



HAL
open science

Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse de nouveaux systèmes NHC-Ylure de phosphonium

Rachid Taakili

► **To cite this version:**

Rachid Taakili. Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse de nouveaux systèmes NHC-Ylure de phosphonium. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30165 . tel-03173149

HAL Id: tel-03173149

<https://theses.hal.science/tel-03173149>

Submitted on 18 Mar 2021

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

Rachid TAAKILI

Le 8 décembre 2020

**Synthèse, Chimie de Coordination et Applications en Catalyse de Nouveaux
Systèmes NHC-Ylure de Phosponium**

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

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination

Thèse dirigée par

Yves CANAC et Dmitry VALYAEV

Jury

Dr. Audrey AUFRANT, Rapporteur

Dr. Vincent HUC, Rapporteur

Dr. Arnaud GAUTIER, Examineur

Dr. Eddy MAERTEN, Examineur

Dr. Vincent CESAR, Examineur (Président)

Dr. Dmitry VALYAEV, Invité

Dr. Yves CANAC, Directeur de thèse

« Je remercie du fond de mon cœur mes parents, les deux êtres les plus chers à mon cœur. Vous avez toujours été là pour moi et c'est vous qui m'avez conduit à la réussite dans mes études et dans ma vie en général. Je vous la dois. Maman, tu m'as toujours conseillée d'aller au bout des choses et de ne pas abandonner, je pense que tu m'as transmis ta persévérance ».

A ma femme,

A mes sœurs et mes frères,

A toute ma famille.

Remerciements

Ces travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse, laboratoire dirigé par le Dr. Azzedine Bousseksou, Directeur de Recherche au CNRS. Je le remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier le Dr Noël LUGAN de m'avoir m'accueilli dans son équipe, et d'avoir réalisé et commenté les différentes études cristallographiques.

Je tiens à remercier tout particulièrement les Dr. Yves Canac et Dmitry Valyaev, mes directeurs de thèse, d'avoir été toujours à l'écoute tout au long de cette expérience. Ils n'ont jamais perdu une occasion de partager leurs connaissances et leurs expériences avec moi, j'ai beaucoup appris à leurs côtés.

Je remercie tous les membres de jury pour avoir accepté de juger ce travail : les Dr. Audrey Auffrant, Dr. Vincent Huc, Dr. Arnaud Gautier, Dr. Eddy Maerten et Dr. Vincent César.

Je remercie également tous les autres membres de l'équipe A avec qui j'ai passé ces trois ans et qui ont facilité mon intégration dans l'équipe grâce à la bonne ambiance présente : Dr. Stéphanie Bastin, Cécile Barthes, Dr. Vincent César, Pr. Jean-Baptiste Sortais, Dr. Olivier Baslé, les anciens doctorants : Idir, Jompol, Alina, Antoine, et les nouveaux : Lenka, Kasia, Ruqaya, Romane et Karim ainsi que tous les stagiaires présents dans l'équipe. Je suis très heureux de vous avoir rencontré et j'espère vous retrouver pour partager d'autres bons moments.

Merci également à nos collaborateurs le Dr Christine Lepetit pour les calculs théoriques réalisés et le Dr. Carine Duhayon pour les différentes études cristallographiques.

Mes remerciements les plus distingués sont adressés à mes chers amis Abdelakrim Alhaou, Rida Hamdouli, Idir Benaissa, Karim Azouzi et Soufiane Aboulaakl pour les moments partagés ensemble en France et en Espagne.

Abréviations utilisées

Ad : Adamantyle

All : Allyle

COD : 1,5-Cyclooctadiène

Cy : Cyclohexyle

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DMSO : diméthylsulfoxyde

dppm : diphénylphosphino-méthane

dppe : diphénylphosphino-éthane

e.d. : excès diastéréoisomérique

Et : éthyle

EtOAc : acétate d'éthyle

iPr : *iso*-propyle

iPent : *iso*-pentyle

IR : infra-rouge

HSAB : hard soft acid base

KHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de potassium

Me : méthyle

Mes : mésityle

nBuLi : *n*butyllithium

NHC : carbène N-hétérocyclique

Nu : nucléophile

OM : orbitale moléculaire

Ph : phényle

ppm : partie par million

PEPPSI : pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation

RMN : résonance magnétique nucléaire

TA : température ambiante

tBu : *tert*-butyle

Tf : triflate

THF : tétrahydrofurane

TEP : Tolman Electronic Parameter

δ : déplacement chimique

Conditions générales

Solvents and equipments

All manipulations were performed under an inert atmosphere of dry nitrogen by using standard vacuum line and Schlenk tube techniques. Dry and oxygen-free organic solvents (THF, Et₂O, CH₂Cl₂, toluene, pentane) were obtained using a LabSolv (Innovative Technology) solvent purification system. Acetonitrile was dried and distilled over CaH₂ under argon. All other reagent-grade chemicals were purchased from commercial sources and used as received. Chromatographic purification was carried out on silica gel (SiO₂, 63–200 μm). ¹H, ³¹P, and ¹³C NMR spectra were obtained on Bruker Avance 400 and Avance III HD 400 spectrometers. NMR chemical shifts δ are in ppm, with positive values to high frequency relative to the tetramethylsilane reference for ¹H and ¹³C and to H₃PO₄ for ³¹P. If necessary, additional information on the carbon signal attribution was obtained using ¹³C{¹H, ³¹P}, *J*-modulated spin-echo (JMOD) ¹³C{¹H}, ¹H–¹³C HMQC, and/or HMBC experiments. Mass spectra (ESI mode) were obtained using a Xevo G2 QToF (Waters) spectrometer and were performed by the mass spectrometry service of the “Institut de Chimie de Toulouse”. Elemental analyses were carried out by the elemental analysis service of the LCC using a PerkinElmer 2400 series II analyzer. Cyclic voltammetric measurements were carried out by the electrochemistry service of the LCC using a Autolab PGSTAT100 potentiostat controlled by GPES 4.09 software.

Single-crystal X-ray diffraction analyses

Intensity data the some complexis were collected at low temperature on an Apex2 Bruker equipped with a 30W air-cooled microfocus Mo source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved using SUPERFLIP, and refined by means of least-squares procedures using CRYSTALS. Atomic scattering factors were taken from the international tables for X-ray crystallography. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined using a riding model. Absorption corrections were introduced using the program MULTISCAN.

Computational details

Geometries were fully optimized at the PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ* (Pd) level of calculation using Gaussian 09. The star in LANL2DZ*(Pd) refers to *f*-polarization functions derived by Ehlers *et al.* for Pd, that have been added to the LANL2DZ(Pd) basis set. Vibrational analysis was performed at the same level as the geometry optimization in order to check the obtention

of a minimum on the potential energy surface. Gibbs free energies were calculated at 298.15 K. Electron Localization Function (ELF) analysis and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) topological analyses were performed with the TopMoD package. The topological analysis of the electron density yields a partition of the molecular space into atomic basins. The topological analysis of the ELF gradient field yields a partition of the molecular space into non-overlapping electronic domains, classified into core, valence bonding and nonbonding basins. These basins are in one-to-one correspondence to the core, lone or shared pairs of the Lewis model. A core basin contains a nucleus X (except a proton) and is designated as C(X). A valence bonding basin referred to as V(X,Y, ..) lies between two or more core basins. Among chemical reactivity descriptors of the “conceptual DFT”, Fukui functions are suitable for probing soft sites of reactants that are involved in orbital-controlled interactions with electrophiles, nucleophiles or radicals. The Fukui function was introduced by Parr and Yang as the response of the electron density of the molecular system to a change in the global number of electrons. It can be expressed as the derivative of the electron density $\rho(r)$ with respect to the number of electrons N, calculated at a constant external potential $v(r)$.

In this work, frontier molecular orbital (FMO) Fukui functions (in which the electron density is approximated by densities of the FMOs) condensed within QTAIM or ELF topological partitions have been used. $f_X^\alpha(r) = \int_X |f_{KS}^F(r)|^2 dr$ is therefore the contribution of the FMO F ($\alpha = - : F = \text{HOMO} ; \alpha = + : F = \text{LUMO}$) to the atomic QTAIM basin or to the core or valence ELF basin X. These Fukui indices are confined into the 0-1 range and they sum up to one: $0 \leq f_X^\alpha \leq 1$ et $\sum_X f_X^\alpha = 1$. The larger the value of the f index, the more reactive the corresponding basin X.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Introduction sur ligands carbonés neutre.....	5
Chapitre II : NHC-ylure de phosphonium (Ligands <i>C,C</i> -chélatants en version bi- et tétradente).....	39
Partie expérimentale (chapitre II).....	67
Chapitre III : NHC-ylure de phosphonium : Ligands <i>C,C</i> -chélatants en version pince.....	83
Partie expérimentale (chapitre III).....	137
Conclusion générale.....	159

Introduction générale

Introduction générale

La chimie organométallique peut-être formellement considérée comme l'union entre la chimie organique et la chimie inorganique au sein d'une même molécule. L'association d'un centre métallique avec un ligand organique via une liaison carbone-métal modifie profondément les propriétés de ces sous-unités prises séparément. La chimie organométallique, depuis les travaux pionniers ayant été menés il y a plus d'un siècle, a permis de nombreuses avancées fondamentales, ainsi que le développement de méthodes utilisées à l'échelle industrielle. La préparation de molécules capables de se lier aux métaux de transition, dans le but d'améliorer leurs capacités catalytiques, a toujours été un des moteurs de la chimie organométallique.

Les phosphines sont des composés de choix pour l'accomplissement de cette tâche. En effet, leur fort caractère σ -donneur associé à leur faible caractère π -accepteur permet de former des complexes riches en électrons généralement très actifs en catalyse.¹⁻² De plus, leur géométrie permet de faire varier facilement l'encombrement qu'elles apportent autour du métal. Malgré cela, les phosphines présentent certains inconvénients. En effet, leur relative labilité conduit parfois à leur décoordination avec précipitation du métal notamment avec le palladium(0) suivi généralement de la désactivation et/ou de la perte des propriétés du catalyseur.

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) sont des ligands carbonés facilement accessibles et leur synthèse est généralement peu coûteuse. Leur association aux métaux de transition conduit à des complexes généralement plus stables que leurs analogues à base de phosphines, et leur utilisation en catalyse a montré ces vingt dernières années que leurs performances peuvent égaler et même surpasser celles des phosphines. Parmi les travaux récents, des ligands chélatants à base de NHC ont été développés, et ont permis d'obtenir des complexes très actifs dans diverses transformations catalytiques.

Au bilan, les innombrables variations de structure des carbènes et des phosphines démontrent que le carbone et le phosphore constituent aujourd'hui des éléments coordinants incontournables pour l'élaboration de nouveaux ligands de métaux de transition pour des applications en catalyse homogène.

¹ a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *14*, 173; b) K. K. Chow, W. Levason, C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes Phosphorus, Arsenic, Antimony Ligands* **1973**, 33; c) T. B. Rauchfuss, *Homogenous Catal. Met. Phosphine Complexes* **1983**, 239; d) P. B Dias, M. E. Minas de Piedade, J. A. Martinho-Simoes, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 737.

² a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York. **1994**; b) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.

Chapitre I : Introduction sur les ligands carbonés neutres	7
I- Ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC)	9
I-1- Définition	9
I-2- Propriétés des NHCs	10
I-3- Les NHCs en chimie de coordination	11
I-3-a- Historique	11
I-3-b- Propriétés électroniques	11
I-3-c- Propriétés stériques	14
I-4- Voies de synthèse des complexes NHC	15
I-4-a- A partir d'un NHC libre ou de son précurseur cationique.	16
I-4-b- Par transmétallation.	17
I-4-c- Par addition oxydante.	18
I-5- Les NHCs en catalyse homogène.....	19
II- Ligands ylures de phosphonium	20
II-1- Définition et structure	21
II-2- Historique	22
II-3- Ylures de phosphonium stabilisés, semi-stabilisés et non-stabilisés	23
II-4- Voies de synthèse des ylures	23
II-5- Réactivité des ylures en chimie organique	25
II-6- Ylures en chimie organométallique	26
II-6-a- Complexes d'ylures monodentes	27
II-6-b- Complexes d'ylures bidentes	28
II-6-c- Complexes d'ylures tridentes.....	31
II-7- Les ylures en catalyse homogène	32
II-7-a- Systèmes monodentes	32
II-7-b- Systèmes bidentes à extrémité <i>C,P</i>	34
II-7-c- Systèmes bidentes à extrémité <i>C,C</i>	36
II-7-d- Systèmes tridentes à extrémité <i>C,N,N</i>	37
III- Objectif de ce travail	38

Chapitre I : Introduction sur les ligands carbonés neutres

Au cours des dernières années, des avancées spectaculaires en catalyse homogène ont été réalisées grâce au développement de nombreux ligands qui ont permis d'améliorer les systèmes catalytiques existants. Les ligands neutres dits spectateurs, restant fixés au métal au cours du cycle catalytique, ont été longtemps représentés par les amines et les phosphines.³ Plus récemment, les ligands carbonés se sont avérés être des candidats de choix dans ce domaine.⁴ Nous distinguerons ici, deux types de ligands carbonés neutres en fonction de la nature de l'atome de carbone coordinant :

- ❖ Les ligands insaturés ($C-sp^2$) représentés par les carbènes,⁵ et tout particulièrement les imidazol-2-ylidènes (A) qui constituent les NHCs les plus courants (Schéma 1).⁶

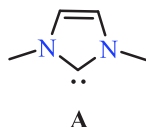


Schéma 1 : Représentation générale de carbènes cycliques de type diaminocarbène A (NHC)

Il existe aussi des analogues stables de NHC qui ne sont pas de type diaminocarbène, on peut citer trois exemples représentatifs qui ont été synthétisés et isolés à l'état solide et caractérisés par diffraction des rayons X.⁷

³ E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. **1995**, 7, 9.

⁴ a) R. Chauvin, Y. Canac, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 30, 1; b) S. Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141; c) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2598; d) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705; e) J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8247; f) S. Grüdemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10473.

⁵ a) J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3333; b) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1348; c) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1767; d) R. W. Alder, M. E. Blake, M. E. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5896; e) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3857; f) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

⁶ a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122; c) S. Wurtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1523; d) N. Marion, S. Díez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988; e) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610.

⁷ M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810.

Il s'agit notamment des diphosphinocarbènes cycliques (PHCs) (**B**),⁸ des alkyl(amino) carbènes cycliques (CAACs) (**C**)⁹ et des cyclopropénylidènes (BACs) (**D**)¹⁰ (Schéma 2).

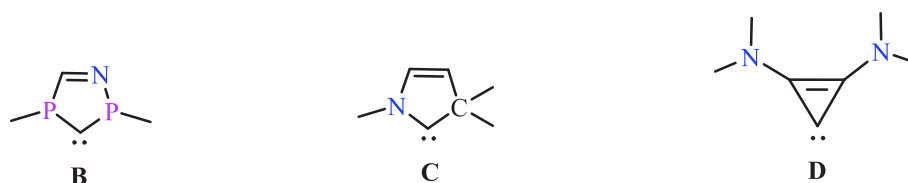


Schéma 2 : Différents types de carbènes non-diamino **B-D** stables à l'état libre.

- ❖ Les ligands saturés ($C-sp^3$) constitués par les ylures d'onium et notamment par les ylures de phosphonium qui ont été beaucoup moins exploités que les diaminocarbènes, en particulier en catalyse (Schéma 3).¹¹

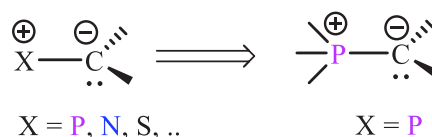


Schéma 3 : Représentation des ylures d'onium ($X = P, N, S$).

Cependant, bien que ces deux types de ligands carbonés neutres diffèrent suivant le formalisme de Green (donneur à 2 électrons (type L) pour les carbènes et à un seul électron (type X) pour les ylures),¹² ils partagent néanmoins deux caractéristiques communes : ils sont fortement σ -donneur, faiblement π -accepteur et ils sont de nature α -zwitterionique à l'état libre ($-C=N^+$, $^-C-X^+$) et β -zwitterionique lorsqu'ils sont coordonnés à un métal ($^-M-C=N^+$, $^-M-C-X^+$).

⁸ D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Scholler, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700.

⁹ V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.

¹⁰ V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Scholler G. Bertrand, *Science*. **2006**, *312*, 722.

¹¹ a) E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.* **2008**, *42*, 5673; b) L. R. Falvello, J. C. Ginés, J. J. Carbó, A. Lledós, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6803; c) M. Taillefer, H. J. Cristau, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 41; d) J. Vicente, M. T. Chicote, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193*, 1143; e) O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855; f) W. C. Kaska, K. A. Ostojza Starzewski, In *Ylides and Imines of Phosphorus*; Johnson, A. W., Eds; John Wiley & Sons: New York, **1993**; Chapter 14; g) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907.

¹² M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.

I- Ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC)

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) étaient longtemps considérés comme des espèces chimiques très réactives avec une très courte durée de vie et qui ne pouvaient pas être observées jusqu'à l'isolement du premier NHC et l'obtention de sa structure cristalline par Arduengo en 1991.¹³ A partir de cette date là, la chimie des NHCs a connu un essor considérable avec l'apparition de nombreuses applications dans différents domaines de la chimie (chimie de coordination et organométallique, catalyse, matériaux, chimie médicinale).

La partie suivante résume la structure générale des carbènes NHC, leurs propriétés électroniques et stériques, ainsi que leurs principales applications comme ligands en catalyse homogène.

I-1- Définition

Les carbènes N-hétérocycliques sont définis comme des composés neutres comportant un atome de carbone divalent contenu dans une structure cyclique, entouré d'un ou deux atomes d'azote et ne possédant que six électrons de valence. Il existe plusieurs familles de carbènes NHC dont la plus courante est celle dérivant de sels d'imidazolium où le centre carbénique est stabilisé par deux atomes d'azote (Schéma 4).

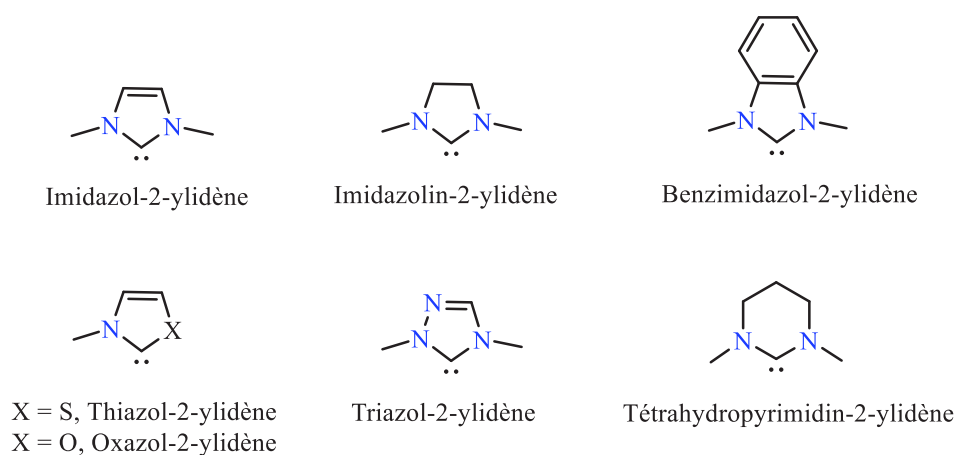


Schéma 4 : Les principaux familles de diaminocarbènes N-hétérocycliques.

Suite aux travaux de Bertrand en 1988 concernant l'isolement du premier carbène singulet stable (un phosphino-silyl carbène),¹⁴ le premier NHC libre a été isolé en 1991 par Arduengo.¹³

¹³ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

¹⁴ A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6466.

Il a été obtenu par la déprotonation du sel de chlorure du *N,N'*-di(adamantyl)imidazolium par ajout d'une base forte *t*-BuOK dans le THF (Schéma 5).

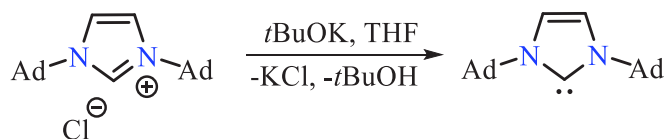


Schéma 5 : Synthèse du premier NHC libre par déprotonation de son précurseur imidazolium à l'aide d'une base.

Cette découverte majeure a entraîné la mise en place de nombreuses études expérimentales et théoriques qui se sont accompagnées de la découverte d'une multitude de structures NHC apparentées obtenues notamment par modification des substituants portés par les atomes d'azote, de la structure arrière et/ou de la taille de l'hétérocycle.¹⁵

I-2- Propriétés des NHCs

Les NHCs présentent une configuration électronique stable à l'état singulet. Leur stabilité remarquable s'explique par la combinaison d'effets électroniques et stériques dont les atomes d'azote adjacents au centre carbénique jouant un rôle crucial dans la stabilisation du NHC (Figure 1). En effet d'une part, l'effet inductif attracteur des atomes d'azote diminue l'énergie relative de l'orbitale σ non liante, alors que cet effet ne modifie que peu le niveau de l'orbitale p^π . D'autre part, les atomes d'azote en tant que fort mésomère donneur π donnent leurs électrons dans l'orbitale vide p^π augmentant l'énergie relative de l'orbitale π^* du NHC. De plus, la nature cyclique des NHCs contribue également à favoriser l'état singulet en forçant le centre carbénique à adopter une disposition courbée proche de celle d'un atome de carbone de type $C-sp^2$. Enfin, la conjugaison aromatique π existante dans l'hétérocycle apporte une stabilisation, notamment pour les NHCs insaturés de type imidazol-2-ylidène.¹³

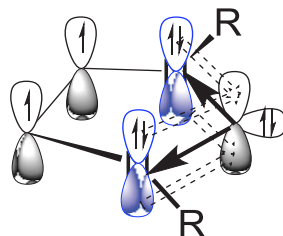


Figure 1 : Structure électronique d'un NHC à l'état singulet.

¹⁵ a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 91; b) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6753; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 496.

I-3- Les NHCs en chimie de coordination

I-3-a- Historique

Les propriétés uniques mentionnées ci-dessus font des carbènes NHC, des ligands de choix vis-à-vis de l'ensemble des métaux de transition. Étonnamment, les premiers exemples de complexes NHC ont été signalés plus de 20 ans avant l'isolement du premier carbène libre par l'intermédiaire des travaux de Wanzlick¹⁶ et Öfele¹⁷ en 1968. Ces derniers ont notamment synthétisé des complexes de chrome(0) et de mercure(II) à partir des sels d'imidazolium correspondants en utilisant les co-ligands hydrure et acétate respectivement en tant que base interne (Schéma 6).

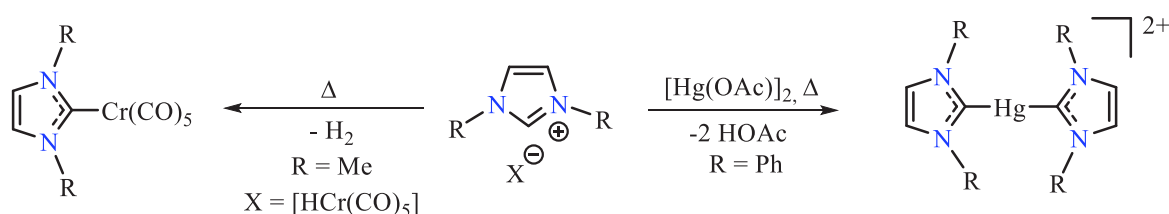


Schéma 6 : Premiers exemples de complexes NHC préparés par les groupes de Wanzlick et Öfele.

I-3-b- Propriétés électroniques

Dans les complexes de métaux de transition, les propriétés fortement σ -donneuses et faiblement π -acceptrices des ligands NHC rendent la liaison carbène-métal très stable (Figure 2).

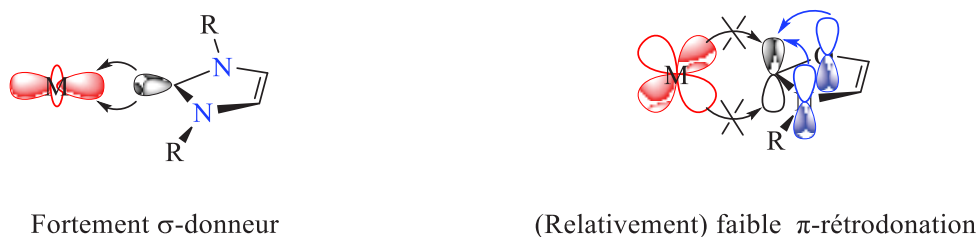


Figure 2 : Description de la liaison carbone-métal dans un complexe NHC.

¹⁶ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.

¹⁷ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.

Afin de quantifier les propriétés électroniques des NHCs, différentes méthodes ont été développées au cours du temps. Parmi ces méthodes, la mesure du TEP (Tolman Electronic Parameter) initialement développée pour évaluer les propriétés électroniques des ligands phosphines a été appliquée avec succès aux ligands NHC.¹⁸ La valeur du TEP pour un ligand L est déterminée en mesurant les fréquences d'élongation ν_{CO} des ligands carbonyles en spectroscopie infra-rouge dans des complexes de nickel carbonyles de formule générale $[(\text{L})\text{Ni}(\text{CO})_3]$. Les ligands riches en électrons augmenteront ainsi la densité électronique du centre métallique, ce qui entraînera une forte donation de ce dernier dans l'orbitale anti-liante π^*_{CO} affaiblissant la liaison C-O et diminuant au final la fréquence d'élongation du co-ligand CO (Figure 3).

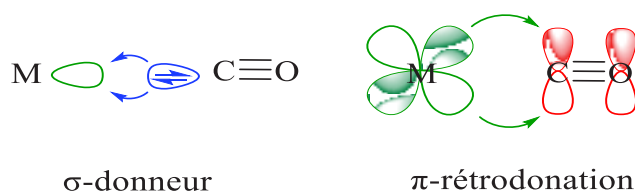


Figure 3 : Description de la liaison métal-CO dans un complexe organométallique.

L'espèce métallique modèle initialement utilisée était un complexe NHC de nickel(0) de formule générale $[(\text{NHC})\text{Ni}(\text{CO})_3]$. Cependant, la forte toxicité du précurseur de nickel utilisé $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ a conduit au développement de complexes alternatifs à base notamment de rhodium(I) et d'iridium(I) de structure générale $[(\text{NHC})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ et $[(\text{NHC})\text{IrCl}(\text{CO})_2]$, respectivement (Figure 4).

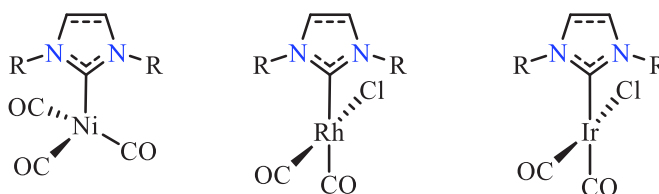


Figure 4 : Complexes métalliques modèles utilisés pour déterminer le paramètre TEP des ligands NHC.

Les données IR obtenues pour les complexes de Rh(I) et Ir(I) présentent une bonne corrélation avec le TEP et sa valeur peut être calculée à partir des équations suivantes où $\nu_{\text{CO}}^{\text{av}}$

¹⁸ a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; b) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.

est la valeur moyenne entre les fréquences des vibrations d'étirement symétrique et asymétrique ν_{CO} dans une solution de chlorure de méthylène.

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475\nu_{\text{CO}}^{\text{av}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 \text{ (Ir)}$$

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001\nu_{\text{CO}}^{\text{av}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 \text{ (Rh)}$$

Si la mesure du TEP permet d'évaluer le caractère donneur global du NHC, il est à noter que des études plus récentes ont clairement établi que la π -rétrodonation ne pouvait être totalement négligée dans les complexes de NHC.¹⁹ Sur cette base là, différentes méthodes ont été par la suite considérées pour mesurer cette contribution, comme la spectroscopie RMN ³¹P d'adduits donneur-accepteur de type NHC-phosphinidène développée par Bertrand.²⁰ Ces adduits sont généralement obtenus en faisant réagir les NHCs libres avec la phosphine PPhCl₂ suivie d'une réduction en présence de KC₈ ou Mg. La spectroscopie RMN ⁷⁷Se de dérivés sélénourées est également une méthode analytique valable pour évaluer cette composante. Ces espèces sont formées par réaction du carbène libre généré *in situ* avec du sélénium élémentaire (Figure 5).^{21,22}

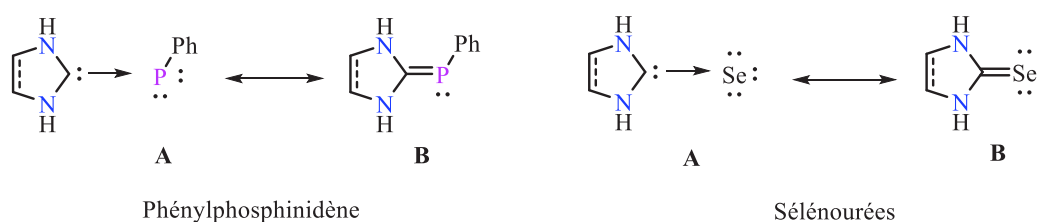


Figure 5 : Structures canoniques d'adduits NHC-phénylphosphinidène et de sélénourées.

Le principe de ces deux échelles est basé sur l'aptitude relative de l'atome de phosphore (dans NHC=PPh) ou de l'atome de sélénium (dans NHC=Se) à donner ces électrons dans l'orbitale moléculaire π^* vacante du NHC. Dans la représentation conventionnelle de Lewis, ceci est illustré par les deux formes de résonance limite **A** et **B** (Figure 5). Alors que les adduits NHC à caractère acide de Lewis faible tels que ceux à base d'imidazol-2-ylidènes sont mieux décrits par les formes **A**, la contribution de la forme de résonance **B** augmente lorsque

¹⁹ a) H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350; b) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640; c) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027.

²⁰ O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.

²¹ A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269.

²² S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gomez-Suarez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895.

l'électrophilie du NHC devient non négligeable, comme dans le cas des diamidocarbènes. Cet effet peut être quantifié par la spectroscopie RMN ^{31}P ou ^{77}Se , puisque le déplacement chimique de l'atome de phosphore ou de sélénium est en corrélation avec les contributions relatives des formes **A** et **B**, le déplacement chimique étant plus faible lorsque la forme **A** domine et plus élevé lorsque la forme de résonance **B** devient plus importante.^{21,22}

I-3-c- Propriétés stériques

Les propriétés stériques des NHCs constituent un autre aspect important de ces ligands carbonés. Contrairement aux phosphines, pour lesquelles la modification des substituants sur l'atome de phosphore affecte à la fois les propriétés électroniques et stériques, les propriétés stériques des NHCs peuvent être modifiées quasi-indépendamment des propriétés électroniques en modifiant la nature des substituants portés par les atomes d'azote. Pour la quantification stérique, la mesure de l'angle du cône de Tolman qui est couramment utilisée pour la description des propriétés stériques des phosphines,²³ ne peut cependant pas être appliquée aux NHCs pour des raisons géométriques. En revanche, la masse stérique des NHCs est bien décrite en utilisant le paramètre de "volume enterré" ($\%V_{\text{occ}}$) développé par Nolan, Cavallo et *al.*²⁴ Le $\%V_{\text{occ}}$ correspond au pourcentage du volume d'une sphère fixe de 3 Å de rayon cantonnée sur un métal occupé par le ligand coordonné au métal central (Figure 6).

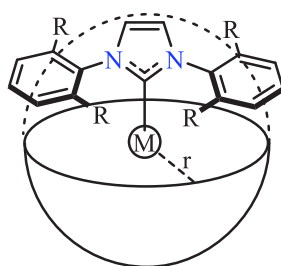


Figure 6 : Dimensions de la sphère pour le paramètre stérique ($\%V_{\text{occ}}$) des ligands NHC.

Pour pouvoir comparer les valeurs, la liaison métal-ligand est ainsi fixée à 2 Å pour tous les ligands (Figure 6). Par exemple, la valeur de ce paramètre est de 24,9% (Tableau 1, ligne 1)²⁵

²³ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

²⁴ A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322.

²⁵ A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1766.

pour les NHCs substitués sur les atomes d'azote par des groupements méthyles, donc *a priori* les moins encombrants de la famille et peut atteindre 37,9%²⁶ pour l'homologue en *iso*-pentyle (Tableau 1, ligne 4). Il est à noter que l'encombrement du squelette arrière peut indirectement accentuer la pression stérique du NHC sur la sphère de coordination du métal. Il a ainsi été montré dans l'équipe que le %V_{occ} de 34,3% pour le ligand IPr (Tableau 1, ligne 3) pouvait croître jusqu'à 39,9% lorsque les atomes de carbone du squelette arrière étaient substitués par des groupements volumineux NMe₂ (Tableau 1, ligne 5).^{27,28} D'une manière générale, les NHCs exercent sur le métal une contrainte stérique plus importante que les ligands phosphines.


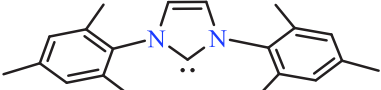
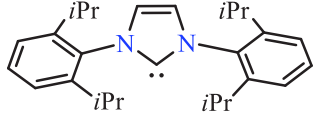
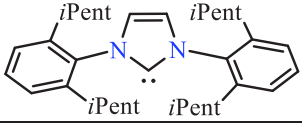
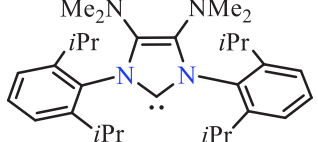
	Ligand NHC	%V _{occ}
1		24.9
2		31.6
3		34.3
4		37.9
5		39.9

Tableau 1 : Valeur du %V_{occ} pour quelques ligands NHCs représentatifs.

I-4- Voies de synthèse des complexes NHC

A ce jour, il existe différentes stratégies plus ou moins efficaces pour synthétiser des complexes NHC. Les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées sont résumées ci-après.

²⁶ Y. Zhang, thesis “Backbone decoration of imidazol-2-ylideneligands with amino groups and their application in palladium catalyzed arylation amination reaction”, LCC, Toulouse, **2015**.

²⁷ Y. Zhang, V. César, G. Storch, N. Lugan, G. Lavigne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6482.

²⁸ V. César, Y. Zhang, W. Kośnik, A. Zieliński, A. A. Rajkiewicz, M. Ruamps, S. Bastin, N. Lugan, G. Lavigne, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1950.

I-4-a- A partir d'un NHC libre ou de son précurseur cationique.

La coordination des ligands NHC à un centre métallique est réalisée soit par réaction séparée du carbène libre ou de son dimère, soit en combinant *in situ* la déprotonation du sel d'azolium et la coordination du carbène formé (Schéma 7). Parmi ces trois possibilités, la voie (A) reste la méthode de synthèse la plus efficace, à condition que le carbène soit suffisamment stable à l'état libre. La dissociation des dimères correspondants (voie B) qui peut aussi conduire à des complexes NHC constitue une méthode alternative moins utilisée.²⁹

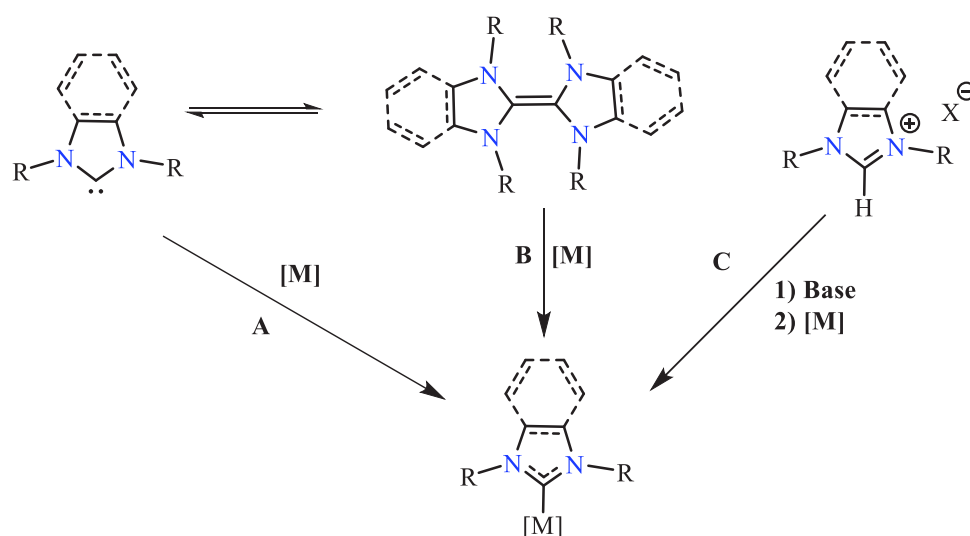


Schéma 7 : Méthodes classiques A-C pour la préparation de complexes NHC.

La méthode la plus utilisée reste cependant la déprotonation *in situ* des sels d'azolium par addition d'une base suivie de l'ajout du précurseur métallique (voie C). Notez que Wanzlick et Öfele avaient déjà montré que la déprotonation *in situ* de sels d'imidazolium en présence d'un métal pouvait conduire aux complexes carbéniques souhaités.³⁰ Dans d'autres cas, l'utilisation d'un précurseur métallique comportant un ligand à caractère basique (acétate, hydruure ou alkyle) comme par exemple le diacétate de palladium [Pd(OAc)₂] peut directement conduire au complexe carbénique désiré.³¹

²⁹ a) M. F. Lapert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467; b) M. F. Lapert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.

³⁰ a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 7, 141; b) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.

³¹ T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12.

I-4-b- Par transmétallation.

En 1998, l'équipe d'Ivan J. B. Lin³² a développé une méthode efficace qui permet de transférer le carbène d'un complexe labile de métal de transition vers un autre métal à partir de complexes d'argent généralement obtenus avec de bons rendements. La déprotonation de l'azolium se fait *in situ* en présence d'oxyde d'argent (Ag_2O), cette réaction dépend essentiellement de deux facteurs, à savoir la nature de l'anion et l'encombrement stérique des substituants portés par les atomes d'azote de l'hétérocycle (Schéma 8).

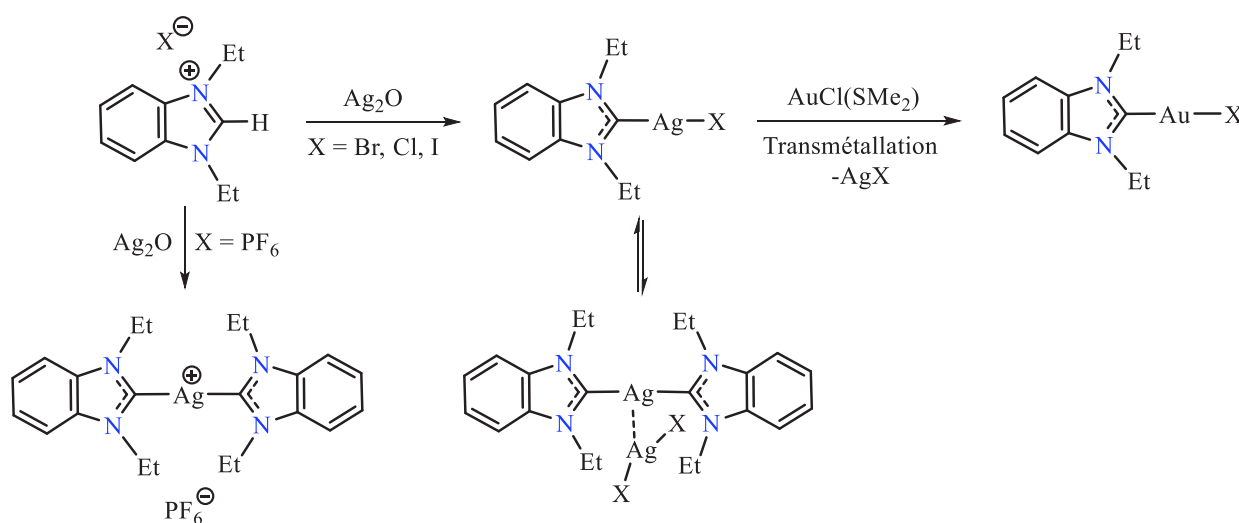


Schéma 8 : Synthèse d'un complexe NHC d'Ag(I) suivie d'une réaction de transmétallation avec $\text{AuCl}(\text{SMe})_2$.

Un avantage de cette méthode est qu'elle s'accommode de conditions douces. En effet, la réaction se fait généralement à température ambiante et le complexe d'argent formé est souvent assez stable pour être isolé. Ce procédé a été appliqué par la suite avec succès à de nombreux autres centres métalliques [$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru} \dots$] et constitue une méthode de synthèse largement utilisée de nos jours (Schéma 9).³³

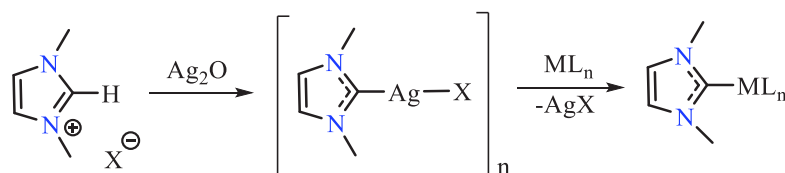


Schéma 9 : Transmétallation d'un complexe NHC d'Ag(I) avec différents centres métalliques.

³² H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 971.

³³ a) J. C. Garisson, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978; b) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.

I-4-c- Par addition oxydante.

Les premiers exemples d'addition oxydante de 2-chloro-thiazoles avec des complexes de métaux d^9 et d^{10} ont été rapportés par Roper *et coll.* dans les années 70.³⁴ Des études expérimentales et théoriques réalisées par Cavell et Yates sur l'addition oxydante de sels d'imidazolium avec des métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) au degré d'oxydation(0) ont montré que ce processus était énergétiquement favorable (Schéma 10).³⁵

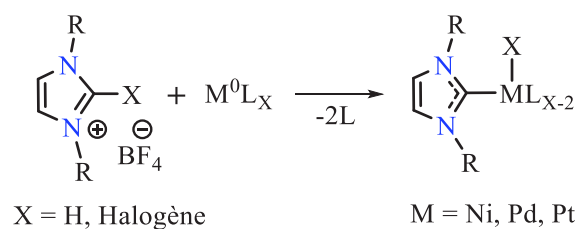


Schéma 10 : Addition oxydante d'un sel d'imidazolium sur un précurseur métallique.

D'autres complexes NHC synthésés via un processus d'addition oxydante ont été ensuite décrits dans la littérature. Quelques exemples de complexes NHC obtenus par cette méthode sont représentés ci-dessous (Schéma 11).³⁶

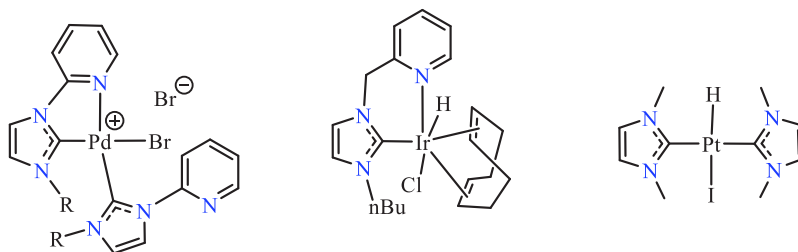


Schéma 11 : Structures de complexes NHC de Pd, Ir et Pt obtenues par addition oxydante.

³⁴ a) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 351; b) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *Dalton Trans.* **1974**, 102.

³⁵ a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Comm.* **2001**, 355; b) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317; c) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2007**, 4650.

³⁶ a) S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Dalton Trans.* **2002**, 2163; b) E. Mas-Marza, M. Sannau, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9961; c) M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Chem. Comm.* **2003**, 400.

I-5- Les NHCs en catalyse homogène

Les propriétés uniques des NHCs ont conduit au développement d'un grand nombre d'applications dans le domaine de la catalyse organométallique en utilisant ces derniers comme ligands ainsi qu'en organocatalyse en utilisant les NHCs à l'état libre.²⁵

La première application d'un carbène NHC supportant un métal de transition en catalyse homogène a été décrite par Herrmann³⁷ en 1995 dans la réaction de Mizoroki-Heck catalysée par un complexe de Pd(II) contenant un ligand bis(NHC) (Schéma 12).

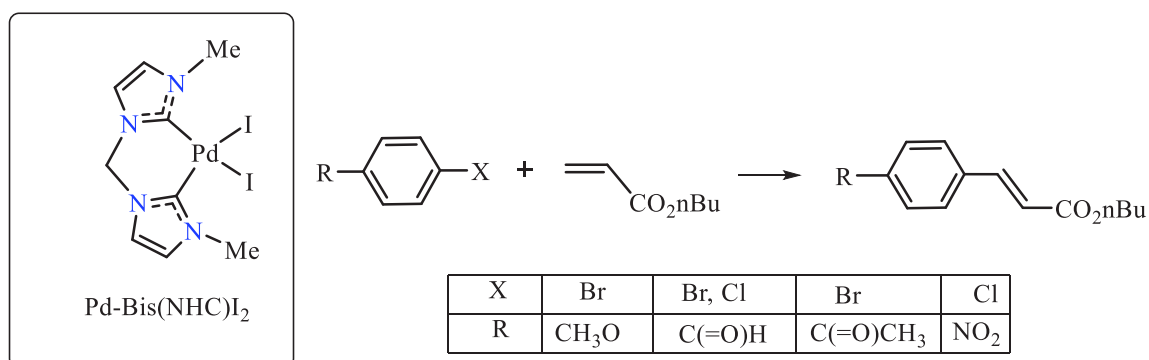


Schéma 12 : Oléfination de chloro- et bromoarènes avec un complexe NHC de Pd(II).

Ces résultats ont permis une percée très importante dans le domaine des réactions organiques catalysées par les complexes métalliques à base de NHC. La métathèse des oléfines, les couplages croisés et les réactions de cycloisomérisation utilisant des complexes NHC-Ru(II)³⁸, NHC-Pd(II)³⁹ et NHC-Au(I)⁴⁰ respectivement comme pré-catalyseurs constituent des exemples très pertinents de mise en œuvre des ligands NHC dans la catalyse moderne (Schéma 13).

³⁷ W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.

³⁸ a) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746; b) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708; c) *Olefin Methathesis: Theory and Practice*, ed. K. Grela. Wiley-VCH.

³⁹ a) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151; c) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523; d) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314.

⁴⁰ N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776.

