire que le bras pyridine peut être déplacé pour offrir un site de coordination sur le palladium. De plus, la réaction entre la triphénylphosphine et ce même complexe semble indiquer, de par l'équilibre observé, que ce même bras pyridine peut se décoordiner du centre métallique mais également se recoordiner pour assurer la stabilité du complexe. On a cependant voulu confirmer cette réversibilité qui fait partie de la définition d'hémilabilité. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser un acide

organique afin de décoordonner la pyridine par protonation. L'utilisation, par la suite, d'une base devrait permettre de déprotoner la pyridine afin qu'elle se recoordine au palladium.

c. Réaction de protonation et déprotonation de la pyridine

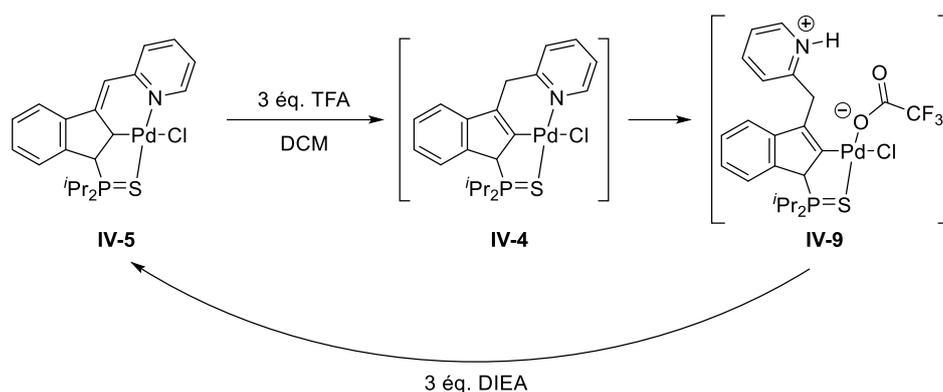


Schéma IV-40 : décooordination et reoordination du bras pyridine par protonation et déprotonation de la pyridine.

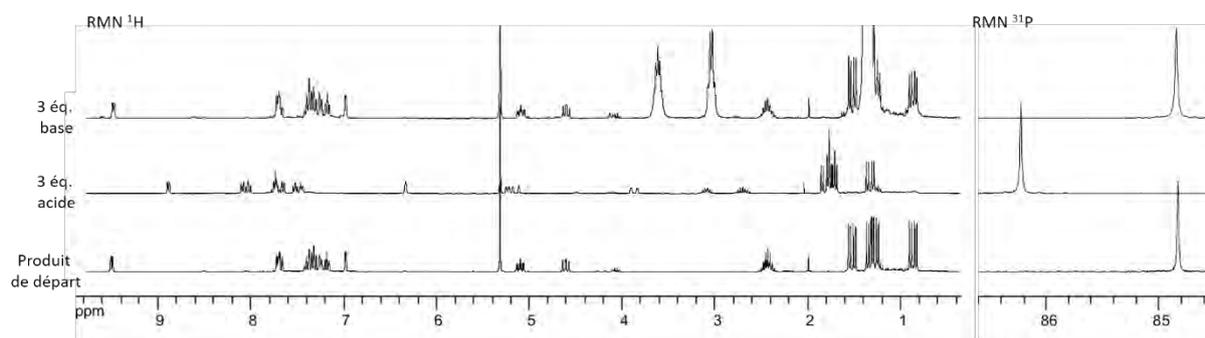


Figure IV-9 : suivi réactionnel par RMN du proton et du phosphore.

L'ajout d'un équivalent d'acide trifluoroacétique sur le complexe **IV-5** conduit immédiatement à l'observation de deux produits, le complexe **IV-4** et un nouveau produit identifiable par un déplacement chimique de 86,22 ppm en RMN du phosphore. L'ajout de deux équivalents d'acide supplémentaires mène à la formation quantitative de ce produit qui correspond à la protonation de la pyridine et donc à la forme « ouverte » du complexe (Schéma IV-40 et Figure IV-9). Le bras du complexe **IV-5** étant rigide, la décooordination de la pyridine est difficilement envisageable avec ce dernier. Il semble nécessaire que, dans un premier temps, la double liaison s'isomérise pour former le complexe **IV-4**. Cette isomérisation est sans doute facile en milieu acide et facilite par la suite la décooordination de la pyridine qui peut alors être

protonée. Le proton caractéristique en ortho de la pyridine passe donc de 9,50 ppm à 8,89 ppm. Le signal correspondant au proton directement lié à l'azote a été identifié à 6,29 ppm. Comme pour le complexe formé avec la triphénylphosphine et avec l'isonitrile, les protons H10 forment un système AM du fait de la contrainte géométrique empêchant la libre rotation du bras. Ces protons sont facilement identifiables de par leur léger effet de toit et les constantes de couplage. Un des deux signaux est donc à 5,10 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 20,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz) et le deuxième est à 3,83 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 20,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz). Ce blocage de conformation pourrait provenir de la coordination de l'ion trifluoroacétate. Cependant aucune donnée ne permet de confirmer cette affirmation. Enfin, le signal du proton H1 a été identifié à 5,19 ppm avec une constante de couplage au phosphore de 9,1 Hz. Ces données semblent donc en accord avec la structure du complexe **IV-8**.

L'ajout de trois équivalents de diisopropyléthylamine sur ce nouveau complexe permet de déprotoner la pyridine, de recoordiner le palladium et d'isomériser de nouveau la double liaison pour reformer le complexe **IV-5** (Schéma IV-40 et Figure IV-9).

La décooordination et coordination par protonation puis déprotonation de l'azote du bras pyridine permet d'affirmer que le ligand est bien hémilabile au sens propre du terme. C'est-à-dire que ce dernier peut détacher un de ces bras du centre métallique pour libérer un site de coordination mais est également capable de recoordiner ce bras si nécessaire. Ces résultats semblent donc confirmer que l'activité catalytique observée avec complexe **IV-6** est liée à l'hémilabilité du ligand en plus de son caractère non-innocent.