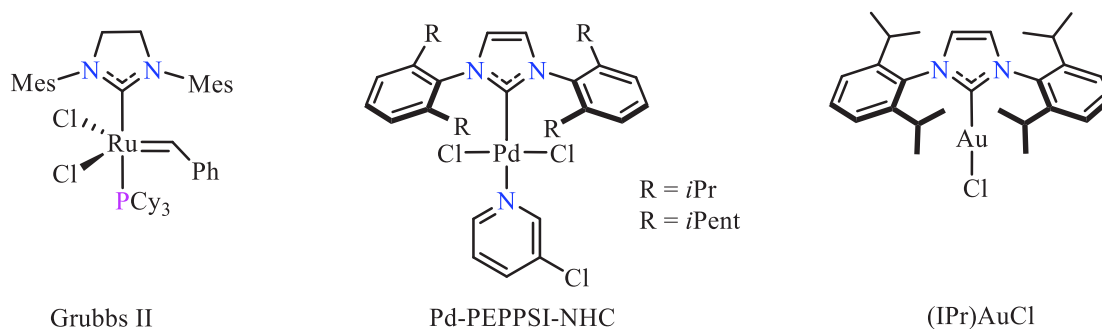


Schéma 13 : Complexes emblématiques à base de NHC utilisés en catalyse homogène.

La valeur ajoutée et le bénéfice apportés par les ligands NHC aux processus catalytiques mentionnés ci-dessus s'explique principalement par le gain de stabilité du catalyseur dû à la forte σ -donation du ligand NHC vers le centre métallique qui augmente ainsi la durée de vie de l'espèce active. En outre, le fort caractère donneur associé à l'encombrement stérique des ligands NHC permet d'améliorer généralement à la fois l'activité et la sélectivité de ces réactions. L'exemple le plus célèbre est celui du catalyseur de Grubbs(II) dans lequel l'un des deux co-ligands phosphines PCy_3 est remplacé par un ligand NHC (Schéma 13), un changement apparemment simple mais qui permet d'améliorer largement la stabilité thermique et l'activité du catalyseur dans des processus de métathèse (métathèse croisée, métathèse à fermeture annulaire, polymérisation par métathèse à ouverture annulaire, ...).⁴¹ En série palladium, divers pré-catalyseurs du type PEPPSI à base de NHC décrits par Organ, Nolan et ses collègues ont attiré une grande attention démontrant des activités élevées dans une variété de couplages croisés de référence (Negishi, Kumada, Suzuki-Miyaura et Buchwald-Hartwig).^{37a,b}

II- Ligands ylures de phosphonium

Les ylures de phosphonium (encore appelés ylures de phosphore) présentent de nombreuses applications en synthèse organique, en particulier dans l'élaboration stéréosélective de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ (réaction de Wittig et réactions apparentées). Cette réactivité originale a donc suscité de nombreuses recherches concernant la synthèse de ces espèces phosphorées, l'étude de leurs structures et de leurs propriétés.⁴² Par ailleurs, depuis quelques décennies, les ylures de phosphonium ont été utilisés comme ligands en chimie de coordination et décrits comme pouvant se lier à une large gamme de métaux de transition.⁴³

⁴¹ M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.

⁴² E. P. Urriolabeitia, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 15.

⁴³ D. Schneider, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2004**, 1995.

Dans les complexes métalliques correspondants, les ylures agissent comme des ligands carbonés neutres de type X, riches en électrons et adoptant typiquement un mode de coordination η^1 . La chimie de coordination des ylures de phosphonium est donc désormais bien établie,⁴⁴ aussi bien en version monodente, bidente que plus récemment en série tridente, et quelques applications en catalyse homogène ont été rapportées au cours des années.⁴⁵

II-1- Définition et structure

Les ylures d'oniums (phosphonium,⁴⁶ sulfonium,⁴⁷ ou ammonium/iminium⁴⁸) constituent des ligands carbonés neutres liés au métal par un atome de carbone hybridé sp^3 . Les ylures de phosphonium qui ont été les plus étudiés dans cette famille sont des composés généralement stables, mais qui restent cependant réactifs vis-à-vis d'électrophiles (H^+ , carbonyles, ...).

Ces composés phosphorés peuvent être représentés par deux structures de Lewis limites, appelées formes ylure et ylène (Schéma 14, gauche).⁴⁹ Afin de rendre compte du caractère double de la liaison ylure, un recouvrement de type $(d-p)\pi$ entre l'atome de phosphore et de carbone a été proposé dans les années 80, impliquant la participation d'une orbitale d basse en énergie de l'atome de phosphore. Pour mieux comprendre la structure électronique de cette liaison, de nombreuses études théoriques ont été ensuite réalisées. Selon ces études, il apparaît finalement que l'implication des orbitales d n'est que mineure. Une description satisfaisante de cette liaison fait intervenir la donation de l'anion porté par l'atome de carbone vers une orbitale σ^* d'une liaison P-C (Schéma 14, droite).⁵⁰ Ceci implique un allongement de la liaison P-C située en anti de la paire libre portée par l'atome de carbone (phénomène d'hyperconjugaison négative).

⁴⁴ L. R. Falvello, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, M. E. Margalejo. *Inorg. Chimica Acta*. **2003**, 347, 75.

⁴⁵ a) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539; b) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391; c) H. Schmidbaur, O. Gasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6281; d) H. Schmidbaur, P. Nustein, *Organometallics* **1985**, 4, 345.

⁴⁶ A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal. *Organometallics* **2000**, 19, 3991.

⁴⁷ E. Serrano, T. Soler, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia. *J. Mol. Struct.* **2008**, 890, 57.

⁴⁸ E. Serrano, T. Soler, R. Navarro, C. Valle, J. J. Carbo, A. Lledos, E. P. Urriolabeitia. *Organometallics* **2006**, 25, 4653.

⁴⁹ a) D.G. Gilheany, in *The chemistry of organophosphorous compounds*, vol. 1 (Ed: F. R. Hartley), John Wiley and sons Ltd, Chichester. **1990**, pp 13; b) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.

⁵⁰ J. M. Galbraith, *Journal of Chemical Education*, **2007**, 84, 783.

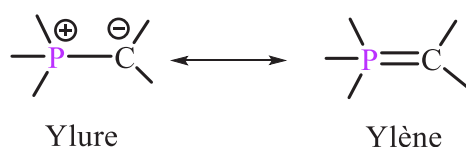


Schéma 14 : Description mésomère des ylures de phosphonium et de la liaison ylure.

La stabilité des ylures de phosphonium peut-être, en partie, attribuée à la résonance entre ces deux structures limites. Cependant, les études spectroscopiques RMN (^1H , ^{13}C et ^{31}P) sont plus en accord avec la structure dipolaire de l'ylure et ne suggèrent qu'une contribution mineure de la forme ylène.⁵¹ Les calculs théoriques confirment également ces différentes études analytiques.⁵² En résumé, la liaison P–C dans les ylures de phosphonium correspond à une « liaison double fortement polarisée ».

II-2- Historique

Le premier ylure de phosphonium de formule $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ a été synthétisé dès 1919 par Staudinger.⁵³ Ce dernier a décrit sa réactivité vis-à-vis d'isocyanates conduisant aux imino-cétènes correspondants (Schéma 15).

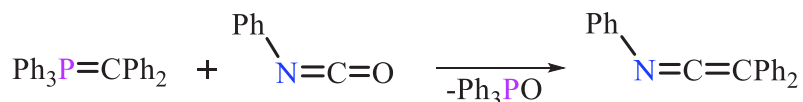


Schéma 15 : Réactivité d'un ylure de phosphonium vis-à-vis d'un isocyanate.

Dans les années 40, Wittig s'est ensuite intéressé à la synthèse de molécules comportant un atome de phosphore pentavalent. Il envisageait notamment de synthétiser le tétraphényl(méthyl) phosphorane par action du phényllithium sur le sel de triphényl(méthyl)phosphonium (Schéma 16). Cependant le produit attendu n'a pas été obtenu. Au lieu de cela, il a observé la formation de l'ylure de phosphonium $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ qui après piégeage avec la benzophénone, a permis d'obtenir l'alcène correspondant $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ et l'oxyde de triphénylphosphine $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Il venait alors de réaliser pour la première fois une réaction appelée aujourd'hui « oléfination de Wittig ».

⁵¹ T. Wimmer, O. Steigelmann, G. Miiller, H. Schmidbauer, *Chem. Ber.* **1989**, 106, 1251.

⁵² A. Streitwieser, A. Rajca, R. S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4184.

⁵³ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.

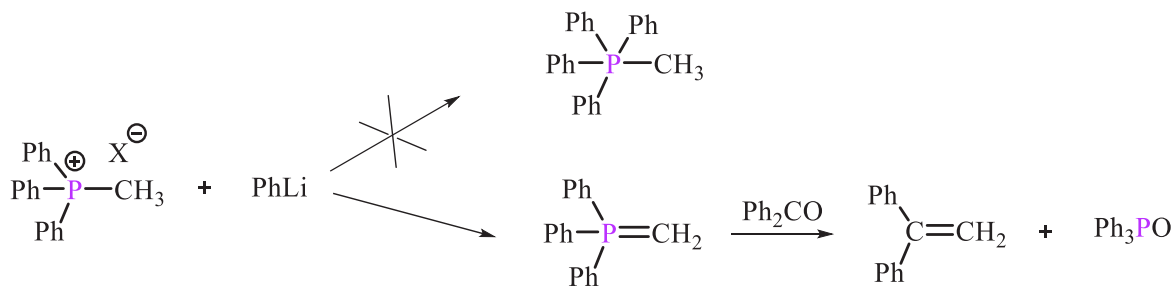


Schéma 16 : Formation d'un ylure de phosphonium et réaction avec la benzophénone.

II-3- Ylures de phosphonium stabilisés, semi-stabilisés et non-stabilisés

Les ylures de phosphonium peuvent être classés en trois catégories principales en fonction de la nature des substituants portés par l'atome de carbone : les ylures non stabilisés, semi-stabilisés et stabilisés (Schéma 17). En effet, suivant la nature de ces substituants, la charge négative présente sur l'atome de carbone est plus ou moins délocalisée.

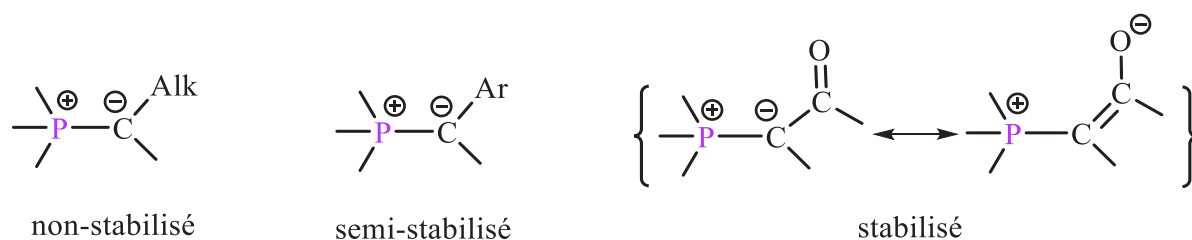


Schéma 17 : Classification des ylures de phosphonium.

Par exemple, les groupements attracteurs (carbonyle, céto ou cyano) sont en mesure de délocaliser de façon efficace la charge négative portée initialement par l'atome de carbone. Dans ce cas, les ylures sont stables à l'air et à l'humidité et on parle alors d'ylures stabilisés. Dans le cas opposé des ylures non stabilisés, les substituants de l'atome de carbone sont soit des atomes d'hydrogène, soit des groupements alkyles, et la charge négative reste alors fortement localisée sur l'atome de carbone rendant l'ylure très nucléophile. Ces ylures non stabilisés sont très réactifs et par conséquent instables dans les conditions ambiantes. Le cas intermédiaire est celui des ylures semi-stabilisés où l'atome de carbone porte des substituants aryles, allyles ou bien vinyles.

II-4- Voies de synthèse des ylures

Il existe différentes voies de synthèse pour accéder aux ylures d'onium (Schéma 18).⁴² La première méthode, la plus couramment utilisée, s'effectue en deux étapes. Elle correspond

à l'attaque nucléophile d'une phosphine par exemple sur un halogénure d'alkyle pour conduire à la formation d'un sel de phosphonium suivie d'une étape de déprotonation (méthode a).⁵⁴

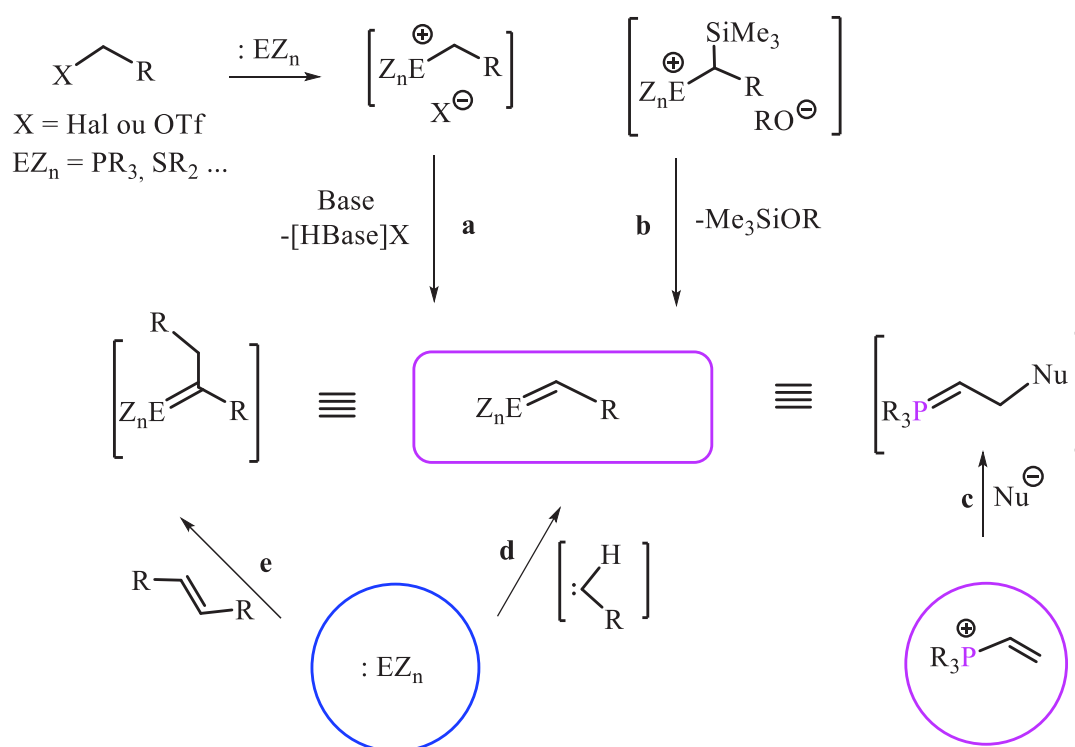


Schéma 18 : Différentes voies d'accès a-e aux ylures.

La réaction de désilylation d'un sel d'onium α -silylé (méthode b) est une méthode alternative à la réaction de déprotonation où le groupement silylé joue son rôle de « super proton », l'agent de désilylation le plus efficace étant l'anion fluorure. L'attaque nucléophile du réactif de Schwiezer⁵⁵ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][(\text{OH})_2]$ sur un sel de vinylphosphonium conduit également à des ylures (méthode c).⁵⁶ La réaction entre un carbène et un nucléophile (NR_3 , PR_3 , SR_2) permet également d'obtenir des ylures. Le carbène est généralement stabilisé sous sa forme diazoïque et cette méthode s'applique notamment aux ylures de sulfonium qui sont dès lors considérés comme des agents de transfert de carbène vis-à-vis des phosphines par exemple, pour donner des ylures de phosphonium (méthode

⁵⁴ a) D. Eners, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606; b) N. Marion, S. Diez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; c) J. S. Johnson, *Opinion Drug. Discov. Develop.* **2007**, *10*, 691.

⁵⁵E. Schwiezer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109.

⁵⁶ A.W. Johnson, J. Wiley, S. L. Chichester, *Ylides and imines of phosphorus*. **1993**, New York, USA.

d).⁵⁷ Enfin, une autre méthode de synthèse d'ylures met en jeu la réaction d'un nucléophile (phosphine, amine, sulfure) avec un substrat insaturé (alcène, alcyne) (méthode e).⁵⁸

II-5- Réactivité des ylures en chimie organique

Les ylures les plus utilisés en synthèse organique sont les ylures de phosphonium, suivis des ylures de sulfonium,⁵⁹ et dans une moindre mesure des ylures d'ammonium.⁶⁰ La réactivité des ylures de phosphonium est principalement illustrée au travers de la réaction de Wittig qui permet de convertir facilement une fonction carbonyle (aldéhydes ou cétones) en double liaison C=C. D'autres hétéroatomes doublement liés peuvent aussi être substitués par le méthylène (ou carbène) d'ylures de phosphonium (Schéma 19).

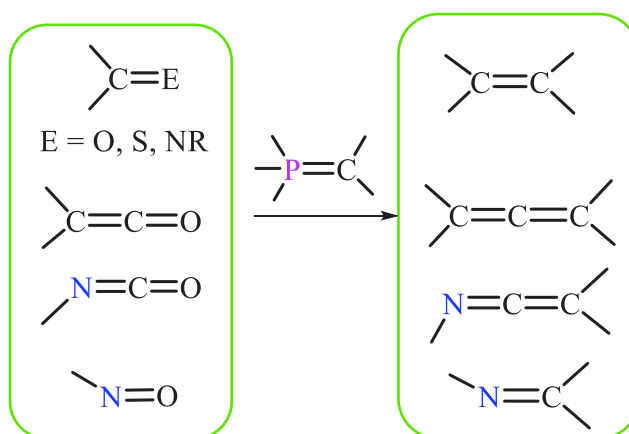


Schéma 19 : Transformations organiques possibles à partir des ylures de phosphonium.

Les ylures de sulfonium réagissent différemment avec les composés carbonylés. Ils conduisent en effet à des époxydes, en outre les ylures de sulfonium allyliques subissent la transposition de Stevens pour conduire aux sulfures homoallyliques correspondants (Schéma 20).⁶¹

⁵⁷ Padwa A, Hornbuckle SF, *Chem Rev.* **1999**, *91*, 263; b) Whittingham WG, *Comprehensive organic functional group transformations.* **1995**, *3*, Pergamon, Oxford, UK.

⁵⁸ G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.

⁵⁹ Y. Tang, S. Ye, X. L. Sun, *Synlett* **2005**, *18*, 2720; b) V. K. Aggraval, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611.

⁶⁰ H. R. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Parceau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503.

⁶¹ a) T. S. Stevens, C. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193; b) J. L. Dunn, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1926.

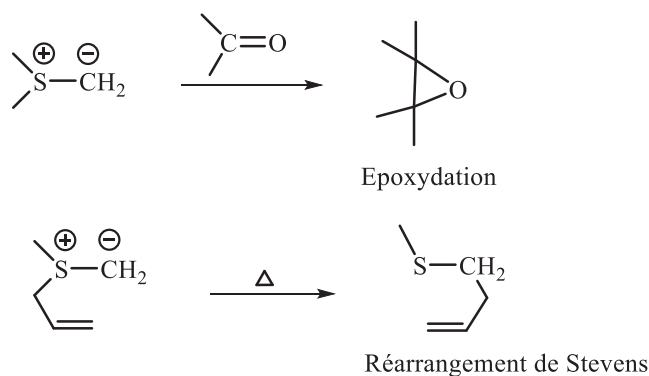


Schéma 20 : Réactivité des ylures de sulfonium.

II-6- Ylures en chimie organométallique

Tous comme les NHCs, les ylures de phosphonium correspondent à des ligands carbonés fortement σ -donneurs et conduisent à des complexes stables avec la plupart des métaux de la classification périodique. Il est à noter que si le premier complexe d'ylure a été synthétisé dès 1969 par Arnup et Baird,⁶² la contribution essentielle au développement de la chimie de coordination des ylures de phosphonium a été apportée dans les années 80 par Schmidbaur.⁶³

Différents types de coordination des ylures sont bien établis à ce jour (Schéma 21). Les modes **A** et **B** correspondent à des ylures monodentes coordonnés par l'atome de carbone, comme dans la majorité des ylures simples et des carbodiphosporanes (bis-ylures de phosphonium). Le mode **C** décrit les ylures métallés dans lesquels le métal remplace formellement l'un des substituants portés par l'atome de carbone, menant ainsi à des ligands carbonés anioniques fortement donneurs de type ylidiure.⁶⁴ Seuls quelques rares exemples de ce type d'espèces carbonées hautement nucléophiles sont connus à ce jour.⁶⁵ Le mode **D** représente des systèmes chélatants dans lesquels l'atome de carbone ylure et un hétéroatome présent dans le ligand agissent simultanément comme donneurs vis-à-vis du centre métallique. Le mode **E** est un cas particulier de système chélatant dans lequel les deux atomes donneurs sont des atomes de carbone de type ylure (di-ylure) portés par le même fragment cationique. Enfin, les modes **F** et **G** concernent des systèmes métalliques plus complexes, également chélatants impliquant plusieurs atomes de carbone de type ylure, il s'agit notamment de complexes de bis- et de tris-ylures. Le mode **H**

⁶² P. A. Arnup, M. C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 65.

⁶³ H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 907.

⁶⁴ R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2147.

⁶⁵ A. Sarbajna, V. S. V. S. N. Swamy, V. H. Gessner, *Chem. Sci.* **2020**, DOI: 10.1039/D0SC03278F

correspond à ce jour au seul exemple connu de complexe dans lequel l'ylure est lié de façon η^2 au centre métallique.⁶⁶

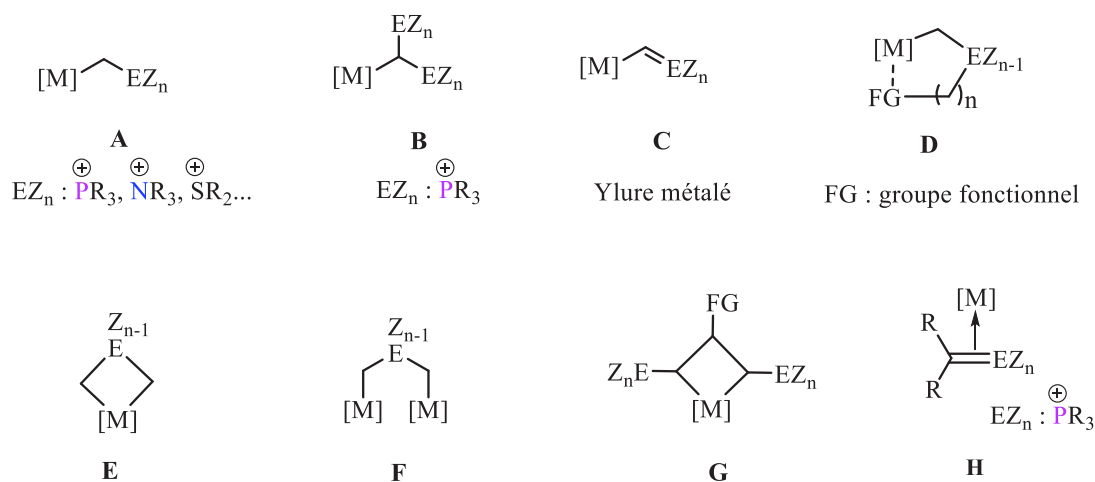


Schéma 21 : Différents modes de coordination **A-H** connus des ylures.

Quelques exemples représentatifs de complexes d'ylures d'onium en série mono-, bi-, et tridentate sont détaillés ci-dessous.

II-6-a- Complexes d'ylures monodentes

Les complexes d'ylures sont préparés généralement par réaction de l'ylure libre lorsque ce dernier est stable (cas des ylures stabilisés) avec un métal de transition possédant un site de coordination vacant ou bien un ligand labile. Les premiers exemples décrits dans la littérature concernent la complexation d'ylures avec des métaux du groupe 10 au degré d'oxydation +II [Pd(II) et Pt(II)]. Par exemple, Tanaka *et coll.* ont rapporté la synthèse de complexes d'ylures de sulfonium stabilisés obtenus par coordination de l'ylure libre (Schéma 22).⁶⁷

⁶⁶ J. Marinas Perez, C. Albrecht, H. Helten, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7244.

⁶⁷ H. Koezuka, G. E. Matsubaayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 443.

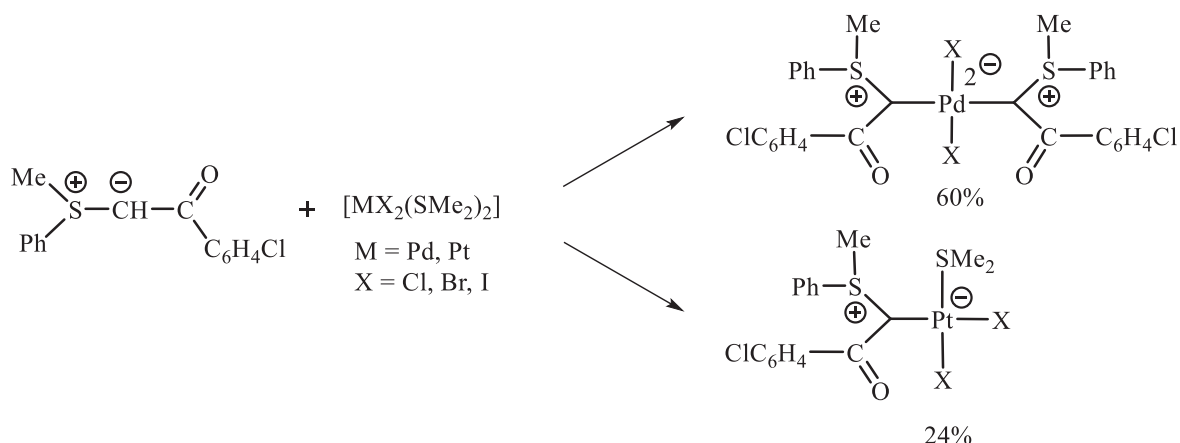


Schéma 22 : Complexes d'ylures de sulfonium stabilisés monodentes en série Pd(II) et Pt(II).

Peu de temps après, G. Gaudiano et *coll.* ont décrit la synthèse de deux complexes zwitterioniques de Pd(II) comportant également un ligand ylure de sulfonium, d'une part un complexe dinucléaire de Pd possédant deux atomes d'iode μ^2 pontants et d'autre part un complexe dichlorure de Pd dans lequel les deux ylures se positionnent en *trans* par rapport au centre métallique (Schéma 23).⁶⁸



Schéma 23 : Complexes de Pd(II) possédant des ligands ylure de sulfonium.

II-6-b- Complexes d'ylures bidentes

Des exemples très originaux de complexes d'ylures bidentes ont été décrits par Schmidbaur : il s'agit de complexes cycliques comportant un centre métallique de Mn(II), Fe(II) ou Co(II) coordonné par deux ligands bis-ylures anioniques (Schéma 24).⁶⁹

⁶⁸ P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, G. Gaudiano, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 143.

⁶⁹ H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Marhla, F. H. Köhler, Y. H. Tsay, C. Krüger, J. Abart, F. E. Wagner, *Organometallics* **1982**, 1, 1266.

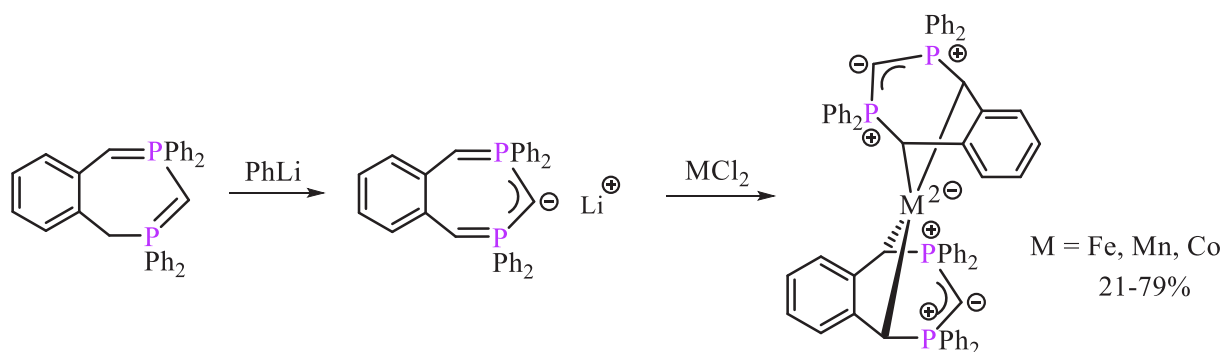


Schéma 24 : Synthèse de complexes comportant deux ligands bis-ylures de phosphonium anioniques.

Lin *et coll.* ont rapporté également la synthèse de complexes bidentes en série Pd(II) possédant un ligand anionique de type diylure de sulfonium. Ces derniers ont été préparés dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ en utilisant des conditions de transfert de phase par réaction d'un sel de sulfonium et d'un précurseur métallique $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ en présence de NaOH (Schéma 25).⁷⁰ En fonction de la concentration de base, des complexes de Pd(II) cationiques (2,5 M NaOH) ou neutres (0,2 M NaOH) ont été sélectivement synthétisés. Il est à noter que le traitement du précurseur métallique $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ avec un ylure pré-formé dans le THF amène à la formation non-sélective du complexe *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2)_2](\text{I})_2$ portant deux ligands ylures monodentes avec un faible rendement de 10%. Cette méthode mettant en jeu des conditions biphasiques a été ensuite appliquée avec succès à une large gamme de groupements fonctionnels et à divers fragments métalliques.⁷¹

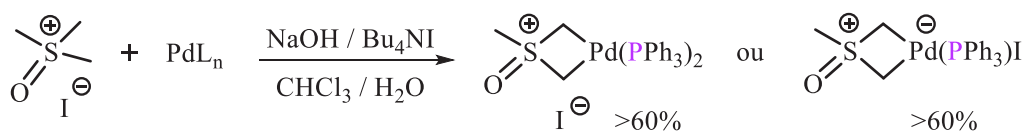


Schéma 25 : Préparation de complexes de Pd(II) à ligand diylure de sulfonium.

Dans les années 80, la synthèse et la structure cristalline d'un complexe dinucléaire d'Ag(I) intégrant un ligand diylure de phosphonium a été publiée par l'équipe de Vicente en utilisant le carbonate d'argent comme base (Schéma 26).⁷²

⁷⁰ I. J. B. Lin, H. Y. C. Lai, S. C. Wu, L. Hwan, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, C24.

⁷¹ a) I. J. B. Lin, L. Hwan, H. C. Shy, M. C. Chen, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 135; b) M. C. Chen, S. M. Seng, I. J. B. Lin, B. H. H. Meng, C. H. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 275.

⁷² J. Vicente, M. T. Chicote, *Organometallics* **1989**, 8, 767.

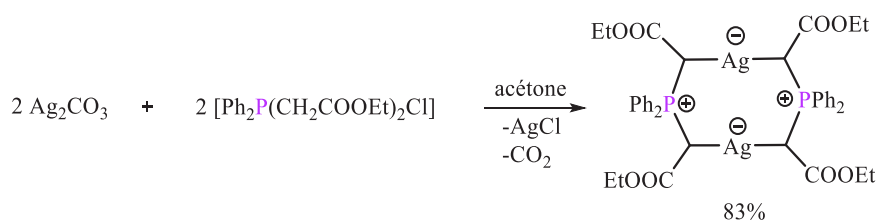


Schéma 26 : Synthèse d'un complexe d'Ag(I) à ligand diylure de phosphonium.

En 2000, Spannenberg et *coll.* ont décrit la synthèse d'un complexe zwitterionique cyclique de Pd(II) intégrant un ligand bis-ylure stabilisé.⁷³ Dans le complexe obtenu, la coordination du métal implique la création de deux centres carbonés stéréogènes à proximité du centre métallique, cependant seule la formation du diastéréomère racémique (paire d'énantiomères *RR* et *SS*) a été observée (Schéma 27).

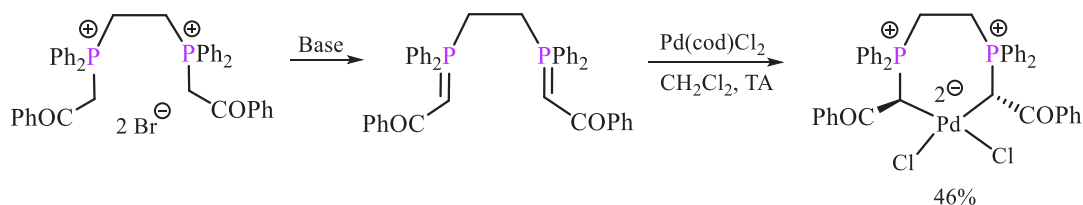


Schéma 27 : Synthèse d'un complexe de Pd(II) cyclique à bis-ylure de phosphonium.

Un autre exemple de complexe cyclique de Pd(II) de bis-ylure de phosphonium stabilisé, isolé sous la forme de deux régioisomères, a été décrit par Navarro et *coll.* en 2003 (Schéma 28).⁷⁴

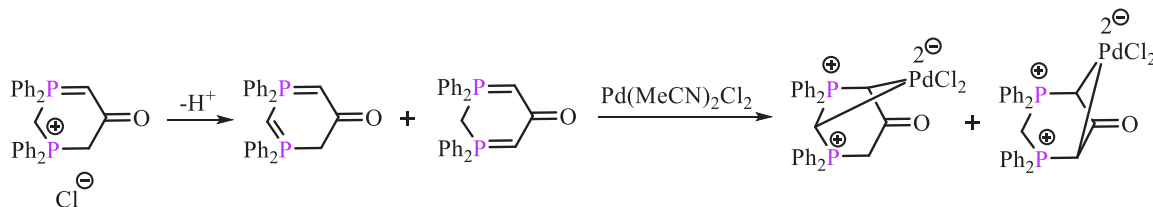


Schéma 28 : Synthèse de complexes régioisomères de Pd(II) cycliques de bis-ylure stabilisé.

En 2006, Urriolabeitia et *coll.* ont préparé un complexe de Pd(II) intégrant un ligand bis-ylure mixte *P,N* phosphonium-pyridinium en trois étapes à partir d'un précurseur phosphonium (Schéma 29).⁷⁵

⁷³ A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **2000**, *19*, 3991.

⁷⁴ L. R. Falvello, M. E. Margalejo, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 75.

⁷⁵ E. P. Urriolabeitia, T. Soler, P. Romero, R. Navarro, G. Marco, C. Gracia, *Organometallics* **2006**, *25*, 4653.

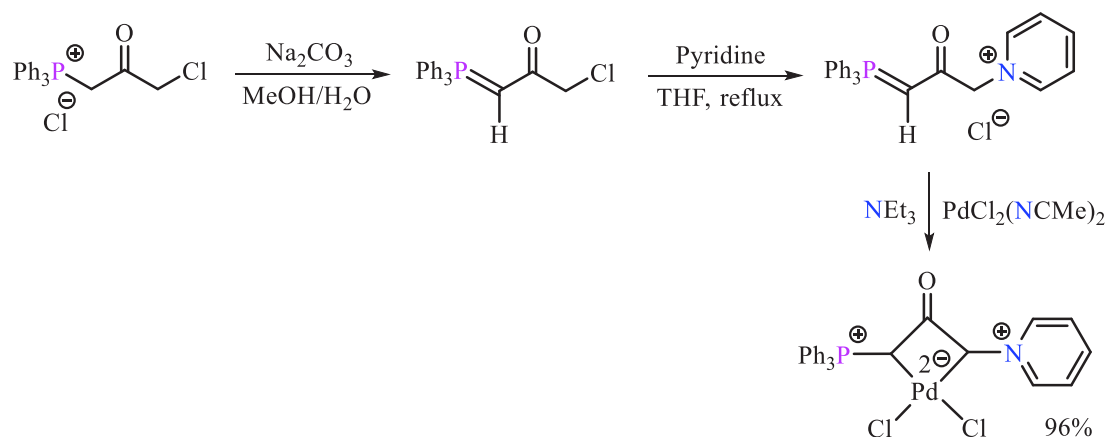


Schéma 29 : Coordination d'un ligand hybride bis-ylure *P,N* avec un centre métallique de Pd(II).

Un complexe bidentate *C,C* à ligand carbène-ylure de phosphonium a été synthétisé dans le groupe de Bertrand en série Pd(II) et Rh(I) à partir d'un sel de phosphonium substitué par un noyau pyrrole. Ce complexe est obtenu par addition successive de deux équivalents de MeLi puis du précurseur métallique (Schéma 30).⁷⁶ Ce complexe représente formellement l'un des rares exemples de complexes d'ylure non stabilisé et *C,C* chélatant.

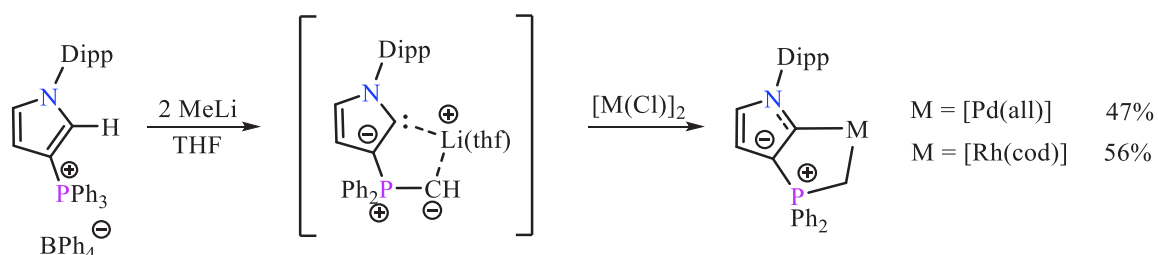


Schéma 30 : Synthèse de complexes de Pd(II) et Rh(I) à ligand carbène-ylure de phosphonium.

II-6-c- Complexes d'ylures tridentes

Les exemples de complexes pinces possédant des ligands ylures sont très rares. A notre connaissance, un seul représentant a été décrit à ce jour dans la littérature. Il s'agit de complexes pinces incorporant un ligand tridentate à extrémité *C,C,S* rapportés tout récemment dans l'équipe d'Aleksanyan.⁷⁷ Les pré-ligands **II** et **III** ont été obtenus respectivement par quaternisation de la triarylphosphine **I** avec le bromoacétate d'éthyle et le chloroacétonitrile (Schéma 31).

⁷⁶ M. Asay, B. Donnadiou, A. Baceiredo, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3949.

⁷⁷ D. V. Aleksanyan, S. G. Churusova, Z. S. Klemenkova, R. R. Aysin, E. Y. Rybalkina, V. Nelyubina, O. I. Artyrushin, A. S. Peregodov, V. A. Kozlov, *Organometallics* **2019**, *38*, 1062.

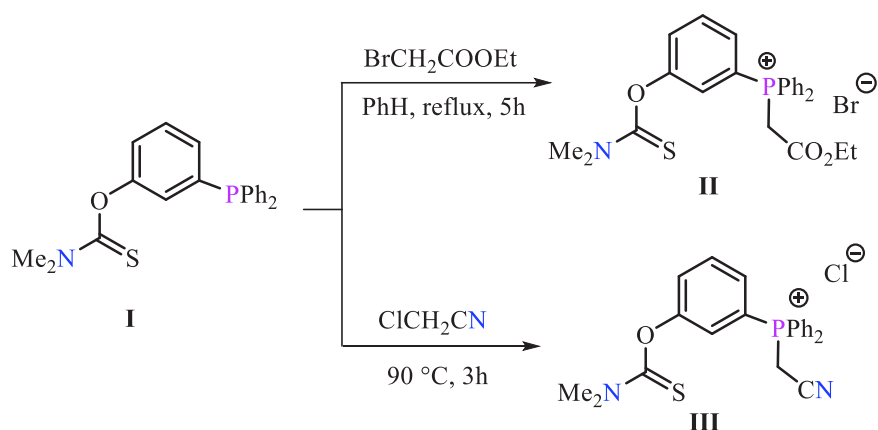


Schéma 31 : Synthèse des sels de phosphonium **II** et **III** à partir de la phosphine **I**.

Ces sels de phosphoniums mis en présence du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$ et d'un excès de base (Et_3N) conduisent ainsi à la formation de deux complexes pinces **IV** et **V**. Ces complexes de Pd(II) intègrent dans leur structure une extrémité coordinante ylure de phosphonium stabilisé respectivement par un groupement cyano (CN) et ester (CO_2Et) (Schéma 32).

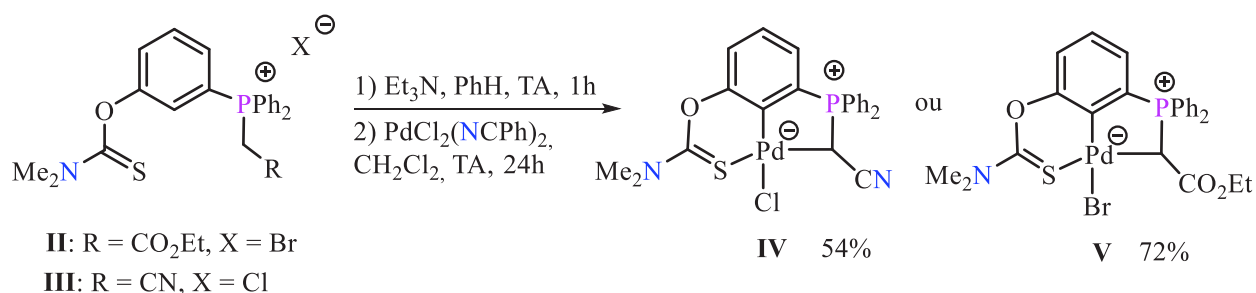


Schéma 32 : Synthèse des complexes d'ylure de phosphonium **IV** et **V** en série pince.

II-7- Les ylures en catalyse homogène

Depuis quelques années, des avancées spectaculaires en catalyse homogène ont été réalisées grâce à l'utilisation de ligands NHC. En comparaison et de façon très surprenante, les ylures de phosphonium qui agissent également comme des ligands carbonés fortement σ -donneurs ont été très peu utilisés dans ce domaine. Seuls quelques rares exemples d'applications catalytiques utilisant des complexes d'ylures ont été décrits à ce jour.

II-7-a- Systèmes monodentes

L'un des tous premiers exemples d'applications en catalyse d'ylures de phosphonium a été décrit en série monodente par l'équipe de Grey en 1977.⁷⁸ Il s'agit d'un complexe de Rh(I)

⁷⁸ R. A. Grey, L. R. Anderson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3187.

VI comportant un ligand diylure de phosphonium. Ce complexe **VI** a été préparé en traitant l'ylure de phosphonium $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ par le dimère $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (Schéma 33).

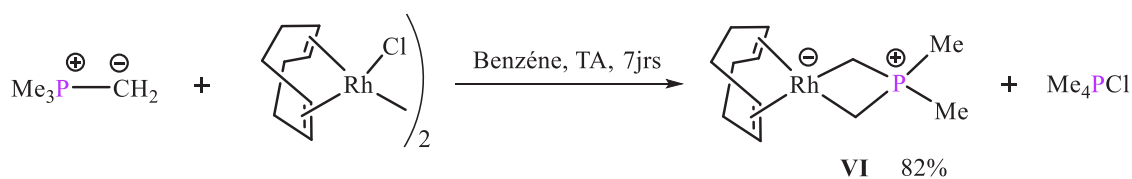


Schéma 33 : Synthèse du complexe de Rh(I) **VI** à ligand diylure.

Ce dernier mis en présence de monoxyde de carbone a permis d'obtenir le complexe **VII** après substitution du co-ligand cod par deux co-ligands CO. Ce complexe est en équilibre en solution avec sa forme dimérique **VIII** (Schéma 34).

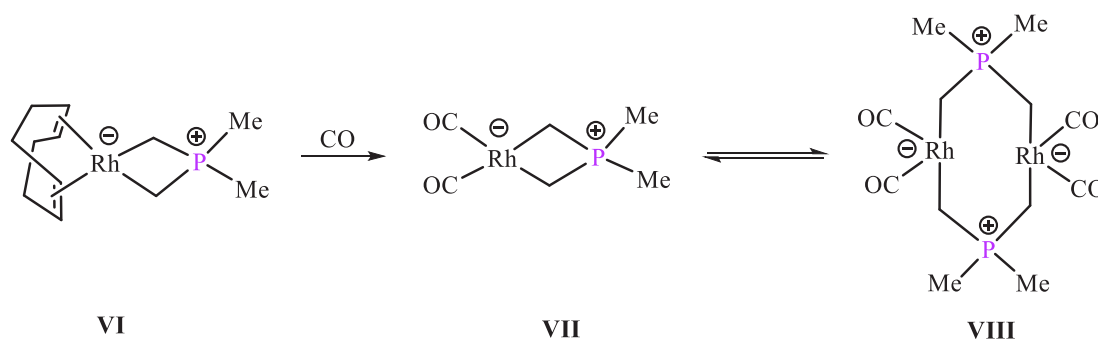


Schéma 34 : Formation du complexe de Rh(I) **VII** en équilibre avec son dimère **VIII**.

Ces complexes de Rh(I) à base d'ylure de phosphonium ont été évalués en catalyse. Le complexe **VI** s'est ainsi avéré actif pour l'hydrogénation d'oléfines et les complexes **VII** et **VIII** ont permis la conversion de l'iodure de méthane en acétate de méthyle en présence de méthanol et sous pression de CO.

Quelques années plus tard, l'équipe de Starzewski a synthétisé un complexe de Ni(II) comportant deux ligands ylure de phosphonium et démontré que ce complexe était très actif pour la polymérisation de l'éthylène. Ce complexe de Ni a été préparé par réaction du précurseur métallique $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ avec deux ylures de phosphonium de nature différente (l'un stabilisé et l'autre non-stabilisé) dans le toluène à température ambiante (Schéma 35).⁷⁹

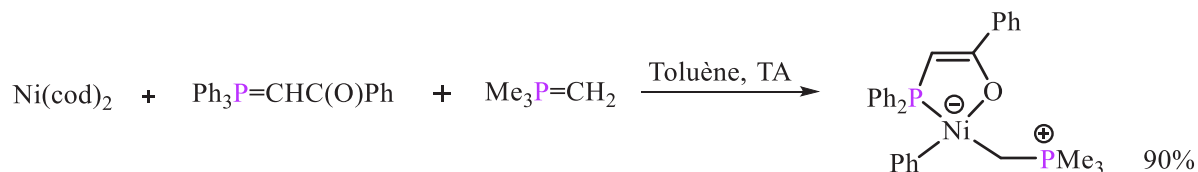


Schéma 35 : Synthèse d'un complexe de Ni(II) actif en polymérisation de l'éthylène.

⁷⁹ K. A. O. Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 599.

II-7-b- Systèmes bidentes à extrémité C,P

En version chirale, des complexes hybrides C,P chélatants à ligand phosphine-ylure de phosphonium incorporant un pont rigide *ortho*-phénylène et comportant un groupement C-sulfényle ont été décrits dans la littérature. Ces complexes d'ylures qui possèdent un atome de carbone ylure asymétrique à proximité du centre métallique ont été préparés à partir des sels de phosphonium correspondants en série Pd(II) et Rh(I). En catalyse, de faibles excès énantiomériques ont été observés avec les complexes de Rh notamment dans l'hydrosilylation de l'acétophénone (Schéma 36).⁸⁰ Ces résultats ont été rationalisés par la flexibilité trop importante du métallacycle.

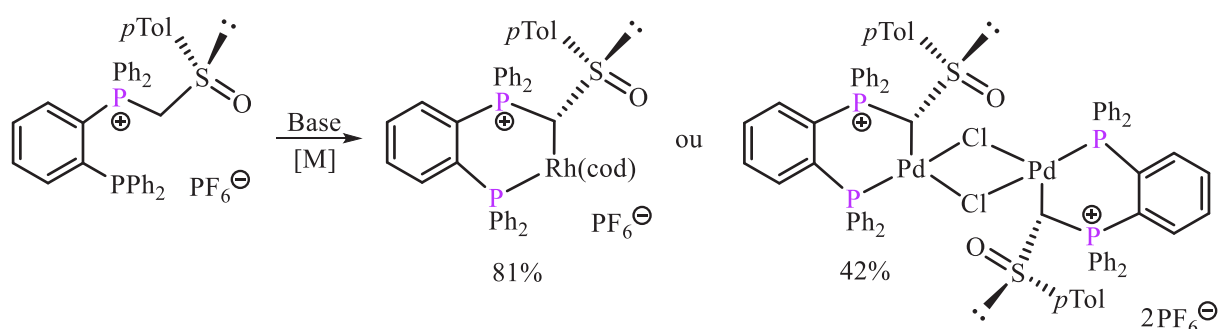


Schéma 36 : Synthèse de complexes chélatants à ligand phosphine-ylure de phosphonium.

Des complexes analogues phosphine-ylure de phosphonium chiraux intégrant un squelette atropochiral binaphthyle ont été également préparés. En série Pd(II), ces complexes chiraux ont été évalués dans la réaction d'allylation de Tsuji-Trost conduisant à des excès énantiomériques pouvant aller jusqu'à 90% (Schéma 37).⁸¹

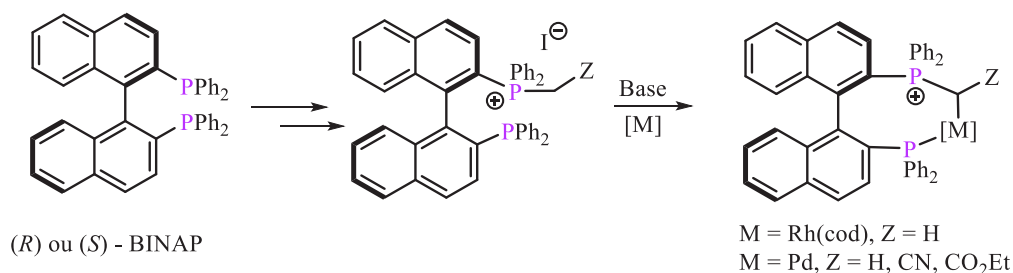


Schéma 37 : Synthèse de complexes chélatants à ligand phosphine-ylure de phosphonium en série binaphthyle.

⁸⁰ a) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics* **2003**, *22*, 4810; b) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 380.

⁸¹ a) L. Viau, C. Lepetit, G. Commenges, R. Chauvin, *Organometallics* **2001**, *20*, 808; b) C. Canal, C. Lepetit, M. Soleilhavoup, R. Chauvin, *Afinidad* **2004**, *61*, 298; c) T. Ohta, H. Sasayama, O. Nakajima, N. Kurahashi, T. Fujii, I. Furukawa, *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 537.

Plus récemment, deux complexes mononucléaires de Pd(II) et Pt(II) mettant également en jeu des ligands bidentates à extrémité *C,P* ont été décrits pour catalyser la réaction de Mizoroki-Heck.⁸² Ces complexes **XI** et **XII** ont été synthétisés en trois étapes par réaction d'une diphosphine chélatante (dppm ou dppe) avec la 2-bromo-4-phénylacétophenone et la 2-bromo-3-nitroacétophenone. Les sels de phosphonium formés correspondants **IX** ont été ensuite convertis en leurs complexes d'ylures **XI** et **XII** par addition d'une base (Et₃N) puis du précurseur métallique adéquat [PdCl₂(cod)] et [PtCl₂(cod)].

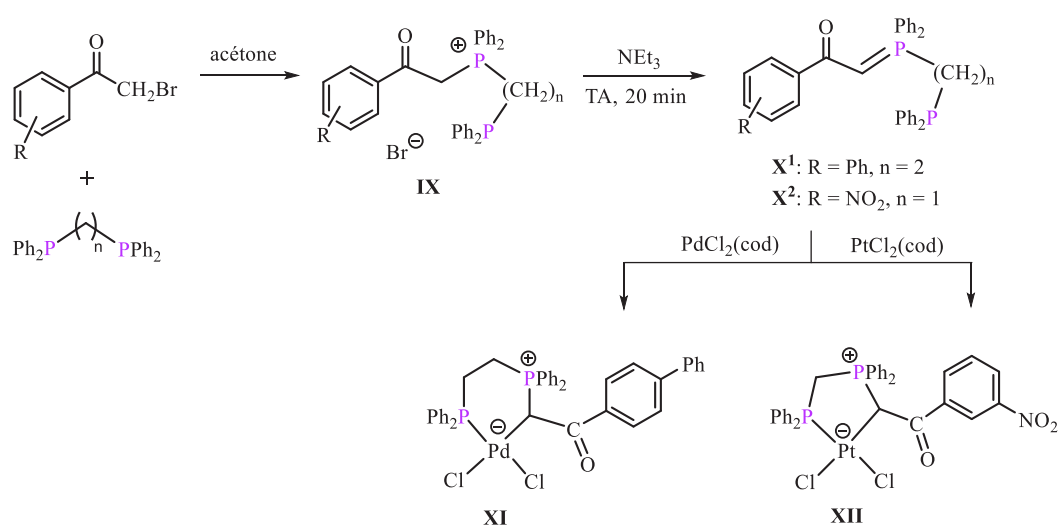


Schéma 38 : Synthèse des complexes de Pd(II) et de Pt(II) **XI** et **XII** à extrémité *C,P*.

En complément de ces complexes du groupe 10, Sabounchei et *al.* ont également constaté que des complexes dimériques de Cu(I) **XIII** et **XIV** portant un ligand chélatant phosphine-ylure de phosphonium à cinq et six chaînons étaient des catalyseurs efficaces dans la réaction de couplage de Suzuki entre divers halogénures d'aryle et l'acide phényl- ou 4-éthylphénylboronique (Schéma 39).⁸³

⁸² S. J. Sabounchei, M. Ahmadi, M. Hosseinzadeh, S. Salehzadeh, F. Maleki, R. W. Gable, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *17*, 2107.

⁸³ a) S. J. Sabounchei, M. Pourshahbaz, M. Ahmadi, A. Hashemi, H. R. Khavas. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 39; b) S. J. Sabounchei, M. Pourshahbaz, A. Hashemi, M. Ahmadi, R. Karamian, M. Asadbegy, H. R. Khavas, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 111.

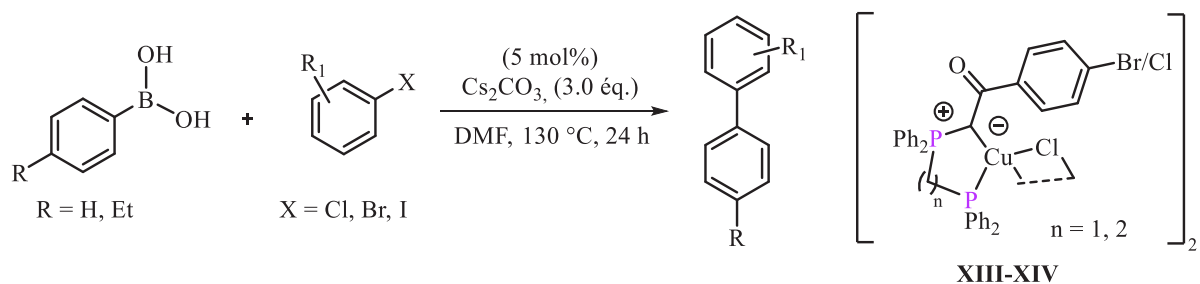


Schéma 39 : Complexes de Cu **XIII-XIV** à extrémité *C,P* pour le couplage de Suzuki-Miyaura.

II-7-c- Systèmes bidentes à extrémité *C,C*

En 2007, une stratégie de synthèse efficace a été mise au point pour préparer le premier exemple de complexe comportant un ligand *C,C* chélatant NHC-ylure de phosphonium. Ce complexe d'ylure a été préparé en série Pd(II) en quatre étapes à partir du N-phénylimidazole. La synthèse de ce complexe implique la coordination séquentielle du fragment métallique par déprotonation successive du noyau imidazolium puis du fragment phosphonium. Deux nouveaux complexes de Pd π -allyl- monodenté **XVIII** et bidenté **XIX** ont été ainsi isolés à partir du dication **XVII** préparé par double méthylation de la triarylphosphine **XVI** (Schéma 40). La même stratégie de synthèse a été appliquée peu de temps après avec succès en version atropochirale⁸⁴ et en série Rh(I).⁸⁵

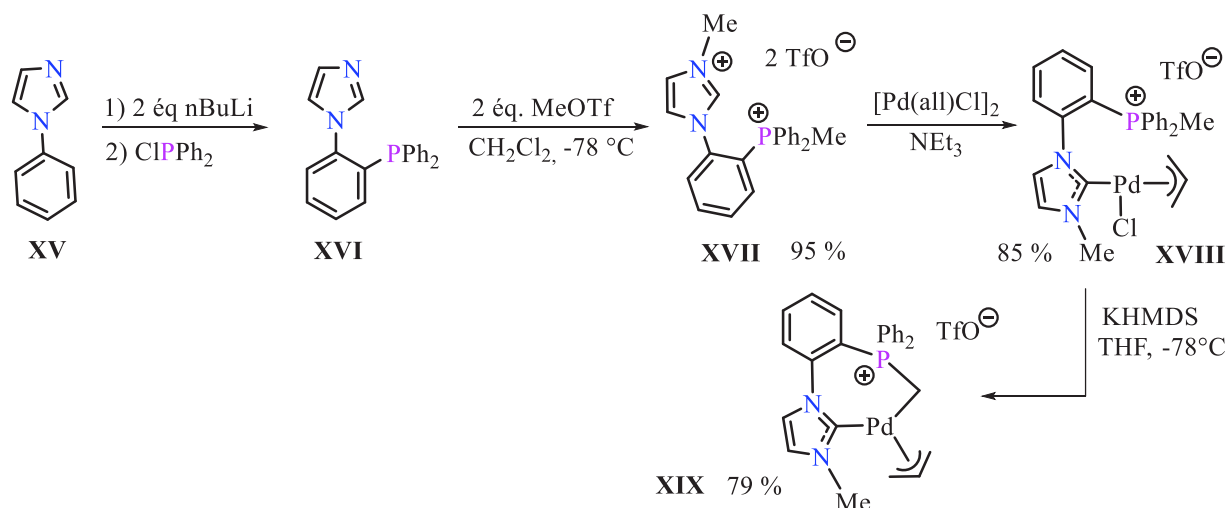


Schéma 40 : Préparation du complexe de Pd(II) **XIX** à ligand NHC-ylure de phosphonium.

⁸⁴ Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8406.

⁸⁵ I. Abdallah, N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 719.

Les propriétés catalytiques de ce complexe de Pd(II) **XIX** stable à l'air ont été évaluées en réaction d'allylation de Tsuji-Trost. En présence d'une charge catalytique de 5 mol%, une conversion totale a été obtenue en 12 h à 60 °C dans le THF dans la réaction entre le sel de diméthylmalonate et le 3-acétoxy-1,3-diphénylpropène (Schéma 41).⁸⁶

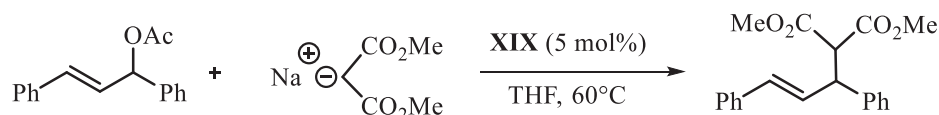


Schéma 41 : 1,3-Diphénylallylation du malonate de diméthyle catalysée par le complexe **XIX**.

II-7-d- Systèmes tridentes à extrémité C,N,N

En 2017, un complexe de Fe(II) comportant un ligand chélatant bis(amido)-ylure de phosphonium a été obtenu en deux étapes. La première étape consiste à préparer le complexe de Fe(II) **XXI** comportant un ligand tridentate bis(amido)phosphine par réaction de la triarylphosphine **XX** avec le complexe $[\text{Fe}(\text{N}(\text{TMS})_2)_2]$. Ce dernier peut ensuite facilement réagir avec le dérivé diazoïque $[(p\text{Tol})_2\text{CN}_2]$ à température ambiante pour conduire au complexe tridentate de Fe(II) **XXII** possédant une extrémité coordinante ylure de phosphonium (Schéma 42).⁸⁷ La formation de ce complexe résulte formellement de l'insertion du carbène $(p\text{Tol})_2\text{C}$: dans la liaison P–Fe du complexe intermédiaire **XXI**.

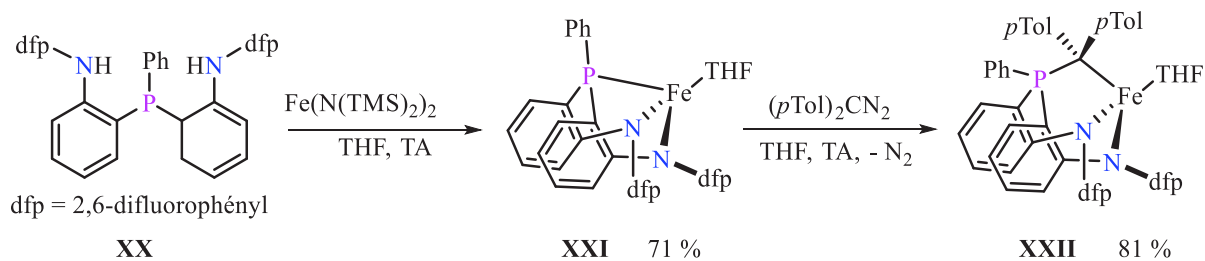


Schéma 42 : Synthèse du complexe de Fe(II) **XXII** à ligand bis(amido)ylure de phosphonium.

Ce complexe de Fe(II) **XXII** a été ensuite évalué en réactions de transfert d'alkylidène en conditions stœchiométriques. Ce processus qui implique la régénération du complexe phosphine **XXI** permet de préparer des dérivés de cyclopropanes avec d'excellents rendements à partir d'alcènes aussi bien substitués par des groupements électro-attracteurs qu'électro-

⁸⁶ Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6315.

⁸⁷ L. Deng, H. Chen, J. Liu, L. Hu, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3876.

donneurs (Schéma 43). Ce type de réaction de transfert d'alkylidènes est totalement atypique pour des complexes d'ylures de phosphonium.

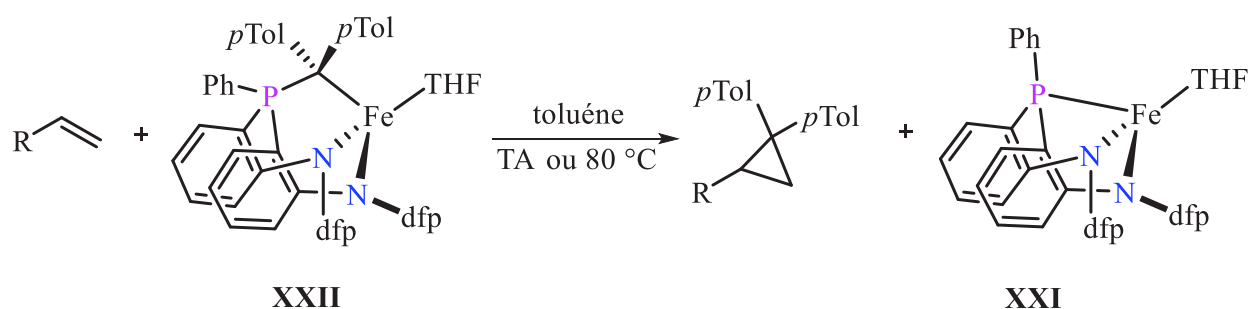


Schéma 43 : Réaction de cyclopropanation d'alcènes mettant en jeu le complexe de Fe(II) XXII.

III- Objectifs de ce travail

Comme décrit précédemment, l'association entre un ligand NHC et un ligand ylure de phosphonium a été peu étudiée à ce jour. L'objectif de mon travail de thèse a été de développer une nouvelle stratégie de synthèse simple et directe permettant d'accéder à des systèmes chélatants incorporant ces deux ligands carbonés à partir de substrats facilement accessibles, tels qu'un dérivé d'imidazole et un halogéno-phosphonium. Des systèmes bidentes, tridentes et tétridentes ont été ainsi envisagés (Schéma 44).

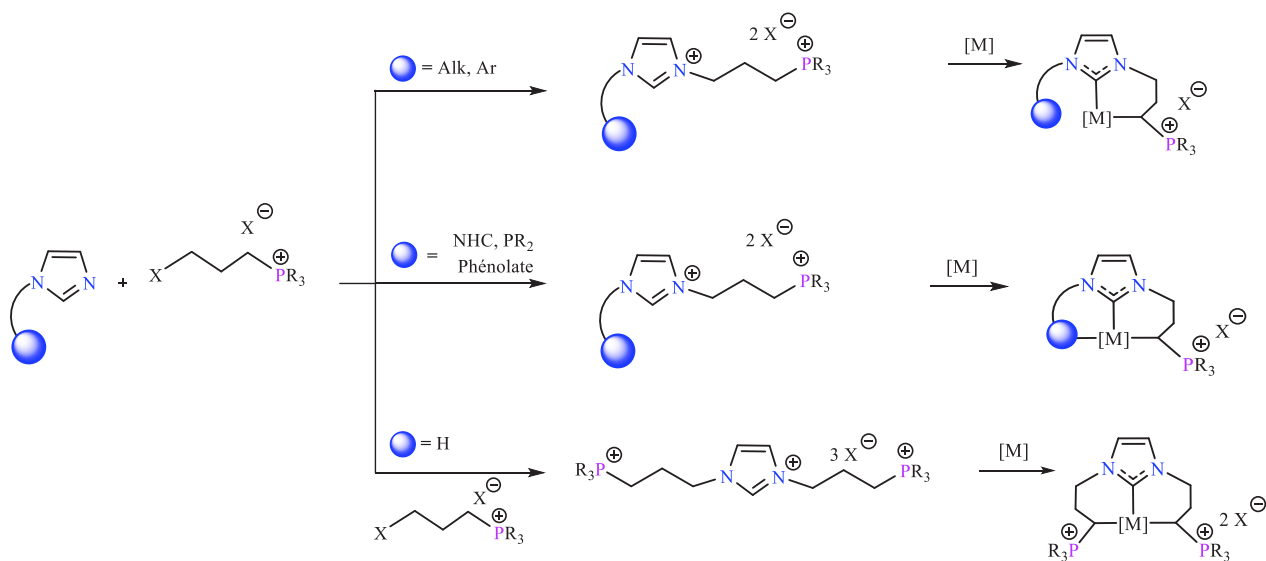


Schéma 44 : Stratégie de synthèse adoptée dans ce travail.

Chapitre II

Chapitre II : NHC-ylure de phosphonium (Ligands <i>C,C</i> -chélatants en version bi- et tétradente)...	41
I- Introduction bibliographique sur les ligands NHC-ylure de phosphonium	41
II- Complexes NHC-ylure de phosphonium.....	45
II-1- Version bidente NHC-ylure de phosphonium	45
II-1-a- Synthèse et caractérisation de pré-ligands imidazolium-phosphonium.....	45
II-1-b- Complexes N-phosphonio-NHC.....	48
II-1-c- Complexes <i>C,C</i> -chélatants à ligand NHC-ylure de phosphonium.....	57
II-2- Version tétradente bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium).....	61
II-2-a- Synthèse et caractérisation de pré-ligands imidazolium-phosphonium.....	61
II-2-b- Complexes N-phosphonio-bis(NHC)	62
II-2-c- Complexes <i>C,C,C,C</i> -chélatants à ligand bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium)	63
III- Conclusion.....	66
IV- Partie expérimentale.....	67

Chapitre II : NHC-ylure de phosphonium (Ligands C,C-chélatants en version bi- et tétradente)

Sur la base de travaux préliminaires concernant la synthèse de ligands carbonés NHC-ylure de phosphonium construits à partir d'un pont rigide *ortho*-phénylène, nous allons présenter dans ce chapitre une nouvelle méthode plus générale permettant d'accéder à ce type de ligands C,C-chélatants fortement donneurs et très peu décrits dans la littérature. Par l'introduction d'un espaceur propyle plus flexible, cette méthode va permettre de varier la structure de l'hétérocycle azoté et de modifier la nature des substituants portés par ce dernier ainsi que par le groupement phosphonium. Cette stratégie sera appliquée en série bi- et tétradente permettant de préparer de nouveaux complexes originaux NHC-ylure de phosphonium et bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium).

I- Introduction bibliographique sur les ligands NHC-ylure de phosphonium

La combinaison des motifs carbonés fortement coordinants NHC et ylure de phosphonium a permis d'accéder à un nouveau type de complexes organométalliques très riches en électrons. Ces complexes sont basés sur la présence d'un ligand chélatant hybride Csp^2 , Csp^3 dans lequel le centre métallique est uniquement coordonné par des atomes de carbone.

Le premier exemple de complexe de ce type a été synthétisé en 2007 en série Pd(II) en quatre étapes à partir du 1-phénylimidazole **I**.¹ La première étape correspond à la double déprotonation de l'imidazole **I** avec une base forte *n*-BuLi dans le THF à basse température. Le dérivé bis-lithié **II** formé intermédiairement n'est pas isolé mais peut ensuite subir une réaction de monophosphylation sélective avec Ph_2PCl pour conduire à la monophosphine **III** isolée avec un rendement global de 65% (Schéma 1). L'alkylation de ce dernier par deux équivalents de MeOTf permettait d'obtenir le sel d'imidazolium-phosphonium **IV** avec un rendement de 95%. Ce dication est un pré-ligand de choix pour accéder aux complexes NHC-ylure de phosphonium ciblés.

¹ Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6313.

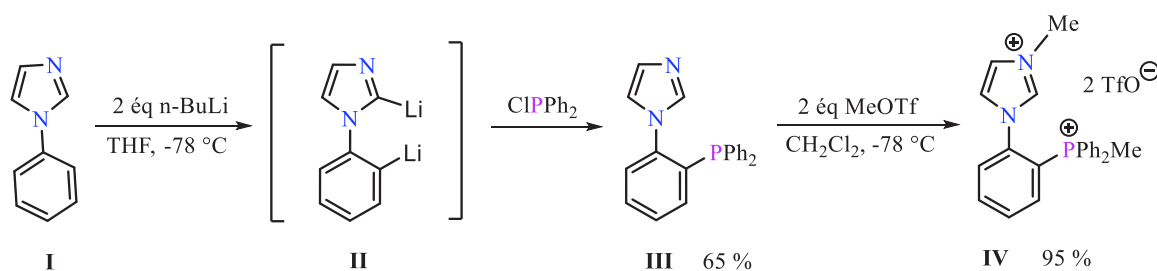


Schéma 1: Synthèse du sel d'imidazolium-phosphonium **IV** à partir du 1-phénylimidazole **I**.

La chimie de coordination de ce dication **IV** a été étudiée vis-à-vis de précurseurs métalliques de Pd(II) et de Rh(I). Malgré la similitude des valeurs de pKa des fragments cationiques imidazolium et méthyl(triphényl)phosphonium (pKa : 22-24 dans le DMSO), la réaction du dication **IV** avec le précurseur métallique [Pd(all)Cl]₂ en présence d'un équivalent de Et₃N a permis de coordiner sélectivement le centre carbénique pour former le complexe phosphonio-carbène **V** isolé avec un rendement de 85% sous la forme d'un mélange 1:1 de deux stéréoisomères (Schéma 2).¹

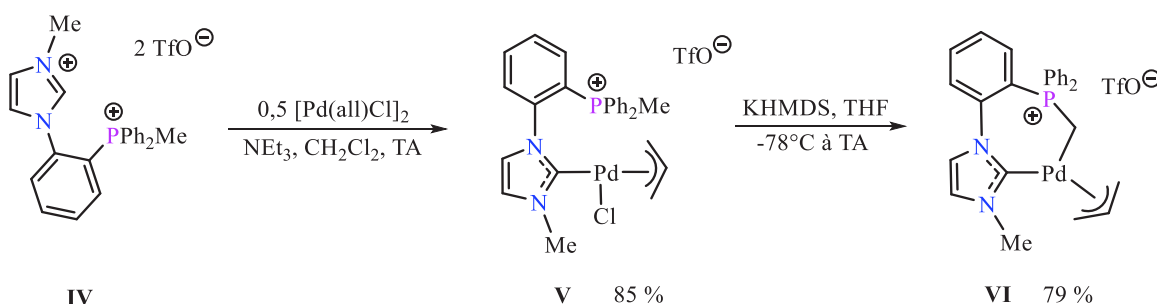


Schéma 2: Synthèse du complexe de Pd(II) **VI** à ligand NHC-ylure de phosphonium.

Dans un deuxième temps, l'ajout d'une base plus forte telle que le KHMDS dans le THF à -78°C a conduit après coordination du bras ylure au complexe NHC-ylure de phosphonium désiré **VI** sous forme d'un mélange 7:3 de deux stéréoisomères avec un rendement de 79%. Dans ce dernier cas, les deux extrémités carbonées NHC et ylure de phosphonium reliées par un pont rigide *ortho*-phénylène sont coordonnées au centre métallique et forment un métallacycle flexible à 7 chaînons. Le complexe **VI** est actif en catalyse d'allylation de Tsuji-Trost entre le 3-acétoxy-1,3-diphénylpropène et le sel de malonate [NaCH(CO₂Me)₂]. Dans ce processus catalytique, la conversion totale du substrat est obtenue en 12 h à 60°C dans le THF avec une charge catalytique de 5 mol%.

Sur la base de ces résultats préliminaires obtenus en série phénylimidazole, une version chirale a été développée en 2009 par l'introduction d'un squelette atropochiral naphthyl-

benzimidazole.² Suivant la même stratégie, la synthèse du pré-ligand **VIII** et de son complexe de Pd(allyl) **IX** portant le ligand NHC-ylure de phosphonium ont été réalisées (Schéma 3). Ces complexes NHC-ylure de Pd(II) atropochiraux obtenus ont pu être séparés en utilisant la méthode bien connue de dédoublement des ligands diphosphines et phosphine-amine chélatants.³ Ainsi, le traitement du pré-ligand **VIII** avec le palladacycle contenant la (*S*)-diméthyl(1-phényléthyl)amine en présence d'une base faible a permis d'obtenir le complexe phosphonio-NHC **X** qui a été ensuite transformé en son dérivé ylure **XI**. La séparation des diastéréoisomères par cristallisation fractionnée suivie de la libération de l'amine en présence d'acide a conduit finalement aux complexes NHC-ylure **XII** énantiomériquement purs. Il est intéressant de souligner que les deux liaisons C–Pd présentes dans les complexes NHC-ylure **XI** et **XII** sont donc stables en milieu acide.

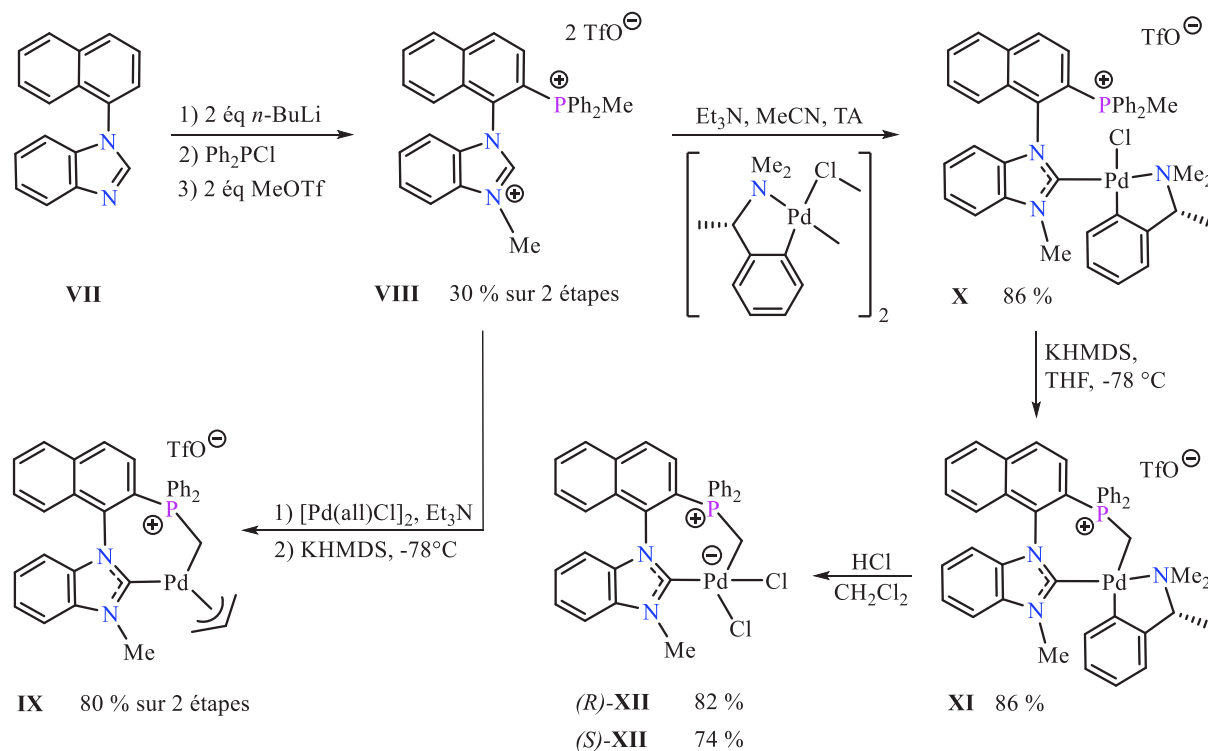


Schéma 3: Synthèse des complexes de Pd(II) **XII** à ligand atropochiral NHC-ylure de phosphonium.

² I. Abdellah, N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 7196.

³ a) A. Figge, H. J. Altenbach, D. J. Brauer, R. Tielmann, *Tetrahedron Asymm.* **2002**, *13*, 137; b) T. Mino, Y. Tanaka, Y. Hattori, T. Yabusaki, H. Saotome, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7346; c) G. He, K. F. Mok, P. H. Leung, *Organometallics* **1999**, *18*, 4027; d) J. K. P. Ng, S. Chen, Y. Li, G. K. Tan, L. L. Koh, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5100; e) F. Liu, S. A. Pullarkat, Y. Li, S. Chen, P. H. Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4134; f) Y. Zhang, S. A. Pullarkat, Y. Li, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5535; g) F. Liu, S. A. Pullarkat, Y. Li, S. Chen, M. Yuan, Z. Y. Lee, P. H. Leung, *Organometallics* **2009**, *28*, 3941; h) M. Yuan, N. Zhang, S. A. Pullarkat, Y. Li, F. Liu, P. T. Pham, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 989; i) M. Ma, S. A. Pullarkat, Y. Li, P. H. Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1865.

Afin d'évaluer les propriétés électroniques de ces ligands carbonés et notamment de comparer le caractère donneur des NHCs à celui des ylures de phosphonium, une étude systématique a été effectuée dans une série de complexes de Rh(I) dicarboxylés analogues **XIV-XVI** incorporant les ligands bidentes bis(NHC), NHC-ylure de phosphonium, et bis(ylure de phosphonium).⁴

Le complexe carbénique de Rh(I) **XIII** a été obtenu sous forme d'un mélange 6:4 de deux stéréoisomères par la réaction du dication **IV** avec le dimère [Rh(cod)Cl]₂ en présence de Et₃N avec un rendement de 86% (Schéma 4). Le traitement de ce dernier avec la base *t*-BuOK dans le THF a ensuite conduit au complexe Rh(cod) intermédiaire sous la forme d'un stéréoisomère unique qui a été enfin transformé en son analogue dicarboxylé **XIV** par bullage de CO.

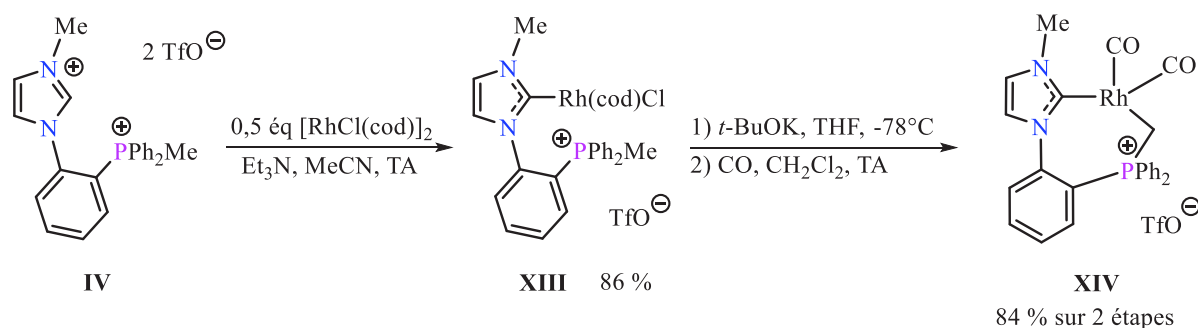


Schéma 4: Synthèse du complexe dicarboxylé de Rh(I) **XIV** à ligand NHC-ylure de phosphonium.

Dans les trois complexes de Rh(I) préparés pour l'étude comparative, la taille de cycle, la nature de l'espaceur, la géométrie autour du métal, son degré d'oxydation et la charge globale ont été conservés (Schéma 5). L'analyse des fréquences ν_{CO} moyennes dans ces trois complexes (**XVI** : ν_{CO} 2017 cm^{-1} < **XIV** : ν_{CO} 2039 cm^{-1} < **XV** : ν_{CO} 2057 cm^{-1}) montre l'augmentation progressive de la richesse électronique sur le centre métallique en remplaçant les ligands NHCs par des ligands ylures de phosphonium. Ces résultats démontrent donc clairement que le pouvoir donneur global des NHCs est inférieur à celui des ylures de phosphonium.

⁴ Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8406.

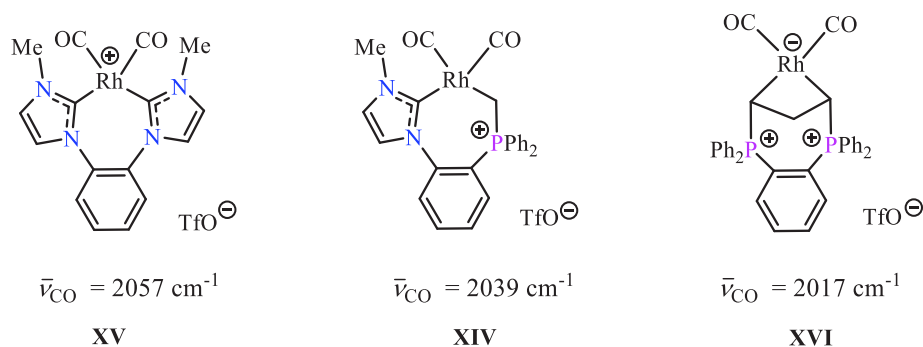


Schéma 5: Fréquences IR ν_{CO} moyennes en solution dans CH_2Cl_2 pour les complexes de Rh(I)(CO)_2 **XIV-XVI**.

II- Complexes NHC-ylure de phosphonium

II-1- Version bidente NHC-ylure de phosphonium

La méthode de synthèse générale utilisée pour préparer nos complexes NHC-ylure de phosphonium est présentée dans le schéma rétro-synthétique suivant. Elle consiste à réaliser une réaction de N-quaternisation d'un dérivé d'imidazole N-substitué par un précurseur de phosphonium et ensuite de coordonner (successivement ou non) les deux unités cationiques du pré-ligand formé par un fragment métallique (Schéma 6).

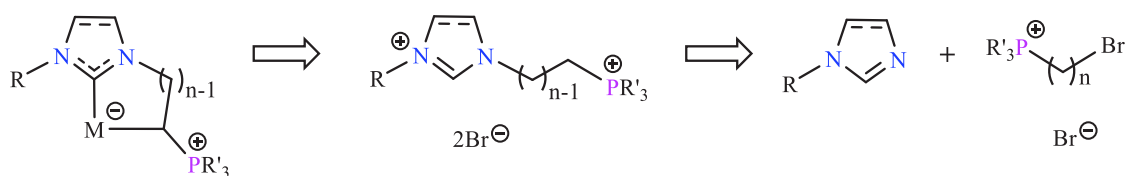


Schéma 6: Schéma rétro-synthétique adopté pour préparer les complexes NHC-ylure de phosphonium cibles.

II-1-a- Synthèse et caractérisation de pré-ligands imidazolium-phosphonium

La quaternisation du 1-mésitylimidazole (Mes = 2,4,6-triméthylphényl)⁵ et du 1-méthylimidazole commercial par le bromure de (3-bromopropyl)triphenylphosphonium commercial [1]Br dans le chlorobenzène à 130 °C a permis d'obtenir les sels d'imidazolium [2]Br₂ et [3]Br₂ substitués par un bras phosphonium avec un rendement respectif de 84 et 97% (Schéma 7). Une réactivité similaire dans l'acétonitrile à 80 °C a été également observée pour la 1-mésityl-4,5-imidazoline⁶ permettant d'obtenir le produit correspondant [4]Br₂ avec un rendement de 74%. Il est aussi possible de varier la longueur de la chaîne alkyle dans le précurseur phosphonium comme démontré par la formation du sel d'imidazolium [2']Br₂ où

⁵ A. J. Arduengo, III, F. P. Gentry, Jr., P. K. Taverkere, H. E. Howard, III, *US Patent* 6 177 575, **2001**.

⁶ C. Marshall, M. F. Ward, J. M. S. Skakle, *Synthesis* **2006**, 6, 1040.

l'espaceur propyle a été remplacé par un espaceur éthyle. Ce dernier a été isolé avec un rendement de 84% après réaction du 1-mésitylimidazole avec le bromure de (2-bromoéthyl)triphénylphosphonium commercial dans l'acétonitrile à 80 °C (Schéma 7).

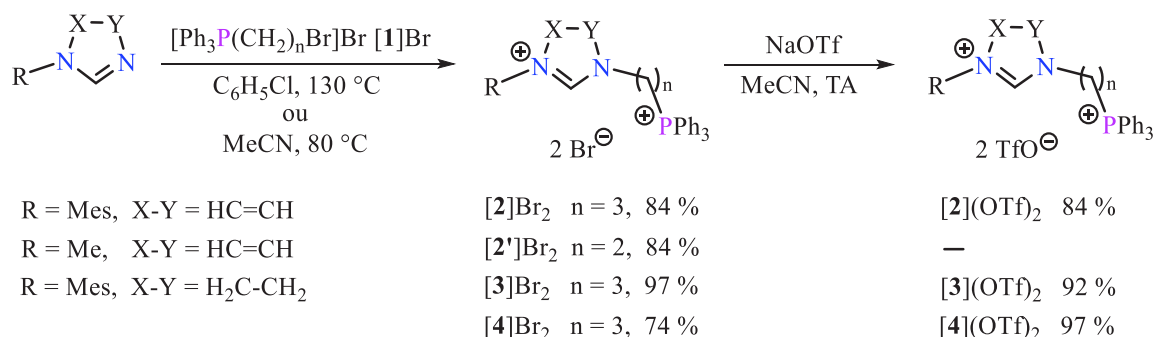


Schéma 7: Préparation des sels d'imidazolium-triphénylphosphonium [2-4]X₂.

Étant donné la faible solubilité des sels d'imidazolium [2-4]Br₂ dans les solvants polaires classiques (CH₂Cl₂, MeCN), une réaction de métathèse d'anions a été réalisée par ajout de NaOTf dans MeCN à température ambiante, permettant d'isoler les dications correspondants [2-4](OTf)₂ avec de très bons rendements compris entre 84 et 97% (Schéma 7).

La même approche peut être également utilisée pour la synthèse de pré-ligands imidazolium-phosphonium en série tricyclohexylphosphonium (Schéma 8). Le phosphonium précurseur à savoir le bromure de (3-bromopropyl)tricyclohexylphosphonium [5]Br non commercial a été préparé avec un rendement de 84% par la réaction entre la tricyclohexylphosphine (PCy₃) et le 1,3-dibromopropane dans le toluène à température ambiante. D'une manière similaire, la quaternisation du 1-mésitylimidazole a été effectuée dans le chlorobenzène à 130 °C menant ainsi au sel d'imidazolium [6]Br₂ avec un rendement de 84% après 12 h de réaction. Ce dernier a été ensuite transformé en son analogue triflate [6](OTf)₂ par addition de NaOTf dans CH₂Cl₂ à température ambiante avec un rendement de 95%.

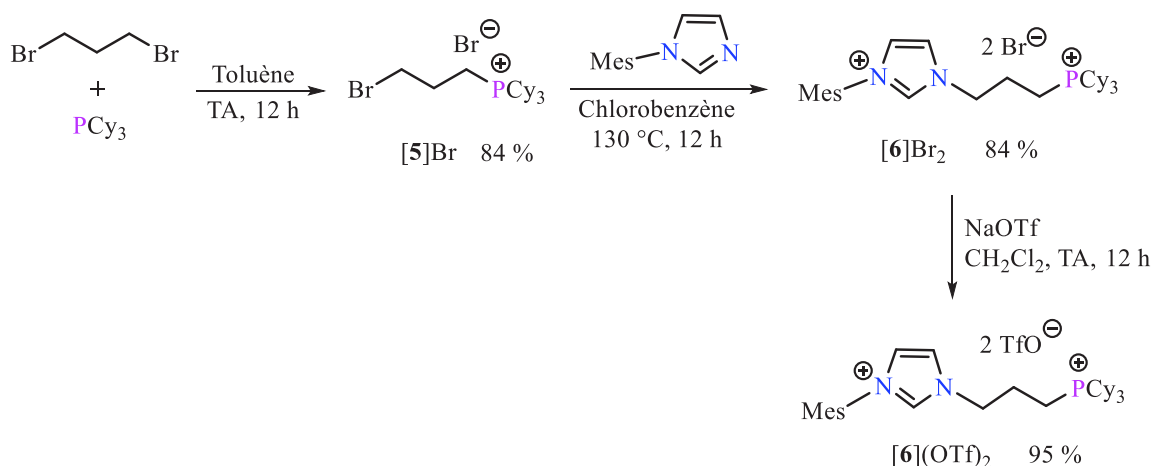


Schéma 8: Préparation des sels d'imidazolium-tricyclohexylphosphonium [6]X₂.

Les sels d'imidazolium-phosphonium [2-4]X₂ (X = Br, OTf) et [6](OTf)₂ sont caractérisés en RMN ³¹P par la présence de singulets à $\delta_{\text{P}} = +21,0\text{-}24,8$ ppm et $\delta_{\text{P}} = +31,8$ ppm dans la gamme classique des sels de triaryl(alkyl)phosphonium et de tétra(alkyl)phosphonium, respectivement.⁷ En RMN ¹H, la présence du noyau imidazolium est confirmée par le singulet caractéristique observé à champ faible à $\delta_{\text{H}} = 8,2\text{-}10,2$ ppm. La chaîne carbonée [P⁺CH₂CH₂CH₂N⁺] dans ces composés présente typiquement trois multiplets vers $\delta_{\text{H}} = 4,0\text{-}4,5$ ppm, $\delta_{\text{H}} = 3,0\text{-}3,5$ ppm et $\delta_{\text{H}} = 2,0\text{-}2,5$ ppm correspondants respectivement aux groupements (N⁺CH₂), (P⁺CH₂) et CH₂. La structure exacte de ces sels d'imidazolium a été établie par une étude par diffraction des rayons X de mono-cristaux dans le cas des représentants [2]Br₂, [3](OTf)₂ et [4]Br₂ (Figure 1).

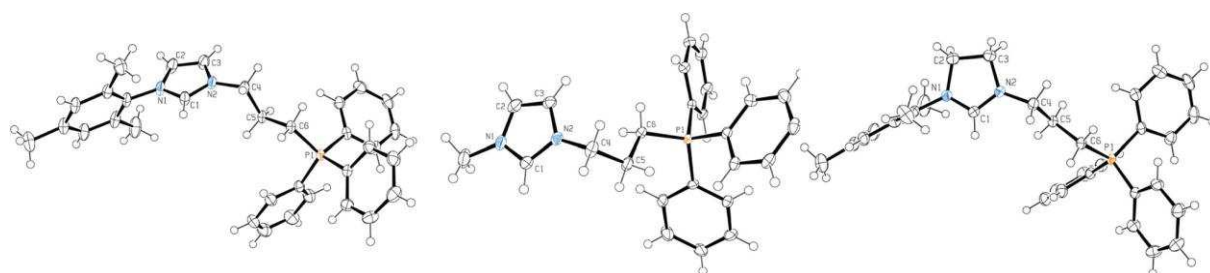


Figure 1. Vues en perspective de la partie cationique des sels d'imidazolium [2]Br₂ (gauche), [3](OTf)₂ (milieu), et [4]Br₂ (droite) avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : [2]Br₂: C1-N1 = 1,332(3); C1-N2 = 1,329(3); C2-C3 = 1,353(3); N1-C1-N2 = 108,5(2). [3](OTf)₂: C1-N1 = 1,326(5); C1-N2 = 1,328(3); C2-C3 = 1,348(5); N1-C1-N2 = 109,0(3). [4]Br₂: C1-N1 = 1,305(3); C1-N2 = 1,306(2); C2-C3 = 1,528(4); N1-C1-N2 = 114,0(2).

⁷ S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1236.