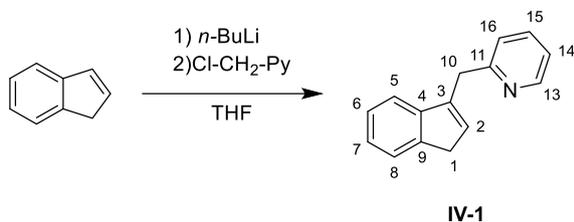
C. Conclusions et perspectives

La préparation d'un pro-ligand pince de type SCN et sa coordination *via* une C-H activation sur le palladium (II) a conduit à la formation de complexes pince originaux. Un des deux bras du ligand forme un métallacycle à cinq chaînons et grâce à une interaction « mou – mou » permet une bonne coordination du palladium. Au contraire, le second bras forme un métallacycle à six chaînons et le contraste « mou / dur » qu'il y a entre le centre métallique et l'azote permet la labilité de ce dernier pour libérer un site de coordination. Cette hémilabilité supposée a pu être démontrée à travers le déplacement du bras pyridine avec une phosphine ou un isonitrile

mais également par des réactions acido-basiques. La déprotonation du ligand a ensuite permis de générer le caractère non-innocent de ce dernier mais le complexe ainsi obtenu s'est révélé instable en solution. Son temps de demi-vie a pu être augmenté avec la coordination d'une phosphine afin de nous permettre de sonder ses capacités catalytiques. Grâce au caractère non-innocent du ligand, ainsi que son hémilabilité, le complexe s'est révélé être un catalyseur des réactions de cycloisomérisation d'acides alcynoïques. Cependant son instabilité n'a pas permis d'atteindre les conversions complètes des substrats. Cette instabilité résulte peut-être de la labilité trop prononcée du bras pyridine. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour pallier à ce problème lorsque le complexe est sous la forme indénediide. Une première solution serait de changer le palladium par du nickel. Cela permettrait une meilleure affinité avec le groupement pyridine mais peut également entraîner une dissociation plus favorable du groupement thiophosphinoyle. Sans changer de métal la solution pourrait venir des groupements sur le phosphore. Des groupements plus donneurs que les isopropyles pourraient permettre une stabilisation suffisante, pour étendre la durée de vie, d'un éventuel intermédiaire tri-coordiné de palladium résultant de la labilité du bras pyridine. Un bras méthylène-phosphine devrait aussi permettre d'accroître la stabilité du système. Finalement, une des solutions ne nécessitant aucune modification du complexe serait de trouver le groupement L approprié. Comme nous l'avons vu avec l'utilisation de différents ligands phosphorés, le changement de ligand L permet d'impacter la stabilité du complexe. Un ligand fortement π accepteur mais également bon σ donneur et peu encombré pourrait permettre la stabilisation souhaitée. Le monoxyde de carbone pourrait, par exemple, être un bon candidat. Un complexe indénediide stable permettrait l'exploration de réactivités uniques impliquant une hémilabilité du ligand pince ainsi que la coopérativité métal-ligand.

D. Partie expérimentale

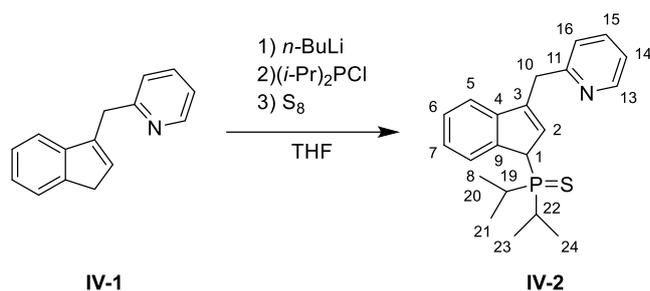
1. Incorporation du bras pyridine



In a 250 mL round-bottomed schlenk, to a solution of indene (2.3 mL, 0.020 mol) in THF (100 mL) at -80°C was added *n*-BuLi (12.5 mL of a 1.6 M hexane solution, 0.020 mol) dropwise. The solution was stirred at this temperature during 0.5 hours and then was allowed to warm to room temperature and stirred during 0.5 hours. Then, a solution of Cl-CH₂-Pyridine (2.2 mL, 0.020 mol in 10 mL of THF), prepared according to the literature,¹⁵ was added dropwise at -80°C , the reaction mixture was stirred at this temperature during 0.5 hours and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After the addition of 50 mL of water the organic products were extracted 3 times with 100 mL of DCM. The combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and evaporated. The residue was purified by silica gel flash chromatography (80 g). The impurities were first eluted with 100% pentane (5 CV) and then 90:10 pentane/EtOAc (5 CV). Finally the product **IV-1** was eluted with a mixture 80:20 pentane/EtOAc (10 CV) to afford a pale yellow oil in 90% yield (3.7 g).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 8.58 (m, 1H, H13), 7.57 (m, 1H, H15), 7.46 (m, 1H, H8), 7.29 (m, 1H, H6), 7.24 (m, 1H, H5), 7.21 (m, 1H, H16), 7.20 (m, 1H, H7), 7.13 (m, 1H, H14), 6.26 (m, 1H, H2), 4.12 (m, 2H, H10), 3.39 (m, 2H, H1); **¹³C{¹H}-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} 159.7 (s, C11), 149.4 (s, C13), 145.0 (s, C3), 144.6 (s, C9), 142.1 (s, C4), 136.6 (s, C15), 130.7 (s, C2), 126.2 (s, C5), 124.8 (s, C7), 123.9 (s, C8), 123.2 (s, C16), 121.5 (s, C14), 119.7 (s, C6), 38.0 (s, C1), 37.5 (s, C10). **HRMS** (ESI): *m/z* [M+H]⁺ Calcd: 208.1121, Found: 208.1123.

2. Synthèse du pro-ligand

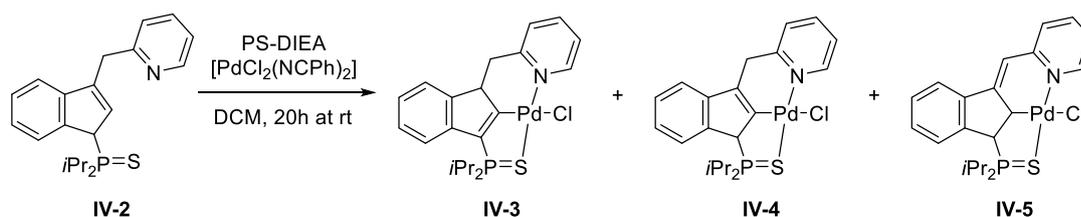


In a 250 mL round-bottomed schlenk, to a solution of **IV-1** (3.7 g, 0.018 mol) in THF (100 mL) at -80°C was added *n*-BuLi (11.2 mL of a 1.6 M hexane solution, 0.018 mol) dropwise. The solution was stirred at this temperature during 0.5 hours and then was allowed to warm to room temperature and stirred during 0.5 hours. Then, a solution of $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ (2.9 mL, 0.018 mol in 10 mL of THF) was added dropwise at -80°C , the reactional mixture was stirred at this temperature during 0.5 hours and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Finally, the crude is transferred *via* cannula to a 250 mL round-bottomed schlenk, containing elemental sulfur (1.10 g, 0.036 mmol). The reactional mixture was stirred during 2h. After the addition of 100 mL of a saturated solution of NaHCO_3 the organic products was extracted 3 times with 50 mL of DCM and was washed with a saturated solution of NaHCO_3 and then water. The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 and evaporated. The residue was purified by silica gel flash chromatography. The impurities were first eluted with 100% pentane and then 80:20 pentane/EtOAc. Finally the product **IV-2** was eluted with a gradient from 60:40 pentane/EtOAc to 100% EtOAc to afford a highly viscous brown oil in 76% yield (4.7 g).

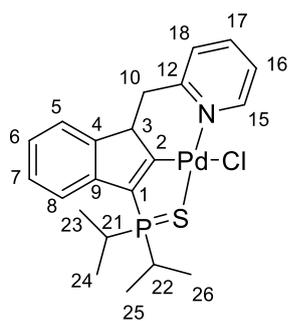
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 70.2 (s). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 8.55 (m, 1H, H13), 8.07 (m, 1H, H8), 7.60 (m, 1H, H14), 7.37 (m, 1H, H5), 7.32 (m, 1H, H7), 7.24 (m, 1H, H6), 7.21 (m, 1H, H16), 7.15 (m, 1H, H15), 6.36 (m, 1H, H2), 4.26 (m, 1H, H1), 4.11 (m, 2H, H10), 2.22 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H22), 2.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H19), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H24), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H23), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H21), 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H20); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 8.55 (m, 1H, H13), 8.07 (m, 1H, H8), 7.60 (m, 1H, H14), 7.37 (m, 1H, H5), 7.32 (m, 1H, H7), 7.24 (m, 1H, H6), 7.21 (m, 1H, H16), 7.15 (m, 1H, H15), 6.36 (m, 1H, H2), 4.26 (m, $^2J_{\text{HP}} = 23.4$ Hz, 1H, H1), 4.11 (m, 2H, H10), 2.22 (m, 1H, H22),

2.03 (m, 1H, H19), 1.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 16.8$ Hz, 3H, H24), 1.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 16.8$ Hz, 3H, H23), 1.03 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 16.8$ Hz, 3H, H21), 0.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 16.8$ Hz, 3H, H20); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 158.8 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, C11), 149.6 (s, C13), 144.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C9), 144.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, C3), 141.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C4), 136.7 (s, C14), 128.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, C2), 127.6 (s, C7), 125.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, C8), 125.6 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C6), 123.2 (s, C16), 121.7 (s, C15), 120.4 (s, C5), 51.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.0$ Hz, C1), 37.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, C10), 28.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 30.8$ Hz, C22), 27.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz, C19), 17.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C21), 17.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C24), 17.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C23), 16.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C20). **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd: 356.1596, Found: 356.1602.

3. Synthèse des complexes pince SCN

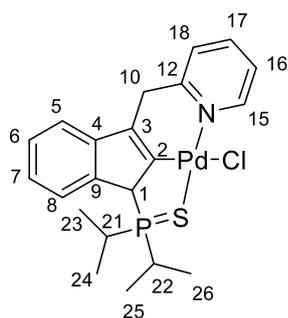


In a schlenk, to a suspension of PS-DIEA (233.3 mg at 3 mmol/g) and $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$ (268.5 mg, 0.7 mmol) in DCM (9 mL) was added under stirring a solution of **IV-2** in DCM (248.8 mg, 0.7 mmol in 1 mL). The solution was stirred at room temperature during 20 hours. The reaction media was filtered over celite and then the products was then extracted 3 times with 2 mL of DCM. The combined organic phases were evaporated and the residue was purified by silica gel flash chromatography. The products **IV-3**, **IV-4** and **IV-5** was eluted with 100% DCM to afford 52.5 mg of a pale reddish powder, 78.9 mg of a yellowish powder and 58.9 mg of an orange powder, respectively for IV-3, IV-4 and IV-5 (overall yield = 57 %).



IV-3

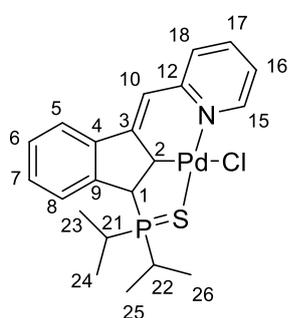
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 81.9 (s); **^1H -NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 9.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H15), 7.85 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H18), 7.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H8 and H17), 7.33 (m, 1H, H16), 7.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H7), 7.18 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, H6), 7.16 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H5), 3.46 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, H10), 3.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, H3), 2.74 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz, 1H, H10) 2.71 (m, 1H, H22), 2.60 (m, 1H, H21), 1.46 – 1.27 (12H, H26, H25, H24 and H23); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 191.57 (d, $J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz, C2), 158.87 (s, C12), 155.10 (s, C15), 143.49 (d, $J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, C4), 143.07 (d, $J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz, C9), 138.50 (s, C18), 135.50 (d, $J_{\text{CP}} = 92.0$ Hz, C1), 127.38 (s, C7), 125.60 (s, C17), 124.01 (s, C6), 123.34 (s, C8), 122.86 (s, C16), 117.99 (d, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C5), 52.64 (d, $J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz, C3), 39.45 (d, $J_{\text{CP}} = 0.7$ Hz, C10), 27.37 (d, $^2J_{\text{CP}} = 44.9$ Hz, C21), 26.06 (d, $^2J_{\text{CP}} = 44.5$ Hz, C22), 17.45 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 16.95 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 16.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 16.03 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$). **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ Calcd: 460.0480, Found: 460.0470.



IV-4

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 81.9 (s); **^1H -NMR** (500 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 9.70 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H15), 7.75 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H17), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H18), 7.37 (m, 1H, H8) 7.36 (m, 2H, H_{AroInd}), 7.25 (drdd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, H16), 7.11 (m, 1H, H_{AroInd}), 4.78 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 20.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H, H1), 4.12