II-1-b- Complexes N-phosphonio-NHC

Les dications $[2-4]X_2$ préparés viennent compléter la famille peu développée de ce type de sels d'imidazolium comportant un bras phosphonium et dont les propriétés de coordination ont été peu étudiées à ce jour. Sur la base des résultats préliminaires obtenus en série *ortho*-phénylène,¹⁻³ une stratégie de complexation séquentielle a été choisie en dépit de la similarité des valeurs de pKa des deux fragments cationiques (pKa = 20-24 dans le DMSO). Dans le cas du sel d'imidazolium $[2']Br_2$ comportant l'espaceur $(CH_2)_2$, quelles que soient les conditions de réaction utilisées (solvant, température, stoechiométrie, présence ou non du métal), l'ajout d'une base faible telle que Ag_2O ou K_2CO_3 a conduit dans tous les cas à la formation quantitative du 1-mésitylimidazole accompagné du sel de triphényl(vinyl)phosphonium $[7]Br$ (Schéma 9). La structure du vinylphosphonium $[7]Br$ a été déduite de la présence d'un singulet à $\delta_P = +19,4$ ppm en RMN ^{31}P et d'un système de type ABCX dans la zone $\delta_H = 6,2-7,5$ ppm en RMN 1H en accord avec les données de la littérature.⁸ Un mécanisme d'élimination de type E₂ dans lequel le 1-mésitylimidazole se comporte comme un bon groupe partant après déprotonation du fragment CH_2 activé en position α du phosphonium permet de rationaliser cette réactivité inattendue.

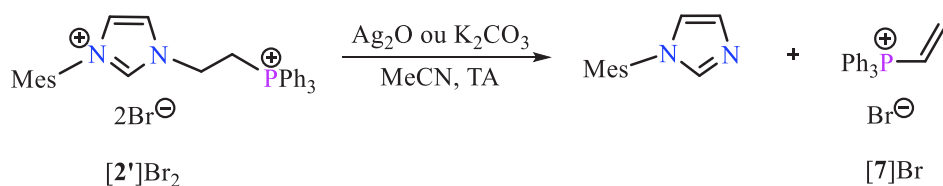


Schéma 9: Transformation du sel d'imidazolium $[2']Br_2$ en présence de bases.

Ce processus d'élimination n'est pas possible pour les imidazolium-phosphonium comportant un espaceur $(CH_2)_3$. Ainsi, le traitement de l'imidazolium $[2]Br_2$ avec un demi-équivalent des précurseurs métalliques $[Rh(cod)Cl]_2$ ou $[Pd(allyl)Cl]_2$ en présence de la base faible K_2CO_3 en conditions anhydres dans MeCN à température ambiante a permis d'obtenir les complexes N-phosphonio-NHC $[8-9]Br$ isolés avec des rendements respectifs de 93 et 95% (Schéma 10).

⁸ a) E. E. Schweizer, R. D. Bach, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1746; b) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2946.

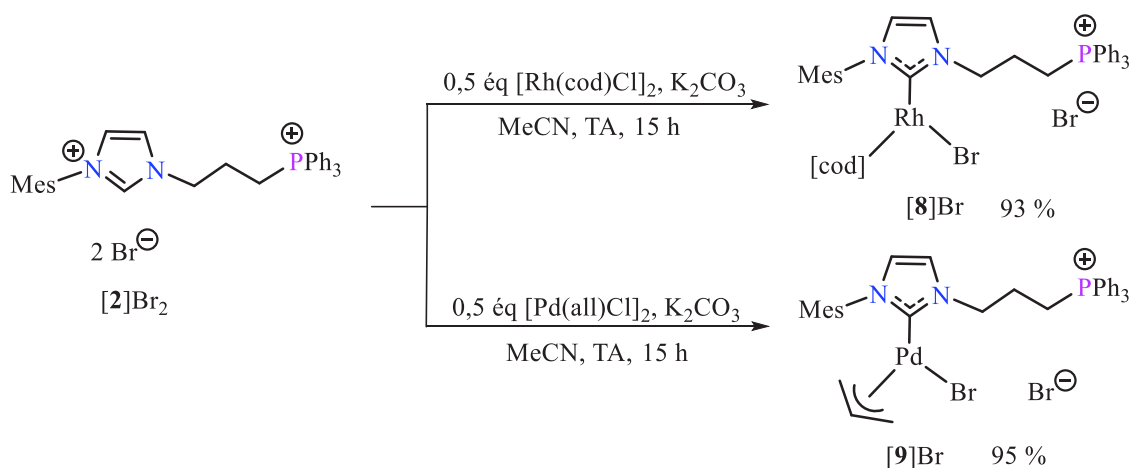


Schéma 10: Synthèse des complexes N-phosphonio-NHC de Rh(I) et Pd(II) [8-9]Br à partir du sel [2]Br₂ par la voie de déprotonation.

La formation de ces complexes NHC à extrémité triphénylphosphonium est en accord avec la disparition du signal du proton imidazolium en RMN ¹H caractéristique du précurseur [2]Br₂. Dans le spectre RMN ³¹P, de façon attendue aucun changement significatif n'a été observé entre la résonance des complexes formés et celle du pré-ligand ([2]Br₂: $\delta_P = +24,2$ ppm; [8]Br: $\delta_P = +24,0$ ppm; [9]Br: $\delta_P = +23,9$ ppm) indiquant que le fragment phosphonium est resté inchangé au cours de cette transformation. En RMN ¹³C, le centre carbénique dans les complexes résonne à champ plus faible ([8]Br: $\delta_C = 182,1$ ppm; [9]Br: $\delta_C = 180,9$ ppm) par rapport à l'atome de carbone correspondant dans le sel d'imidazolium précurseur [2]Br₂ ($\delta_C = 139,6$ ppm). Dans le cas du complexe de Rh(I) [8]Br, la coordination du NHC est également confirmée par la présence de la constante de couplage ¹J_{CRh} de l'ordre de 50,9 Hz.

La structure exacte du complexe de Rh(I) [8]Br a été établie à partir d'une étude par diffraction des rayons X de mono-cristaux jaunes obtenus dans d'un mélange MeCN/Et₂O (Figure 2). De façon classique, l'atome de Rh(I) se trouve dans un environnement plan carré, où le noyau NHC est quasi-orthogonal au plan de coordination du centre métallique (angle dièdre N2-C1-Rh1-Br1 : 80,46°). La distance de la liaison C1-Rh1 (2,028(2) Å) se situe dans la gamme classique de celles signalées pour des complexes NHC de Rh(I) cationiques apparentés.⁹ Dans le cas du complexe de Pd(II) [9]Br, la présence de la liaison Pd-Br a été déduite d'une analyse par spectroscopie de masse ESI (m/z : 717 [M]⁺).

⁹ S. Conejero, M. Song, D. Martin, Y. Canac, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian. J.* **2006**, *2*, 155.

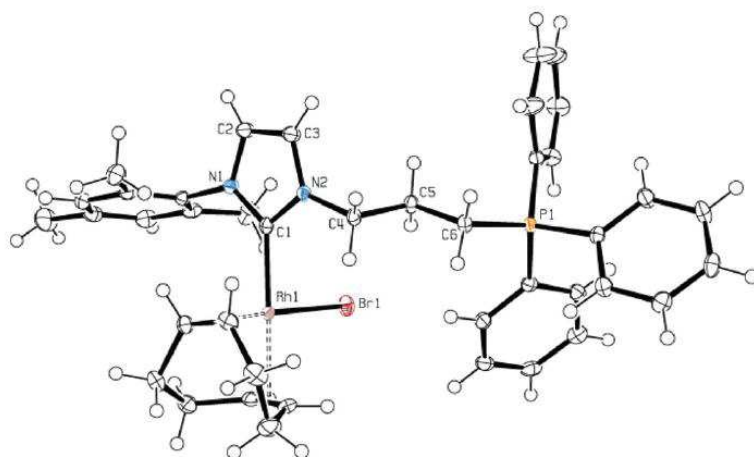


Figure 2. Vues en perspective de la partie cationique du complexe N-phosphonio-NHC **[8]Br** avec les ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Longueurs [Å] et angles [°] de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,364(2); C1-N2 = 1,357(3); C1-Rh1 = 2,028(2); Rh1-Br1 = 2,4883(5); N1-C1-N2 = 103,9(1); N1-C1-Rh1 = 131,6(1); N2-C1-Rh1 = 124,6(1); C1-Rh1-Br1 = 90,95(5).

Afin d'anticiper les échanges Cl/Br au niveau des complexes formés et d'éviter ainsi la formation de mélanges difficiles à purifier, les sels d'imidazolium en version triflate **[2-4](OTf)₂** ont été dans un deuxième temps pris en considération à des fins de coordination. Ainsi, le traitement des dications **[2-4](OTf)₂** dans les mêmes conditions que celles mises au point en version bromée (K_2CO_3 anhydre, MeCN, TA, 0,5 éq de $[Pd(allyl)Cl]_2$) a permis de préparer les complexes NHC cationiques correspondants **[10-12](OTf)**. Ces derniers ont été isolés avec des rendements compris entre 87 et 93% (Schéma 11).

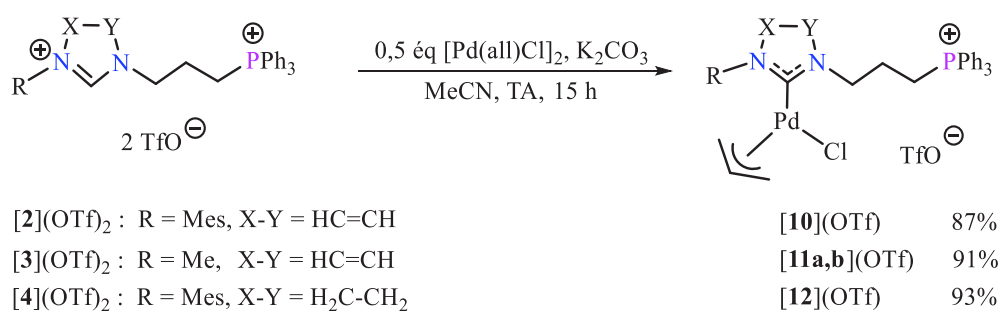


Schéma 11: Accès aux complexes N-phosphonio-NHC de Pd(II) **[10-12](OTf)** à partir des sels d'imidazolium-phosphonium **[2-4](OTf)₂** par la voie de déprotonation.

La même stratégie peut être exploitée pour le sel d'imidazolium **[6](OTf)₂** portant le bras tétra(alkyl)phosphonium pour donner le complexe **[13](OTf)** avec un rendement de 95% (Schéma 12).

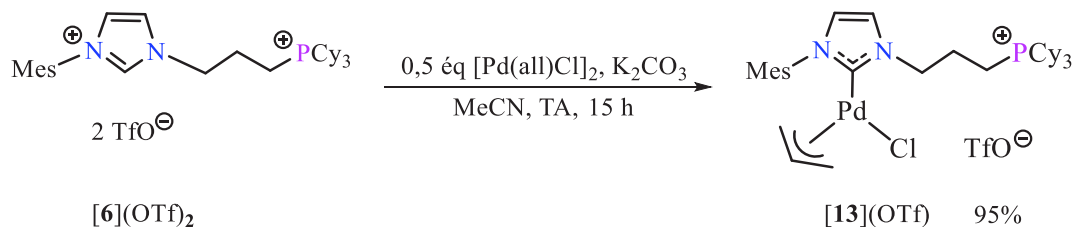


Schéma 12: Synthèse du complexe NHC de Pd(II) **[13](OTf)** à extrémité tricyclohexylphosphonium.

Comme précédemment, la coordination du centre carbénique dans les complexes **[10-13](OTf)** a été mise en évidence par la disparition du signal caractéristique du proton imidazolium en RMN ¹H. La sélectivité de la réaction a été évaluée par RMN ³¹P indiquant la présence d'une résonance unique dans la région classique des phosphoniums ($\delta_P = +23,8-24,2$ et $+32,5$ ppm pour les dérivés ⁺PPh₃ et ⁺PCy₃, respectivement). En RMN ¹³C, les signaux des centres carbéniques de type imidazol-2-ylidène dans les complexes **[10-11, 13](OTf)** ont été observés à $\delta_C = 175,9-180,1$ ppm alors que la résonance carbénique du complexe **[12](OTf)** comportant un noyau imidazolin-2-ilydène se trouve à champ plus faible à $\delta_C = 209,0$ ppm. Dans le cas du complexe **[11](OTf)**, deux stéréoisomères ont été observés dans un rapport 55/45, dont l'origine est certainement le résultat d'une rotation bloquée autour de la liaison N₂C-Pd, comme déjà observé dans des complexes analogues de Pd(II).² Le phénomène similaire de flip du co-ligand π -allyle rapide à l'échelle du temps RMN à température ambiante a été également mis en évidence dans le complexe **[13](OTf)**.

Les structures des complexes de Pd(II) **[10](OTf)** et **[13](OTf)** ont été confirmées par diffraction des rayons X de mono-cristaux obtenues à partir de mélanges de solvants (CH₂Cl₂/Et₂O et MeCN/Et₂O) (Figures 3-4). Dans les deux cas, l'atome de Pd(II) réside dans un environnement plan carré où le plan de coordination défini par les atomes C1, C7, C9 et C11 est positionné de façon quasi orthogonale par rapport au noyau carbénique (angles dièdres N1-C1-Pd1-C11 respectifs pour **[10](OTf)** et **[13](OTf)** : 67,84° et 80,46°). Les distances de la liaison N₂C-Pd (**[10](OTf)** : C1-Pd1 = 2,040(2) Å ; **[13](OTf)** : 2,040(4) Å) sont similaires à celles signalées dans un complexe NHC cationique analogue de Pd(II).¹ Comme déjà observé dans le complexe de Rh(I) précédent **[8]Br**, l'atome d'halogène et le fragment phosphonium sont disposés du même côté du noyau NHC.

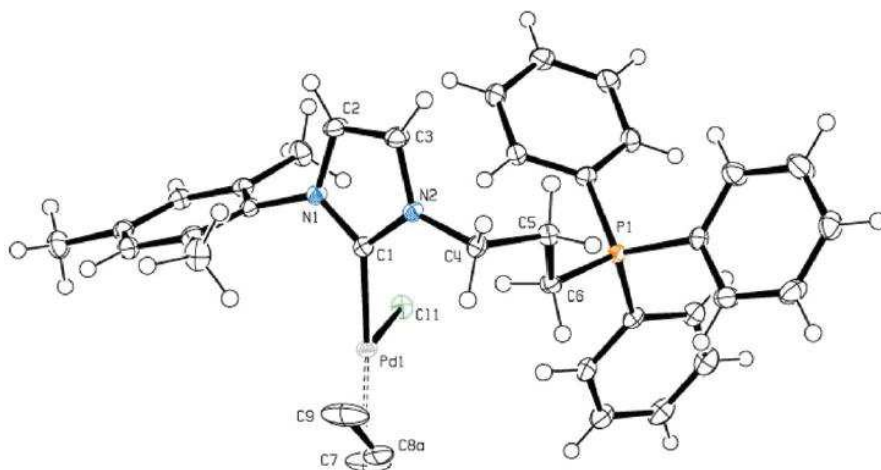


Figure 3. Vues en perspective de la partie cationique du complexe N-phosphonio-NHC [10](OTf) avec les ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Longueurs [Å] et angles [°] de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,360(2); C1-N2 = 1,355 (3); C1-Pd1 = 2,040(2); C7-Pd1 = 2,190(2); C8a-Pd1 = 2,106(6); C9-Pd1 = 2,113(3); Pd1-C11 = 2,3921(7); N1-C1-N2 = 104,0(2) ; N1-C1-Pd1 = 127,1 (1); N2-C1-Pd1 = 128,3(2); C1-Pd1-C11 = 91,76(6).

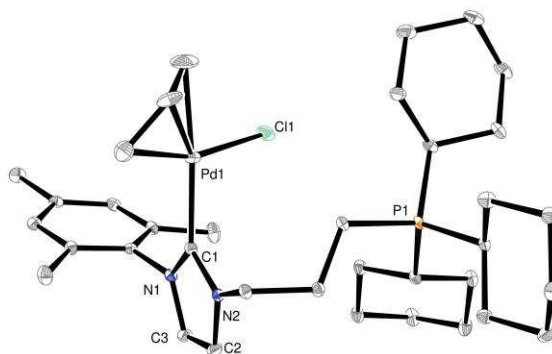


Figure 4. Vues en perspective de la partie cationique du complexe N-phosphonio-NHC [13](OTf) avec les ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour des raisons de clarté. Longueurs [Å] et angles [°] de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,360(5) ; C1-N2 1,355(5) ; C7-Pd1 = 2,116(5) ; C8-Pd1 = 2,097(7) ; C9-Pd1 = 2,160(5) ; C1-Pd1 = 2,040(4); C11-Pd1 = 2,3893(11); N1-C1-Pd1 = 129,0(3) ; N2-C1-Pd1 = 126,4(3) ; C11-Pd1-C1 = 95,77(11).

Afin d'accéder à ces complexes NHC cationiques, une voie alternative impliquant la transmétallation d'un complexe NHC d'Ag(I) a également été envisagé à partir du sel d'imidazolium [2]Br₂. L'addition d'Ag₂O à une solution du dication [2]Br₂ dans CH₂Cl₂ en

présence de tamis moléculaire (4 Å) à température ambiante a ainsi conduit à la formation du complexe d'Ag(I) **14**, isolé avec un rendement de 60% (Schéma 13).

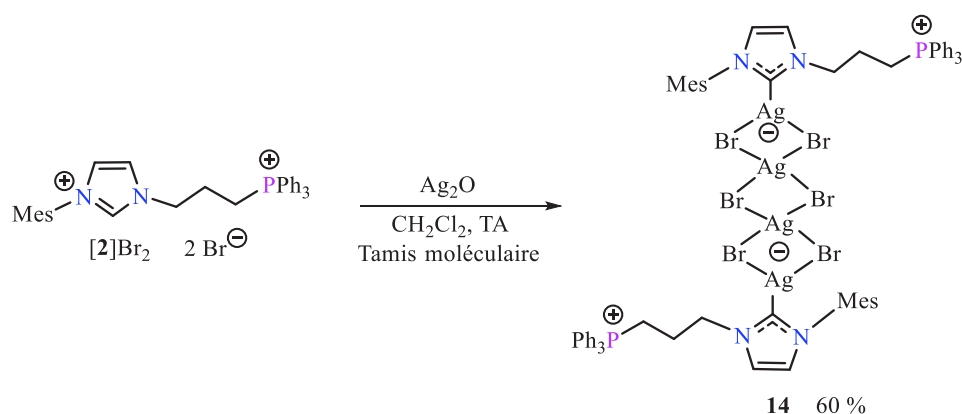


Schéma 13: Accès au complexe N-phosphonio-NHC d'Ag(I) **14** à partir du sel **[2]Br₂**.

Comme observé dans les complexes N-phosphonio-NHC précédents **[10-13]X** (X = Br, OTf), peu de changements sont observés au niveau du spectre RMN ³¹P (**[2]Br₂**: δ_P = +24,2 ppm; **14**: δ_P = +23,7 ppm). Le signal RMN ¹³C du centre carbénique dans le complexe **14** (δ_C = 181,1 ppm) se trouve dans la gamme classique de ce type d'atome de carbone pour des complexes NHC cationiques d'Ag(I).¹⁰ Ces données spectroscopiques semblent cohérentes avec la formation d'un complexe dicationique de formule générale $[(\mu\text{-Br})_2\text{Ag}_2(\text{NHC}\sim\text{P}^+)]_2$, ou bien d'un complexe tricationique de formule générale $[\text{Ag}^+(\text{NHC}\sim\text{P}^+)]_2$ qui sont les arrangements les plus couramment observés dans les complexes NHC d'Ag(I).¹¹ La structure exacte du complexe **14** a pu finalement être déterminée par une analyse par diffraction des rayons X de cristaux incolores obtenus à partir d'un mélange CH₂Cl₂/Et₂O (Figure 5).

De manière surprenante, l'analyse à l'état solide du complexe **14** a mis en évidence la présence d'une structure totalement inhabituelle, ce complexe étant en effet non seulement de nature dimérique, mais également tétranucléaire. De façon plus précise, ce complexe est basé sur un coeur centrosymétrique $[\text{Ag}_4\text{Br}_6]^{2-}$ agissant comme un pont structurant entre les deux ligands N-phosphonio-NHC positionnés tête-à-queue. Par le biais d'une réduction de séparation de charge ±, le fragment anionique $[\text{Ag}_4\text{Br}_6]^{2-}$ agit comme un véritable écran entre les deux ligands NHC cationiques *trans*-coordonnés, minimisant ainsi l'interaction électrostatique

¹⁰ K. Schwedtman, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11384.

¹¹ a) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 6301; b) J. C. Garrison and W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978; c) I. J. B. Lin and C. S. Vasana, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.

répulsive entre les charges positives. La structure zwitterionique qui en résulte induit un arrangement électrostatique spécifique à l'état solide, certainement à l'origine de la cohésion globale de l'édifice. Le degré d'oxydation des atomes d'Ag est formellement de +1, avec les deux charges négatives délocalisées sur le fragment métallique central. Les atomes d'Ag en périphérie (Ag1 et Ag1ⁱ) sont liés à deux ions bromure (μ^2 -Br) ainsi qu'au centre carbénique et résident dans un environnement trigonal déformé, alors que les atomes d'Ag centraux (Ag2 et Ag2ⁱ) sont liés à quatre ions bromure (μ^2 -Br) et présentent une configuration tétraédrique déformée.

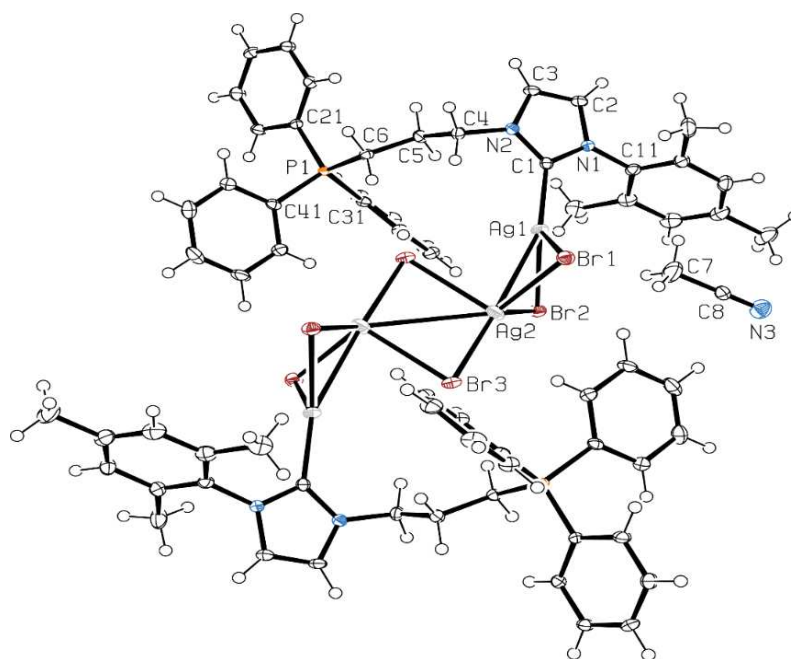


Figure 5. Vue en perspective du complexe NHC Ag(I) **14** (ellipsoïdes à 30 % de probabilité ; $i = 1 - x, -y, 1 - z$). Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1–N1 = 1,355(3); C1–N2 = 1,355(3); C1–Ag1 = 2,127(2); Ag1–Br1 = 2,7246 (3); Ag1–Br2 = 2,7148(4); Ag2–Br1 = 2,6660(4) ; Ag2–Br2 = 2,7032(4); Ag2–Br3 = 2,6100(4); Ag2–Br3i = 2,7900(3); Ag1...Ag2 = 2,9867(4); N1–C1–N2 = 103,8(2); N1–C1–Ag1 = 127,2(1); N2–C1–Ag1 = 129,0(1); C1–Ag1–Br1 = 124,64(6); C1–Ag1–Br2 = 135,03(6); Br1–Ag1–Br2 = 97,87(1); Br1–Ag2–Br2 = 99,60(1); Br1–Ag2–Br3 = 119,33(1); Br2–Ag2–Br3 = 128,67(1); Br1–Ag2–Br3i = 103,91(1); Br2–Ag2–Br3i = 99,60(1); Br3–Ag2–Br3i = 101,70(1).

Les distances de liaison Ag-Br (Ag-Br = 2,610(4)-2,790(3) Å) se situent dans la fourchette classique des distances Ag-Br.¹² Le positionnement relatif des atomes d'Ag et de Br entraîne la formation de trois cycles Ag₂Br₂ à quatre chaînons adjacents, dont le cycle central

¹² a) S. C. Chen, H. H. Hsueh, C. H. Chen, C. S. Lee, F. C. Liu, I. J. B. Lin, G. H. Lee, S. M. Peng, *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 3343; b) G. Helgesson, S. Jagner, *Inorg. Chem.* **2011**, 30, 2574.

est quasi plan et les deux autres adoptent une conformation de type papillon. Les distances de liaison Ag1-C1/Ag1ⁱ-C1ⁱ (2,127(2) Å) sont comparables à celles décrites dans des complexes NHC d'Ag(I) apparentés, en particulier avec celles qui sont signalées dans les NHCs substitués en position 5 par un groupement phosphonium (Ag-Cav = 2.139 Å).¹³ Le complexe **14** se caractérise également par la présence de contacts significatifs Ag⋯Ag, notamment entre les deux atomes d'Ag qui présentent une coordination différente (Ag1⋯Ag2 = 2,9867(4) Å) ce qui suggère ainsi la présence d'interactions argentophiles d¹⁰⋯d¹⁰.¹⁴ Bien qu'elle soit plus grande qu'une simple liaison Ag-Ag (2,53 Å dans Ag₂), la distance Ag1⋯Ag2 est en effet plus courte que la somme des rayons de van der Waals de l'atome d'Ag (3,44 Å). Malgré une diversité structurale observée au niveau des complexes [(NHC)AgX] très importante, l'architecture proposée par le complexe **14** dictée par un compromis entre effets stériques et électrostatiques est unique à ce jour et peut-être attribuée sans aucun doute à la présence d'un nouveau type de ligand NHC cationique à extrémité phosphonium.

Il convient de noter que le traitement du sel [2]Br₂ avec Ag₂O en l'absence de tamis moléculaire conduit à une réactivité totalement différente. En effet dans ces conditions, il a été observé la formation du complexe NHC d'Ag(I) **15**, isolé avec un rendement de 90% (Schéma 14).

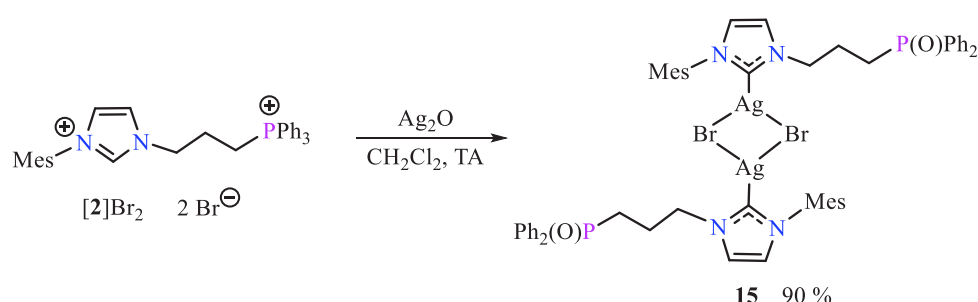


Schéma 14: Formation du complexe NHC-oxyde de phosphine NHC d'Ag(I) **15** à partir du sel [2]Br₂ en l'absence de tamis moléculaire.

Comme observé pour le complexe **14** précédent, ce dernier se caractérise par l'absence du signal caractéristique du proton imidazolium en RMN ¹H. Le spectre RMN ³¹P indique la présence d'un singulet à δ_P = +29,7 ppm, légèrement déblindé par rapport aux valeurs standards des dérivés phosphoniums. La structure exacte du complexe **15** a finalement été établie par une analyse par diffraction des rayons X à partir d'un mono-cristal obtenu dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O (Figure 6).

¹³ K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11384.

¹⁴ a) L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 230; b) H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 746.

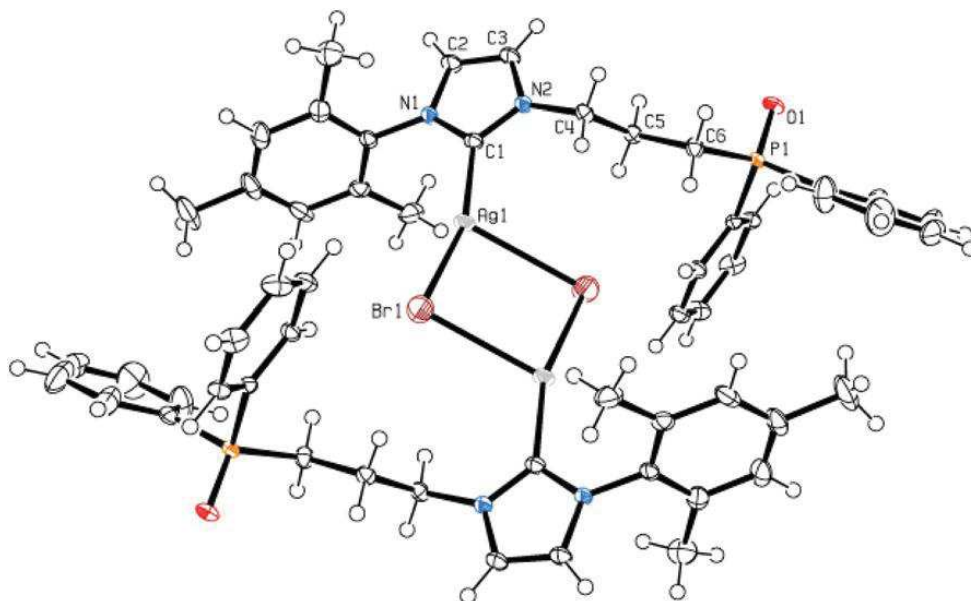


Figure 6. Vue en perspective du complexe NHC d'Ag(I) **15** avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %; $i = -x, -1 - y, 2 - z$. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,358(5); C1-N2 = 1,350(4); P1-O1 = 1,494(3); C1-Ag1 = 2,101(3); Ag1-Br1 = 2,4818(5); Ag1...Ag1 = 3,8790(5); N1-C1-N2 = 103,9(3); N1-C1-Ag1 = 126,7(3); N2-C1-Ag1 = 129,4(3); C1-Ag1-Br1 = 162,4(1); C1-Ag1-Br1*i* = 108,7(1); Br1-Ag1-Br1*i* = 88,84(5).

La géométrie du complexe **15** est basée sur un arrangement centrosymétrique comportant un coeur central $[Ag_2(\mu-Br)_2]$ intercalé entre deux ligands NHC positionnés tête à queue. La déviation observée entre les plans moyens du fragment Ag_2Br_2 et du cycle NHC est d'environ $34,03^\circ$. La distance $Ag \cdots Ag$ (3,8790(5) Å) est supérieure à la somme des rayons de van der Waals de l'atome d'Ag (3,44 Å) excluant ici toute interaction argentophile. La structure révèle également la présence d'extrémités oxyde de diphenylphosphine qui résultent formellement de l'hydrolyse des unités phosphoniums. Pendant le processus de transmétallation, les conditions basiques existantes en raison de la libération d'eau et de la présence résiduelle de la base Ag_2O (**un excès** est en effet nécessaire pour obtenir une conversion totale du sel $[2]Br_2$) permettent d'expliquer la réactivité observée. La structure classique de type $[Ag_2(\mu-Br)_2(NHC \sim P(O)Ph_2)_2]$ obtenue pour le complexe **15** permet ainsi de confirmer le rôle primordial des charges positives portées par les fragments phosphoniums dans l'arrangement inattendu observé dans le complexe **14**.

Au-delà de sa structure fascinante, la question était ensuite de savoir si le complexe d'argent **14** pourrait être utilisé comme un agent de transfert efficace de carbène, comme le sont généralement les complexes NHC d'Ag(I) plus conventionnels. Dans ce but, le complexe **14** a été mis en présence d'une quantité stoechiométrique des dimères métalliques $[Rh(cod)Cl]_2$ et

[Pd(all)Cl]₂ dans CH₂Cl₂ à température ambiante. Dans ces conditions de réaction, les complexes NHC cationiques [8]Br et [9]Br obtenus précédemment par la voie classique de déprotonation (K₂CO₃, MeCN, TA) ont été isolés avec des rendements de 87% et 88%, respectivement (Schéma 15).

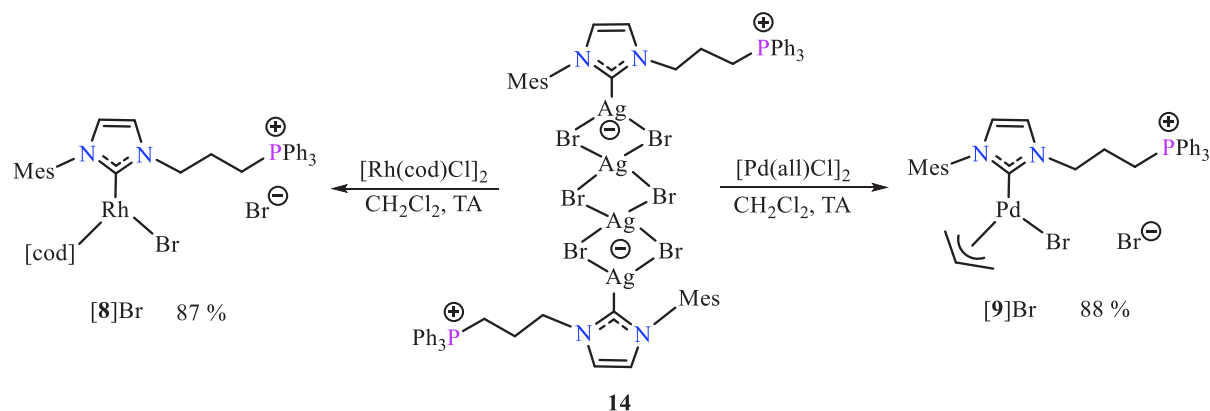


Schéma 15: Synthèse des complexes de Rh(I) et de Pd(II) [8-9]Br à partir du dérivé NHC d'Ag(I) **14** par la voie de transmétallation.

Au bilan, à partir du dication [2]Br₂, les complexes [8-9]Br ont été obtenus avec des rendements de 87-95% en utilisant la méthode de déprotonation (avec K₂CO₃) en une étape (Schémas 11-12), alors que la stratégie de transmétallation qui se déroule en deux étapes a permis d'accéder aux mêmes complexes avec des rendements globaux de l'ordre de 52-53 % (Schéma 15). Malgré une efficacité moindre, la transmétallation offre ainsi une voie alternative à la préparation de complexes N-phosphonio-NHC et pourrait constituer une méthode précieuse pour coordiner des fragments métalliques porteurs de co-ligands plus sensibles aux conditions basiques.

II-1-c- Complexes C,C-chélatants à ligand NHC-ylure de phosphonium

La précoordination du centre carbénique devrait favoriser la coordination de l'ylure de phosphonium proximal. Dans cette optique, les complexes NHC cationiques de Pd(II) [10-12](OTf) ont été traités avec un équivalent d'une base forte telle que le *tert*-butylate de potassium (*t*-BuOK) dans le THF à basse température. Dans ces conditions, les complexes de Pd(II) NHC-ylure de phosphonium ciblés [16-18](OTf) ont été isolés avec de bons rendements sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères ([16a,b](OTf): 75% (65/35); [17a,b](OTf) : 69% (55/45); [18a,b](OTf): 80% (70/30)) (Schéma 16). Une approche similaire en utilisant la base KHMDS a été appliquée pour la synthèse du complexe NHC-ylure [19](OTf) en série tricyclohexylphosphonium. Ce dernier a été obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (55/45) avec un rendement de 96% (Schéma 17).

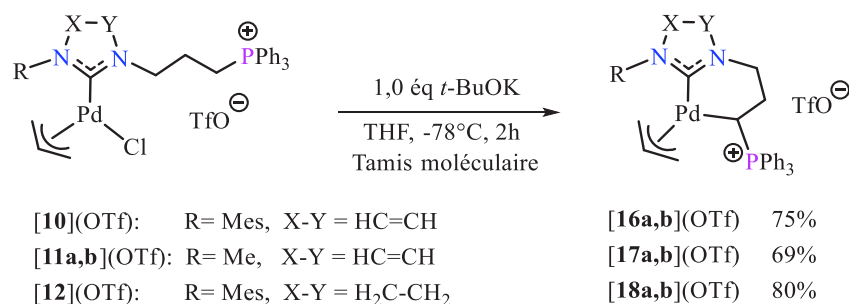


Schéma 16: Synthèse des complexes de Pd C,C-chélatants NHC-ylure de phosphonium [16-18](OTf) en série ⁺PPh₃.

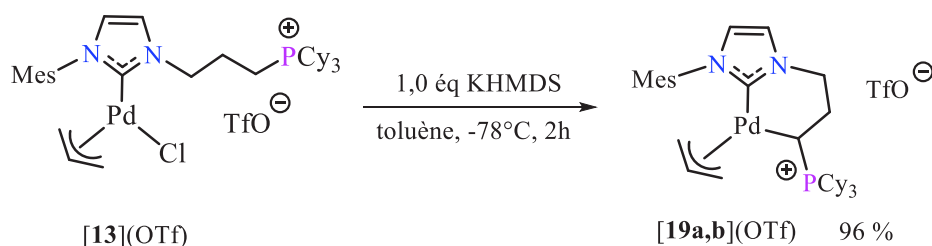


Schéma 17: Synthèse du complexe de Pd C,C-chélatant NHC-ylure de phosphonium [19](OTf) en série ⁺PCy₃.

Ces complexes NHC-ylure de phosphonium se caractérisent en RMN ³¹P par la présence d'un singulet à champ plus faible avec une différence d'environ 8-10 ppm par rapport aux complexes précurseurs N-phosphonio-NHC, en accord avec la formation de la liaison Pd-ylure ([16a,b](OTf): $\delta_P = +33,7$ et $34,5$ ppm par rapport à [10](OTf): $\delta_P = +23,8$ ppm; [17a,b](OTf): $\delta_P = +31,0$ et $32,1$ ppm par rapport à [11a,b](OTf): $\delta_P = +23,8$ et $23,9$ ppm; [18a,b](OTf): $\delta_P = +33,9$ et $34,0$ ppm par rapport à [12](OTf): $\delta_P = +24,2$ ppm; [19a,b](OTf) : $\delta_P = +39,2$ et $+40,1$ ppm par rapport à [13](OTf): $\delta_P = +32,5$ ppm). L'existence de la séquence [N₂C-Pd-CH(R)-P⁺] est également confirmée par la présence concomitante de deux doublets en RMN ¹³C à champ fort et à champ faible pour les atomes de carbone C-*sp*³ (ylure) et C-*sp*² (NHC) respectivement, comme illustré dans le complexe [18a,b](OTf) ($\delta_C = 2,4$ ppm (d, ¹J_{CP} = 32,2 Hz) et $\delta_C = 2,5$ ppm (d, ¹J_{CP} = 31,2 Hz); $\delta_C = 203,9$ ppm, (d, ³J_{CP} = 2,0 Hz) et $\delta_C = 205,0$ ppm, (d, ³J_{CP} = 3,0 Hz)). Des preuves supplémentaires de cette structure sont également fournies par la spectroscopie RMN ¹H avec la présence de deux doublets de doublets de doublets dans la zone +1,5-2,5 ppm pour le fragment CH de l'ylure coordiné. Au delà de leur structure, il est à noter que les complexes NHC-ylure de phosphonium Pd(II) [16-19](OTf) sont stables à l'hydrolyse, aussi bien à l'état solide qu'en solution.

La structure du complexe NHC-ylure de phosphonium [16a,b](OTf) a été définitivement établie par une analyse par diffraction des rayons X de mono-cristaux incolores obtenus dans un mélange MeCN/Et₂O (Figure 7).

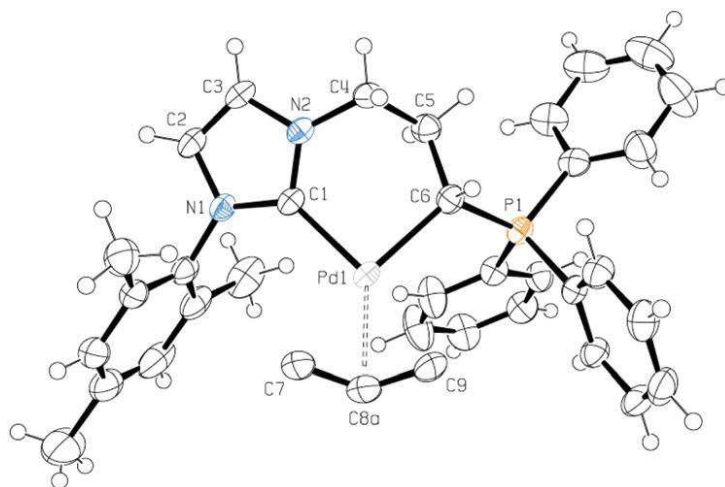


Figure 7. Vue en perspective de la partie cationique du complexe NHC-ylure de phosphonium Pd(allyl) [16a,b](OTf), avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30%. Longueurs [Å] et angles [°] de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,366(5); C1-N2 = 1,354(4); C1-Pd1 = 2,047(4); C6-Pd1 = 2,168(4); C7-Pd1 = 2,192(4); C9-Pd1 = 2,179(4); P1-C6 = 1,782(4); N1-C1-N2 = 103,4(3); N1-C1-Pd1 = 132,5(3); N2-C1-Pd1 = 124,1(3); C1-Pd1-C6 = 91,9(2); P1-C6-Pd1 = 116,1(2); C5-C6-Pd1 = 115,9(3).

De façon classique, l'atome de Pd(II) adopte une géométrie plan carrée dans laquelle les extrémités coordinantes NHC et ylure de phosphonium agissent de manière *cis*-chélatante avec un angle de morsure C-Pd-C de 91,9(2)°. Les distances de liaison C-Pd (C1-Pd1 = 2,047(4) Å; C6-Pd1 = 2,168(4) Å) se situent dans la gamme classique de ce type de liaisons observé dans des complexes de Pd(II) apparentés,² avec la liaison Csp^2 -Pd plus courte que la liaison Csp^3 -Pd. Enfin, le palladacycle à six chaînons adopte une conformation de quasi-chaïse avec le phosphonium tétraédrique situé en position pseudo-équatoriale. La coordination de l'atome de carbone ylure stéréogénique et le flip lent du co-ligand π -allyle rendent compte de l'existence de deux diastéréoisomères en solution.

Malgré différentes tentatives de cristallisation, nous n'avons pas pu réaliser une étude par diffraction des rayons X du complexe [19a,b](OTf) en série tricyclohexylphosphonium. Cependant, lors de ces essais de cristallisation, de façon totalement inattendue, des mono-cristaux du complexe de Pd [20](OTf)₂ ont été obtenus dans un mélange MeCN/Et₂O à température ambiante (Schéma 18, Figure 8). Il s'agit d'un complexe tri-nucléaire de Pd(II) comprenant deux ligands NHC-ylure de phosphonium positionnés tête à queue et donc le co-ligand allyle a été éliminé. Les trois atomes de Pd sont situés dans un environnement plan carré reliés entre eux par des co-ligands acétates pontants. Les deux fragments cationiques

tricyclohexylphosphoniums sont compensés par la présence de deux anions triflates non coordinants. Les longueurs de liaison C-Pd (C1-Pd1 = 1,9715(15) Å; C6-Pd1 = 2,0653(15) Å) sont assez comparables à celles du complexe NHC-ylure [16a,b](OTf) analogue (C1-Pd1 = 2,047(4) Å; C6-Pd1 = 2,168(4) Å), les liaisons C(sp³)-Pd étant sensiblement plus longues que les liaisons C(sp²)-Pd. La spectrométrie de masse (*m/z* : 784,3 [M/2]²⁺) est en accord avec la structure déterminée par diffraction des rayons X, indiquant notamment la présence d'une structure métallique dicationique.

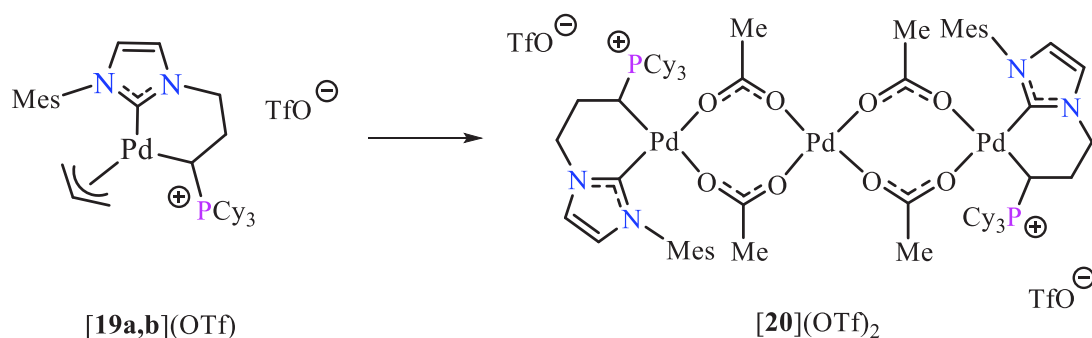


Schéma 18: Complexe de Pd [20](OTf)₂ NHC-ylure de phosphonium obtenu après une tentative de cristallisation du complexe [19a,b](OTf).