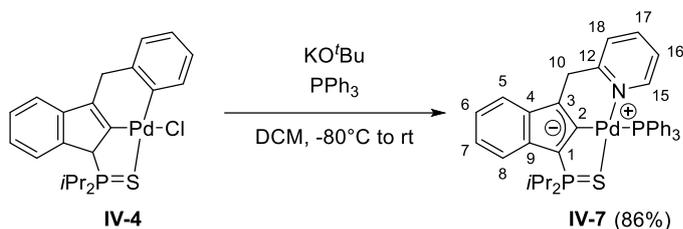
(brs, 2H, H10), 2.78 (m, 1H, H22), 1.83 (m, 1H, H21), 1.63 (dd, $^3J_{HP} = 17.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H26), 1.49 (dd, $^3J_{HP} = 17.4$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H25), 0.97 (dd, $^3J_{HP} = 17.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 6H, H24 and H23); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 156.59 (d, $^5J_{CP} = 1.0$ Hz, C12), 154.78 (s, C15), 153.61 (d, $^2J_{CP} = 1.2$ Hz, C2), 145.58 (d, $^3J_{CP} = 3.6$ Hz, C4), 140.42 (d, $^2J_{CP} = 1.9$ Hz, C9), 137.98 (s, C17), 133.24 (d, $^3J_{CP} = 8.3$ Hz, C3), 128.03 (d, $J_{CP} = 1.5$ Hz, C_{AroInd}), 125.05 (s, C18), 123.44 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, C8), 123.10 (d, $J_{CP} = 1.6$ Hz, C_{AroInd}), 122.65 (s, C16), 117.80 (s, C6), 63.77 (d, $^1J_{CP} = 45.8$ Hz, C1), 37.48 (d, $^4J_{CP} = 0.9$ Hz, C10), 25.37 (d, $^1J_{CP} = 41.5$ Hz, C21), 24.57 (d, $^1J_{CP} = 39.6$ Hz, C22), 17.56 (d, $^2J_{CP} = 2.5$ Hz, C26), 17.31 (d, $^2J_{CP} = 3.0$ Hz, C24), 17.26 (d, $^2J_{CP} = 2.7$ Hz, C25), 16.84 (d, $^2J_{CP} = 2.7$ Hz, C23). **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ Calcd: 460.0480, Found: 460.0481.



IV-5

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 82.5 (s); ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 9.61 (d, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, 1H, H15), 7.69 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H8), 7.66 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, H18), 7.39 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H6), 7.34 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H7), 7.27 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, H17), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H5), 7.17 (dd, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $^4J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, H16), 6.94 (brs, 1H, H10), 5.12 (brdd, $^3J_{HP} = 11.3$ Hz, $^3J_{HH} = 11.3$ Hz, 1H, H2), 4.63 (dd, $^2J_{HP} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 11.3$ Hz, 1H, H1), 2.50 (m, 1H, H22), 2.47 (m, 1H, H21), 1.56 (dd, $^3J_{HP} = 16.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H24), 1.39 (dd, $^3J_{HP} = 17.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 3H, H26), 1.33 (dd, $^3J_{HP} = 16.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, H23), 0.84 (dd, $^3J_{HP} = 16.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 3H, H25); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} 154.46 (s, C15), 154.35 (s, C9), 152.77 (s, C12), 141.76 (d, $^3J_{CP} = 4.2$ Hz, C4), 141.33 (d, $^2J_{CP} = 5.4$ Hz, C3), 137.83 (s, C18), 129.73 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, C7), 128.68 (d, $^5J_{CP} = 3.0$ Hz, C6), 124.54 (d, $^4J_{CP} = 3.4$ Hz, C5), 122.56 (s, C17), 122.39 (s, C16), 122.13 (d, $^3J_{CP} = 2.4$ Hz, C8), 115.48 (d, $^4J_{CP} = 1.8$ Hz, C10), 53.56 (d, $^1J_{CP} = 54.0$ Hz, C1), 37.05 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, C2), 28.02 (d, $^1J_{CP} = 42.6$ Hz, C22), 25.76 (d, $^1J_{CP} = 32.7$ Hz, C21), 19.00 (d, $^2J_{CP} = 2.9$ Hz, C26), 17.23 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, C24), 16.55 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, C25), 16.11 (d, $^2J_{CP} = 2.2$ Hz, C23).

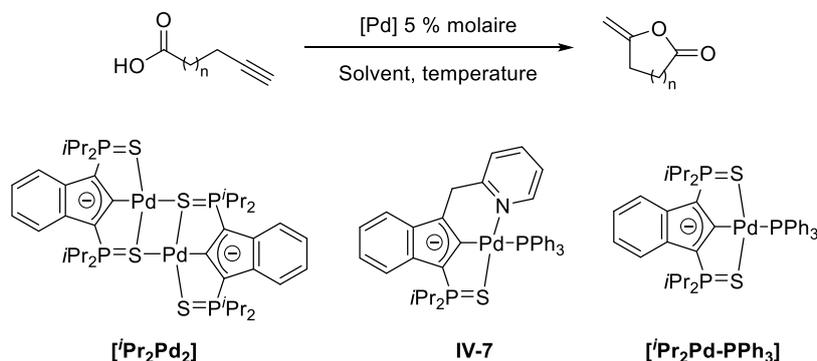
4. Déprotonation des complexes pince SCN



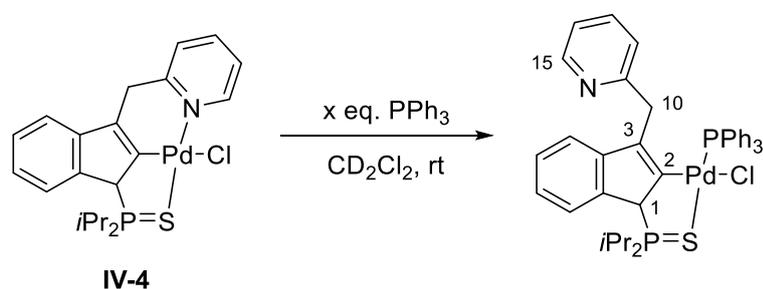
In a schlenk, **IV-4** (40 mg, 0.08 mmol), potassium *tert*-butoxide (9 mg, 0.08 mmol), triphenylphosphine (21 mg, 0.08 mmol) and DCM (4 mL) was added in the schlenk at -80°C . Then the reactional media was allowed to warm to room temperature overnight. The reactional mixture was filtered *via* cannula, the product was extracted two times with 2 mL of DCM and precipitated with pentane. After drying under vacuum the product **IV-7** was obtained as a dark red powder in 86% yield (50 mg).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6): δ_{ppm} 76.6 (d, $^3J_{\text{PP}} = 45.5$ Hz, P=S), 17.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 45.5$ Hz, PPh_3); ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ_{ppm} 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1H, H15), 7.93 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{AroInd}), 7.70 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ortho-PPh}_3}$), 7.60 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_{AroInd}), 7.42 (m, 1H, H_{AroInd}), 7.35 (m, 1H, H_{AroInd}), 6.99-6.97 (m, 9H, $\text{H}_{\text{para-PPh}_3}$ and $\text{H}_{\text{meta-PPh}_3}$), 6.53 (m, 1H, H18), 6.52 (m, 1H, H17), 5.71 (m, 1H, H16), 4.40 (s, 2H, H10), 2.44 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.27 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 16.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 1.11 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ_{ppm} 163.25 (dd, $J_{\text{CP}} = 103.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 24.5$ Hz, C2), 163.06 (s, C12), 153.92 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C15), 136.68 (s, C17), 134.85 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C9), 134.55 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, $\text{C}_{\text{o-PPh}_3}$), 133.89 (d, $^3J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, C_{AroInd}), 132.66 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.4$ Hz, $\text{C}_{\text{i-PPh}_3}$), 132.26 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C4), 129.87 (s, $\text{C}_{\text{p-PPh}_3}$), 128.41 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $\text{C}_{\text{m-PPh}_3}$), 124.67 (s, C18), 120.10 (s, C16), 116.07 (s, C_{AroInd}), 116.06 (s, C_{AroInd}), 115.35 (s, C_{AroInd}), 102.71 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C3), 83.87 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 118.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C1), 38.63 (s, C10), 26.63 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.1$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 16.73 (s, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$), 16.36 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{H}_3\text{C}_{i\text{Pr}}$).