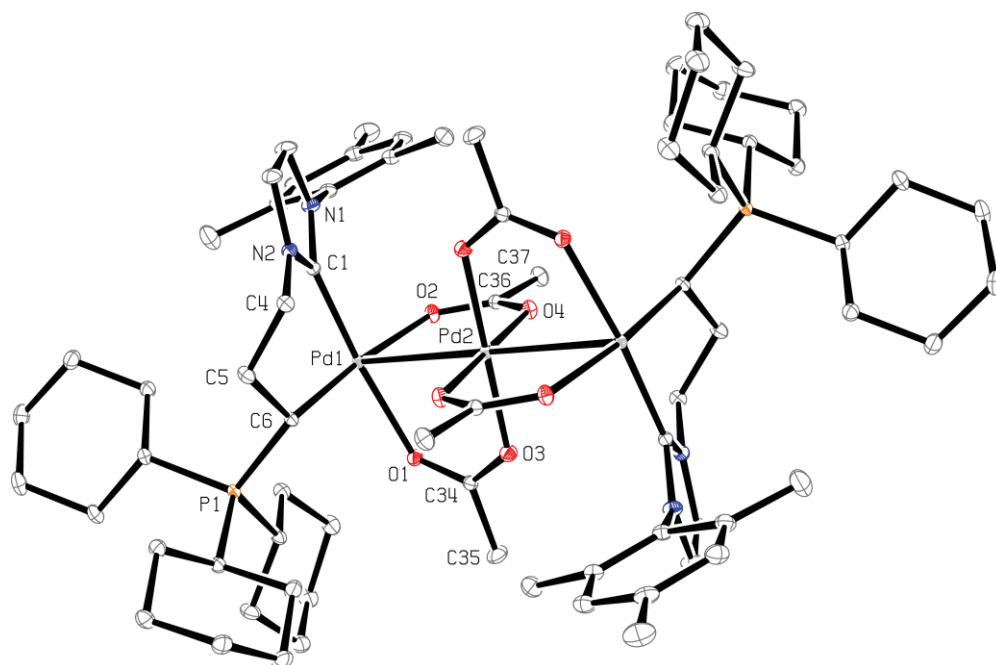


Figure 8. Vues en perspective de la partie cationique du complexe NHC-ylure [20](OTf)₂ avec les ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Longueurs [Å] et angles [°] de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,363(2); C1-N2 = 1,352(2); C1-Pd1 = 1,9715(15); C6-Pd1 = 2,0653(15); O1-Pd1 = 2,1143(12); O2-Pd1

= 2,1109(12); N1-C1-N2 = 104,30(13); N1-C1-Pd1 = 131,95(12); N2-C1-Pd1 = 122,53(12); C1-Pd1-O2 = 92,73(6); C6-Pd1-O1 = 89,28(6).

Bien que le mécanisme de formation de ce complexe $[20](OTf)_2$ reste inconnu à ce jour et notamment la présence des co-ligands acétates, il présente une structure totalement inédite et constitue le premier exemple de complexe NHC-ylure de phosphonium en série tricyclohexylphosphonium caractérisé à l'état solide.

II-2- Version tétradente bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium)

II-2-a- Synthèse et caractérisation de pré-ligands imidazolium-phosphonium

L'accès au ligand bis(NHC), bis(ylure de phosphonium) a été envisagé à partir du bis(imidazol-1-yl)méthane symétrique.¹⁵ Le traitement de ce dernier avec 2 équivalents du sel de phosphonium $[1]Br$ dans le DMF à 120 °C a permis d'obtenir le produit de bis-alkylation $[21]Br_4$ avec un rendement de 77% (Schéma 19).¹⁶ Comme en série bidente, en raison de la faible solubilité de ce sel dans les solvants organiques classiques, les anions bromures ont été échangés avec des anions triflates par addition d'un excès de NaOTf dans MeCN à température ambiante menant ainsi au sel correspondant $[21](OTf)_4$, isolé avec un rendement de 83%. La présence d'un singulet unique à $\delta_P = +23,7$ ppm en RMN ^{31}P confirme la présence d'une structure symétrique pour le dication $[21](OTf)_4$, ainsi que l'existence d'une seule résonance à $\delta_{CH} = 9,23$ ppm en RMN 1H pour les deux protons imidazoliums.

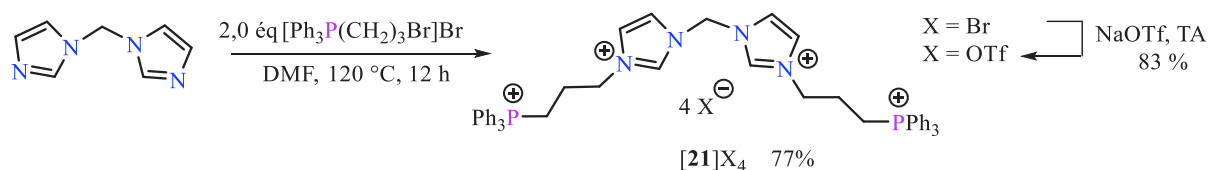


Schéma 19: Préparation des sels de bis(imidazolium) N- $[(CH_2)_3PPh_3]^+$ -substitués $[21]X_4$.

¹⁵ J. W. Zhang, C. C. Zhao, Y. P. Zhao, H. Q. Xu, Z. Y. Du, H. L. Jiang, *CrystEngComm*. **2014**, *16*, 6635.

¹⁶ J. M. Asensio, P. Gómez-Sal, R. Andrés, E. de Jesús, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6785.

II-2-b- Complexes N-phosponio-bis(NHC)

Anticipant également ici une différence de pK_a entre les motifs imidazolium et phosphonium, une stratégie de complexation en deux étapes a été envisagée.¹⁷ Le traitement du dication $[21](OTf)_4$ avec 0,5 équivalent du précurseur métallique $[Pd(allyl)Cl]_2$ dans MeCN en présence d'un excès de K_2CO_3 à température ambiante a conduit au complexe bis(NHC) Pd(II)(allyl) $[22](OTf)_3$ avec un rendement de 83% (Schéma 20). La similitude entre les déplacements chimiques $\delta^{31}P$ du complexe $[22](OTf)_3$ ($\delta_P = +23,8$ ppm) et de son précurseur $[21](OTf)_4$ ($\delta_P = +23,7$ ppm) est en accord avec un environnement inchangé pour les deux bras phosphoniums latéraux. La nature tricationique de ce complexe est clairement indiquée en spectroscopie de masse (m/z : 1199,2 $[M^+]$) qui révèle la présence de trois anions triflates. En RMN ^{13}C , le déplacement chimique des deux atomes de carbone N_2C liés au centre métallique ($\delta_C = 175,8$ ppm) est fortement déblindé par rapport aux deux atomes de carbone N_2CH du précurseur $[21](OTf)_4$ ($\delta_C = 137,8$ ppm).

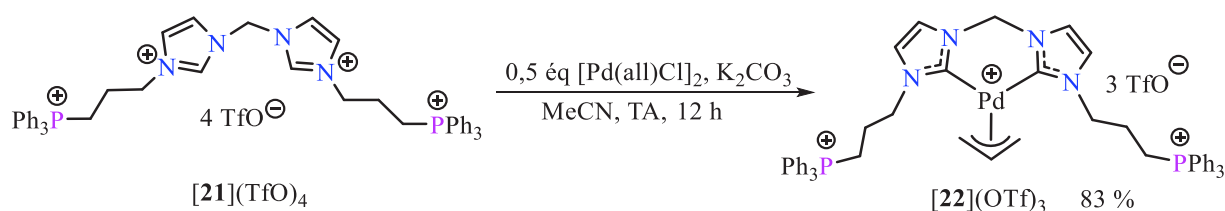


Schéma 20: Synthèse du complexe de Pd(II) bis(NHC)-bis(phosphonium) $[22](OTf)_3$.

La structure à l'état solide du complexe de Pd(II) $[22](OTf)_3$ a été déduite d'une analyse par diffraction de mono-cristaux jaunes obtenus à partir d'un mélange MeCN/Et₂O (Figure 9). Comme on l'observe généralement, le co-ligand π -allyl est désordonné sur deux orientations par rapport au noyau carbénique rigide. L'atome de Pd(II) réside dans un environnement quasi-plan carré où l'unité bis(NHC) agit de manière *cis*-chélatante avec un angle de morsure C-Pd-C de 86,7(1)°. Les deux distances N_2C -Pd (C1-Pd1 = 2,034(3) Å; C7-Pd1 = 2,042(2) Å) sont similaires à celles observées dans des complexes cationiques de Pd comportant un ligand chélatant bis(NHC).¹⁸ Le palladacycle à six chaînons adopte une conformation de type bateau, et comme prévu, trois anions triflate sont présents pour équilibrer les charges positives

¹⁷ Cette partie concernant les ligands bis(NHC), bis(ylure de phosphonium) a été réalisée par Cécile Barthes : voir C. Barthes, C. Bijani, N. Lugan, Y. Canac, *Organometallics* **2018**, 37, 673.

¹⁸ Y. Z. Liu, J. Wang, G. F. Wang, L. Chen, X. T. Chen, Z. L. Xue, *Polyhedron* **2014**, 83, 44.

localisées sur le centre métallique et les deux motifs phosphoniums. La complexation sélective des deux fragments NHC a permis ici la préparation d'un nouveau type de complexe carbénique dicationique comportant deux phosphoniums pendants.

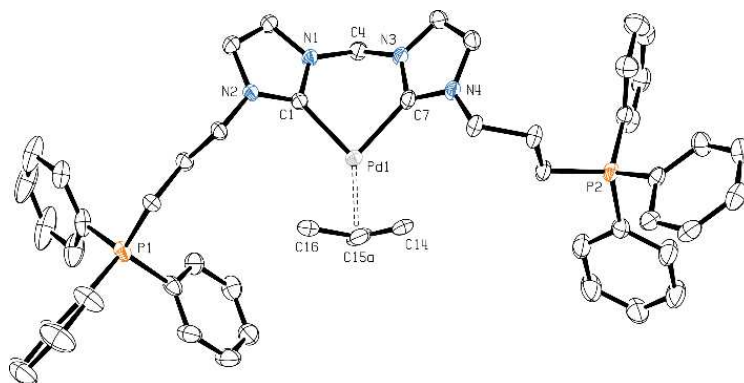


Figure 9. Vue en perspective de la partie cationique du complexe Pd(II) **[22]**(OTf)₃, avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) sélectionnés : C1-Pd1 = 2,034(3); C7-Pd1 = 2,042(2); N1-C1 = 1,357(4); N2-C1 = 1,349(4); N3-C7 = 1,349(4); N4-C7 = 1,349(3); C1-Pd1-C7 = 86,7(1); C1-Pd1-C16 = 102,6(1); C7-Pd1-C14 = 102,1(1); N1-C1-N2 = 103,8(2); N3-C7-N4 = 104,1(2).

II-2-c- Complexes C,C,C,C-chélatants à ligand bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium)

Afin de faciliter la coordination des deux fonctions ylures sur le centre métallique, un complexe PdCl₂ du même pré-ligand **[21]**(OTf)₄ a été ciblé dans un deuxième temps tout en utilisant les conditions mises au point pour la préparation du complexe **[22]**(OTf)₃. L'addition d'une quantité stoechiométrique du précurseur [PdCl₂(MeCN)₂] en présence de la base NEt₃ dans MeCN a permis d'obtenir le complexe PdCl₂ correspondant **[23]**(OTf)₂ avec un rendement de 90% (Schéma 21).

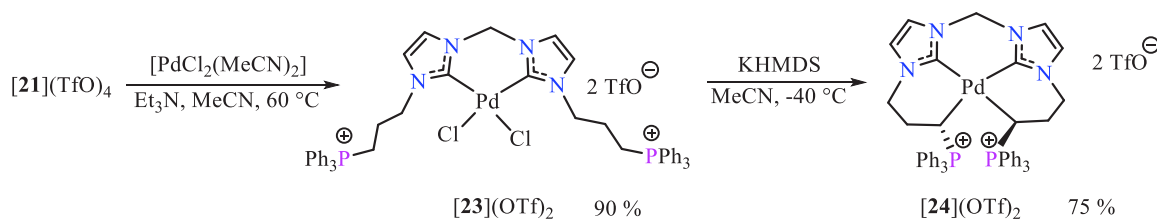


Schéma 21: Synthèse du complexe de Pd(II) bis(NHC)-bis(ylure de phosphonium) **[24]**(OTf)₂.

Comme observé pour le complexe **[22]**(OTf)₃, les spectres RMN ³¹P et ¹³C de **[23]**(OTf)₂ sont caractérisés par la présence de signaux uniques à δ_P = +23,6 ppm et δ_C = 157,9 ppm attribués respectivement aux bras phosphoniums et aux centres carbéniques magnétiquement équivalents. Afin de former le complexe bis(NHC), bis(ylure), le complexe PdCl₂ **[23]**(OTf)₂ a été mis en

présence de 2 équivalents de KHMDS dans MeCN à -40°C . Après un retour à température ambiante, le complexe souhaité bis(NHC), bis(ylure) $[\mathbf{24}](\text{OTf})_2$ a été isolé avec un rendement de 75% (Schéma 21). La symétrie attendue du complexe $[\mathbf{24}](\text{OTf})_2$ est confirmée par la présence d'un signal unique en RMN ^{31}P à $\delta_{\text{P}} = +35,8$ ppm, une valeur déblindée par rapport au complexe précurseur $[\mathbf{23}](\text{OTf})_2$ ($\delta_{\text{P}} = +23,6$ ppm) et en accord avec un complexe d'ylure de phosphonium. La coordination de l'ylure est également confirmée par les spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C , notamment sur la base d'un doublet en RMN ^{13}C à champ fort ($\delta_{\text{CH}} = 7,9$ ppm; $^1J_{\text{CP}} = 23,0$ Hz). Le signal RMN ^{13}C des deux atomes de carbone N_2C a subi quant à eux peu de changements lors de la coordination des deux fonctions ylures ($[\mathbf{23}](\text{OTf})_2$: $\delta_{\text{C}} = 157,9$ ppm; $[\mathbf{24}](\text{OTf})_2$: $\delta_{\text{C}} = 168,2$ ppm). Dans le spectre RMN ^1H , les cinq atomes d'hydrogène diastéréotopiques du fragment $[-(\text{CH}_2)_2\text{-CH-PPh}_3^+]$ apparaissent sous forme d'un système de type ABMNOX dans la zone $\delta_{\text{H}} = 1,4\text{-}4,2$ ppm. Une simulation du spectre expérimental RMN ^1H a été réalisée afin de déterminer les différentes constantes de couplage J_{HH} et J_{HP} (Figure 10). Il est à noter que les deux atomes d'hydrogène du pont de méthylène sont caractérisés par un signal unique à $\delta_{\text{H}} = 5,54$ ppm, ce qui suggère un comportement dynamique du métallacycle correspondant. Cependant, aucune différenciation des deux atomes d'hydrogène géminaux n'a été observée en RMN ^1H à basse température dans CD_2Cl_2 , malgré un léger élargissement de la résonance δ_{CH_2} à 183 K.

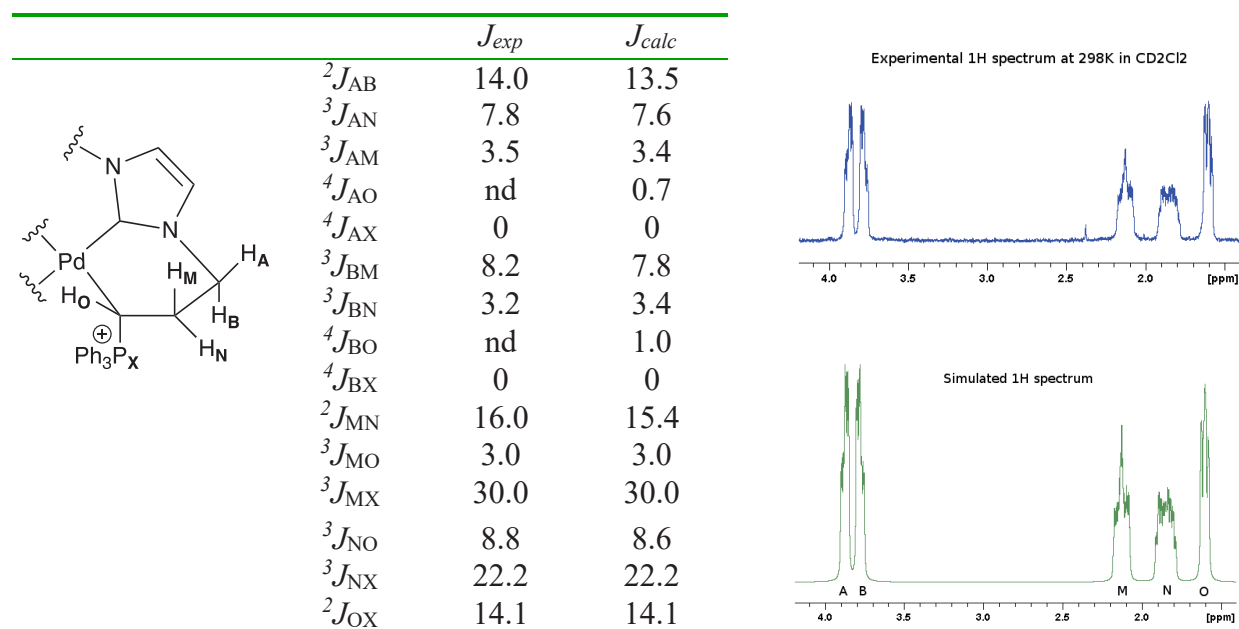


Figure 10. Constantes de couplage expérimentales et calculées J en Hz avec la représentation schématique de la moitié de la molécule du complexe $[\mathbf{24}](\text{OTf})_2$ (à gauche). Spectres RMN ^1H expérimentaux (en haut à droite) et simulés (en bas à droite) de $[\mathbf{24}](\text{OTf})_2$ à 298 K dans CD_2Cl_2 dans la zone 1,4-4,2 ppm. nd : non déterminé.

Il est important de souligner que malgré la présence de deux atomes de carbone stéréogéniques, un seul ensemble de signaux RMN est observé pour le complexe [24](OTf)₂, indiquant que la formation de ce dernier est totalement diastéréosélective. La structure exacte du complexe [24](OTf)₂ a été définitivement établie par une analyse par diffraction des rayons X d'un mono-cristal obtenu à partir d'un mélange MeCN/Et₂O à température ambiante (Figure 11). L'atome de Pd(II) se caractérise par un environnement plan carré distordu coordiné par quatre extrémités carbonées. L'angle de morsure du fragment bis(NHC) reste similaire à celui observé dans le complexe Pd(allyl) [22](OTf)₃ ([22](OTf)₃: C1-Pd1-C7 = 86,70(2)°; [24](OTf)₂, C1-Pd1-C7 = 85,99(7)°). Il convient de noter que les deux angles de coordination NHC-ylure sont significativement différents (C1-Pd1-C10 = 91,19(7)°; C7-Pd1-C13 = 86,71(7)°), certainement à l'origine d'une légère disymétrie présente dans le complexe. Les longueurs de liaisons C-Pd (C1-Pd1 = 2,016(2) Å; C7-Pd1 = 1,977(2) Å; C10-Pd1 = 2,166(2) Å; C13-Pd1 = 2,138(2) Å) sont comparables à celles décrites dans des complexes de Pd NHC-ylure de phosphonium analogues,¹⁻² les deux liaisons C(sp³)-Pd étant sensiblement plus longues que les deux liaisons C(sp²)-Pd en accord avec leur état d'hybridation respectif. Les distances P⁺-CH(R) observées (P1-C10 = 1,790(1) Å; P2-C13 = 1,778(1) Å) se trouvent également dans la gamme classique pour ce type de liaison chimique.¹⁹

La C-coordination des deux ylures entraîne la formation de trois palladacycles fusionnés à six chaînons. Deux d'entre eux, définis par les angles de morsure C1-Pd1-C7 et C7-Pd1-C13 présentent une conformation de type bateau, alors que le troisième défini par l'angle C1-Pd1-C10 adopte plutôt une conformation de type enveloppe. Les deux atomes de carbone ylure stéréogénique C10 et C13 résident dans un environnement tétraédrique avec les substituants PPh₃⁺ encombrants situés en position pseudo-axiale de part et d'autre du plan de coordination conférant une configuration *R*_{C10},*R*_{C13} (*S*_{C10},*S*_{C13}) pour le complexe [24](OTf)₂, isolé sous la forme d'une paire *dl* d'énantiomères.

¹⁹ a) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics* **2003**, 22, 4810; b) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 380; c) R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 1777.

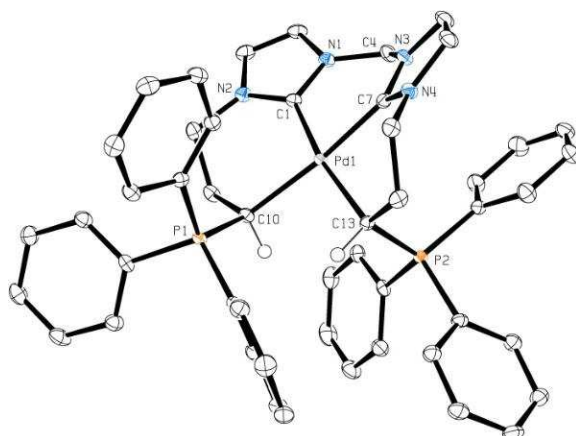


Figure 11. Vue en perspective de la partie cationique du complexe Pd(II) [24](OTf)₂ avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés: C1–Pd1 = 2.016(2); C7–Pd1 = 1.977(2); C10–Pd1 = 2.166(2); C13–Pd1 = 2.138(2); N1–C1 = 1.356(2); N2–C1 = 1.346(3); N3–C7 = 1.348(2); N4–C7 = 1.344(2); P1–C10 = 1.790(1); P2–C13 = 1.778(1); C1–Pd1–C7 = 85.99(7); C1–Pd1–C10 = 91.19(7); C7–Pd1–C13 = 86.71(7); C10–Pd1–C13 = 96.76(6); N1–C1–N2 = 104.6(1); N3–C7–N4 = 105.3(1).

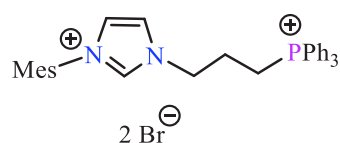
L'origine de la diastéréosélectivité observée pour la formation du complexe [24](OTf)₂ est principalement attribuée à l'existence de contraintes stériques et électrostatiques. La minimisation de ces interactions déstabilisantes permet notamment d'expliquer le positionnement *trans* des deux fragments phosphonium chargés et encombrants par rapport au plan de coordination [C₄Pd].

III- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une méthode simple et générale permettant d'accéder à de nouveaux ligands chélatants carbonés de type NHC-ylure de phosphonium et leurs complexes. Cette méthode nous a permis de faire varier la nature de l'hétérocycle azoté ainsi que la nature des substituants portés par le groupement phosphonium. Des complexes bidentes NHC-ylure de phosphonium et tétradentes bis(NHC), bis(ylure de phosphonium) ont été ainsi préparés et entièrement caractérisés à partir de sels d'imidazolium-phosphonium via la formation de complexes N-phosphonio NHC. Comme fait marquant, nous pouvons retenir la préparation des premiers complexes de ce type en version tricyclohexylphosphonium, ainsi que la formation diastéréosélective d'un complexe de Pd(II) intégrant un ligand bis(NHC), bis(ylure de phosphonium).

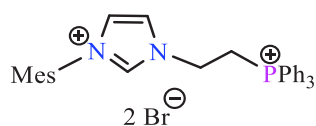
Les perspectives de ces complexes riches en électrons sont nombreuses comme la stabilisation de centres métalliques à haut degré d'oxydation et les applications en catalyse homogène dans des processus qui nécessitent des ligands fortement donneurs.

IV- Partie expérimentale



Synthesis of pre-ligand [2]Br₂. 1-mesitylimidazole (1.00 g, 5.37 mmol), and (3-bromopropyl)-triphenylphosphonium bromide [1]Br (1.66 g, 3.58 mmol) were heated at 130 °C in C₆H₅Cl (30 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent under vacuum,

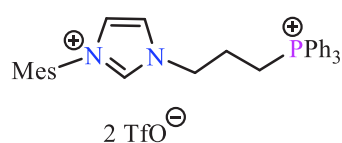
the crude residue was washed with Et₂O (3 × 20 mL) affording [2]Br₂ as a white powder (1.93 g, 84%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 292-294 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +24.16 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 9.94 (s, 1H, N₂CH), 7.68-7.92 (m, 16H, CH_{Im}, CH_{Ph}), 7.43 (t, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.10 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.72 (t, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 3.76 (m, 2H, PCH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃_{Mes}), 2.32 (m, 2H, CH₂), 2.06 (s, 6H, CH₃_{Mes}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 142.96 (s, C_{Mes}), 139.63 (s, N₂CH), 136.98 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 136.47 (s, C_{Mes}), 135.72 (d, *J*_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 132.76 (s, C_{Mes}), 132.10 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 131.28 (s, CH_{Mes}), 125.60 (s, CH_{Im}), 124.98 (s, CH_{Im}), 119.72 (d, *J*_{CP} = 87.0 Hz, C_{Ph}), 50.73 (d, *J*_{CP} = 20.6 Hz, NCH₂), 24.87 (s, CH₂), 21.92 (s, CH₃_{Mes}), 21.09 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz, PCH₂), 18.55 (s, CH₃_{Mes}); MS (ES⁺): *m/z*: 569.0 [M - Br]⁺; Elemental analysis for C₃₃H₃₅Br₂N₂P: calcd, C 60.94, H 5.42, N 4.31; found, C 60.72, H 5.12, N 4.26.



Synthesis of pre-ligand [2']Br₂. 1-mesitylimidazole (1.00 g, 5.37 mmol) and (2-bromoethyl)-triphenylphosphonium bromide (1.61 g, 3.58 mmol) were heated at 130 °C in C₆H₅Cl (30 mL) for 15 hours.

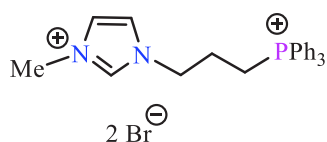
After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was washed with Et₂O (3 × 20 mL). Recrystallization from MeCN at room temperature gave [2']Br₂ as a white powder (1.92 g, 84%). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +20.99 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 10.22 (brs, 1H, N₂CH), 8.33 (t, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 8.01-8.06 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.91-7.95 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.75-7.80 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.45 (t, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.11 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.75-4.91 (m, 4H, CH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃_{Mes}), 2.10 (s, 6H, CH₃_{Mes}). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 141.20 (s, C_{Mes}), 138.49 (s, N₂CH), 135.47 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.79 (s, C_{Mes}),

134.25 (d, $J_{CP} = 11.1$ Hz, CH_{Ph}), 131.00 (s, C_{Mes}), 130.45 (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.44 (s, CH_{Mes}), 123.91 (s, CH_{Im}), 123.29 (s, CH_{Im}), 117.13 (d, $J_{CP} = 87.5$ Hz, C_{Ph}), 43.60 (d, $J_{CP} = 4.0$ Hz, NCH_2), 23.22 (d, $J_{CP} = 52.3$ Hz, PCH_2), 20.15 (s, CH_{3Mes}), 16.91 (s, CH_{3Mes}); MS (ES^+): m/z : 555.2 $[M - Br]^+$; Elemental analysis for $C_{32}H_{33}Br_2N_2P \cdot H_2O$: calcd, C 58.73, H 5.39, N 4.28; found, C 57.91, H 5.20, N 4.28.



Synthesis of pre-ligand [2](OTf)₂. [2]Br₂ (0.25 g, 0.38 mmol) and sodium triflate (0.17 g, 0.98 mmol) were dissolved in MeCN (20 mL) and the solution was stirred at room temperature for 15 hours.

After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was washed with water (20 mL), and the organic layer was extracted with CH_2Cl_2 (2×20 mL), dried over Na_2SO_4 , affording [2](OTf)₂ as a white powder (0.25 g, 84%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 195-197 °C). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): $\delta = +23.80$ (s); 1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 9.16$ (s, 1H, N_2CH), 8.09 (t, $J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 7.62-7.82 (m, 15H, CH_{Ph}), 7.13 (t, $J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 6.94 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.81 (m, 2H, NCH_2), 3.45 (m, 2H, PCH_2), 2.35 (m, 2H, CH_2), 2.28 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.94 (s, 6H, CH_{3Mes}); $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 141.28$ (s, C_{Mes}), 136.91 (s, N_2CH), 135.34 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.99 (s, C_{Mes}), 133.63 (d, $J_{CP} = 10.3$ Hz, CH_{Ph}), 130.63 (d, $J_{CP} = 12.7$ Hz, CH_{Ph}), 130.51 (s, C_{Mes}), 129.83 (s, CH_{Mes}), 124.20 (s, CH_{Im}), 123.72 (s, CH_{Im}), 120.58 (q, $J_{CF} = 320.2$ Hz, CF_3), 117.28 (d, $J_{CP} = 86.9$ Hz, C_{Ph}), 49.22 (d, $J_{CP} = 23.9$ Hz, NCH_2), 24.68 (s, CH_2), 21.03 (s, CH_{3Mes}), 19.72 (d, $J_{CP} = 55.5$ Hz, PCH_2), 17.23 (s, CH_{3Mes}); MS (ES^+): m/z : 639.3 $[M - CF_3SO_3]^+$. Elemental analysis for $C_{35}H_{35}F_6N_2O_6PS_2$: calcd, C 53.30, H 4.47, N 3.35; found, C 53.39, H 4.24, N 3.42.



Synthesis of pre-ligand [3]Br₂. 1-methylimidazole (0.27 g, 3.23 mmol), and (3-bromopropyl)-triphenylphosphonium bromide [1]Br (1.0 g, 2.15 mmol) were heated at 130 °C in C_6H_5Cl (20 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the crude

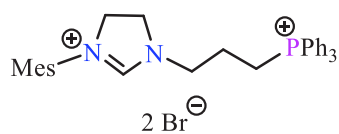
residue was washed with Et₂O (3×20 mL) affording [3]Br₂ as a white powder (1.14 g, 97%). Recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 262-264 °C). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = +24.19$ (s); 1H NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 9.51$ (s, 1H, N_2CH), 7.83-7.91 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.72-7.76 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.66 (brs, 1H, CH_{Im}), 7.38 (brs 1H, CH_{Im}), 4.62 (t, $J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, NCH_2), 3.89 (s, 3H, NCH_3), 3.75 (m, 2H, PCH_2), 2.22 (m, 2H, CH_2); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 137.18$ (s, N_2CH), 135.15 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.93 (d, $J_{CP} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 130.29 (d, $J_{CP} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 123.58 (s, CH_{Im}),

122.44 (s, CH_{Im}), 117.94 (d, $J_{CP} = 87.5$ Hz, C_{Ph}), 48.50 (d, $J_{CP} = 20.1$ Hz, NCH₂), 35.99 (s, NCH₃), 23.30 (s, CH₂), 19.12 (d, $J_{CP} = 54.3$ Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 465.3 [M - Br]⁺. Elemental analysis for C₂₅H₂₇Br₂N₂P: calcd, C, 54.97 H, 4.98 N 5.13; found, C, 54.37 H, 4.66 N, 5.01.



Synthesis of pre-ligand [3](OTf)₂. [2]Br₂ (1.05 g, 1.92 mmol) and sodium triflate (0.83 g, 4.81 mmol) were dissolved in MeCN (20 mL) and the solution was stirred at room temperature for 15 hours.

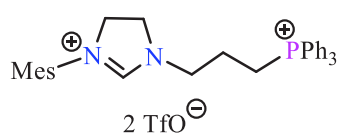
After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was washed with water (20 mL), and the organic layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 20 mL), dried over Na₂SO₄, affording [3](OTf)₂ as a white powder (1.21 g, 92%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 116-118 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +23.72 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 8.69 (s, 1H, N₂CH), 7.88-7.93 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.73-7.79 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.45 (brs, 1H, CH_{Im}), 7.40 (brs 1H, CH_{Im}), 4.40 (t, $J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, NCH₂), 3.86 (s, 3H, NCH₃), 3.34 (m, 2H, PCH₂), 2.19 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 136.64 (s, N₂CH), 135.30 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.73 (d, $J_{CP} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 130.38 (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 124.00 (s, CH_{Im}), 122.28 (s, CH_{Im}), 121.07 (q, $J_{CF} = 320.9$ Hz, CF₃), 117.68 (d, $J_{CP} = 86.5$ Hz, C_{Ph}), 48.83 (d, $J_{CP} = 21.1$ Hz, NCH₂), 35.93 (s, NCH₃), 23.11 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH₂), 18.91 (d, $J_{CP} = 55.3$ Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 535.4 [M - CF₃SO₃]⁺. Elemental analysis for C₂₇H₂₇F₆N₂O₆PS₂: calcd, C, 47.37 H, 3.98 N 4.09; found, C, 47.59 H, 3.75 N, 4.13.



Synthesis of pre-ligand [4]Br₂. 1-mesityl-4,5-imidazolinium (1.42 g, 7.55 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [1]Br (2.93 g, 6.29 mmol) were heated at 70 °C in MeCN (20 mL)

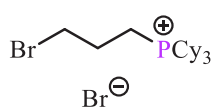
for 18 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was washed with Et₂O (3 × 20 mL) affording [4]Br₂ as a white powder (3.04 g, 74%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 245-247 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +24.80 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 9.49 (s, 1H, N₂CH), 7.65-7.97 (m, 15H, CH_{Ph}), 7.01 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.11-4.32 (m, 4H, NCH₂, CH_{2Im}), 3.95-4.10 (m, 4H, PCH₂, CH_{2Im}), 2.29 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.00-2.15 (m, 2H, CH₂), 1.96 (s, 6H, CH_{3Mes}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 160.72 (s, N₂CH), 141.27 (s, C_{Mes}), 136.99 (s, C_{Mes}), 136.20 (d, $J_{CP} = 2.9$ Hz, CH_{Ph}), 135.23 (d, $J_{CP} = 10.3$ Hz, CH_{Ph}), 132.23 (s, C_{Mes}), 131.35 (d, $J_{CP} = 12.7$ Hz, CH_{Ph}), 130.78 (s, CH_{Mes}), 119.44 (d, $J_{CP} = 86.8$ Hz, C_{Ph}), 52.19 (s, CH_{2Im}), 49.87 (s, CH_{2Im}), 48.41 (d, $J_{CP} = 18.9$ Hz, NCH₂), 21.24 (s, CH_{3Mes}), 20.98 (s, CH₂), 20.44 (d, $J_{CP} = 53.0$ Hz, PCH₂), 18.55

(s, CH₃Mes); MS (ES⁺): *m/z*: 571.0 [M – Br]⁺; Elemental analysis for C₃₃H₃₇Br₂N₂P: calcd, C 60.75, H 5.72, N 4.29; found, C 60.42, H 6.02, N 4.26.



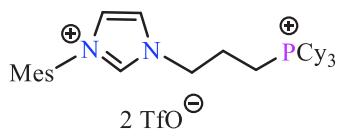
Synthesis of pre-ligand [4](OTf)₂. [4]Br₂ (0.85 g, 1.30 mmol) and sodium triflate (0.56 g, 3.26 mmol) were dissolved in MeCN (20 mL) and the solution was stirred at room temperature for 15 hours.

After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was washed with water (20 mL), and the organic layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 20 mL), dried over Na₂SO₄, affording [4](OTf)₂ as a white powder (1.0 g, 97%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave colorless crystals (Mp = 82-84 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +23.91 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 8.20 (brs, 1H, N₂CH), 7.90-7.95 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.75-7.82 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.05 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.06-4.23 (m, 4H, CH_{2lm}), 3.79 (t, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, NCH₂), 3.35 (m, 2H, PCH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃Mes), 2.28 (s, 6H, CH₃Mes), 2.09 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 158.84 (s, N₂CH), 140.34 (s, C_{Mes}), 135.75 (s, C_{Mes}), 135.32 (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, CH_{Ph}), 133.76 (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 130.75 (s, C_{Mes}), 130.39 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH_{Ph}), 129.61 (s, CH_{Mes}), 121.06 (q, *J*_{CF} = 319.9 Hz, CF₃), 117.80 (d, *J*_{CP} = 88.5 Hz, C_{Ph}), 50.88 (s, CH_{2lm}), 48.75 (s, CH_{2lm}), 47.93 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 20.19 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 20.05 (s, CH₃Mes), 19.20 (d, *J*_{CP} = 54.3 Hz, PCH₂), 16.80 (s, CH₃Mes); MS (ES⁺): *m/z*: 641.2 [M – CF₃SO₃]⁺; Elemental analysis for C₃₅H₃₇F₆N₂O₆PS₂: calcd, C 53.16, H 4.72, N 3.54; found, C 52.76, H 4.66, N 3.64.



Synthesis of pre-ligand [5]Br. A solution of 1,3-dibromopropane (12.6 g, 62 mmol) and tricyclohexylphosphine (3.5 g, 12 mmol) in toluene (70 mL) under nitrogen was stirred at room temperature for 12 hours. After filtration

via cannula, the crude solid was washed with toluene (3 × 20 ml) to remove the excess of 1,3-dibromopropane. After evaporation of the solvent under vacuum, target phosphonium salt [5]Br was obtained as a white powder (5.18 g, 90%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32.0 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.59–3.63 (m, 2H, CH₂), 2.58–2.65 (m, 2H, CH₂), 2.38–2.55 (m, 3H, CH_{Cy}), 2.11–2.16 (m, 2H, CH₂), 1.74–1.93 (m, 12H, CH₂Cy), 1.63–1.66 (m, 3H, CH₂Cy), 1.15–1.47 (m, 15H, CH₂Cy); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 34.2 (d, *J*_{CP} = 16.7 Hz, CH₂), 30.0 (d, *J*_{CP} = 40.2 Hz, CH), 26.9 (d, *J*_{CP} = 3.9 Hz, CH₂), 26.2 (d, *J*_{CP} = 11.8 Hz, CH₂), 25.9 (d, *J*_{CP} = 3.4 Hz, CH₂), 25.1 (d, *J*_{CP} = 1.6 Hz, CH₂), 14.7 (d, *J*_{CP} = 44.8 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): *m/z*: 401.2 [M – Br]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₂₁H₃₉BrP, 401.1976; found, 401.1973.



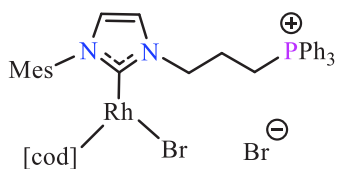
Synthesis of pre-ligand [6](OTf)₂. 1-mesitylimidazole (1.00 g, 5.37 mmol) and (3-bromopropyl)-tricyclohexylphosphonium bromide [5]Br (1.61 g, 3.58 mmol) were heated at 130 °C in C₆H₅Cl (30

mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue of [6]Br₂ (1.92 g, 2.8 mmol) and sodium triflate (1.23 g, 7.2 mmol) were stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent, [6](OTf)₂ was obtained as a white powder (2.18 g, 94%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 31.8 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.28 (s, 1H, N₂CH), 8.36 (s, 1H, CH_{Im}), 7.13 (s, 1H, CH_{Im}), 7.01 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.62–4.66 (m, 2H, NCH₂), 2.35–2.48 (m, 7H, CH₂, CH_{Cy}), 2.34 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.04 (s, 6H, CH_{3Mes}), 1.70–1.95 (m, 15H, CH_{2Cy}), 1.20–1.60 (m, 15H, CH_{2Cy}); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 141.5 (s, C_{Mes}), 137.4 (s, N₂CH), 134.2 (s, C_{Mes}), 130.7 (s, C_{Mes}), 130.0 (s, CH_{Mes}), 124.7 (s, CH_{Im}), 123.5 (s, CH_{Im}), 120.7 (q, J_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 49.7 (d, J_{CP} = 19.3 Hz, NCH₂), 30.2 (d, J_{CP} = 40.2 Hz, CH), 26.9 (d, J_{CP} = 4.2 Hz, CH₂), 26.4 (d, J_{CP} = 11.9 Hz, CH₂), 25.2 (s, CH₂), 24.2 (d, J_{CP} = 3.20 Hz, CH₂), 21.1 (s, CH_{3Mes}), 17.4 (s, CH_{3Mes}), 12.9 (d, J_{CP} = 46.2 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z: 657.3 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₄H₅₃N₂O₃SPF₃, 657.3467; found, 657.3477.



Synthesis of pre-ligand [7]Br. [1']Br₂ (0.06 g, 0.09 mmol) and anhydrous K₂CO₃ (0.01 g, 0.10 mmol) were dissolved in MeCN (2 mL). The suspension

was stirred at room temperature for 6 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum. Washing with Et₂O (2 x 10 mL) afforded [7]Br as a white solid (0.02 g, 9%). The structure of [7]Br was confirmed unambiguously by comparison of the NMR data with those from the literature.

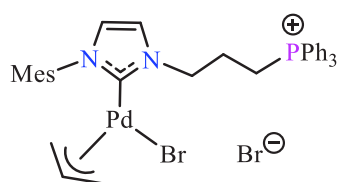


Synthesis of complex [8]Br. Dication [2]Br₂ (0.10 g, 0.15 mmol), [Rh(cod)Cl]₂ (0.04 g, 0.08 mmol), and anhydrous K₂CO₃ (0.02 g, 0.17 mmol) were dissolved in MeCN (10 mL). The suspension was stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite

and evaporation of the solvent under vacuum, [8]Br was obtained as a yellow solid (0.12 g, 93%).

2nd method: Silver complex **14** (0.15 g, 0.08 mmol) and [Rh(cod)Cl]₂ (0.02 g, 0.04 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum. After washing with Et₂O (3 x 10 mL), [8]Br was obtained as a yellow solid (0.06 g, 87%). Recrystallization from

MeCN/Et₂O at room temperature gave yellow crystals (Mp = 233-235 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +24.02 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.90 (brs, 1H, CH_{Mes}), 7.83-7.88 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.67-7.74 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.05 (brs, 1H, CH_{Im}), 6.97 (brs, 1H, CH_{Im}), 6.90 (d, J_{HH} = 3.0 Hz, 1H, CH_{Mes}), 5.14 (m, 1H, NCH₂), 4.95 (m, 1H, NCH₂), 4.80 (brs, 1H, CH_{cod}), 4.57 (brs, 1H, CH_{cod}), 3.93 (m, 1H, PCH₂), 3.60 (m, 1H, PCH₂), 3.30 (brs, 1H, CH_{cod}), 3.10 (brs, 1H, CH_{cod}), 2.33 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.28 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.78 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.40-2.55 (m, 10H, CH₂, CH_{2cod}); ¹³C NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 182.12 (d, J_{CRh} = 50.9 Hz, N₂C), 139.71 (s, C_{Mes}), 137.27 (s, C_{Mes}), 137.07 (s, C_{Mes}), 136.09 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ph}), 135.90 (s, C_{Mes}), 134.91 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, CH_{Ph}), 131.30 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, CH_{Ph}), 130.13 (s, CH_{Mes}), 129.25 (s, CH_{Mes}), 125.06 (s, CH_{Im}), 123.05 (s, CH_{Im}), 119.31 (d, J_{CP} = 86.5 Hz, C_{Ph}), 97.16 (d, J_{CRh} = 6.8 Hz, CH_{cod}), 96.22 (d, J_{CRh} = 6.2 Hz, CH_{cod}), 70.39 (d, J_{CRh} = 14.1 Hz, CH_{cod}), 69.46 (d, J_{CRh} = 14.2 Hz, CH_{cod}), 51.60 (d, J_{CP} = 20.5 Hz, NCH₂), 34.32 (s, CH_{2cod}), 32.15 (s, CH_{2cod}), 29.88 (s, CH_{2cod}), 28.99 (s, CH_{2cod}), 24.72 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH₂), 21.25 (s, CH_{3Mes}), 19.88 (d, J_{CP} = 50.5 Hz, PCH₂), 18.23 (s, CH_{3Mes}); MS (ES⁺): m/z 779.0 [M - Br]⁺; Elemental analysis calculated for C₄₁H₄₆Br₂N₂PRh: C 57.23, H 5.39, N 3.26; obtained: C 57.18, H 5.93, N 3.03.

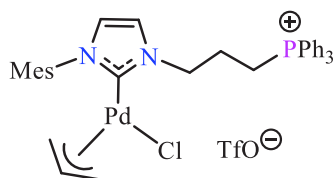


Synthesis of complex [9]Br. 1st method: Dication [2]Br₂ (0.10 g, 0.15 mmol), [Pd(all)Cl]₂ (0.03 g, 0.09 mmol), and anhydrous K₂CO₃ (0.02 g, 0.17 mmol) were dissolved in MeCN (10 mL). The suspension was stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum,

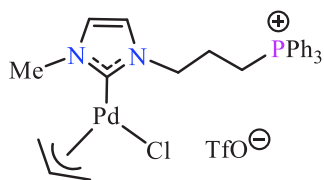
[9]Br was obtained as a white solid (0.12 g, 95%).

2nd method: Silver complex 14 (0.09 g, 0.05 mmol) and [Pd(all)Cl]₂ (0.009 g, 0.03 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum, and [9]Br was obtained as a white crystalline solid (0.07 g, 88%). (Mp = 118-120 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +23.89 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.71-7.90 (m, 15H, CH_{Ph}), 7.53 (d, J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.12 (d, J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.01 (brs, 1H, CH_{Mes}), 6.99 (brs, 1H, CH_{Mes}), 4.97 (m, 1H, CH_{all}), 4.55-4.62 (m, 2H, NCH₂), 3.87 (d, J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, CH_{2all}), 3.51-3.66 (m, 2H, PCH₂), 3.27 (brs, 1H, CH_{2all}), 2.80 (d, J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, CH_{2all}), 2.31 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.26-2.34 (m, 3H, CH₂, CH_{2all}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.01 (s, 3H, CH_{3Mes}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 180.90 (s, N₂C), 138.87 (s, C_{Mes}), 136.22 (s, C_{Mes}), 135.56 (s, C_{Mes}), 135.43 (s, C_{Mes}), 135.13 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH_{Ph}), 133.80 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.30 (d, J_{CP} = 13.1 Hz, CH_{Ph}), 128.76 (s, CH_{Mes}), 128.64 (s, CH_{Mes}), 123.56 (s, CH_{Im}), 121.96 (s, CH_{Im}), 118.16 (d, J_{CP} = 86.5 Hz, C_{Ph}), 114.58 (s, CH_{all}), 70.62 (s, CH_{2all}), 50.00 (d, J_{CP} = 19.1 Hz, NCH₂), 23.75

(d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_2), 20.15 (s, CH_{3Mes}), 19.50 (d, $J_{CP} = 53.3$ Hz, PCH_2), 17.66 (s, CH_{3Mes}), 17.44 (s, CH_{3Mes}); MS (ES^+): m/z 717.1 $[M - Br]^+$; Elemental analysis calculated for $C_{36}H_{39}Br_2N_2PPd \cdot 0.8CH_2Cl_2$: C 51.11, H 4.73, N 3.24; obtained: C 51.35, H 4.79, N 3.26.