5. Procédure générale des catalyses

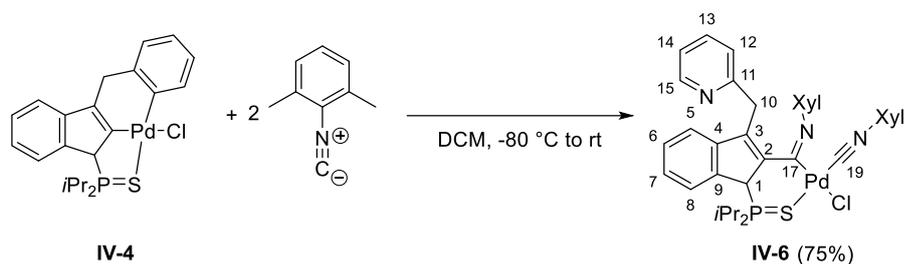


In a NMR pressure tube, alkynoic acid (0.050 mmol) and complex (5 mol. % [Pd]) in 0.5 mL of solvent (C_6D_6 or CDCl_3) were heated at the corresponding temperature (90 °C or 25 °C) under argon atmosphere. The progress of the reaction was monitored by ^1H NMR.

6. Mise en évidence de l'hémilabilité avec PPh_3 

In a NMR pressure tube, complex **IV-4** (10 mg, 0.020 mmol) and the corresponding amount of PPh_3 (from 5 mg, 0.0020 mmol to 250 mg, 1.0 mmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.4 mL) under argon atmosphere. The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR.

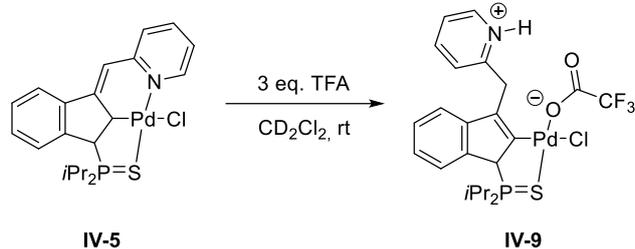
7. Mise en évidence de l'hémilabilité avec l'isonitrile



In a schlenk, to a solution of **IV-4** (10 mg, 0.02 mmol) in DCM (4 mL) cooled down at -80°C a solution of 2,6-dimethyl isocyanide (5.2 mg, 0.04 mmol) in DCM (1 mL) was added dropwise at this temperature under stirring. Then the reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The solvent was removed under vacuum to give the desired product **IV-6** as a yellow powder. No further purification was needed, conversion = 75%.

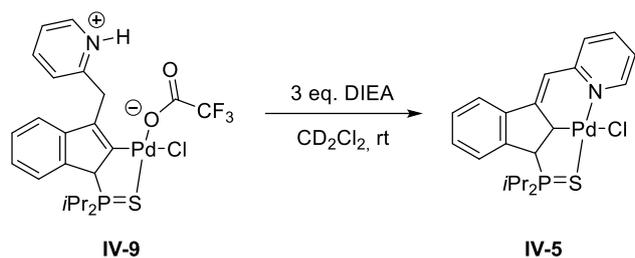
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , 213.15 K): δ_{ppm} 71.81 (s); ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 213.15 K): δ_{ppm} 8.42 (d; $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 1H, H15), 7.77 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{AroInd}), 7.63 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{AroInd}), 7.52 (m, 1H, H_{Pyr}), 7.48 (m, 1H, H_{AroInd}), 7.42 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H H), 7.41 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{AroInd}), 7.40 (d, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, H_{Pyr}), 7.23 (m, 1H, H_{AroXyl}), 7.21 (m, 1H, H_{AroXyl}), 7.10 (m, 1H, H_{Pyr}), 7.09 (m, 2H, H_{AroXyl}), 6.94 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{AroXyl}), 6.64 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{AroXyl}), 5.81 (d, $^2J_{\text{HP}} = 21.3$ Hz, 1H, H1), 5.04 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, H10), 4.69 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, H10), 3.01 (m, 1H, CH_{iPr}), 2.46 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 2.12 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 1.94 (m, 1H, CH_{iPr}), 1.83 (m, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 1.76 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 1.35 (m, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 0.79 (m, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 0.50 (m, 3H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 213.15 K): δ_{ppm} 191.88 (d, $J_{\text{CP}} = 18.3$ Hz, C17), 171.22 (s, C19), 158.96 (s, C11), 151.31 (s, $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Xyl}}$), 149.06 (s, C_{Pyr}), 146.77 (s, C4 or C9), 142.68 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, C2), 138.00 (s, C4 or C9), 137.54 (d, $J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, C3), 136.35 (s, C_{Pyr}), 135.45 (s, 2C, $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Xyl}}$), 129.59 (s, C_{Xyl}), 129.10 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Ind}}$), 128.40 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Xyl}}$), 127.91 (s, 2C, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Xyl}}$), 127.39 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Xyl}}$), 127.23 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Ind}}$), 127.04 (s, $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Xyl}}$), 125.82 (s, $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Xyl}}$), 125.44 (s, $\text{C}^{\text{IV}}_{\text{Xyl}}$), 124.05 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Ind}}$), 123.97 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Ind}}$), 123.51 (s, C_{Pyr}), 123.19 (s, $\text{C}^{\text{III}}_{\text{Xyl}}$), 121.61 (s, C_{Pyr}), 57.38 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.6$ Hz, C1), 35.24 (s, C10), 27.36 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.7$ Hz, CH_{iPr}), 24.68 (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.7$ Hz, CH_{iPr}), 20.19 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 18.87 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 18.85 (s, 2C, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Xyl}}$), 17.86 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 16.73 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 16.65 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$), 15.99 (s, $\text{H}_3\text{C}_{\text{iPr}}$).

8. Mise en évidence de l'hémilabilité par protonation



In a J. Young NMR tube, complex **IV-5** (10 mg, 0.020 mmol) and trifluoroacetic acid (4.6 μL , 0.060 mmol) were mixed in CD_2Cl_2 (0.5 mL) under argon atmosphere. The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR.

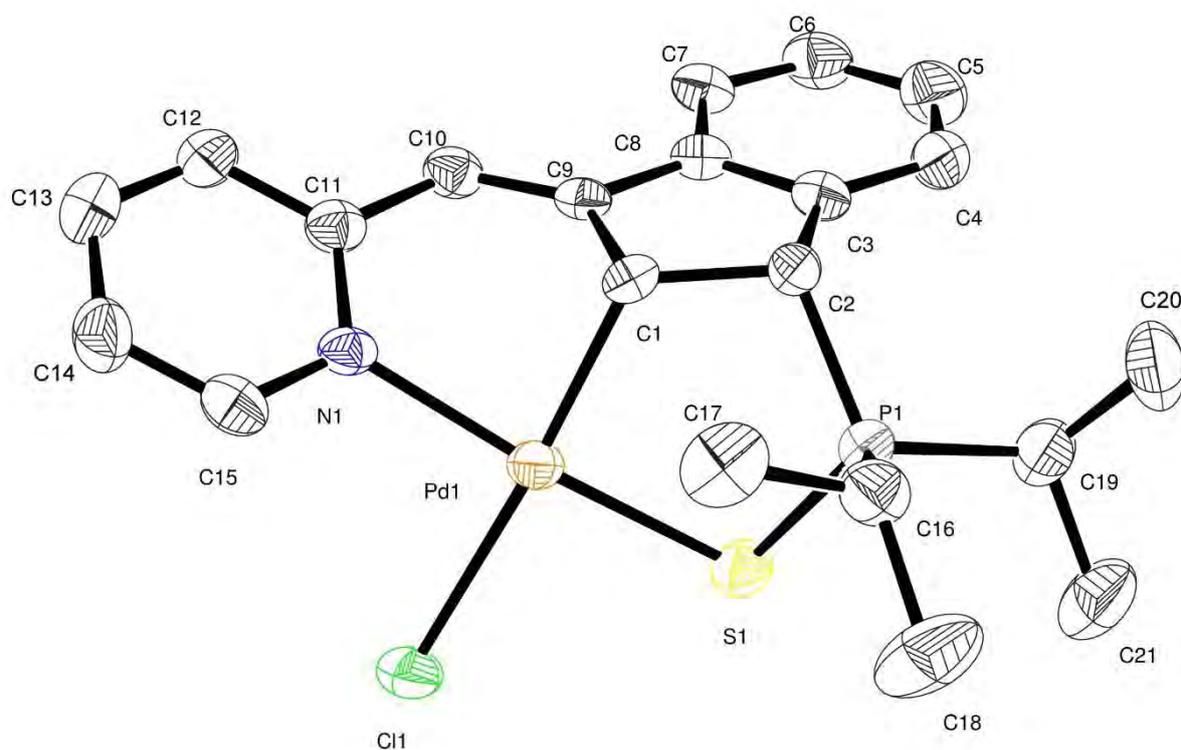
9. Mise en évidence de l'hémilabilité par déprotonation



In the J. Young NMR tube containing the reactional mixture with the complex **IV-9** (0.020 mmol), N,N-Diisopropylethylamine has been added (10.4 μL , 0.060 mmol). The reaction was monitored by ^1H and ^{31}P NMR.

10. Données cristallographiques

a. Complexe IV-5



Empirical formula	C ₂₁ H ₂₅ Cl N P Pd S, C H ₂ Cl ₂
Formula weight	581.23
Temperature	253(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.0650(5) Å alpha = 80.298(2) ° b = 10.7440(6) Å beta = 75.096(2) ° c = 13.3785(8) Å gamma = 78.795(2) °
Volume	1225.46(12) Å ³

Z, Calculated density 2, 1.575 Mg/m³

Absorption coefficient 1.245 mm⁻¹

F(000) 588

Crystal size 0.12 x 0.08 x 0.06 mm

Theta range for data collection 3.13 to 25.03 °.

Limiting indices -10<=h<=10, -12<=k<=12, -15<=l<=15

Reflections collected / unique 21191 / 4316 [R(int) = 0.0399]