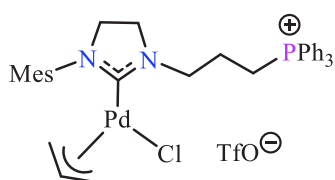


Synthesis of complex [10](OTf). A mixture of $[Pd(allyl)Cl]_2$ (0.07 g, 0.19 mmol), dication $[2](OTf)_2$ (0.30 g, 0.38 mmol), and anhydrous K_2CO_3 (0.16 g, 1.13 mmol), was dissolved in MeCN (20 mL) and stirred at room temperature for 12 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The remaining solid residue was purified by chromatography on silica gel (AcOEt) affording $[10](OTf)$ as a yellow crystalline solid (0.27 g, 87%). Recrystallization from CH_2Cl_2/Et_2O at room temperature gave yellow crystals ($Mp = 112-114$ °C). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = +23.80$ (s); 1H NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 7.88-7.92$ (m, 3H, CH_{Ph}), 7.71-7.80 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.37 (d, $J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 7.14 (d, $J_{HH} = 1.6$ Hz, 1H, CH_{Im}), 7.02 (brs, 1H, CH_{Mes}), 7.00 (brs, 1H, CH_{Mes}), 5.00 (m, 1H, CH_{all}), 4.52 (m, 2H, NCH_2), 3.90 (brs, 1H, CH_{2all}), 3.20-3.55 (m, 3H, PCH_2 , CH_{2all}), 2.83 (d, $J_{HH} = 13.5$ Hz, 1H, CH_{2all}), 2.33 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.20-2.35 (m, 3H, CH_2 , CH_{2all}), 2.11 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.02 (s, 3H, CH_{3Mes}); $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 180.10$ (s, N_2C), 138.67 (s, C_{Mes}), 136.31 (s, C_{Mes}), 135.68 (s, C_{Mes}), 135.10 (s, C_{Mes}), 134.99 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.85 (d, $J_{CP} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 130.50 (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.02 (s, CH_{Mes}), 128.73 (s, CH_{Mes}), 122.83 (s, CH_{Im}), 120.55 (q, $J_{CF} = 320.0$ Hz, CF_3), 118.07 (d, $J_{CP} = 86.5$ Hz, C_{Ph}), 114.79 (s, CH_{all}), 72.66 (s, CH_{2all}), 50.39 (d, $J_{CP} = 21.1$ Hz, NCH_2), 49.17 (s, CH_{2all}), 24.51 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_2), 21.06 (s, CH_{3Mes}), 20.31 (d, $J_{CP} = 53.3$ Hz, PCH_2), 18.46 (s, CH_{3Mes}), 18.02 (s, CH_{3Mes}); MS (ES^+): m/z : 671.2 $[M - CF_3SO_3]^+$. Elemental analysis for $C_{37}H_{39}ClF_3N_2O_3PPdS \cdot 4H_2O$: calcd, C, 49.73 H, 5.30 N 3.13; found, C, 49.76 H, 4.15 N 3.23.



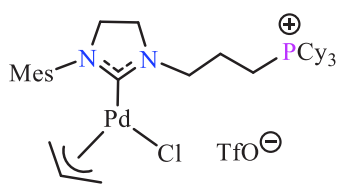
Synthesis of complex [11a,b](OTf). A mixture of $[Pd(allyl)Cl]_2$ (0.13 g, 0.37 mmol), dication $[3](OTf)_2$ (0.50 g, 0.73 mmol), and anhydrous K_2CO_3 (0.30 g, 2.19 mmol), was dissolved in MeCN (20 mL) and stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The remaining solid residue was purified by chromatography on silica gel (AcOEt) affording a yellow powder as a mixture ($\approx 55/45$) of two diastereoisomers $[11a,b](OTf)$ (0.47 g, 91%). ($Mp = 78-80$ °C). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = +23.78$ (s), +23.87 (s); 1H NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 7.42-7.47$ (m, 6H, CH_{Ph}), 7.24-7.32 (m, 24H, CH_{Ph}), 6.74 (brs, 2H, CH_{Im}), 6.72 (brs, 1H, CH_{Im}), 6.70 (brs, 1H, CH_{Im}), 5.39 (m, 1H, CH_{all}), 5.25 (m, 1H, CH_{all}), 4.30 (t, $J_{HH} = 6.3$ Hz, 2H, NCH_2), 4.21 (m, 2H, NCH_2),

4.01-4.08 (m, 2H, CH_{2all}), 3.78 (s, 3H, NCH₃), 3.68 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, CH_{2all}), 3.59 (s, 3H, NCH₃), 3.11-3.48 (m, 5H, PCH₂, CH_{2all}), 2.54 (d, $J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_{2all}), 2.50 (brs, 1H, CH_{2all}), 2.10-2.25 (m, 6H, CH₂, CH_{2all}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 175.87$ (brs, N₂C), 134.83 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 134.75 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.26 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 133.24 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.91 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.87 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 123.57 (s, CH_{Im}), 123.02 (s, CH_{Im}), 121.30 (s, CH_{Im}), 121.17 (s, CH_{Im}), 120.61 (q, $J_{\text{CF}} = 319.9$ Hz, CF₃), 118.98 (s, CH_{all}), 117.52 (d, $J_{\text{CP}} = 86.5$ Hz, C_{Ph}), 117.31 (d, $J_{\text{CP}} = 87.5$ Hz, C_{Ph}), 72.20 (brs, CH_{2all}), 49.47 (d, $J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz, NCH₂), 49.44 (d, $J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz, NCH₂), 48.49 (brs, CH_{2all}), 37.44 (s, NCH₃), 37.09 (s, NCH₃), 23.63 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH₂), 23.21 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH₂), 18.65 (d, $J_{\text{CP}} = 54.3$ Hz, PCH₂), 18.51 (d, $J_{\text{CP}} = 54.3$ Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 681.1 [M - Cl]⁺. Elemental analysis for C₂₉H₃₁ClF₃N₂O₃PPdS: calcd, C, 48.55 H, 4.36 N 3.90; found, C, 47.60 H, 4.09 N 3.85.



Synthesis of complex [12](OTf). A mixture of [Pd(all)Cl]₂ (0.26 g, 0.71 mmol), dication [4](OTf)₂ (1.12 g, 1.42 mmol), and anhydrous K₂CO₃ (0.59 g, 4.26 mmol), was dissolved in MeCN (20 mL) and stirred at room temperature for 15 hours. After

filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The remaining solid residue was purified by chromatography on silica gel (AcOEt) affording [12](OTf) as a white powder (1.08 g, 93%); (Mp = 118-120 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = +24.25$ (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 7.73$ -7.93 (m, 15H, CH_{Ph}), 6.95 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.93 (s, 1H, CH_{Mes}), 4.92 (m, 1H, CH_{all}), 3.96 (m, 2H, NCH₂), 3.80-3.87 (m, 3H, CH_{2Im}, CH_{2all}), 3.67-3.70 (m, 2H, CH_{2Im}), 3.48-3.56 (m, 3H, PCH₂, CH_{2all}), 2.74 (d, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 1H, CH_{2all}), 2.34 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.28 (s, 6H, CH_{3Mes}), 2.00-2.11 (m, 3H, CH₂, CH_{2all}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 208.96$ (s, N₂C), 137.98 (s, C_{Mes}), 136.57 (s, C_{Mes}), 136.50 (s, C_{Mes}), 136.20 (s, C_{Mes}), 135.16 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.76 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{Ph}), 130.29 (d, $J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 128.99 (s, CH_{Mes}), 128.90 (s, CH_{Mes}), 121.10 (q, $J_{\text{CF}} = 320.9$ Hz, CF₃), 118.28 (d, $J_{\text{CP}} = 86.5$ Hz, C_{Ph}), 114.75 (s, CH_{all}), 70.79 (s, CH_{2all}), 51.79 (s, CH₂), 51.18 (s, CH₂), 49.68 (d, $J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz, NCH₂), 48.29 (s, CH_{2all}), 20.45 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, CH₂), 20.06 (s, CH_{3Mes}), 19.56 (d, $J_{\text{CP}} = 53.3$ Hz, PCH₂), 17.86 (s, CH_{3Mes}), 17.61 (s, CH_{3Mes}); MS (ES⁺): m/z : 319.1 [(M - (CF₃SO₃ + Cl))/2]⁺. Elemental analysis for C₃₇H₄₁ClF₃N₂O₃PPdS.0.5CH₂Cl₂: calcd, C, 52.00 H, 4.89 N 3.23; found, C, 52.11 H, 4.80 N 3.17.



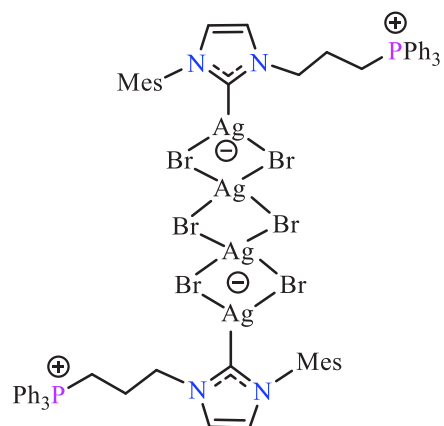
Synthesis of complex [13](OTf). A mixture of $[\text{Pd}(\text{all})\text{Cl}]_2$ (0.011 g, 0.031 mmol), $[\mathbf{6}](\text{OTf})_2$ (0.05 g, 0.062 mmol) and anhydrous K_2CO_3 (0.03 g, 0.18 mmol) was dissolved in MeCN (20 mL) and stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over

Celite and evaporation of the solvent, $[\mathbf{13}](\text{OTf})$ was obtained as a white powder (0.049 g, 95%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave pale yellow crystals. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CD₃CN, 75 °C): $\delta = 32.8$ (brs); ^1H NMR (600 MHz, CD₃CN, 75 °C): * $\delta = 7.50$ (brs, 1H, CH_{Im}), 7.17 (brs, 1H, CH_{Im}), 7.03 (brs, 2H, CH_{Mes}), 5.18 (brs, 1H, CH_{all}), 4.44 (brs, 2H, NCH₂), 4.05 (m, 1H, CH_{2all}), 2.97 (m, 1H, CH_{2all}), 2.43–2.51 (m, 3H, CH_{Cy}), 2.33 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.27–2.31 (m, 4H, CH₂), 2.07 (brs, 6H, CH_{3Mes}), 1.87–1.91 (m, 8H, CH₂), 1.76–1.79 (m, 4H, CH₂), 1.54–1.61 (m, 8H, CH₂), 1.36–1.48 (m, 12H, CH₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD₃CN, 75 °C): * $\delta = 178.8$ (s, N₂C), 140.5 (s, C_{Mes}), 137.4 (s, C_{Mes}), 136.7 (s, C_{Mes}), 130.2 (s, CH_{Mes}), 125.3 (s, CH_{Im}), 123.2 (s, CH_{Im}), 122.6 (q, $J_{\text{CF}} = 321.6$ Hz, CF₃), 118.0 (brs, CH_{all}), 73.3 (brs, CH_{2all}), 52.0 (d, $J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, NCH₂), 50.8 (brs, CH_{2all}), 31.3 (d, $J_{\text{CP}} = 40.8$ Hz, CH), 28.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, CH₂), 27.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, CH₂), 26.4 (s, CH₂), 25.0 (s, CH₂), 21.3 (s, CH_{3Mes}), 18.5 (s, CH_{3Mes}), 14.2 (d, $J_{\text{CP}} = 43.8$ Hz, PCH₂). MS (ES⁺): m/z : 327.2 $[\text{M} - (\text{CF}_3\text{SO}_3 + \text{Cl})]^{2+}$; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₆H₅₅N₂PPd, 327.1654; found, 327.1656.

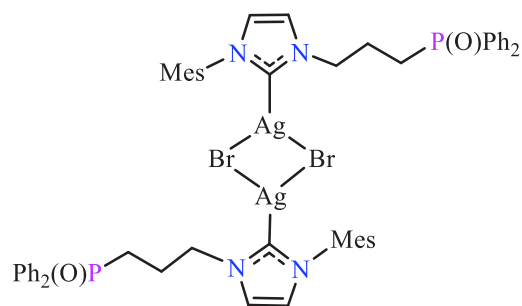
* The rapid flip of the π -allyl co-ligand in solution prevents to assign with exactitude the corresponding ^1H and ^{13}C NMR resonances.

Synthesis of complex 14 and 15

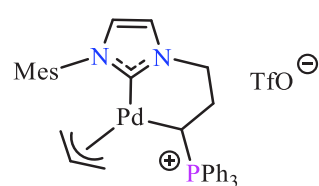
$[\mathbf{2}]\text{Br}_2$ (0.50 g, 0.77 mmol) and Ag₂O (0.27 g, 1.11 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) in presence of molecular sieves (4 Å), and the suspension was stirred at room temperature for 60 hours. After filtration over Celite, and evaporation of the solvent under vacuum, **14** was obtained as a white solid (0.85 g, 60%). In the same conditions, but in the absence of molecular sieves, **15** was obtained as a white solid (0.86 g, 90%). Recrystallization from CH₂Cl₂/Et₂O at room temperature gave colorless crystals of **14** (Mp = 143-145 °C) and **15** (Mp = 165-167 °C) suitable for X-ray diffraction analysis.



14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = +23.72$ (s); ^1H NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 7.65\text{--}7.91$ (m, 30H, CH_{Ph}), 7.39 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.09 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.00 (s, 4H, CH_{Mes}), 4.51 (t, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, NCH_2), 3.41–3.54 (m, 4H, PCH_2), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.15–2.26 (m, 4H, CH_2), 1.90 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO , 25 °C): $\delta = 181.07$ (s, N_2C), 138.88 (s, C_{Mes}), 135.95 (s, C_{Mes}), 135.37 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, CH_{Ph}), 134.72 (s, C_{Mes}), 133.82 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, CH_{Ph}), 130.64 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, CH_{Ph}), 129.23 (s, CH_{Mes}), 123.85 (s, CH_{Im}), 122.28 (s, CH_{Im}), 118.39 (d, $J_{\text{CP}} = 86.3$ Hz, C_{Ph}), 50.79 (d, $J_{\text{CP}} = 19.9$ Hz, NCH_2), 24.35 (s, CH_2), 20.88 (s, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 18.48 (d, $J_{\text{CP}} = 52.7$ Hz, PCH_2), 17.59 (s, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$); MS (ES^+): m/z : 677.3 $[(\text{M} - \text{Ag}_2\text{Br}_4)/2]^+$; Elemental analysis calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{Ag}_4\text{Br}_6\text{N}_4\text{P}_2$: C 41.94, H 3.63, N 2.96. Obtained: C 41.40, H 3.69, N 3.29.



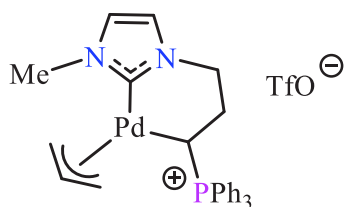
15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = +29.74$ (s); ^1H NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 7.46\text{--}7.75$ (m, 20H, CH_{PPh}), 7.35 (d, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.10 (d, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, CH_{Im}), 6.98 (s, 4H, CH_{Mes}), 4.26 (t, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, NCH_2), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 2.19–2.30 (m, 4H, CH_2), 1.97–2.11 (m, 4H, PCH_2), 1.84 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = 140.33$ (s, C_{Mes}), 136.78 (s, C_{Mes}), 135.97 (s, C_{Mes}), 134.51 (d, $J_{\text{CP}} = 97.8$ Hz, C_{Ph}), 132.81 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH_{Ph}), 131.48 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, CH_{Ph}), 129.94 (d, $J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.77 (s, CH_{Mes}), 124.08 (s, CH_{Im}), 122.70 (s, CH_{Im}), 52.33 (d, $J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, NCH_2), 26.70 (d, $J_{\text{CP}} = 72.2$ Hz, PCH_2), 24.85 (d, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, CH_2), 21.16 (s, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$), 17.76 (s, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$). MS (ES^+): m/z : 965.2 $[(\text{M} - \text{AgBr}_2)]^+$; Elemental analysis calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$: C 52.62, H 4.74, N 4.55. Obtained: C 53.45, H 4.78, N 4.67.



Synthesis of complex [16a,b](OTf). A 1/1 mixture of *t*-BuOK and complex [10](OTf) (0.23 g, 0.27 mmol) in presence of molecular sieves (4 Å) was cooled to -78°C , and THF (10 mL) was added. The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours.

After evaporation of the solvent, the solid residue was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) and filtered over Celite. Purification by chromatography on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$) gave a yellow solid

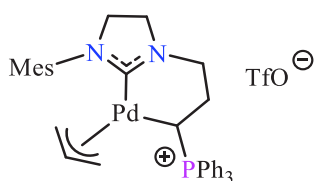
as a mixture of two diastereoisomers [**16a,b**](OTf) (65/35) (0.16 g, 75%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at -20 °C gave colorless crystals (Mp = 120-122 °C). NMR assignment: ^amajor isomer (65%); ^bminor isomer (35%): ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +33.71^a (s), +34.54^b (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.71-7.81^{a,b} (m, 26H, CH_{Ph}), 7.58-7.63^{a,b} (m, 16H, CH_{Ph}), 7.38^{a,b} (m, 2.8H, CH_{Im}), 7.12^{a,b} (m, 2.8H, CH_{Im}), 7.10^b (brs, 1H, CH_{Mes}), 7.08^b (brs, 1H, CH_{Mes}), 7.06^a (brs, 3.6H, CH_{Mes}), 4.40-4.50^{a,b} (m, 2.8H, CH_{all}), 4.29-4.34^b (m, 1H, NCH₂), 4.13-4.22^a (m, 2.8H, NCH₂), 4.04-4.09^b (m, 1H, NCH₂), 2.70-2.74^{a,b} (m, 2.8H, CH_{2all}), 2.58^a (ddd, *J*_{HH} = 7.1, 10.3 Hz, *J*_{HP} = 12.9 Hz, 1.8H, PCH), 2.40^b (ddd, *J*_{HH} = 5.8, 11.0 Hz, *J*_{HP} = 13.8 Hz, 1H, PCH), 2.37^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.34^a (s, 5.4H, CH_{3Mes}), 2.11^a (s, 5.4H, CH_{3Mes}), 2.09^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.01^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.96^a (s, 5.4H, CH_{3Mes}), 1.94-2.14^{a,b} (m, 8.4H, CH₂, CH_{2all}), 1.81^b (d, *J*_{HH} = 13.2 Hz, 1H, CH_{2all}), 1.54^a (d, *J*_{HH} = 13.1 Hz, 1.8H, CH_{2all}), 1.44^b (d, *J*_{HH} = 13.0 Hz, 1H, CH_{2all}), 1.34^a (d, *J*_{HH} = 13.2 Hz, 1.8H, CH_{2all}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 176.79^a (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, N₂C), 175.58^b (brs, N₂C), 139.18^b (s, C_{Mes}), 139.10^a (s, C_{Mes}), 137.35^b (s, C_{Mes}), 137.18^a (s, C_{Mes}), 135.71^{a,b} (s, C_{Mes}), 135.45^{a,b} (s, C_{Mes}), 135.17^{a,b} (s, C_{Mes}), 133.43^b (d, *J*_{CP} = 8.8 Hz, CH_{Ph}), 133.40^a (d, *J*_{CP} = 7.5 Hz, CH_{Ph}), 133.27^b (d, *J*_{CP} = 3.8 Hz, CH_{Ph}), 133.15^a (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH_{Ph}), 129.31^b (d, *J*_{CP} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 129.26^a (d, *J*_{CP} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 128.83^b (s, CH_{Mes}), 128.77^a (s, CH_{Mes}), 128.76^b (s, CH_{Mes}), 128.69^a (s, CH_{Mes}), 124.72^a (d, *J*_{CP} = 83.0 Hz, C_{Ph}), 124.66^b (d, *J*_{CP} = 83.0 Hz, C_{Ph}), 122.43^b (s, CH_{Im}), 122.12^b (s, CH_{Im}), 122.10^a (s, CH_{Im}), 122.04^a (s, CH_{Im}), 121.22^{a,b} (q, *J*_{CF} = 322.0 Hz, CF₃), 115.66^b (s, CH_{all}), 115.39^a (s, CH_{all}), 61.20^a (d, *J*_{CP} = 3.8 Hz, CH_{2all}), 59.95^b (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH_{2all}), 57.43^b (s, CH_{2all}), 56.84^a (s, CH_{2all}), 52.85^b (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, NCH₂), 52.74^a (d, *J*_{CP} = 18.9 Hz, NCH₂), 27.46^b (s, CH₂), 26.45^a (s, CH₂), 20.22^b (s, CH_{3Mes}), 20.19^a (s, CH_{3Mes}), 17.34^a (s, CH_{3Mes}), 17.22^b (s, CH_{3Mes}), 17.17^b (s, CH_{3Mes}), 17.15^a (s, CH_{3Mes}), 3.18^b (d, *J*_{CP} = 30.2 Hz, PCH), 2.52^a (d, *J*_{CP} = 31.4 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 635.5 [M - CF₃SO₃]⁺. Elemental analysis for C₃₇H₃₈F₃N₂O₃PPdS: calcd, C, 56.60 H, 4.88 N 3.57; found, C, 56.30 H, 4.83 N 4.05.



Synthesis of complex [17a,b](OTf). An equimolar mixture of solid *t*-BuOK and complex [**11a,b**](OTf) (0.33 g, 0.46 mmol) in presence of molecular sieves (4 Å) was cooled to -78 °C and THF (10 mL) was added. The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After evaporation of the

solvent, the solid residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL) and filtered over Celite. Purification by chromatography on silica gel (AcOEt/MeOH) gave a yellow powder as a mixture of two diastereoisomers [**17a,b**](OTf) (55/45) (0.22 g, 69%); (Mp = 82-84 °C). NMR assignment: ^amajor isomer (55%); ^bminor isomer (45%): ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +30.99^a (s),

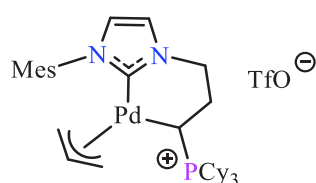
+32.06^b (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.53-7.80^{a,b} (m, 33.75H, CH_{Ph}), 7.09^a (brs, 1.25H, CH_{Im}), 7.02^a (brs, 1.25H, CH_{Im}), 6.95^b (brs, 1H, CH_{Im}), 6.91^b (brs, 1H, CH_{Im}), 4.87-5.00^{a,b} (m, 2.25H, CH_{all}), 4.01-4.17^{a,b} (m, 2.25H, NCH₂), 3.80-3.91^{a,b} (m, 4.5H, NCH₂, CH_{2all}), 3.61^b (s, 3H, NCH₃), 3.53^a (s, 3.75H, NCH₃), 3.51-3.67^a (m, 1.25H, NCH₂), 2.96^b (d, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH_{2all}), 2.68^a (d, *J*_{HH} = 13.0 Hz, 1.25H, CH_{2all}), 2.42-2.52^{a,b} (m, 2.25H, CH₂), 2.19-2.27^{a,b} (m, 2.25H, CH_{2all}), 1.95-2.00^{a,b} (m, 2.25H, PCH), 1.51-1.76^{a,b} (m, 2.25H, CH₂), 1.47^b (d, *J*_{HH} = 13.1 Hz, 1H, CH_{2all}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 177.69^a (s, N₂C), 176.60^b (s, N₂C), 133.45^a (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 133.26^b (d, *J*_{CP} = 10.0 Hz, CH_{Ph}), 132.97^{a,b} (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 129.15^b (d, *J*_{CP} = 13.1 Hz, CH_{Ph}), 129.03^a (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 125.24^b (d, *J*_{CP} = 83.5 Hz, C_{Ph}), 125.14^a (d, *J*_{CP} = 83.5 Hz, C_{Ph}), 121.54^a (s, CH_{Im}), 121.43^a (s, CH_{Im}), 121.15^{a,b} (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 121.02^b (s, CH_{Im}), 120.85^b (s, CH_{Im}), 117.29^b (s, CH_{all}), 116.35^a (s, CH_{all}), 61.11^a (s, CH_{2all}), 59.31^b (s, CH_{2all}), 56.63^b (s, CH_{2all}), 55.04^a (s, CH_{2all}), 53.08^a (d, *J*_{CP} = 18.1 Hz, NCH₂), 52.74^b (d, *J*_{CP} = 19.1 Hz, NCH₂), 37.73^b (s, NCH₃), 37.63^a (s, NCH₃), 26.82^a (s, CH₂), 26.49^b (s, CH₂), 1.55^a (d, *J*_{CP} = 33.2 Hz, PCH), 1.25^b (d, *J*_{CP} = 32.2 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 531.1 [M – CF₃SO₃]⁺. Elemental analysis for C₂₉H₃₀F₃N₂O₃PPdS: calcd, C, 51.15 H, 4.44 N 4.11; found, C, 50.85 H, 4.29 N 3.83.



Synthesis of complex [18a,b](OTf). An equimolar mixture of solid *t*-BuOK and complex [12](OTf) (0.40 g, 0.48 mmol) in presence of molecular sieves (4 Å) was cooled to –78 °C and THF (10 mL) was added. The suspension was warmed to room temperature and stirred

for 2 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL) and filtered over Celite. Purification by chromatography on silica gel (AcOEt) gave a yellow powder as a mixture of two diastereoisomers [18a,b](OTf) (70/30) (0.30 g, 80%); (Mp = 102-104 °C). NMR assignment: ^amajor isomer (70%); ^bminor isomer (30%): ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +33.94^b (s), +34.01^a (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.70-7.76^{a,b} and 7.58-7.63^{a,b} (m, 48H, CH_{Ph}), 6.97-7.02^{a,b} (brs, 6.4H, CH_{Mes}), 4.51-4.62^a (m, 2.2H, CH_{all}), 4.19-4.29^b (m, 1H, CH_{all}), 3.78-4.02^{a,b} (m, 13.8H, NCH₂, CH_{2Im}), 3.40-3.56^{a,b} (m, 5.4H, NCH₂, CH_{2Im}), 3.00^a (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2.2H, CH_{2all}), 2.68^b (dd, *J*_{HH} = 2.2, 7.3 Hz, 1H, CH_{2all}), 2.39^a (s, 6.6H, CH_{3Mes}), 2.31^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.27^a (s, 6.6H, CH_{3Mes}), 2.26^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.25^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.23^a (s, 6.6H, CH_{3Mes}), 1.90-2.40^{a,b} (m, 13.8H, CH₂, CH_{2all}, PCH), 1.44^b (d, *J*_{HH} = 13.1 Hz, 1H, CH_{2all}), 1.14^a (d, *J*_{HH} = 13.1 Hz, 2.2H, CH_{2all}), 1.03^a (d, *J*_{HH} = 13.3 Hz, 2.2H, CH_{2all}); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 205.01^a (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, N₂C), 203.89^b (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, N₂C), 138.08^b (s, C_{Mes}), 138.00^a (s, C_{Mes}), 137.41^b (s, C_{Mes}), 137.25^a (s, C_{Mes}), 136.55^a (s, C_{Mes}), 136.45^b (s, C_{Mes}), 136.33^b (s, C_{Mes}), 136.23^a (s, C_{Mes}), 133.34^a (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}),

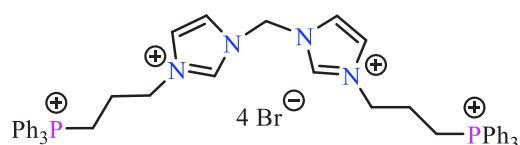
133.28^b (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.18^b (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.12^a (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 129.25^b (d, $J_{CP} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.21^a (d, $J_{CP} = 12.1$ Hz, CH_{Ph}), 129.06^b (s, CH_{Mes}), 128.96^a (s, CH_{Mes}), 128.88^{a,b} (s, CH_{Mes}), 125.22^b (d, $J_{CP} = 82.5$ Hz, C_{Ph}), 124.96^a (d, $J_{CP} = 83.5$ Hz, C_{Ph}), 121.10^{a,b} (q, $J_{CF} = 320.9$ Hz, CF₃), 115.87^{a,b} (s, CH_{all}), 63.19^a (d, $J_{CP} = 4.0$ Hz, CH_{2all}), 61.43^b (d, $J_{CP} = 4.0$ Hz, CH_{2all}), 57.07^b (s, CH_{2all}), 56.05^a (s, CH_{2all}), 51.63^a (s, CH_{2Im}), 51.38^b (s, CH_{2Im}), 50.98^b (d, $J_{CP} = 17.1$ Hz, NCH₂), 50.61^a (d, $J_{CP} = 16.1$ Hz, NCH₂), 50.44^b (s, CH_{2Im}), 50.01^a (s, CH_{2Im}), 25.66^b (s, CH₂), 24.68^a (s, CH₂), 20.12^b (s, CH_{3Mes}), 20.07^a (s, CH_{3Mes}), 17.82^a (s, CH_{3Mes}), 17.56^b (s, CH_{3Mes}), 17.25^b (s, CH_{3Mes}), 17.15^a (s, CH_{3Mes}), 2.45^b (d, $J_{CP} = 31.2$ Hz, PCH), 2.37^a (d, $J_{CP} = 32.2$ Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 637.2 [M – CF₃SO₃]⁺. HRMS (ES⁺): calcd for C₃₆H₄₀N₂PPd, 637.1978; found, 637.1987. Elemental analysis for C₃₇H₄₀F₃N₂O₃PPdS: calcd, C, 56.46 H, 5.12 N 3.56; found, C, 56.24 H, 5.13 N 3.54.



Synthesis of complex [19a,b](OTf). KHMDS (0.5 M in toluene, 76 μ L, 0.038 mmol) was added at -40 °C to a solution of complex [17](OTf) (0.04 g, 0.047 mmol) in THF (5 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite,

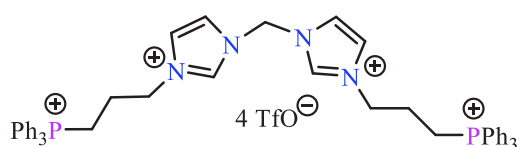
the solvent was removed under vacuum, and complex [19a,b](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.036 g, 96%). NMR assignment: ^amajor isomer (55%); ^bminor isomer (45%): ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 39.2^a$ (s), 40.1^b (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 7.39^a$ (brs, 1.2H, CH_{Im}), 7.36^b (brs, 1H, CH_{Im}), 7.06 – $7.09^{a,b}$ (m, 6.6H, CH_{Mes}, CH_{Im}), 4.68 – $4.84^{a,b}$ (m, 2.2H, CH_{all}), 4.21 – $4.31^{a,b}$ (m, 2.2H, NCH₂), 3.86 – 3.92^a (m, 1.2H, NCH₂), 3.67 – 3.73^b (m, 1H, NCH₂), 3.54 – 3.57^a (m, 1.2H, CH_{2all}), 3.31 – 3.34^b (m, 1H, CH_{2all}), 2.93 – 2.99^b (m, 1H, CH_{2all}), 2.53 – 2.55^a (m, 1H, CH_{2all}), 2.29 – $2.37^{a,b}$ (m, 6.6H, CH), $2.37^{a,b}$ (s, 3H, CH_{3Mes}), $2.36^{a,b}$ (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.20 – $2.30^{a,b}$ (m, 2.2H, CH_{2all}), 2.16^b (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.04^a (s, 3.6H, CH_{3Mes}), 1.80 – $2.00^{a,b}$ (m, 2.2H, CH_{2all}), $1.97^{a,b}$ (s, 3H, CH_{3Mes}), $1.94^{a,b}$ (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.80 – $2.40^{a,b}$ (m, 2.2H, PCH), 1.30 – $2.00^{a,b}$ (m, 26.4H, CH₂); ¹³C {¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 176.4^b$ (s, N₂C), 176.1^a (s, N₂C), 140.1^a (s, C_{Mes}), 138.3^b (s, C_{Mes}), 136.9^a (s, C_{Mes}), 136.4^b (s, C_{Mes}), 136.2^b (s, C_{Mes}), 136.0^a (s, C_{Mes}), $129.8^{a,b}$ (s, CH_{Mes}), $129.7^{a,b}$ (s, CH_{Mes}), $129.6^{a,b}$ (s, CH_{Mes}), 123.5^a (s, CH_{Im}), 123.2^a (s, CH_{Im}), 123.1^b (s, CH_{Im}), 123.0^b (s, CH_{Im}), $121.2^{a,b}$ (q, $J_{CF} = 321.0$ Hz, CF₃), 117.1^b (s, CH_{all}), 116.3^a (s, CH_{all}), 59.8^b (s, CH_{2all}), 58.9^a (s, CH_{2all}), 56.8^a (s, CH_{2all}), 55.8^b (s, CH_{2all}), 54.3^a (d, $J_{CP} = 19.2$ Hz, NCH₂), 54.1^b (d, $J_{CP} = 19.7$ Hz, NCH₂), 32.7^a (d, $J_{CP} = 43.2$ Hz, CH), 32.6^b (d, $J_{CP} = 43.2$ Hz, CH), 29.1^a (d, $J_{CP} = 1.9$ Hz, CH₂), 29.0^b (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, CH₂), $28.2^{a,b}$ (d, $J_{CP} = 3.5$ Hz, CH₂), $28.1^{a,b}$ (d, $J_{CP} = 3.5$ Hz, CH₂), $28.0^{a,b}$ (d, $J_{CP} = 3.9$ Hz, CH₂), $27.9^{a,b}$ (d, $J_{CP} = 11.1$ Hz, CH₂), $27.8^{a,b}$ (s, CH₂), $27.7^{a,b}$ (d, $J_{CP} =$

8.1 Hz, CH₂), 27.6^{a,b} (d, J_{CP} = 11.1 Hz, CH₂), 27.5^{a,b} (d, J_{CP} = 10.1 Hz, CH₂), 26.4^{a,b} (brs, CH₂), 21.1^{a,b} (s, CH_{3Mes}), 19.2^b (s, CH_{3Mes}), 19.0^a (s, CH_{3Mes}), 17.9^b (s, CH_{3Mes}), 17.8^a (s, CH_{3Mes}), -2.4^b (d, J_{CP} = 21.4 Hz, PCH), -3.3^a (d, J_{CP} = 21.5 Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 653.3 [M - CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₆H₅₆N₂PPd, 653.3216; found, 653.3234; Elemental analysis for C₃₇H₅₆F₃N₂O₃PPdS: calcd, C, 55.32 H, 7.03 N 3.49; found, C, 54.95 H, 7.10 N 3.91.



Synthesis of pre-ligand [21]Br₄. A solution of bis(imidazolyl-1-yl)methane (0.25 g, 1.68 mmol) and (3-bromopropyl)triphenyl-phosphonium bromide [1]Br (1.73 g, 3.71 mmol) in DMF (25 mL)

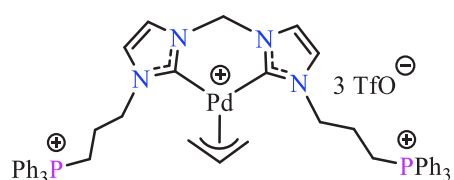
was stirred at 120 °C for 12 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the remaining solid was heated at 70 °C for 12 hours. The solid residue was dissolved in a minimum of MeCN (10 mL). After filtration of the solution, [21]Br₄ was obtained as a beige powder (1.40 g, 77%); (Dec.p = 265-270 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃OD, 25 °C): δ = +24.00 (s); ¹H NMR (CD₃OD, 25 °C): δ = 9.74 (brs, 2H, N₂CH), 8.06 (brs, 2H, CH_{Im}), 7.74-7.92 (m, 30H, CH_{Ph}), 6.82 (brs, 2H, CH_{Im}), 4.85 (s, 2H, N₂CH₂), 4.60 (t, J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, NCH₂), 3.70-3.80 (m, 4H, PCH₂), 2.35-2.42 (m, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CD₃OD, 25 °C): δ = 138.22 (s, N₂CH), 135.03 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.69 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 130.26 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 123.18 (s, CH_{Im}), 122.64 (s, CH_{Im}), 117.89 (d, J_{CP} = 87.5 Hz, C_{Ph}), 58.78 (s, N₂CH₂), 49.63 (d, J_{CP} = 20.4 Hz, NCH₂), 22.81 (s, CH₂), 19.26 (d, J_{CP} = 54.3 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 997.1 [M - Br]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₉H₅₀Br₃N₄P₂, 997.1045; found, 997.1032; Elemental analysis for C₄₉H₅₀Br₄N₄P₂.H₂O: calcd, C 53.77, H 4.79, N 5.12; found, C 53.72, H 4.59, N 4.55.



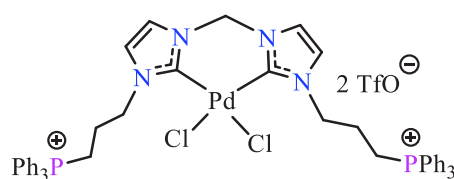
Synthesis of pre-ligand [21](OTf)₄. A solution of [21]Br₄ (1.06 g, 0.98 mmol) and sodium trifluoromethanesulfonate (0.76 g, 4.43 mmol) in MeCN (25 mL) was stirred at room temperature for

12 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), washed with water and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent under vacuum, [21](OTf)₄ was obtained as a white powder (1.12 g, 83%); (M.p = 68-70 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +23.66 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 9.23 (brs, 2H, N₂CH), 7.73-7.93 (m, 32H, CH_{Ph}, CH_{Im}), 7.61 (brs, 2H, CH_{Im}), 6.59 (brs, 2H, N₂CH₂), 4.46 (t, J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, NCH₂), 3.33-3.44 (m, 4H, PCH₂), 2.22-2.28 (m, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 137.80 (s, N₂CH), 135.31 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.74

(d, $J_{CP} = 10.3$ Hz, CH_{Ph}), 130.41 (d, $J_{CP} = 12.7$ Hz, CH_{Ph}), 123.45 (s, CH_{Im}), 122.76 (s, CH_{Im}), 120.94 (q, $J_{CF} = 320.5$ Hz, CF_3), 117.66 (d, $J_{CP} = 87.0$ Hz, C_{Ph}), 58.78 (s, N_2CH_2), 49.53 (d, $J_{CP} = 21.1$ Hz, NCH_2), 22.76 (s, CH_2), 18.93 (d, $J_{CP} = 54.9$ Hz, PCH_2); MS (ES^+): m/z : 1202.3 [$M - CF_3SO_3$] $^+$; Elemental analysis for $C_{53}H_{50}F_{12}N_4O_{12}P_2S_4$: calcd, C 47.04, H 3.72, N 4.14; found, C 47.43, H 3.79, N 4.09.

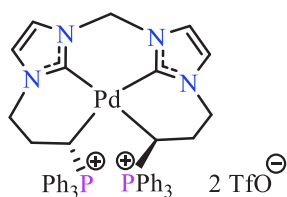


Synthesis of complex [22](OTf)₃. [21](OTf)₄ (0.31 g, 0.22 mmol), [Pd(all)Cl]₂ (0.42 g, 0.11 mmol) and anhydrous K₂CO₃ (0.16 g, 1.12 mmol) were stirred in MeCN (15 mL) at room temperature for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, [22](OTf)₃ was obtained as a pale yellow powder (0.26 g, 83%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature gave pale yellow crystals (Mp = 98-99 °C); ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = +23.76$ (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 7.87$ -7.93 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.65-7.77 (m, 24H, CH_{Ph}), 7.48 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.21 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 6.06 (d, $J_{HH} = 13.6$ Hz, 1H, N_2CH_2), 5.93 (d, $J_{HH} = 13.6$ Hz, 1H, N_2CH_2), 5.25-5.36 (m, 1H, CH_{all}), 4.15 (t, $J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, NCH_2), 3.94 (d, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{2all}), 3.20-3.28 (m, 4H, PCH_2), 2.75 (d, $J_{HH} = 13.2$ Hz, 2H, CH_{2all}), 2.01-2.11 (m, 4H, CH_2). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 175.76$ (s, N_2C), 135.31 (d, $J_{CP} = 2.9$ Hz, CH_{Ph}), 133.65 (d, $J_{CP} = 10.2$ Hz, CH_{Ph}), 130.37 (d, $J_{CP} = 12.6$ Hz, CH_{Ph}), 122.65 (s, CH_{Im}), 120.73 (s, CH_{Im}), 120.92 (q, $J_{CF} = 320.7$ Hz, CF_3), 119.87 (s, CH_{all}), 117.70 (d, $J_{CP} = 87.7$ Hz, C_{Ph}), 62.84 (s, N_2CH_2), 58.90 (s, CH_{2all}), 50.56 (d, $J_{CP} = 20.0$ Hz, NCH_2), 23.81 (d, $J_{CP} = 2.8$ Hz, CH_2), 18.95 (d, $J_{CP} = 54.1$ Hz, PCH_2); MS (ES^+): m/z : 1199.2 [$M - CF_3SO_3$] $^+$; HRMS (ES^+): calcd for $C_{54}H_{53}N_4P_2PdF_6S_2O_6$, 1199.1838; found, 1199.1862.



Synthesis of complex [23](OTf)₂. [21](OTf)₄ (0.50 g, 0.37 mmol) and [PdCl₂(MeCN)₂] (96 mg, 0.37 mmol) were dissolved in MeCN (25 mL). Et₃N (125 μ L, 0.92 mmol) was then added and the solution was stirred and heated at 60 °C for 3 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), washed with water and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent under vacuum, [23](OTf)₂ was obtained as a brown powder (0.41 g, 90%); (M.p = 126-127 °C). ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = +23.57$ (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): $\delta = 7.86$ -7.91 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.72-7.80 (m, 24H, CH_{Ph}), 7.34 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 7.02 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H, CH_{Im}), 6.25 (d, $J_{HH} = 13.2$ Hz, 1H, N_2CH_2), 5.99 (d, $J_{HH} = 13.2$ Hz, 1H, N_2CH_2), 4.62-4.70 (m, 2H, NCH_2), 4.30-4.37 (m, 2H, NCH_2), 3.41-3.53 (m, 2H,

PCH₂), 3.14-3.29 (m, 2H, PCH₂), 2.20-2.32 (m, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 157.95 (s, N₂C), 135.20 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ph}), 133.73 (d, *J*_{CP} = 10.2 Hz, CH_{Ph}), 130.37 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 121.83 (s, CH_{Im}), 121.23 (s, CH_{Im}), 121.11 (q, *J*_{CF} = 320.8 Hz, CF₃), 117.94 (d, *J*_{CP} = 86.9 Hz, C_{Ph}), 62.77 (s, N₂CH₂), 49.73 (d, *J*_{CP} = 21.4 Hz, NCH₂), 23.82 (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH₂), 19.19 (d, *J*_{CP} = 54.2 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 1081.1 [M – CF₃SO₃]⁺; Elemental analysis for C₅₁H₄₈Cl₂F₆N₄O₆P₂PdS₂·0.6 CH₂Cl₂: calcd, C 48.37, H 3.87, N 4.38; found, C 48.12, H 3.83, N 4.19.



Synthesis of complex [24](OTf)₂. A solution of KHMDS (0.5 M in toluene, 1.07 mL, 0.54 mmol) was added at –40°C to a solution of complex [23](OTf)₂ (0.30 g, 0.24 mmol) in MeCN (20 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration

over Celite, the solvent was removed under vacuum. The crude residue was then dissolved in the minimum of THF (10 mL). After filtration of the solution, [24](OTf)₂ was obtained as a pale yellow solid (0.21 g, 75%). Recrystallization from MeCN/Et₂O at room temperature pale yellow crystals (Mp = 152-153 °C); ³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = +35.76 (s); ¹H NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.75-7.81 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.49-7.61 (m, 24H, CH_{Ph}), 7.18 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, CH_{Im}), 7.05 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, CH_{Im}), 5.54 (s, 2H, N₂CH₂), 3.65-3.80 (m, 4H, NCH₂), 1.92-2.06 (m, 2H, CH₂), 1.66-1.83 (m, 2H, CH₂), 1.47 (ddd, *J*_{HH} = 3.5, 8.4, *J*_{PH} = 12.2 Hz, 2H, PCH). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 168.23 (s, N₂C), 133.99 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz, CH_{Ph}), 133.50 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 129.28 (d, *J*_{CP} = 11.6 Hz, CH_{Ph}), 123.93 (d, *J*_{CP} = 81.4 Hz, C_{Ph}), 121.32 (s, CH_{Im}), 121.00 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 120.17 (s, CH_{Im}), 61.72 (s, N₂CH₂), 50.52 (d, *J*_{CP} = 4.7 Hz, NCH₂), 26.26 (s, CH₂), 7.92 (d, *J*_{CP} = 23.0 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 1007.2 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₅₀H₄₆F₃N₄O₃P₂PdS, 1007.1769; found, 1007.1771.

Chapitre III

Chapitre III : NHC-ylure de phosphonium (Ligands C,C-chélatants en version pince) 85

I- Introduction bibliographique sur les ligands pinces à cœur NHC	85
II- Ligands pinces à cœur NHC de type LX ₂	88
II-1- Basés sur deux bras latéraux identiques	88
II-1-a- Avec deux atomes d'oxygène coordinants	88
II-1-b- Avec deux atomes de soufre (ou de sélénium) coordinants	89
II-1-c- Avec deux atomes d'azote coordinants	91
II-2- Basés sur deux bras latéraux différents	92
II-2-a- Avec des atomes d'azote et d'oxygène coordinants	93
II-2-b- Avec des atomes d'azote et de soufre coordinants.....	94
III- Ligands pinces à cœur NHC et extrémité ylure de phosphonium	94
III-1- Systèmes NHC/bis(ylure de phosphonium)	95
III-1-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-bis(phosphonium)... 95	
III-1-b- Synthèse et caractérisation des complexes N-phosponio-NHC	97
III-1-c- Synthèse et caractérisation d'un complexe <i>orthométallé</i> NHC-bis(ylure de phosphonium).....	101
III-1-d- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-bis(ylure de phosphonium).....	103
III-2- Système bis(NHC)/ylure de phosphonium.....	109
III-2-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands bis(imidazolium)- phosphonium 109	
III-2-b- Synthèse et caractérisation d'un complexe <i>orthométallé</i> bis(NHC)-ylure de phosphonium	109
III-2-c- Synthèse et caractérisation des complexes pinces bis(NHC)-ylure de phosphonium	112
III-3- Système NHC/phénolate/ylure de phosphonium	113
III-3-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-phénol-phosphonium	113
III-3-b- Synthèse et caractérisation des complexes N-phosponio-NHC	114
III-3-c- Synthèse et caractérisation d'un complexe <i>orthométallé</i> NHC-phénolate-ylure de phosphonium	116
III-3-d- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-phénolate-ylure de phosphonium	118
III-4- Système NHC/phosphine/ylure de phosphonium	119

III-4-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-phosphine-phosponium	119
III-4-b- Synthèse et caractérisation d'un complexe <i>orthométallé</i> NHC-phosphine-ylure de phosponium	121
III-4-c- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-phosphine-ylure de phosponium	122
IV- Spectroscopie IR, voltampérométrie cyclique et études théoriques d'une série de complexes pinces de Pd(II).....	123
V- Applications catalytiques des complexes pinces de Pd(II) en réaction d'allylation des aldéhydes	126
VI- Complexes pinces à cœur ylure de phosponium.....	131
VI-1- Synthèse et caractérisation d'un complexe pince à cœur ylure de phosponium. .	132
VI-2- Accès vers d'autres complexes pinces à cœur ylure de phosponium.....	134
VII- Conclusion	136
VIII- Partie expérimentale	137
IX- Conclusion générale	159

Chabitre III : NHC-ylure de phosphonium (Ligands C,C-chélatants en version pince)

I- Introduction bibliographique sur les ligands pinces à cœur NHC

Le terme "pince" a été introduit dès 1989 par van Koten pour désigner un ligand tridenté présentant un atome de carbone anionique central coordonné par une liaison covalente et associé à deux bras latéraux qui donnent leurs paires d'électrons et forcent le centre métallique à adopter une géométrie méridionale.¹ Cette géométrie a pour principal avantage de laisser un site de coordination vacant et de pouvoir prévenir les processus de redistribution non désirés de ligands.²⁻³ La stabilité élevée, la variabilité et la performance des complexes pinces ont rendu ces espèces essentielles aujourd'hui en chimie organométallique et en catalyse homogène.⁴⁻⁵ Le premier système pince de type PCP décrit par Shaw *et al.* à la fin des années 1970 est basé sur un atome de carbone anionique appartenant à un noyau phényle central substitué par deux fragments phosphines neutres.⁶ Ce rapport pionnier a été suivi peu après par la préparation des analogues NCN par van Koten et Noltes.⁷ A partir de là, une grande variété de motifs chimiques a été conçue, et le terme "pince" a été plus généralement étendu à tout complexe métallique adoptant une géométrie méridionale, quelle qu'elle soit le mode de liaison des extrémités coordinantes par opposition au mode de coordination facial que l'on trouve dans les systèmes tripodaux.⁸⁻⁹ Selon le

¹ G. V. Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.

² a) D. Morales-Morales, C. G. M. Jensen, Elsevier Science: **2011**; b) G. V. Koten, D. Milstein, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 1; c) G. M. Adams, A. S. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 150; d) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201; d) Roddick, D. M. Zargarian, D. *Inorg. Chim. Acta.* **2014**, *422*, 251.

³ a) G. Parkin, *Chem. Commun.* **2000**, 1971; b) A. G. Blackman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2633; c) A. J. Gamble, J. M. Lynam, R. J. Thatcher, P. H. Walton, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4517.

⁴ M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.

⁵ L. Luconi, A. Rossin, A. Motta, G. Tuci, G. Giambastiani, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4906.

⁶ a) T. Agapie, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2008**, *27*, 6123; b) M. S. Winston, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 6408; c) T. N. Lenton, D. G. VanderVelde, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2012**, *31*, 7492; d) M. J. Islam, M. D. Smith, D. V. J. *Organomet. Chem.* **2018**, *867*, 208.

⁷ G. Van Koten, K. Timmer, J.G. Noltes, A.L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, *6*, 250.

⁸ a) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732; b) D. Zhang, G. Zi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1898.

⁹ a) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959; b) C. Fliedel, G. Schnee, T. Avilés, S. Dagorne, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 63; c) S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8747; d) S. Hameury, P. de Frémont, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 632; e) V. Guérin, A. Ménard, H. Guernon, O. Moutounet, C. Y. Legault, *Organometallics* **2019**, *38*, 409.

formalisme de Green,¹⁰ bien que les pinces mono-anioniques (type L_2X) restent les plus représentées, d'autres systèmes contenant une architecture neutre (type L_3), di- (type LX_2), ou tri-anionique (type X_3) ont également été développés, permettant un contrôle efficace de la sphère de coordination du métal et la stabilisation d'un large gamme de centres métalliques avec des états d'oxydation différents.¹¹⁻¹² Parmi tous les ligands pinces, les représentants di-anioniques (type LX_2) ont été relativement peu explorés, et en considérant uniquement les cas où la partie centrale du donneur est neutre,¹³ trois sous-structures principales de cette famille ont été signalées au fil des ans, à savoir celles basées sur une pyridine,¹⁴⁻¹⁵ un carbodiphosphorane,¹⁶⁻¹⁷ ou bien un carbène N-hétérocyclique (NHC).¹⁸⁻¹⁹ Cette dernière architecture **B** construite à partir d'un noyau central NHC neutre (donneur à 2 électrons (type L)) et de deux groupes périphériques anioniques (donneur à 1 électron (type X)) est formellement caractérisée par un mode de liaison opposé à celui rencontré dans le prototype de Shaw **A** dérivé d'un groupe anionique central aryle (donneur à 1 électron (type X)) et deux groupes donneurs périphériques neutres (donneur à 2 électrons (type L)) (Schéma 1).

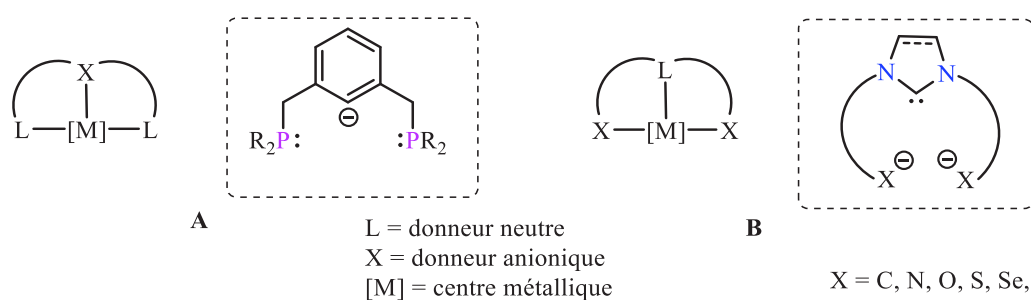


Schéma 1: Représentation du prototype de la pince **A** (type XL_2) et de la pince **B** (type LX_2).

Dans ces deux structures, en plus de l'effet chélate thermodynamiquement favorable, l'association d'extrémités coordinantes de nature différente étend naturellement le champ des

¹⁰ a) A. Bartoszewicz, R. Marcos, S. Sahoo, A. K. Inge, X. Zou, B. Martin-Matute, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14510; b) F. Pape, J. F. Teichert, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4206; c) K. J. Evans, C. L. Campbell, M. F. Haddow, C. Luz, P. A. Morton, S. M. Mansell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4894.

¹¹ H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2204.

¹² C. Romain, L. Brelot, S. Bellemin-Lapponnaz, S. Dagorne, *Organometallics* **2010**, *29*, 1191.

¹³ S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, C. Romain, *Organometallics* **2013**, *32*, 2736.

¹⁴ C. Romain, S. Choua, J. P. Collin, M. Heinrich, C. Bailly, L. Karmazin-Brelot, S. Bellemin-Lapponnaz, S. Dagorne, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7371.

¹⁵ S. Bellemin-Lapponnaz, R. Welter, L. Brelot, S. Dagorne, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 604.

¹⁶ M. Baltrun, F. A. Watt, R. Schoch, S. Hohloch, *Organometallics* **2019**, *38*, 3719.

¹⁷ a) C. F. Harris, M. B. Bayless, N. P. van Leest, Q. J. Bruch, B. N. Livesay, J. Basca, K. I. Hardcastle, M. P. Shores, B. de Bruin, J. D. Soper, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12421; b) C. F. Harris, C. S. Kuehner, J. Basca, J. D. Soper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1311.

¹⁸ E. Borré, G. Dahm, A. Aliprandi, M. Mauro, S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, *Organometallics* **2014**, *33*, 4374.

¹⁹ C. Romain, C. Fliedel, S. Bellemin-Lapponnaz, S. Dagorne, *Organometallics* **2014**, *33*, 5370.

fragments métalliques accessibles, mais plus généralement de tous les centres possédant un caractère acide de Lewis. Selon la théorie HSAB (hard soft acid base),²⁰⁻²¹ la combinaison d'un NHC avec deux groupes anioniques plus durs doit inévitablement conduire à des complexes métalliques ayant des propriétés uniques, comme c'est le cas des systèmes **B**. Par exemple, un mode de liaison différent est prévu avec un degré élevé de covalence dans la liaison NHC-métal et un caractère ionique plus marqué entre des atomes chargés négativement et le centre métallique. Il s'ensuit que les ligands NHC fonctionnalisés anioniques préféreront généralement se coordonner avec les métaux plus électropositifs, les bras anioniques agissant alors comme un véritable ancrage contrebalançant la tendance naturelle du NHC à se dissocier du métal.²²⁻²³ Avec les métaux de transition de la droite, un comportement opposé est attendu avec une possible labilité des extrémités donneuses anioniques.²⁴⁻²⁵ Tous ces critères électroniques, combinés à des paramètres géométriques, régissent la réactivité et la stabilité de ces pinces, faisant ainsi de chacune d'elles un système unique. Dans la suite de cette partie, on décrira plus en détails quelques exemples représentatifs de cette classe de ligands pinces de type **B** où le NHC central est substitué par deux bras latéraux portant des atomes de coordination anioniques identiques ou non. Un aperçu général de l'ensemble des ligands de cette famille **B** connus à ce jour est donné ci-après (Schéma 2).

²⁰ M. Baltrun, F. A. Watt, R. Schoch, C. Wölper, A. G. Neuba, S. Hohloch, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14611.

²¹ a) P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2004**, 1612; b) P. L. Arnold, C. Wilson, *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, 360, 190.

²² P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, C. D. Carmichael, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10415.

²³ D. Sellmann, C. Allmann, F. Heinemann, F. Knoch, J. J. Sutter, *Organomet. Chem.* **1997**, 541, 291.

²⁴ L. P. Spencer, S. Winston, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, 23, 3372.

²⁵ L. P. Spencer, C. Beddie, M. B. Hall, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12531.

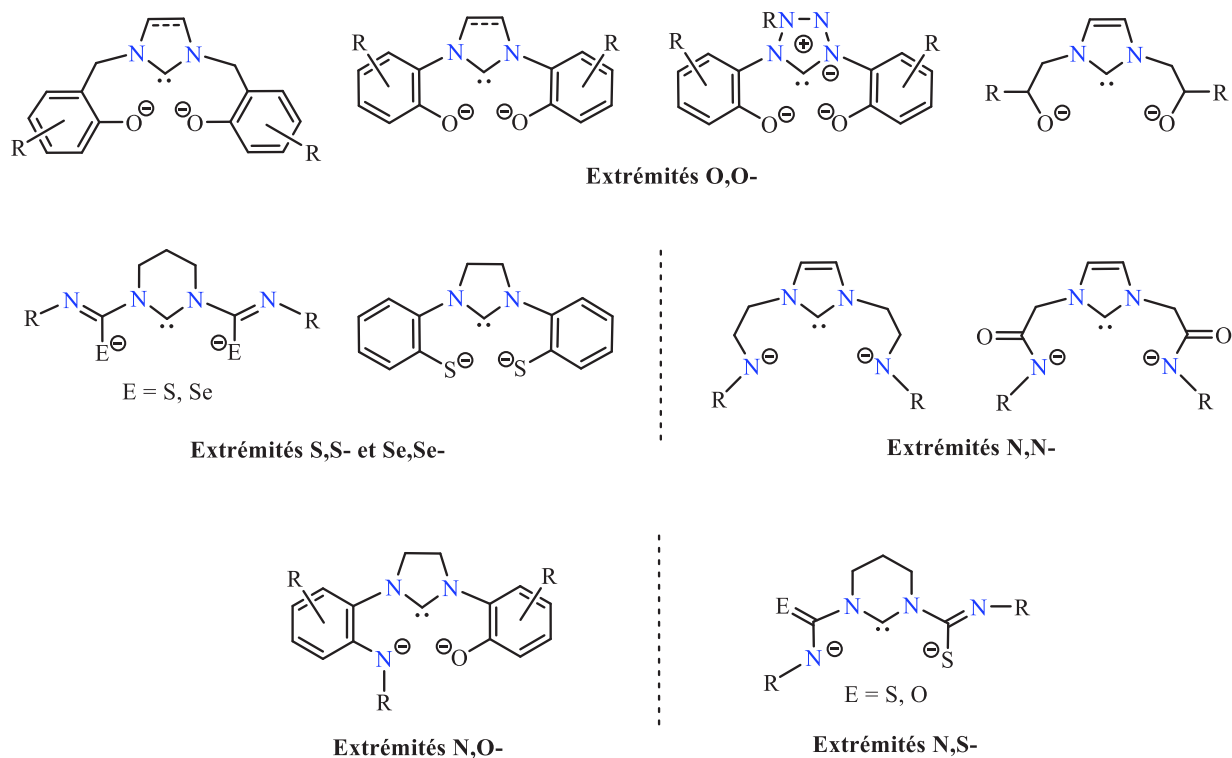


Schéma 2: Représentation de la structure générale des structures pinces connues de type **B** basées sur un NHC central et deux atomes de coordination anioniques périphériques identiques ou non.

II- Ligands pinces à coeur NHC de type LX₂

II-1- Basés sur deux bras latéraux identiques

II-1-a- Avec deux atomes d'oxygène coordinants

Les premiers représentants de la famille signalés par Kawaguchi *et al.* ont été obtenus à partir du sel de bromure du 1,3-bis(4,6-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl) imidazolium **I** préparé avec un rendement de 60% par une réaction de N-alkylation séquentielle du 1*H*-imidazole avec le 2-bromométhyl-4,6-di-*tert*-butylphénol. En faisant réagir le sel d'imidazolium **I** avec le précurseur métallique TiCl₄(THF)₂ en présence de la base NaHMDS, le complexe pince bis(aryloxyde) NHC de Ti(IV) **II** a été formé avec un rendement de 74% (Schéma 3).¹¹ Une analyse par diffraction des rayons X a permis de confirmer le mode de coordination méridional du NHC où la géométrie pseudo-octaédrique adoptée par le centre de Ti(IV) est complétée par une molécule de THF et deux atomes de chlore en position *cis*. En utilisant le même protocole, l'analogue de Zr(IV) **III** a

été préparé mais avec un rendement inférieur (20%) car obtenu en mélange avec son complexe homoleptique correspondant bis(NHC)Zr, isolé avec un rendement de 38%.²⁶

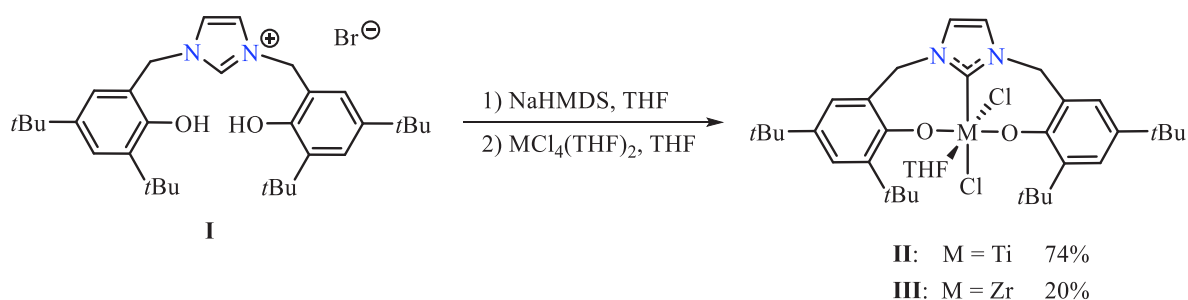


Schéma 3: Préparation des complexes pinces **II-III** du titane(IV) et du zirconium(IV) comportant un ligand pince NHC-bis(aryloxyde) à partir du sel d'imidazolium **I**.

II-1-b- Avec deux atomes de soufre (ou de sélénium) coordinants

Les complexes bis(thiolate) NHC ont en fait été préparés avant leurs analogues oxygénés. Ils ont été obtenus en faisant réagir les précurseurs Pd(PPh₃)₄ et RhCl(PPh₃)₃ avec des dérivés du tétraazapentalène **IV**, ces derniers présentant une réactivité unique due à la présence d'un atome de soufre hypervalent (Schéma 4).²⁷ Dans les deux cas, la formation des complexes de Pd(II) et de Rh(III) **V** et **VI** a été accompagnée de la libération de thioxyde de triphénylphosphine.

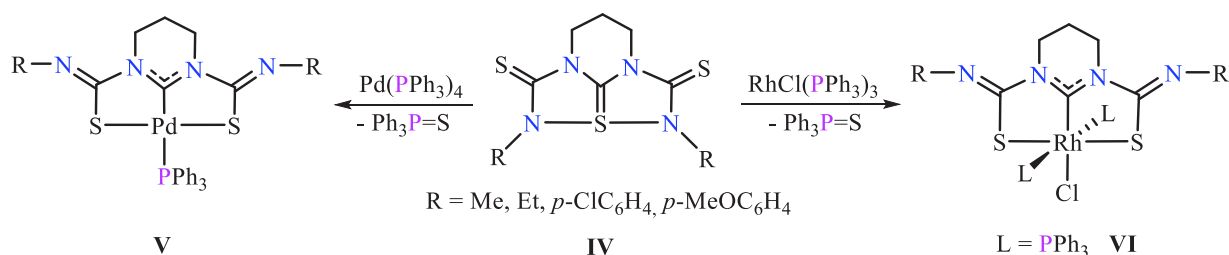


Schéma 4: Préparation des complexes NHC-bis(thiolate) de Pd(II) et de Rh(III) **V** et **VI** obtenus à partir de dérivés du tétraazapentalène **IV**.

Il convient de noter que, selon la nature des substituants R portés par les groupements amines, les complexes NHC-bis(thiolate) ont été isolés en mélange avec leurs complexes isostructuraux contenant un ligand pince dissymétrique de type amido, NHC, thiolate, les

²⁶ D. Zhang, H. Aihara, T. Watanabe, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 234.

²⁷ N. Matsumura, J. I. Kawano, N. Fukunishi, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3623.

substituants R plus encombrants désavantageant cette dernière forme. Les meilleurs rapports en faveur des complexes pinces *S,C,S*- **V-VI** ont été ainsi observés avec des substituants aryles (*p*-ClC₆H₄ et *p*-MeOC₆H₄) et obtenus avec des rendements se situant entre 86 et 99%. Les complexes basés sur un squelette *S,C,N*- se sont avérés moins stables que leurs analogues présentant le ligand symétrique *S,C,S*-.

Pour le complexe de Pd(II) **V** portant des groupements N-Me, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée, confirmant la géométrie plan-carré autour du centre de Pd entouré de deux atomes de soufre, d'un atome de phosphore et d'un atome de carbone de nature carbénique. Ce complexe de Pd s'est avéré être très stable à l'air dans les solvants organiques. Pour les complexes de Rh(III) de type **VI**, la géométrie octaédrique du centre métallique avec deux ligands phosphines situés en position *trans* a été déduite sur la base d'une analyse à l'état solide effectuée dans le cas d'un complexe de Rh comportant le ligand pince hybride *S,C,N*-. En suivant la même stratégie, une version disénéliée du système **IV** basée sur un NHC saturé à cinq chaînons a été préparée par les mêmes auteurs et coordonnée avec différents fragments métalliques tels que Pd(PPh₃)₄, Pt(PPh₃)₄, et RhCl(PPh₃)₃, conduisant aux complexes pinces *Se,C,Se*- correspondants.²⁸

Un autre représentant de la famille a été décrit par Sellmann *et al.* qui a observé la formation inattendue des complexes pinces bis(thiolate) NHC de Ni(II) **IX** lors de la dissociation du complexe dimérique **VIII** par addition de différents donneurs, tels que des sources de ligands anioniques (KCN, LiMe, NaSPh) (Schéma 5).²³ Les déterminations de structure par diffraction de rayons X ont confirmées la géométrie plan-carré autour du centre métallique avec une torsion caractéristique en forme d'hélice résultant du positionnement des groupements phényles au-dessus et au-dessous du plan de coordination. Même si les complexes pinces **IX** sont stables thermiquement, en présence d'acides de Brønsted, la régénération du dimère **VIII** a été observée.

²⁸ a) F. Iwasaki, N. Manabe, H. Nishiyama, K. Takada, M. Yasui, M. Kusamiya, N. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1267; b) Iwasaki, F. Iwasaki, N. Manabe, H. Nishiyama, M. Yasui, M. Kusamiya, N. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1277.

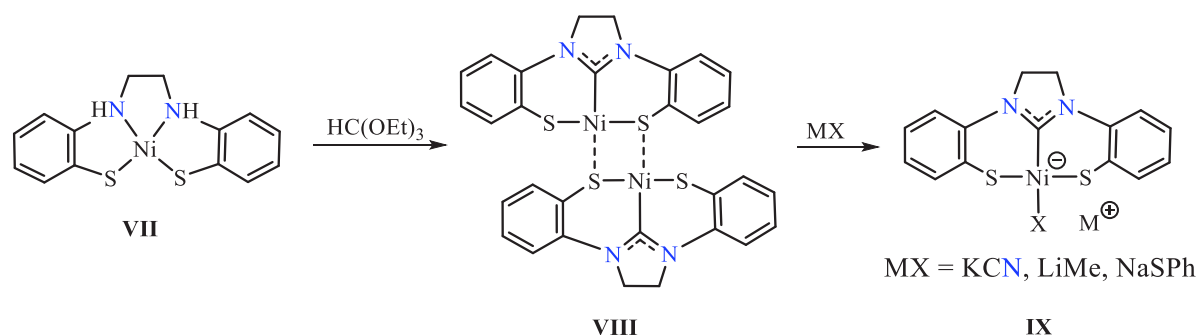


Schéma 5: Préparation des complexes pinces NHC-bis(thiolate) de Ni(II) **IX** par dissociation du précurseur dimérique **VIII**.

II-1-c- Avec deux atomes d'azote coordonnants

Le premier complexe pince NHC-bis(amido) a été décrit par Fryzuk *et al.* en 2004 en série Zr(IV).²⁴ Le pré-ligand correspondant, à savoir le sel d'imidazolium **X** (Ar = Tol) comportant deux bras amines a été synthétisé par réduction du précurseur bis(amide) correspondant à l'aide du complexe de borane H₃B.SMe₂. Plus récemment, afin d'introduire des groupes N-aryle plus encombrants (Ar = Mes, Xy), une autre voie a été développée consistant à faire fondre l'imidazole N-substitué approprié avec une β -chloroéthylarylamine.²⁹ Quelle que soit la méthode de préparation, les sels d'imidazolium **X** ont été traités avec la base KHMDS pour donner les NHC libres stables substitués par les deux bras amines avec de bons rendements. Ces derniers réagissent proprement avec les précurseurs métalliques M(NMe₄)₂ (M = Zr, Hf), permettant d'obtenir les complexes pinces *N,C,N'*- souhaités (Schéma 6). Les co-ligands diméthylamido peuvent être facilement éliminés en ajoutant un excès de chlorotriméthylsilane permettant d'accéder aux produits dichlorés correspondants qui sont ensuite transformés en complexes dialkylés par traitement avec un réactif de Grignard. Dans le cas d'un complexe d'Hf **XII** portant deux groupes isobutyles, une analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence une géométrie bipyramidale trigonale déformée autour du métal avec les deux co-ligands amido en position pseudo *trans*.²⁹ Il faut noter que les complexes dialkylés d'Hf sont plus stables thermiquement que les représentants de Zr, à l'exception du complexe diéthylé d'Hf qui peut subir un transfert β d'hydrogène et une activation de la liaison C-H avec le substituant N-Mes voisin pour mener à un complexe cyclométallé.²⁹ Après activation avec le cation trityle [Ph₃C](B(C₆F₅)₄), le complexe diméthylé de Zr a démontré une activité catalytique modérée pour la polymérisation de l'éthylène.

²⁹ L. P. Spencer, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5788.

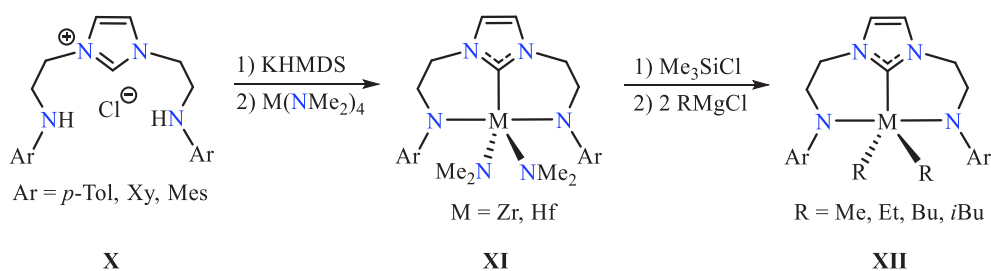


Schéma 6: Préparation des complexes pinces NHC-bis(amido) (M = Zr, Hf) **XI** et **XII** à partir du sel d'imidazolium **X**.

Les ligands bis(amido) NHC ont également été coordonnés avec des centres métalliques du groupe 10. Le complexe de Pd(II) **XIV** a été ainsi préparé à partir du sel d'imidazolium tridenté **XIII** présentant deux bras amides latéraux et du précurseur métallique PdCl₂ en présence du système K₂CO₃/pyridine (Schéma 7).³⁰ Ce complexe pince de Pd isolé avec un rendement de 77% a démontré une activité catalytique significative dans les réactions de couplage de Suzuki de bromures d'aryle avec l'acide phénylboronique, activité moins élevée cependant que celle observée avec les complexes NHC de Pd monodentés correspondants portant un bras amine neutre latéral. Cette différence a été attribuée à la trop forte coordination des extrémités amido anioniques qui ne permet pas dans le cas de **XIV** la libération de sites vacants pendant le processus catalytique. La dissociation du NHC devrait être plus favorable avec des centres électropositifs provenant des métaux de transition de la gauche de la classification périodique.

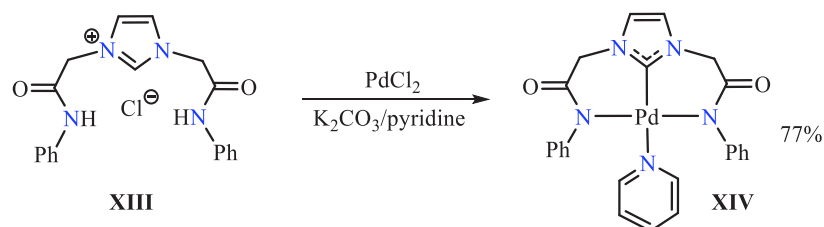


Schéma 7: Préparation du complexe pince bis(amido) NHC de Pd(II) **XIV** à partir du sel d'imidazolium **XIII**.

II-2- Basés sur deux bras latéraux différents

L'intérêt pour les ligands pinces non symétriques s'est considérablement accru ces dernières années, car ils peuvent amener des extrémités donneuses différentes avec un caractère dur/mou plus ou moins prononcé, permettant ainsi d'obtenir des complexes métalliques aux propriétés uniques. Cela peut notamment conduire à l'élaboration de catalyseurs présentant des profils de réactivité et de sélectivité singuliers. Dans ce sens, les pinces à coeur NHC de type

³⁰ C. Y. Liao, K. T. Chan, J. Y. Zeng, C. H. Hu, C. Y. Tu, H. M. Lee, *Organometallics* **2007**, 26, 1692.

LX₂ comportant deux bras latéraux différents sont rares et leur synthèse représente un défi synthétique supplémentaire car leur formation nécessite la coordination au même centre métallique de trois donneurs différents ayant leurs propres caractéristiques chimiques. Par exemple, la coordination d'extrémités donneuses neutres et/ou anioniques caractérisés par une large gamme de basicité devra tenir compte de l'acidité relative de chaque atome d'hydrogène dans les précurseurs d'acides conjugués correspondants.

II-2-a- Avec des atomes d'azote et d'oxygène coordinants

Au cours de la dernière décennie, la préparation du sel d'imidazolium **XV** portant des bras amine et phénol a été décrite en quatre étapes avec un rendement global de 52 % à partir de la 2-(N-mésitylamino)aniline.³¹ Cependant, bien que ce cation semble être stable à l'état solide, il a été observé qu'il se réorganise quantitativement en solution pour former le sel de benzimidazolium **XVI** plus stable thermodynamiquement (Schéma 8).³² Des calculs DFT ont été effectués pour rationaliser le mécanisme de ce réarrangement sans précédent. Malgré son instabilité, diverses tentatives de coordination du pré-ligand **XV** ont été effectuées avec des métaux du groupe 4, toutes conduisant à des espèces inattendues mais pas aux complexes pinces souhaités. Il convient de mentionner la formation du complexe de Zr(IV) **XVII** qui a été obtenu lorsque le précurseur **XV** a été mis en présence de ZrBn₄ et de BnMgCl. La formation de **XVII** résulte formellement de la migration d'un groupe benzyle et d'un proton vers le centre carbénique, convertissant ainsi l'hétérocycle en imidazolidine. Ce dernier est un complexe de Zr(IV) dont le centre métallique interagit avec un ligand *N,N,N,O*-dianionique tétradenté comportant deux parties donneuses de type X (amide et phénoxy) et deux parties donneuses de type L (amine). Une migration similaire d'un fragment benzyle a déjà été mise en évidence dans des complexes de Zr(IV) supportés par des ligands pinces NHC bis(phénoxy).³³ Ces résultats surprenants tendent à illustrer la difficulté d'accéder à des systèmes pinces disymétriques contenant différentes extrémités.

³¹ E. Despagnet-Ayoub, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, L. M. Henling, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2117.

³² E. Despagnet-Ayoub, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2013**, *32*, 2934.

³³ C. Romain, K. Miqueu, J. M. Sotiropoulos, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2198.

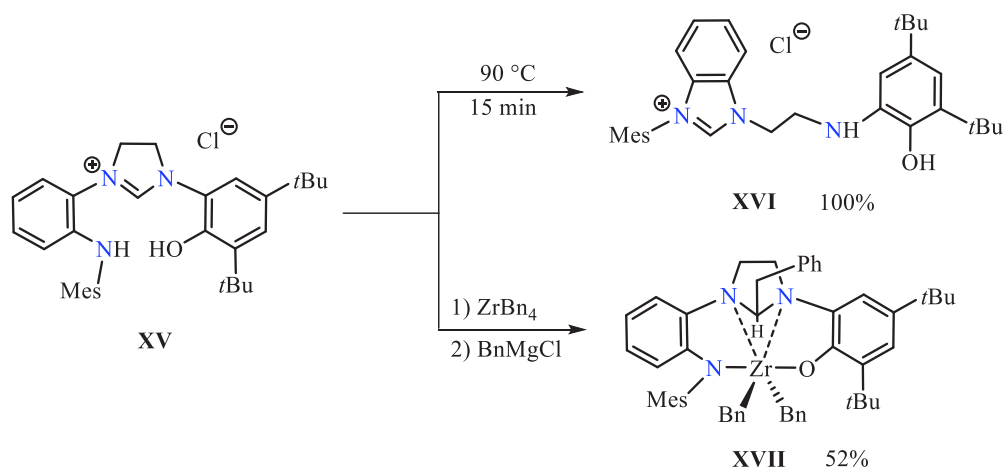


Schéma 8: Réarrangement et coordination du sel d'imidazolium tridenté **XV** en sel de benzimidazolium **XVI** et en complexe de Zr(IV) **XVII**.

II-2-b- Avec des atomes d'azote et de soufre coordinants

La méthode mise au point pour préparer les complexes pinces *S,C,S*- (Schéma 4) a également permis la synthèse de complexes pinces disymétriques comme illustré par la formation des complexes *S,C,N*- de Pt(II) **XIX** et de Rh(III) **XX**. La différence réside dans la nature des dérivés du tétraazapentalène **XVIII** où une fonction thiocarbonyle est remplacée par un groupement carbonyle (Schéma 9).³⁴ Comme démontré en série Rh(III), la substitution des deux fonctions thiocarbonyles par deux fonctions carbonyles ne conduit pas, comme l'on aurait pu s'y attendre, à la formation des pinces *N,C,N*- mais à un complexe bidentate *N,S*- de Rh.³⁴

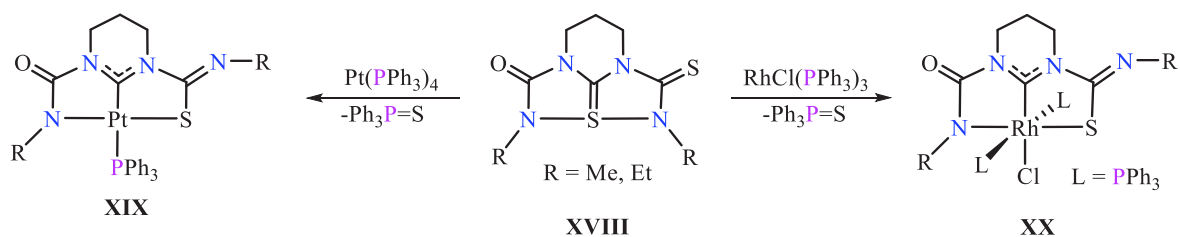


Schéma 9: Préparation des complexes pinces *S,C,N*- **XIX** (M = Pt) et **XX** (M = Rh) à partir de dérivés de tétraazapentalènes disymétriques **XVIII**.

III- Ligands pinces à coeur NHC et extrémité ylure de phosphonium

La stratégie de synthèse (Schéma 6) mise au point dans le chapitre II pour préparer des systèmes bidentes NHC-ylure de phosphonium a été étendue ici aux systèmes pinces. En

³⁴ N. Manabe, M. Yasui, H. Nishiyama, S. Shimamoto, N. Matsumura, F. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2771.

version pince, différentes architectures ont été ainsi considérées. Elles sont basées sur un coeur NHC et une extrémité ylure de phosphonium, la deuxième extrémité pouvant être identique à la première ou bien de nature différente (NHC, phosphine, phénolate). L'ensemble des systèmes pinces envisagés est représenté dans le Schéma 10 suivant.

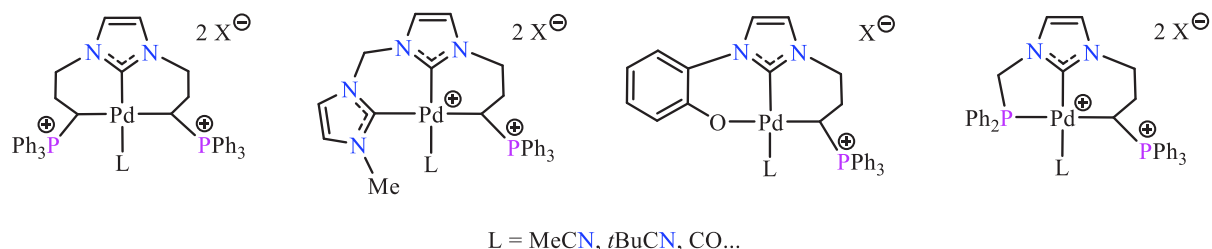


Schéma 10: Représentation des systèmes pinces envisagés.

III-1- Systèmes NHC/bis(ylure de phosphonium)

III-1-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-bis(phosphonium)

L'imidazole N-phosphonio-substitué [25]Br a été préparé avec un rendement de 66% en traitant le 1*H*-imidazole avec 0,5 équivalent du phosphonium commercial [1]Br dans C₆H₅Cl à 120 °C (Schéma 11). Le deuxième substituant a été ensuite introduit en faisant réagir l'imidazole [25]Br avec un deuxième équivalent du même phosphonium [1]Br dans le DMF à 120 °C conduisant à la formation du sel d'imidazolium [26]Br₃ avec un rendement de 90%. En raison de la faible solubilité de ce dernier dans les solvants organiques courants, une métathèse anionique a été réalisée avec NaOTf dans CH₂Cl₂ permettant ainsi d'isoler le sel [26](OTf)₃ correspondant, plus soluble, avec un rendement de 87% (Schéma 11).

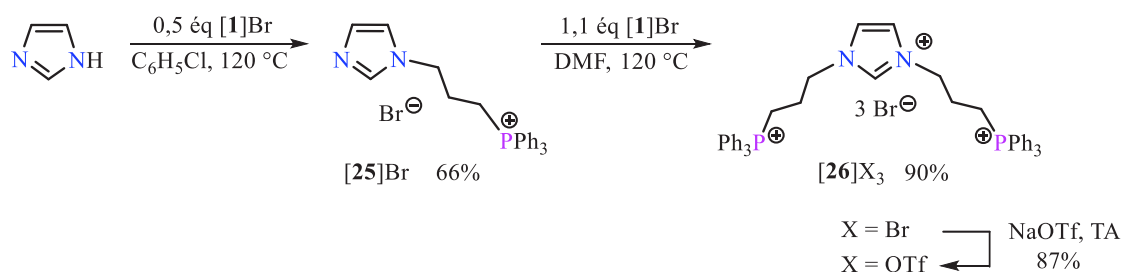


Schéma 11: Préparation des sels d'imidazolium N-[(CH₂)₃PPh₃]⁺ substitués [26]X₃ (X = Br, OTf) par alkylation séquentielle du 1*H*-imidazole.

En utilisant la même méthode de synthèse, nous avons pu également accéder au même type de sels d'imidazolium possédant des extrémités de nature tricyclohexylphosphonium (Schéma 12). La première étape correspond à la formation de l'imidazole N-substitué [27]Br isolé avec un rendement de 60% après traitement du 1*H*-imidazole avec le phosphonium [5]Br (voir Chapitre II). Le traitement de l'imidazole [27]Br avec un deuxième équivalent de [5]Br suivi d'une methathèse d'anion avec NaOTf dans CH₂Cl₂ à température ambiante conduit à la formation du trication symétrique [28](OTf)₃ avec un rendement de 96%. D'une manière similaire, il est possible d'obtenir le dérivé tricationique non-symétrique [29](OTf)₃ avec un rendement de 94% en utilisant l'agent alkylant [1]Br (Schéma 12).

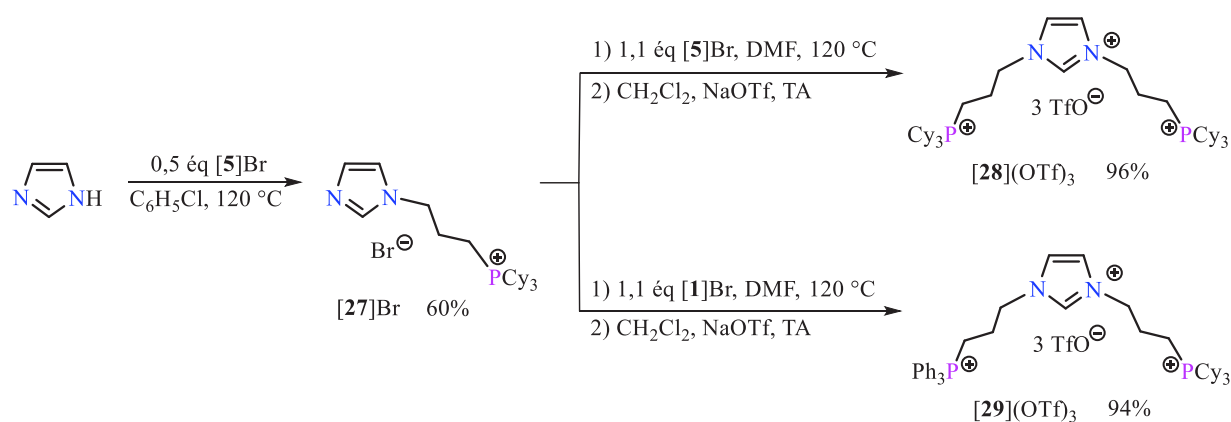


Schéma 12: Préparation séquentielle des sels d'imidazolium N-[(CH₂)₃PCy₃]⁺ substitués [28-29](OTf)₃.

Les spectres RMN ³¹P des sels d'imidazolium symétriques [26](OTf)₃ et [28](OTf)₃ sont caractérisés par la présence d'un signal unique à $\delta_P = +23,7$ et $+32,4$ ppm dans la gamme typique des dérivés phosphoniums possédant des substituants aryle et alkyle, respectivement.³⁵ Le spectre RMN ³¹P du trication mixte [29](OTf)₃ montre la présence de deux singulets à $\delta_P = +32,3$ et $\delta_P = +24,1$ ppm en accord avec l'introduction de deux fragments phosphoniums différents. En RMN ¹H, les protons imidazolium des sels [26-29](OTf)₃ se trouvent classiquement à champ faible à $\delta_H = 8,9$ - $9,2$ ppm. Les structures exactes de l'imidazole [25]Br et du sel d'imidazolium [26](OTf)₃ ont été déterminées par diffraction des rayons X (Figure 1).

³⁵ S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1236.

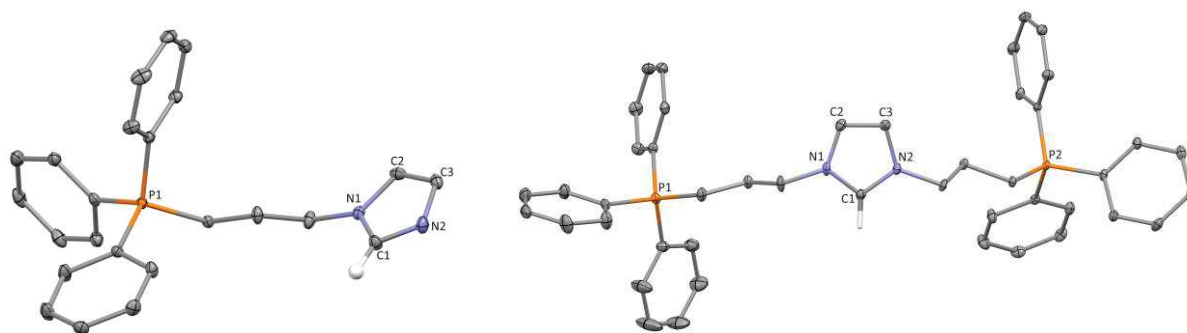


Figure 1. Vues en perspective de la partie cationique du N-phosphonio-imidazole **[25]Br** (à gauche) et du sel de bis(N-phosphonio)-imidazolium **[26](OTf)₃** (à droite) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes d'H sont omis par soucis de clarté, sauf ceux attachés à l'atome de carbone C1. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : **[25]Br**: C1-N1 = 1,351(2); C1-N2 = 1,318(2) ; C2-C3 = 1,351(2) ; N1-C1-N2 = 112,09(15); **[26](OTf)₃** : C1-N1 = 1,328(5) ; C1-N2 = 1,330(4) ; C2-C3 = 1,352(6) ; N1-C1-N2 = 108,5(3).

III-1-b- Synthèse et caractérisation des complexes N-phosphonio-NHC

La double fonctionnalisation du noyau imidazole par deux chaînes latérales cationiques a permis la préparation d'une nouvelle classe de sels d'imidazolium de nature tricationique dont les propriétés de coordination méritent d'être explorées. Sur la base des résultats obtenus en séries bi- et tétradentate (voir Chapitre II) qui ont démontré une différence significative d'acidité des atomes d'hydrogène des fragments imidazolium et alkylphosphonium, une stratégie séquentielle pour la coordination du pré-ligand **[26](OTf)₃** a été également envisagée.

Le traitement du sel **[26](OTf)₃** avec 0,5 équivalent du dimère $[\text{Pd}(\text{all})\text{Cl}]_2$ en présence de K_2CO_3 dans MeCN a permis ainsi d'obtenir le complexe bis(N-phosphonio)-(NHC) Pd(allyl) **[30](OTf)₂** avec un rendement de 94% (Schéma 13).

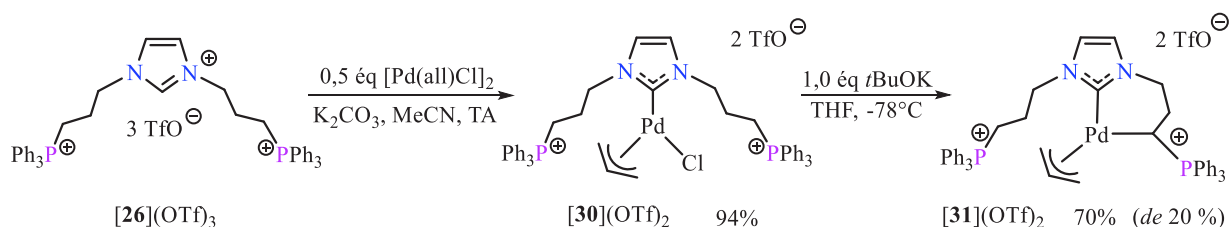


Schéma 13: Synthèse des complexes Pd(II) bis(N-phosphonio)-(NHC) **[30](OTf)₂** et NHC-ylure de phosphonium **[31](OTf)₂** à partir du sel d'imidazolium **[26](OTf)₃**.