Completeness to theta = 25.03 99.8 %

Max. and min. transmission 0.7457 and 0.6441

Refinement method Full-matrix least-squares on F²

Data / restraints / parameters 4316 / 37 / 295

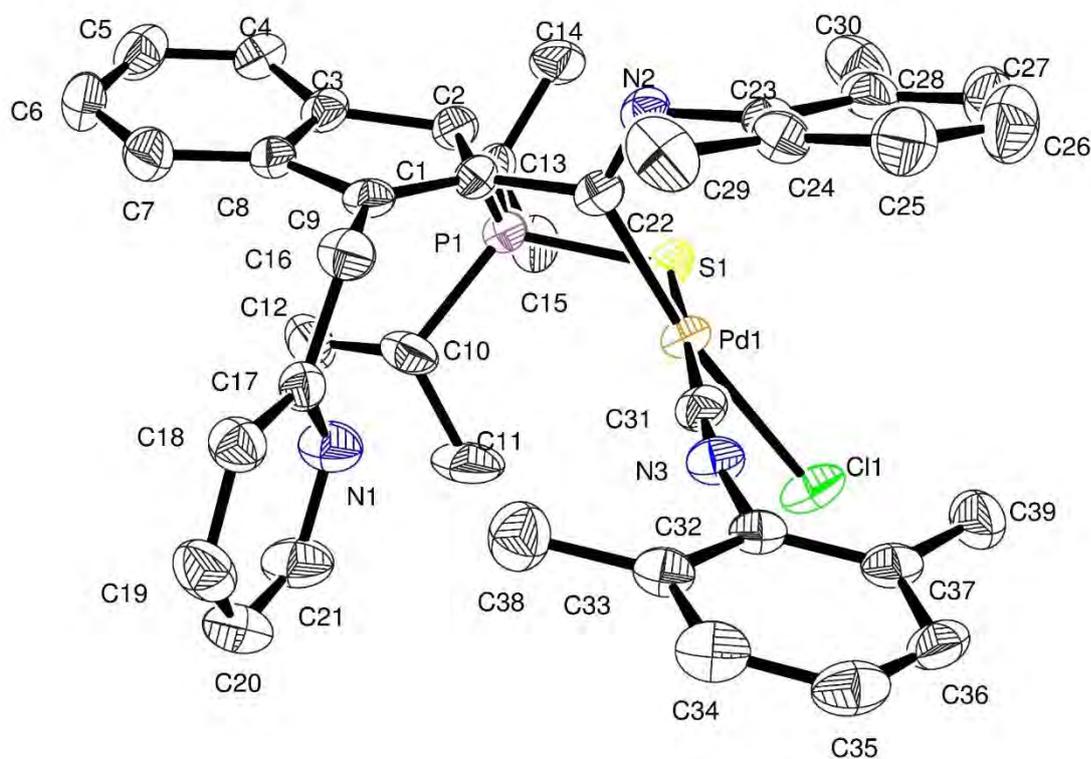
Goodness-of-fit on F² 1.127

Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0386, wR2 = 0.0764

R indices (all data) R1 = 0.0508, wR2 = 0.0827

Largest diff. peak and hole 0.950 and -0.658 e.Å⁻³

b. Complexe IV-6



Empirical formula	C ₃₉ H ₄₃ Cl N ₃ P Pd S
Formula weight	758.64
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.0673(7) Å alpha = 90 °. b = 20.0097(13) Å beta = 98.505(2) °. c = 17.8258(12) Å gamma = 90 d°.
Volume	3551.4(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.419 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.734 mm ⁻¹

F(000) 1568

Crystal size 0.120 x 0.080 x 0.040 mm

Theta range for data collection 3.459 to 25.349 °.

Limiting indices $-12 \leq h \leq 12$, $-24 \leq k \leq 24$, $-21 \leq l \leq 21$

Reflections collected / unique 69386 / 6479 [R(int) = 0.0850]

Completeness to theta = 25.242 99.7 %

Refinement method Full-matrix least-squares on F^2

Data / restraints / parameters 6479 / 0 / 423

Goodness-of-fit on F^2 1.087

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.1035$

R indices (all data) $R_1 = 0.0636$, $wR_2 = 0.1157$

Largest diff. peak and hole 0.787 and -0.682 e.Å⁻³

E. Bibliographie

- [1] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
- [2] S. E. Angell, C. W. Rogers, Y. Zhang, M. O. Wolf, W. E. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1829–1841.
- [3] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, Calif, **2010**.
- [4] K. Yamamoto, J. Li, J. A. O. Garber, J. D. Rolfes, G. B. Boursalian, J. C. Borghs, C. Genicot, J. Jacq, M. van Gastel, F. Neese, et al., *Nature* **2018**, *554*, 511–514.
- [5] A. Fleckhaus, A. H. Mousa, N. S. Lawal, N. K. Kazemifar, O. F. Wendt, *Organometallics* **2015**, *34*, 1627–1634.
- [6] A. H. Mousa, A. Fleckhaus, M. Kondrashov, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 157–164.
- [7] G. R. Fulmer, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 1627–1636.
- [8] E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 4673–4684.
- [9] V. Vreshch, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Polyhedron* **2018**, *143*, 49–56.
- [10] P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793–6804.
- [11] P. Oulié, N. Nebra, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3493–3498.
- [12] N. Nebra, J. Monot, R. Shaw, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2930–2934.
- [13] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [14] M. Stradiotto, C. M. Kozak, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 101–108.

- [15] S. DasGupta, P. R. Murumkar, R. Giridhar, M. R. Yadav, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 3604–3617.
- [16] J. Lisena, Nouveaux complexes pince indényle et indolyle de palladium: préparation et réactivité, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, **2013**.
- [17] Z. Ziniuk, I. Goldberg, M. Kol, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 441–446.
- [18] N. Á. Espinosa-Jalapa, D. Ke, N. Nebra, L. Le Goanvic, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3605–3611.
- [19] D. Ke, N. Á. Espinosa, S. Mallet-Ladeira, J. Monot, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2324–2331.
- [20] N. Nebra, J. Lisena, N. Saffon, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8912–8921.
- [21] C. Mazet, L. H. Gade, *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 1759–1767.
- [22] D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov, N. E. Shevchenko, V. G. Nenajdenko, A. A. Vasil'ev, Y. V. Nelyubina, I. V. Ananyev, P. V. Petrovskii, I. L. Odinetz, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *711*, 52–61.
- [23] C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4166–4172.
- [24] P. Oulié, N. Nebra, S. Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 6416–6422.
- [25] E. Ye, H. Tan, S. Li, W. Y. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1120–1123.
- [26] M. Gagliardo, N. Selander, N. C. Mehendale, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, K. J. Szabó, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 4800–4809.

Conclusion générale

D'un côté, la catalyse coopérative est un outil puissant qui permet, notamment aux systèmes enzymatiques, d'être extrêmement efficaces voir même inégalables. Les chimistes, en s'inspirant de ce concept, ont pu développer de nouveaux systèmes originaux et performants. D'un autre côté, l'émergence des complexes à ligand pince a révolutionné la chimie organométallique. Ces ligands permettent de nombreuses modulations et confèrent aux complexes un excellent compromis entre stabilité et réactivité. Pour ces raisons, la chimie des complexes pince se développe de manière exponentielle depuis le début du XXI^{ème} siècle. L'équipe LBPB du LHFA contribue à l'association de ces deux univers en développant des complexes pince originaux de palladium et de platine chimiquement coopératifs. Ces derniers ont été appliqués à des réactions impliquant l'activation de liaisons polarisées N-H et O-H pour la cycloisomérisation. La compréhension du système a permis, à travers la modification du ligand ou l'ajout de co-catalyseurs, d'améliorer progressivement l'efficacité de ce dernier au fil des années et les travaux présentés dans ce manuscrit en sont la continuité.

L'expérience accumulée au sein de l'équipe a pu être mise à profit pour des réactions impliquant plusieurs réactifs. En effet, le CO₂ a pu être utilisé comme une source de carbone. Le complexe indénediide de palladium s'est révélé être un catalyseur versatile pour la cycloisomérisation carboxylante de propargylamines. Des amines primaires, des amines secondaires encombrées et des alcynes internes ont pu être cyclisés. Le système a également permis de repousser les limites du domaine, permettant ainsi la cyclisation d'anilines ou encore d'ouvrir la voie à la cyclisation d'homopropargylamines. Une étude mécanistique alliant tests stœchiométriques et chimie théorique a établi le fonctionnement du catalyseur. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la coopérativité métal-ligand ainsi que l'assistance d'une seconde molécule de substrat pour réaliser un transfert de proton.

Nous nous sommes ensuite intéressés à de nouvelles réactivités, autres que l'activation de liaisons fortement polarisées telles que les liaisons O-H et les liaisons N-H, n'impliquant par forcément des liaisons triples carbone-carbone et des cycloisomérisations. Nous avons démontré que l'indénediide de platine était capable d'activer le dihydrogène, de réaliser des réactions d'hydrogénations dans des conditions douces, de la déshydrogénation d'amine-boranes, de la redistribution de silanes et enfin de l'hydrosilylation. Ces résultats préliminaires ouvrent la voie à de nouvelles applications catalytiques impliquant potentiellement des métathèses de liaisons σ . Il reste cependant à mener une étude plus approfondie afin de

confirmer le mode d'activation du dihydrogène pour sonder l'implication de la coopérativité métal-ligand, ainsi que le processus supposé de métathèse σ . De plus, les réactivités présentées doivent être optimisées.

Finalement, nous avons développé un nouveau ligand dissymétrique comportant deux bras coordinants différents. Avec un bras thiophosphinoyle et un nouveau bras $-\text{CH}_2\text{-Pyridine}$, ce ligand original s'est révélé apte à coordiner le palladium pour former d'un côté, un métallacycle à 5 chaînons et de l'autre, un métallacycle à 6 chaînons. De par son bras $-\text{CH}_2\text{-Pyridine}$ particulier, le ligand s'avère être un ligand hémilabile. Démonstré au travers de quelques expériences stœchiométriques, cette hémilabilité pourrait permettre d'ouvrir la voie à de nouveaux processus en cascade mettant en jeu une étape d'addition oxydante. Ce complexe a pu être déprotoné au niveau du squelette indène pour former un complexe indéniide et générer ainsi le caractère non-innocent de ce dernier. Comme dans le cadre des générations précédentes, cette non-innocence fut appliquée à la catalyse coopérative de cycloisomérisation d'acides alcynoïques. Les résultats obtenus valident donc cette nouvelle approche mais le complexe s'avère cependant instable à température ambiante et nécessite des ajustements. Par exemple, le changement de bras thiophosphinoyle par un bras phosphine plus donneur pourrait pallier ce problème.

Au cours de ces travaux nous avons donc repoussé les limites des systèmes précédemment développés dans l'équipe. Nous avons prouvé l'efficacité des catalyseurs dans des réactions bi-moléculaire. Nous avons mis en évidence l'aptitude des complexes à réaliser de nouveaux processus. Finalement, nous avons également ouvert la voie à un domaine original d'application *via* la modification du ligand. La concrétisation de ces résultats fera partie des futurs travaux de l'équipe.

Abstract

This Ph.D. work deals with organometallic chemistry of indenyl/indenediide palladium and platinum pincer complexes and their applications in metal-ligand cooperative catalysis.

The first chapter of this manuscript compiled a non-exhaustive bibliographic survey of the field of metal-ligand cooperation, from Noyori's system applied to the asymmetric hydrogenation, to the recent examples described by Milstein involving non-aromatic pincer ligands. Pincer ligands are also presented. Starting from the first example, in which Shaw shed light a PCP pincer, to the contemporary CNC pincer reported by Bezuidenhout. The versatility of those ligands is illustrated through few modulations allowing originals reactivities or stabilisation of highly unstable species.

The second chapter is focused on the development of a new catalytic reaction with the indenediide palladium pincer complex. This reaction entail, for the first time, two substrates, the CO₂ as a C1 source and propargylamines/homopropargylamines. The mechanistic studies turn out the importance of the metal-ligand cooperativity.

Then, the third chapter concerns exploratory chemistry. New reactivities have been studied with the platinum complexes. The activation of low polar bond such as H-H and H-Si allowed the reduction of unsaturated C-C bond. The mechanistic propositions, that remain to be confirmed, seem to indicate the feasibility of σ bond metathesis and migratory insertions.

Finally, the last chapter is dedicated to the development of a new ligand. The latter showed the distinctive characteristic to be hemilabile, leading the way of new reactivities. His coordination to palladium, followed by his deprotonation to give rise to the non-innocent nature of the complex is presented, as well as the application of the resulting complex in the context of a cycloisomerisation.

Those results are reflecting the importance of the indenyl and indenediide pincer ligands besides the metal-ligand cooperativity in catalysis.

Keywords: pincer complex, metal-ligand cooperativity, CO₂, cycloisomerisation, oxazolidinone, hydrogenation, dehydrogenation, hydrosilylation, hemilabile, coordination, non-innocence

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la chimie organométallique des complexes pince indényle/indénediide de palladium et de platine et leurs applications en catalyse coopérative métal-ligand.

Le premier chapitre de ce manuscrit fait un point bibliographique non-exhaustif du domaine de la coopérativité métal-ligand, des travaux de Noyori sur l'hydrogénation asymétrique, jusqu'aux récents travaux de Milstein avec les ligands désaromatisés. Les ligands pince sont également présentés. Du premier exemple PCP décrit par Shaw jusqu'au CNC développé par Bezuidenhout. La versatilité de ces ligands est illustrée à travers quelques modifications permettant des réactivités originales ou l'isolation d'espèces hautement instables.

Le second chapitre présente une nouvelle réaction de formation de cycle avec le complexe pince indénediide de palladium. Cette réaction implique pour la première fois deux molécules de substrat, le CO₂ comme source C1 et les propargylamines/homopropargylamines. L'étude mécanistique du système a permis d'établir l'implication de la coopérativité métal-ligand.

Ensuite, le troisième chapitre est un chapitre de chimie exploratoire. De nouvelles réactivités ont été étudiées avec les complexes pince de platine. L'activation de liaisons peu polaires telles que H-H et H-Si ont permis la réduction de liaisons insaturées. Les propositions mécanistiques, qu'il reste à confirmer, semblent indiquer que les métathèses σ , ainsi que les insertions migratoires, sont possibles avec ces complexes.

Finalement, le dernier chapitre est consacré au développement d'un nouveau ligand pince ayant la particularité d'être hémilabile et ouvrant ainsi la voie à de nouvelles réactivités. Sa coordination au palladium, ainsi que la déprotonation de ce dernier, a permis le développement d'un complexe coopératif qui a été testé en cycloisomérisation.

L'ensemble de ces travaux reflètent l'importance des ligands pince indényle/indénediide et de la coopérativité métal-ligand en catalyse.

Mots clefs : complexe pince, coopérativité métal-ligand, CO₂, cycloisomérisation, oxazolidinone, hydrogénation, déshydrogénation, hydrosilylation, hémilabile, coordination, non-innocent.