Ensuite, le complexe **[30]**(OTf)₂ a été traité avec un équivalent de *t*BuOK dans du THF à -78 °C pour conduire au complexe de Pd(II) NHC-ylure phosphonium **[31]**(OTf)₂ isolé avec un rendement de 70% sous la forme d'un mélange 60/40 de deux diastéréoisomères (Schéma 13). La structure du complexe **[31]**(OTf)₂ a d'abord été attribuée sur la base du spectre RMN ³¹P, à savoir la présence de deux singulets dans la région des phosphoniums (isomère maj. : $\delta_P = +23,7$ ppm (s); isomère min. : $\delta_P = +23,8$ ppm (s)) et deux autres singulets plus déblindés dans la zone des ylures coordonnés (isomère maj. : $\delta_P = +31,4$ ppm (s); isomère min. : $\delta_P = +32,2$ ppm (s)). En RMN ¹³C, les signaux caractéristiques des fragments ylures se retrouvent comme attendu à champ relativement fort sous forme de doublets (isomère min. : $\delta_{CH} = 2,0$ ppm (d, $^1J_{CP} = 33,2$ Hz); isomère maj. : $\delta_{CH} = 2,1$ ppm (d, $^1J_{CP} = 34,2$ Hz)). Comme déjà signalé, l'existence de deux diastéréoisomères en solution pour le complexe **[31]**(OTf)₂ est due d'une part à la présence du carbone ylure stéréogénique et d'autre part à la rotation lente du co-ligand π -allyle en solution.³⁶ La structure exacte du complexe N-phosphonio précurseur **[30]**(OTf)₂ a été établie par une analyse par diffraction des rayons X de monocristaux jaunes (Figure 2). De façon classique, l'atome de Pd réside dans un environnement quasi plan-carré où le plan de coordination défini par les atomes C1, C67, C69, C11 est positionné presque orthogonalement au coeur NHC (angle dièdre {N1-C1-Pd1-C11} = 88,67°). Les données métriques sont par ailleurs très proches de celles de complexes apparentés décrits notamment dans le Chapitre II.³⁶

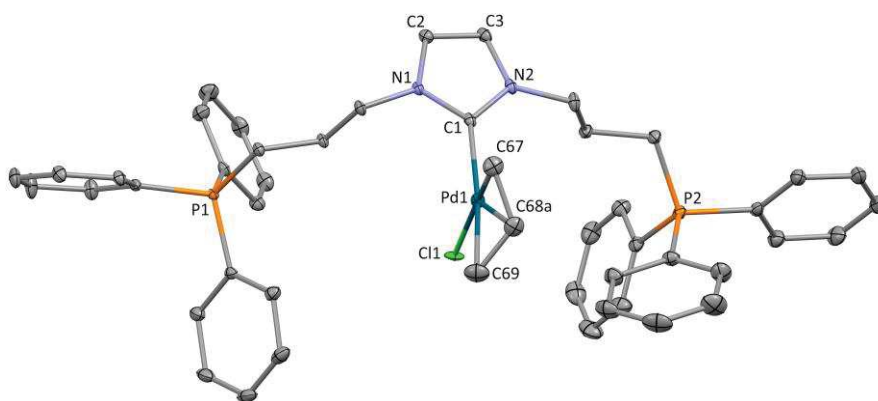


Figure 2. Vues en perspective de la partie cationique de complexe de Pd(II) **[30]**(OTf)₂ avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,355(2); C1-N2 = 1,355(3); C2-C3 = 1,347(3); C1-Pd1 = 2,018(2);

³⁶ a) Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6313; b) I. Abdellah, N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 7196.

Pd1-C11 = 2,4039(6); Pd1-C67 = 2.094(3); Pd1-C69 = 2,209(4); N1-C1-N2 = 104,1(2); N1-C1-Pd1 = 124,6(2); C1-Pd1-C11 = 92,57(6); C1-Pd1-C67 = 97,0(1).

Afin d'accéder au complexe pince désiré, le complexe de Pd NHC-ylure de phosphonium **[31]**(OTf)₂ a été traité avec un deuxième équivalent de base (*t*-BuOK) pour coordiner le deuxième bras ylure. Cependant, aucune réaction n'a été observée, même après l'ajout d'un excès de base. Il est fort probable que le ligand π -allyle fortement coordinant, défavorise la coordination du deuxième fragment phosphonium.

Pour tenter de faciliter la coordination du centre métallique par les deux extrémités ylure de phosphonium proximales, nous avons alors envisagé de préparer des complexes de type PEPPSI [(NHC)PdCl₂(Py)] portant deux co-ligands chlorures. Ainsi, la réaction des pré-ligands **[26, 28-29]**(OTf)₃ avec une quantité stoechiométrique du précurseur métallique PdCl₂ en présence de 3 équivalents de pyridine et d'un excès de K₂CO₃ dans MeCN a permis la formation des complexes PdCl₂ dicationiques **[32-34]**(OTf)₂ avec des rendements de l'ordre de 75-80 % (Schéma 14).

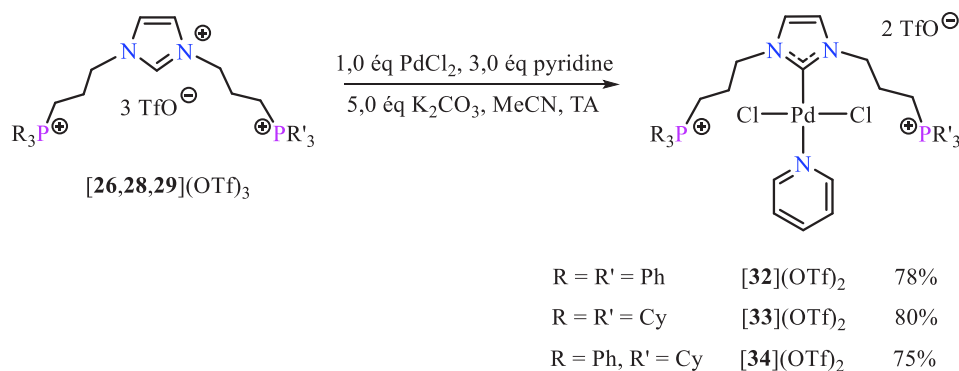


Schéma 14: Synthèse des complexes PdCl₂ bis(N-phosponio)(NHC) **[32-34]**(OTf)₂.

La formation des complexes NHC **[32-34]**(OTf)₂ est clairement indiquée en RMN ¹H par la disparition du signal caractéristique du proton imidazolium présent dans les précurseurs correspondants **[26, 28-29]**(OTf)₃. De plus, la coordination de la pyridine sur le centre métallique est confirmée par la présence de trois résonances RMN ¹H dans la zone des protons aromatiques vers $\delta_H = 7,5-8,8$ ppm. L'environnement inchangé des fragments phosphonium est illustré par la similitude des déplacements chimiques RMN ³¹P (**[32]**(OTf)₂ : $\delta_P = +23,7$ ppm; **[33]**(OTf)₂ : $\delta_P = +32,8$ ppm; **[34]**(OTf)₂ : $\delta_P = +32,7$ et $+23,7$ ppm) avec ceux des pré-ligands correspondants (**[26]**(OTf)₃ : $\delta_P = +23,7$ ppm; **[28]**(OTf)₃ : $+32,0$ ppm; **[29]**(OTf)₃ : $+32,7$ et $+24,1$ ppm). Finalement, dans les spectres RMN ¹³C, les déplacements des atomes carbéniques N₂C-Pd ont été observés dans la région caractéristique de ceux des complexes PEPPSI ($\delta_C =$

150,7-150,8 ppm).³⁷ La nature dicationique des complexes obtenus [**32-34**](OTf)₂ est confirmée par spectroscopie de masse (ESI⁺ : **32**⁺ : *m/z* 1078,1 [M - OTf]⁺; **33**⁺ : *m/z* 1037,4 [M - OTf + pyridine]⁺; **34**⁺ : *m/z* 991,3 [M -OTf]⁺) avec la présence de deux anions TfO⁻ non coordinants.

Les structures exactes des complexes de Pd(II) [**32**](OTf)₂ et [**33**](OTf)₂ ont été établies par diffraction des rayons X de monocristaux jaunes (Figure 3). Dans les deux complexes, l'atome de Pd réside dans un environnement plan-carré où le plan de coordination défini par les atomes C1, C11, C11', N3 et C1, C11, C12, N3 respectivement, est positionné quasi orthogonalement au cycle NHC ([**32**](OTf)₂ : angle dièdre {N1-C1-Pd1-C11} = 86,65°; [**33**](OTf)₂ : angle dièdre {N1-C1-Pd1-C11} = 94,50°). Le co-ligand pyridine est situé en position *trans* par rapport au noyau NHC comme on l'observe généralement dans ce type de complexes NHC. Les distances de liaison N₂C-Pd ([**32**](OTf)₂: C1-Pd1 = 1,956(3) Å; [**33**](OTf)₂ : C1-Pd1 = 1,961(6) Å) se situent dans la gamme typique des complexes NHC de Pd(II) cationiques.³⁷ Une différence de positionnement des chaînes phosphoniums par rapport au cycle NHC est à noter entre les complexes PEPPSI [**32-33**](OTf)₂ et le complexe π -allyle précédent [**31**](OTf)₂ (Figure 3). En effet, alors que les deux chaînes sont situées du même côté dans [**31**](OTf)₂, elles se trouvent de part et d'autre du noyau NHC dans les complexes [**32**](OTf)₂ et [**33**](OTf)₂. Une telle disposition spécifique peut être raisonnablement attribuée à la présence d'interactions électrostatiques stabilisantes entre les fragments phosphoniums et les atomes d'halogène coordonnés au métal.

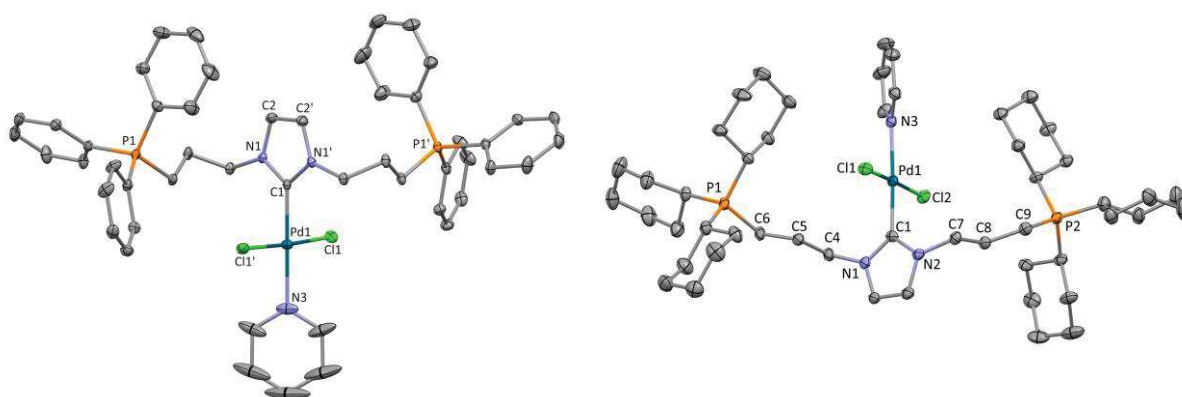


Figure 3. Vues en perspective de la partie cationique des complexes de Pd(II) bis(N-phosphonio)-(NHC) [**32**](OTf)₂ (à gauche) et [**33**](OTf)₂ (à droite) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : [**32**](OTf)₂: C1-N1 = 1,345(3); C2-C2i = 1,345(4); C1-Pd1 = 1,956(3); Pd1-C11 = 2,3089(6); Pd1-N3 = 2,102(3);

³⁷ C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.

N1-C1-N1i = 105,6(2); N1-C1-Pd1 = 127,22(12); C1-Pd1-N3 = 180,00(1); C1-Pd1-Cl1 = 88,44(2); code de symétrie: (i) 1-x, y, 3/2-z. [33](OTf)₂: C1-N1 = 1,330(7); C2-C2i = 1,345(4); C1-Pd1 = 1,961(6); Pd1-Cl1 = 2,3046(14); Pd1-N3 = 2,093(5); N1-C1-N2 = 105,8(5); N1-C1-Pd1 = 128,2(4); C1-Pd1-N3 = 177,9(2); C1-Pd1-Cl1 = 86,52(16); code de symétrie: (i) 1-x, y, 3/2-z.

III-1-c- Synthèse et caractérisation d'un complexe *orthométallé* NHC-bis(ylure de phosphonium)

Nous avons étudié la réactivité de ces complexes NHC de Pd(II) vis-à-vis d'une base afin d'accéder aux complexes pinces de type LX₂. A partir du complexe [32](OTf)₂, quelles que soient les conditions de la réaction (solvant, température, nature de la base), l'ajout de deux équivalents de base n'a pas permis d'obtenir une réaction sélective, plusieurs espèces Pd-ylure étant formées sur la base du spectre RMN ³¹P. Ce résultat a cependant permis de confirmer la présence de plusieurs sites acides, et notamment l'acidité des groupes CH₂ en position α du phosphonium. La question de la sélectivité a finalement été contournée en utilisant un excès de base, plus précisément en traitant le complexe [32](OTf)₂ avec 3 équivalents de Cs₂CO₃ dans MeCN à 70 °C (Schéma 15). Dans ces conditions, le complexe *orthométallé* [35](OTf) a été formé d'une manière totalement sélective et isolé avec un rendement de 86% sous la forme d'un mélange 75/25 de deux diastéréoisomères. Bien qu'avec un rendement inférieur de 65%, le complexe [35](OTf) a également pu être préparé en une seule étape, en traitant le sel d'imidazolium [26](OTf)₃ avec le précurseur PdCl₂ en présence de 5 équivalents de Cs₂CO₃ dans les mêmes conditions (Schéma 15).

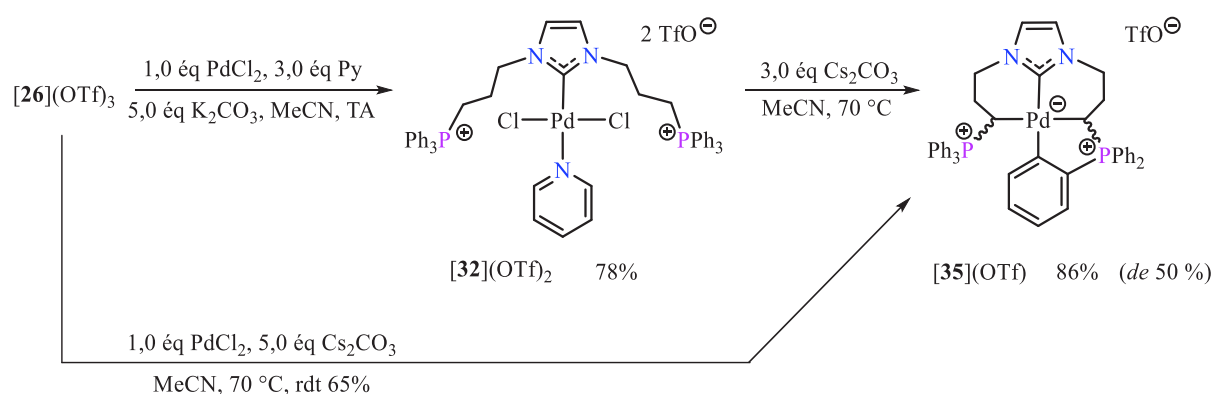


Schéma 15: Synthèse du complexe de Pd(II) NHC-ylure de phosphonium *orthométallé* [35](OTf) selon deux voies distinctes.

La présence de deux diastéréomères pour le complexe [35](OTf) a été indiquée par l'existence de deux jeux de résonances en RMN ³¹P (isomère maj. : δ_P = +28,2 ppm (s), δ_P =

+29,2 ppm (s); isomère min. : $\delta_P = +23,3$ ppm (s), $\delta_P = +31,1$ ppm (s)). Pour chaque isomère, l'analyse détaillée du spectre RMN 1H a révélé l'absence d'un atome d'hydrogène dans la zone aromatique appartenant à l'une des fragments triphénylphosphonium, suggérant ainsi l'activation d'une liaison Csp^2-H . Par exemple, dans l'isomère majoritaire, quatre résonances RMN 1H distinctes sont présentes à $\delta_H = 6,84, 7,00, 7,30$ et $8,27$ ppm attribuées au fragment *o*- $C_6H_4PPh_2Pd$. La même conclusion peut être établie à partir du spectre RMN ^{13}C avec la présence de signaux déblindés caractéristiques correspondants à l'atome de carbone *ortho*-métallé à $\delta_C = 183,5$ ppm (d, $^2J_{CP} = 36,2$ Hz) et à l'atome de carbone quaternaire *ipso* à $\delta_C = 138,9$ ppm (d, $^1J_{CP} = 116,7$ Hz). La spectroscopie RMN ^{13}C confirme également la présence de deux résonances CH différentes à champ fort à $\delta_{CH} = 10,5$ ppm (dd, $^1J_{CP} = 3,0$ et $21,1$ Hz) et $\delta_{CH} = 17,6$ ppm (d, $^1J_{CP} = 37,2$ Hz) pour les atomes de carbone ylure. Il est à noter enfin que les signaux RMN ^{13}C des atomes N_2C dans le complexe **[35]**(OTf) subissent un déplacement significatif vers les champs faibles lors de la coordination des bras ylures (isomère maj. : $\delta_C = 175,5$ ppm; isomère min. : $\delta_C = 178,8$ ppm; **[32]**(OTf) $_2$: $\delta_C = 150,7$ ppm). La charge négative présente sur l'atome de palladium est déduite de la spectroscopie de masse (ESI $^+$: **35** $^+$: m/z 777,2 [M - OTf] $^+$) en accord avec un seul anion TfO $^-$. D'un point de vue mécanistique, la formation du complexe *orthométallé* **[35]**(OTf) résulte sans aucun doute de l'utilisation d'un excès de base, conduisant à la création simultanée de trois liaisons C-Pd.

Suite à ces résultats, nous avons effectué quelques tests préliminaires à partir des complexes portants les bras $(CH_2)_3^+PCy_3$ (Schéma 16). Ainsi, alors que la réaction du complexe mixte **[34]**(OTf) $_2$ avec Cs_2CO_3 dans CH_3CN à 70 °C conduit à la formation du complexe cyclométallé **[36]**(OTf), le traitement de son analogue **[33]**(OTf) $_2$ incorporant deux unités phosphoniums aliphatiques avec deux équivalents de LDA dans le THF a permis de mettre en évidence la formation du complexe pince NHC, bis(ylure de phosphonium) désiré **[37]**(OTf) $_2$. La structure de ces deux complexes a été établie principalement sur la base de leurs spectres RMN ^{31}P (**[36]**(OTf) : $\delta_P = +41,0$ ppm (s), $\delta_P = +32,8$ ppm (s); **[37]**(OTf) $_2$: $\delta_P = +40,6$ ppm (s) et d'une analyse par spectroscopie de masse (ESI $^+$: **[36]**(OTf) : 795,3197 [M $^+$]; **[37]**(OTf) $_2$: 963,4225 [M - OTf] $^+$). Le complexe pince **[37]**(OTf) $_2$ est notamment caractérisé en RMN ^{13}C par la présence d'un atome de carbone de type ylure coordonné au métal qui résonne sous la forme d'un doublet à champ fort à $\delta_{CH} = -0,60$ ppm (d, $^1J_{CP} = 22,3$ Hz). Il est à noter cependant que ces deux complexes ont été obtenus en mélanges avec d'autres produits non identifiés et de ce fait n'ont pu à ce jour être isolés à l'état pur. Quoiqu'il en soit ces résultats préliminaires tendent à démontrer qu'il est effectivement possible de préparer des complexes pinces en série

tricyclohexylphosphonium et d'accéder ainsi à des complexes extrêmement riches en électrons. Les futurs essais devront se concentrer sur l'optimisation des conditions de déprotonation (solvant, base, stoechiométrie) des complexes [33-34](OTf)₂.

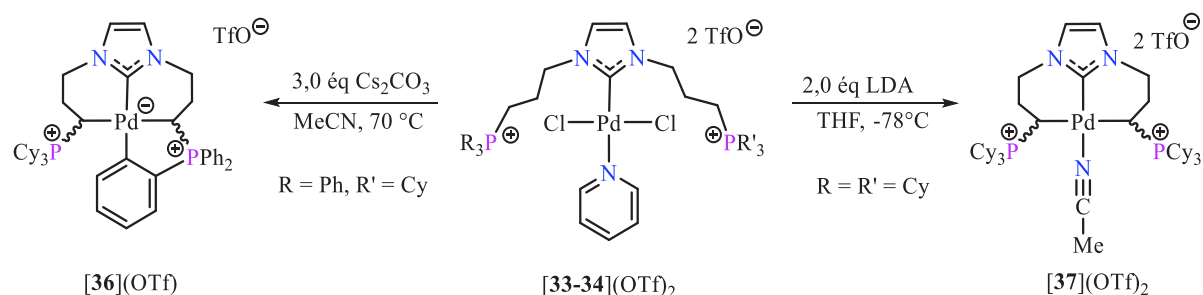


Schéma 16: Synthèse des complexes de Pd(II) NHC-ylure de phosphonium [36](OTf) et [37](OTf)₂ en série tricyclohexylphosphonium.

III-1-d- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-bis(ylure de phosphonium)

Le complexe *orthométallé* de Pd(II) [35](OTf) peut être formellement considéré comme un "analogue contraint" du complexe pince NHC bis(ylure) attendu, où le site de coordination réactif *trans* par rapport au NHC est "neutralisé" par l'*orthométallation* de l'un des groupements P⁺-phényle. Sur cette base, nous avons donc anticipé que le clivage sélectif de la liaison C_{phényle}-Pd pourrait permettre d'accéder au complexe pince de type LX₂ ciblé. Ainsi, l'ajout d'une quantité stoechiométrique d'acide trifluorométhanesulfonique sur le complexe [35](OTf) dans MeCN à -40 °C a permis d'obtenir le complexe pince de Pd(II) NHC-bis(ylure) [38](OTf)₂ avec un rendement de 94% (Schéma 17). Ce dernier a été isolé sous la forme d'un mélange 75/25 (*de* 50%) de deux diastéréomères parfaitement stables à l'air, tant à l'état solide qu'en solution.

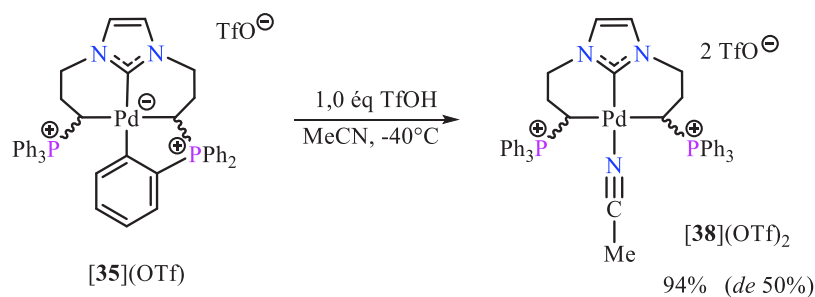


Schéma 17: Synthèse du complexe pince NHC-bis(ylure) [38](OTf)₂ par protonation sélective du complexe *orthométallé* [35](OTf).

Le clivage sélectif de la liaison $C_{\text{aryle}}\text{-Pd}$ a été tout d'abord indiqué par l'apparition d'une résonance unique pour chaque diastéréoisomère dans le spectre RMN ^{31}P du complexe $[\mathbf{38}](\text{OTf})_2$, en accord avec une symétrie C_2 ou C_s . Les signaux RMN ^{31}P à champ relativement faible (isomère min. : $\delta_{\text{P}} = + 32,7$ ppm (s); isomère maj. : $\delta_{\text{P}} = + 33,8$ ppm (s)) confirment que les atomes de carbone ylures sont toujours bien liés au centre métallique. La persistance de la liaison Pd-CH a également été corroborée en RMN ^{13}C , montrant la présence de deux signaux à champ fort avec la multiplicité appropriée (isomère maj. : $\delta_{\text{CH}} = 7,8$ ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 30,9$ Hz); isomère min. : $\delta_{\text{CH}} = 9,9$ ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 32,8$ Hz)). Les signaux RMN ^{13}C des atomes N_2C dans le complexe $[\mathbf{38}](\text{OTf})_2$ (isomère maj. : $\delta_{\text{C}} = 160,1$ ppm; isomère min. : $\delta_{\text{C}} = 161,4$ ppm) se trouvent dans la gamme typique de ce type d'atomes de carbone sp^2 . Lorsqu'il a été enregistré dans CD_2Cl_2 , le spectre RMN ^{13}C du complexe $[\mathbf{38}](\text{OTf})_2$ a révélé la présence d'une molécule d'acétonitrile liée au métal comme indiqué par les résonances correspondantes (isomère maj. : $\delta_{\text{C}} = 1,6$ ppm; isomère min. : $\delta_{\text{C}} = 2,3$ ppm). Enfin, il est à noter que la protonation de la partie *orthométallée* n'a pas modifié le rapport initial des diastéréoisomères (75/25) présent dans le complexe précurseur $[\mathbf{35}](\text{OTf})$.

Après de nombreuses tentatives, des monocristaux du complexe pince $[\mathbf{38}](\text{OTf})_2$ ont été obtenus dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à température ambiante permettant de réaliser une analyse par diffraction des rayons X (Figure 4).

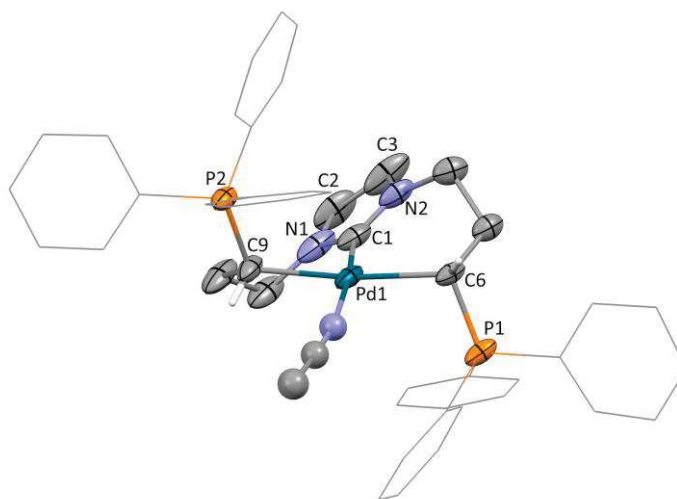


Figure 4. Vue en perspective de la partie cationique du complexe Pd(II) NHC bis(ylure) *dl*- $[\mathbf{38}](\text{OTf})_2$ avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis par soucis de clarté, sauf ceux qui sont attachés aux atomes de carbone C6 et C9. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,36(1); C1-N2 = 1,34(2); C2-C3 = 1,39(3); C1-Pd1 = 1,89(1); C6-Pd1 = 2,156(9); C9-Pd1 = 2,12(1); N1-C1-N2 = 105,5(9); C1-Pd1-C6 = 89,8(4); C1-Pd1-C9 = 86,3(4); C6-Pd1-C9 = 173,2(4).

Bien que la médiocre qualité des monocristaux n'ait pas permis de discuter en détails les paramètres géométriques, cette analyse a permis de confirmer la structure pince du complexe **[38](OTf)₂** construit sur la base d'un coeur NHC substitué par deux bras ylures de phosphonium positionnés en *trans* l'un par rapport à l'autre vis-à-vis du centre métallique (C6-Pd1-C9 = 173,2(4)°). La coordination des deux ylures entraîne par ailleurs la formation de deux palladacycles fusionnés à six chaînons, un environnement dans lequel l'atome de Pd(II) adopte une géométrie plan-carré déformée. La structure cristalline confirme également la présence d'une molécule d'acétonitrile en position *trans* du noyau NHC. Les deux substituants PPh₃⁺ volumineux portés par les atomes de carbone ylures stéréogéniques C6 et C9 sont situés de part et d'autre du plan de coordination [C₃NPd] conférant une configuration (*R*)-C6,(*R*)-C9 (ou (*S*)-C6,(*S*)-C9) au diastéréoisomère cristallisé (forme *dl*).

Le déplacement du co-ligand MeCN a ensuite été envisagé afin d'évaluer les propriétés stéréo-électroniques de cette nouvelle famille de complexes pinces de type LX₂. Le traitement du complexe **[38](OTf)₂** avec l'isonitrile *t*BuNC dans CH₂Cl₂ à -78 °C a permis ainsi d'obtenir l'adduit correspondant **[39](OTf)₂**, isolé avec un rendement 94% sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (75/25), un rapport diastéréoisomérique identique à celui présent dans le complexe **[38](OTf)₂** (Schéma 18, gauche).

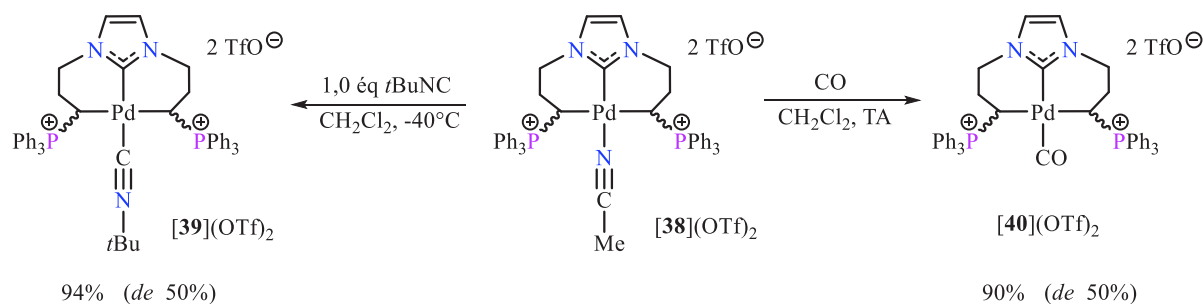


Schéma 18: Substitution du co-ligand acétonitrile dans le complexe **[38](OTf)₂** avec *t*BuNC et CO.

Lors de la réaction d'échange MeCN --> *t*BuNC, le spectre RMN ³¹P du complexe **[39](OTf)₂** reste quasiment inchangé avec l'apparition de deux singlets très proches de ceux observés pour le précurseur **[38](OTf)₂** (**[39](OTf)₂**: isomère min. : $\delta_P = + 33,6$ ppm; isomère maj. : $\delta_P = + 34,6$ ppm; **[38](OTf)₂**: $\delta_P = + 32,7$ et $+ 33,8$ ppm). Le spectre RMN ¹H est cohérent avec la coordination du ligand isonitrile comme indiqué par la présence de deux singlets intégrant pour 9 H attribués au groupement *t*-Bu (isomère maj. : $\delta_H = 0,50$ ppm (s); isomère min. : $\delta_H = 0,72$ ppm(s)). Dans le spectre RMN ¹³C, l'atome de carbone du co-ligand isonitrile

directement lié au métal résonne sous forme d'un signal large (isomère maj. : $\delta_C = 135,7$ ppm; isomère min. : $\delta_C = 135,8$ ppm), en accord avec un mode de coordination η^1 .³⁸ La spectrométrie IR confirme la présence d'une bande intense $\nu_{C\equiv N}$ à 2194 cm^{-1} dans la gamme typique des isocyanures coordonnés.

Les structures exactes des deux diastéréoisomères du complexe $[\mathbf{39}](\text{OTf})_2$ ont pu être déterminées par une analyse par diffraction des rayons X de monocristaux jaunes pâles obtenus à partir d'un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ à température ambiante. Il est à noter que les cristaux des deux diastéréoisomères ont été séparés manuellement (Figure 5). Les données métriques les plus significatives pour les deux diastéréoisomères sont rapportées dans le Tableau 1.

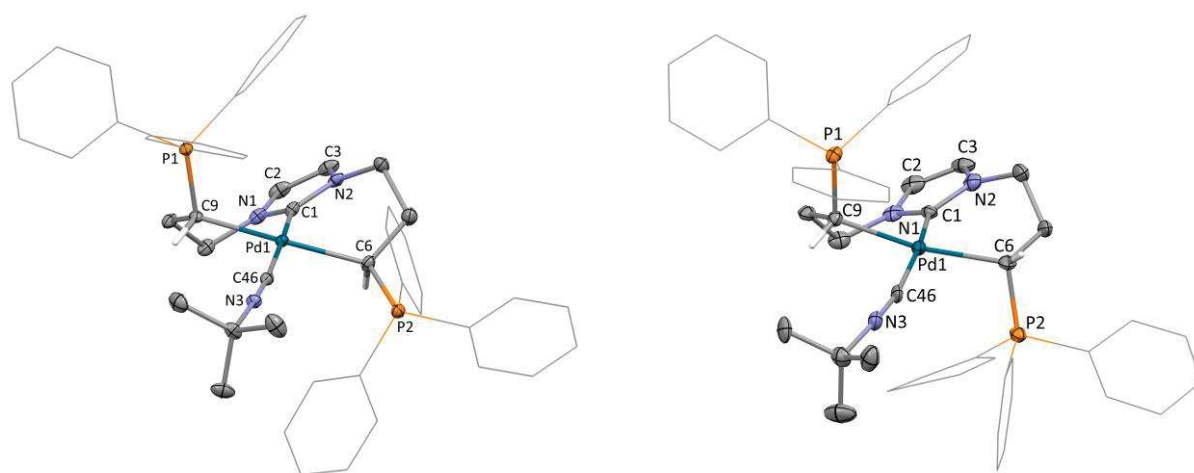


Figure 5. Vues en perspective de la partie cationique du diastéréoisomère *meso*- $[\mathbf{39}](\text{OTf})_2$ (à gauche), et *dl*- $[\mathbf{39}](\text{OTf})_2$ (à droite) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis par soucis de clarté, sauf ceux qui sont attachés aux atomes de carbone C6 et C9.

	<i>meso</i> - $[\mathbf{39}](\text{OTf})_2$	<i>dl</i> - $[\mathbf{39}](\text{OTf})_2$
C1–N1	1.338(4)	1.351(11)
C1–N2	1.343(4)	1.352(10)
C1–Pd1	1.960(3)	1.951(7)
C6–Pd1	2.169(3)	2.162(9)
C9–Pd1	2.143(3)	2.138(7)
C46–Pd1	2.010(3)	2.013(9)
C46–N3	1.141(4)	1.126(10)

³⁸ a) D. Morales-Morales, C. G. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science: 2011; b) G. Van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, ed. G. van Koten and D. Milstein, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, 40, 1; c) G. M. Adams, A. S. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 355, 150.

N1–C1–N2	107.0(3)	104.7(6)
C6–Pd1–C9	165.42(11)	170.1(3)
C1–Pd1–C46	174.65(13)	168.7(3)
C1–Pd1–C6	79.53(12)	87.2(3)
C1–Pd1–C9	86.74(12)	86.7(3)
Pd1–C46–N3	173.9(3)	166.7(7)
$d(\text{C6}--\text{C9})^a$	4.277(5)	4.29(1)
$d(\text{P1}--\text{P2})^a$	6.406(1)	6.292(3)

Tableau 1: Distances de liaisons [Å] et angles (°) sélectionnés pour les complexes *méso*-[**39**](OTf)₂ et *dl*-[**39**](OTf)₂ (Figure 5). ^a Distances internucléaires *d* déterminées avec le logiciel Mercury.

Dans les deux diastéréomères, l'atome de Pd(II), qui fait partie intégrante de deux métallacycles fusionnés à six chaînons fortement déformés, se trouve dans un environnement plan-carré, avec les extrémités ylures de phosphonium en *trans* l'une par rapport à l'autre (C6–Pd1–C9 = 165,42(11)° et 170,1(3)°) et le ligand isonitrile positionné en *trans* par rapport au coeur NHC (C1–Pd1–C46 = 174,65(13)° et 168,7(3)°). Dans le premier diastéréoisomère, les deux groupements phosphoniums portés par les atomes de carbone C6 et C9 sont situés du même côté du plan de coordination C₄, conférant la configuration (*S*)-C6,(*R*)-C9 ou (*R*)-C6,(*S*)-C9) au complexe *méso*-[**39**](OTf)₂ (Figure 5, à gauche). Inversement dans le deuxième diastéréoisomère, les deux phosphoniums sont situés de part et d'autre du plan de coordination, la configuration des atomes de carbone C6 et C9 pour le diastéréoisomère *dl*-[**39**](OTf)₂ étant alors (*S*)-C6,(*S*)-C9 ou (*R*)-C6,(*R*)-C9 (Figure 5, à droite). Ces données géométriques démontrent que la flexibilité des deux métallacycles à six chaînons est suffisante pour localiser les deux groupements PPh₃⁺ du même côté ou pas du plan de coordination, en accord avec la distance élevée mesurée entre les deux fragments cationiques (*méso*-[**39**](OTf)₂: $d(\text{C6}--\text{C9}) = 4,277(5)$ Å, $d(\text{P1}^+--\text{P2}^+) = 6,406(1)$ Å ; *dl*-[**39**](OTf)₂: $d(\text{C6}--\text{C9}) = 4,29(1)$ Å, $d(\text{P1}^+--\text{P2}^+) = 6,292(3)$ Å). Les distances de liaison C–Pd impliquant le noyau NHC et les groupements ylures (*méso*-[**39**](OTf)₂: C1–Pd1 = 1,960(3) Å, C6–Pd1 = 2,169(3) Å, C9–Pd1 = 2,143(3) Å; *dl*-[**39**](OTf)₂: C1–Pd1 = 1,951(7) Å, C6–Pd1 = 2,162(9) Å, C9–Pd1 = 2,138(7) Å) se situent dans la fourchette de celles mentionnées dans des complexes de Pd(II) analogues, les liaisons C_{sp}²–Pd étant de façon classique plus courtes que les liaisons C_{sp}³–Pd.³⁷⁻³⁸ Les distances de liaison C–Pd pour l'isocyanure coordonné (*meso*-[**39**](OTf)₂: C46–Pd1 = 2,010(3) Å; *dl*-[**39**](OTf)₂: C46–Pd1 = 2,013(9) Å) sont également en accord avec les valeurs (1,979-2,038 Å) rapportées dans

la littérature pour ce type de liaison chimique.³⁹ Enfin, l'écart observé par rapport au mode de coordination du fragment Pd-CN*t*Bu idéalement linéaire est probablement dû à la demande stérique importante des groupements PPh₃⁺ (*méso*-[**39**](OTf)₂: C1-Pd1-C46 = 174,65(13)°; *dl*-[**39**](OTf)₂: C1-Pd1-C46 = 168,7(3)°).

La préparation de complexes de Pd(II) carbonyles à partir du précurseur [**38**](OTf)₂ a également été envisagée, sachant que les complexes de ce type sont très rares, et que les ligands fortement donneurs sont *à priori* susceptibles de les stabiliser. En effet, contrairement à de nombreux complexes carbonyles de Ni(II), Ir(I) ou Rh(I) stables,⁴⁰ en série Pd(II), le ligand carbonyle a tendance à se dissocier facilement en raison de la faible rétrodonation du centre métallique.⁴¹ En suivant une procédure classique, le gaz CO a été barboté à travers une solution du complexe [**38**](OTf)₂ dans CH₂Cl₂ à température ambiante (Schéma 18, droite). Un suivi par RMN ³¹P a permis de mettre en évidence une conversion de 90% avec l'apparition de deux nouvelles résonances sous forme de singulets (isomère min. : $\delta_P = +33,3$ ppm (s); isomère maj.: $\delta_P = +35,7$ ppm (s)) correspondants aux deux diastéréoisomères du complexe de Pd(II) carbonyle [**40**](OTf)₂ dans un rapport 75/25. L'arrangement [Ph₃P⁺CH(R)]₂-Pd-CO et plus précisément la présence du co-ligand CO a été mis en évidence en spectroscopie RMN ¹³C par l'existence de deux signaux à champ faible (isomère min. : $\delta_C = 181,4$ ppm (signal large); isomère maj. : $\delta_C = 183,2$ ppm (t, ³J_{CP} = 5,0 Hz)). De façon plus générale, les déplacements chimiques des atomes de carbone N₂C et ylures sont peu affectés par la nature du co-ligand L au sein de la série, comme l'illustrent leurs résonances RMN ¹³C respectives ([**38**](OTf)₂ (L = MeCN) : $\delta_{N_2C} = 160,1$ et $161,4$ ppm; $\delta_{PCH} = 7,8$ et $9,9$ ppm; [**39**](OTf)₂ (L = *t*BuNC) : $\delta_{N_2C} = 166,6$ et $168,0$ ppm; $\delta_{PCH} = 6,5$ et $7,0$ ppm; [**40**](OTf)₂ (L = CO) : $\delta_{N_2C} = 161,4$ ppm (isomère maj.), $165,4$ ppm (isomère min.); $\delta_{PCH} = 9,9$ ppm (isomère maj.), $11,5$ ppm (isomère min.)). La bande IR ν_{CO} caractéristique a été observée à 2114 cm^{-1} en solution dans CH₂Cl₂.

À notre connaissance, les rares exemples signalés de complexes pinces Pd(II) carbonyles dérivés des ligands donneurs de type POCOP,^{40a} P(NH)C(NH)P,^{40a} indényle,^{40b} et indolyl^{40b} sont tous caractérisés par la présence de deux métallacycles fusionnés à cinq chaînons. Le complexe [**40**](OTf)₂ étant le premier exemple de complexe pince Pd-CO comportant deux cycles fusionnés à six chaînons, il apparaît de ce fait difficile d'estimer le caractère donneur de

³⁹ a) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 441; b) L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, A. Dolmella, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 966.

⁴⁰ a) J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6514; b) J. Lisena, J. Monot, S. Mallet-Ladeira, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4301.

⁴¹ E. P. Kündig, D. McIntosh, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7234.

notre ligand NHC-bis(ylure) sur la seule base des valeurs de fréquence IR ν_{CO} , même si l'on s'attend naturellement à ce que ce dernier agisse comme un ligand extrêmement donneur.

III-2- Système bis(NHC)/ylure de phosphonium

III-2-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands bis(imidazolium)-phosphonium

Le sel de bis(imidazolium) N-phosphonio-substitué **[42]**(OTf)₃ a été facilement préparé avec un rendement global de 91 % en traitant l'iodure du 3-((1*H*-imidazol-1-yl)-méthyl)-1-méthyl-1*H*-imidazol-3-ium **[41]**I⁴² avec 1,1 équivalent du phosphonium **[1]**Br dans le DMF à 120 °C, suivi d'une réaction de métathèse d'anion réalisée par addition de NaOTf dans MeCN à température ambiante (Schéma 19).

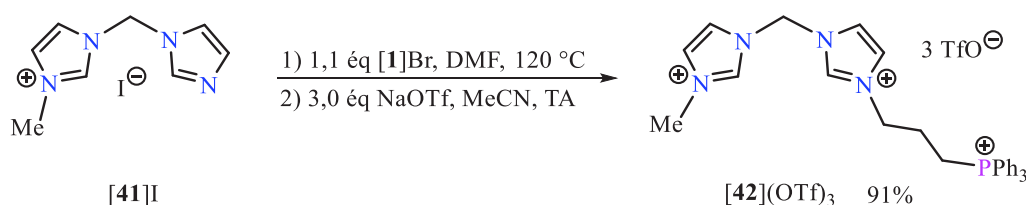


Schéma 19: Préparation du sel de bis(imidazolium)phosphonium **[42]**(OTf)₃ à partir du monocation **[41]**I.

Le spectre RMN ³¹P du trication **[42]**(OTf)₃ présente un signal unique à $\delta_{\text{P}} = + 25,0$ ppm dans la gamme classique des sels de triarylphosphoniums. Dans le spectre RMN ¹H, les deux protons imidazoliums de **[42]**(OTf)₃ sont mis en évidence par la présence des signaux caractéristiques présents à champ faible à $\delta_{\text{H}} = 9,10$ et $9,31$ ppm.

III-2-b- Synthèse et caractérisation d'un complexe *orthométallé* bis(NHC)-ylure de phosphonium

Sur la base des résultats précédents où une différence d'acidité entre les atomes d'hydrogène des fragments imidazolium et d'alkylphosphonium a été observée,⁴³ le pré-ligand **[42]**(OTf)₃ a été traité avec une quantité stoechiométrique du précurseur métallique [PdCl₂(MeCN)₂] en présence de Et₃N dans MeCN à 60 °C. Cette réaction a ainsi permis

⁴² D. T. Weiss, S. Haslinger, C. Jandl, A. Pöthig, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 415.

⁴³ http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pka_table.pdf.

d'obtenir le complexe N-phosphonio-bis(NHC) PdCl₂ [43](OTf) avec un rendement de 75% (Schéma 20).

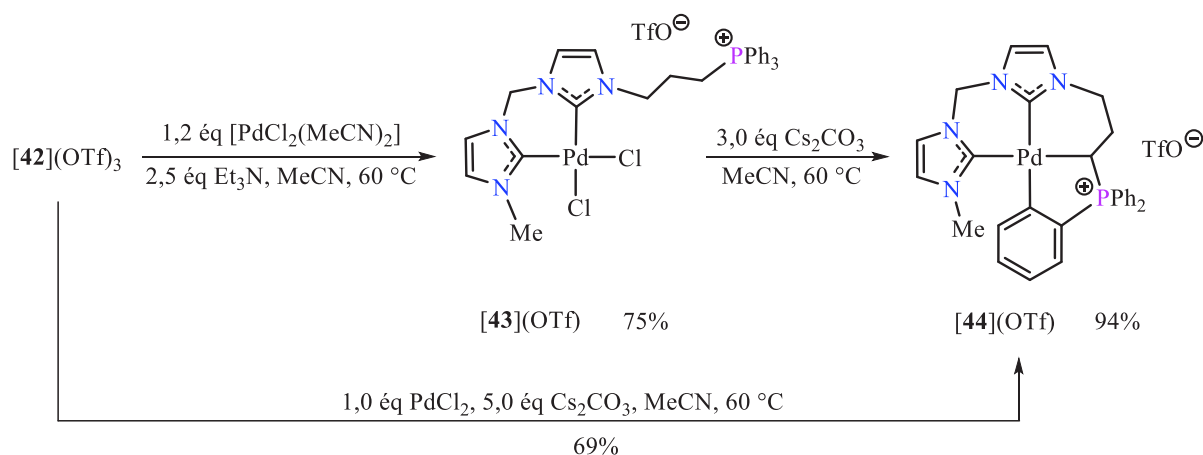


Schéma 20: Synthèses du complexe N-phosphonio-bis(NHC) PdCl₂ [43](OTf) et du complexe *orthométallé* bis(NHC)-ylure de phosphonium [44](OTf) à partir du sel d'imidazolium [42](OTf)₃.

La formation de ce complexe [43](OTf) a été clairement identifiée sur la base de la spectroscopie RMN ¹H, qui a montré la disparition des deux signaux imidazolium C-H du précurseur [42](OTf)₃. L'environnement inchangé du fragment phosphonium dans le complexe [43](OTf) par rapport au sel [42](OTf)₃ est indiqué par la similitude de leurs déplacements chimiques en RMN ³¹P ([42](OTf)₃ : δ_P = +25,0 ppm; [43](OTf) : δ_P = +23,6 ppm). En RMN ¹³C, les atomes de carbone N₂C-Pd du complexe NHC [43](OTf) (δ_C = 158,5 et 159,0 ppm) sont observés comme attendu à champ plus faible par rapport aux atomes de carbone N₂CH du précurseur imidazolium [42](OTf)₃ (δ_C = 138,6 et 138,8 ppm). Le caractère cationique du complexe [43](OTf) a été confirmé en spectroscopie de masse (**43**⁺ : *m/z* 642,9 [M - OTf]⁺).

Selon les conditions développées dans la série NHC-bis(ylure), le complexe NHC [43](OTf) a été ensuite traité avec 3 équivalents de Cs₂CO₃ dans MeCN à 60 °C (Schéma 20). Cette réaction a ainsi permis la formation sélective du complexe *orthométallé* bis(NHC)-ylure de phosphonium [44](OTf) isolé avec un rendement de 94 %. De manière intéressante, ce dernier a pu être obtenu avec un rendement de 69 % en faisant réagir directement le sel tricationique [42](OTf)₃ avec le précurseur métallique PdCl₂ en présence de 5 équivalents de Cs₂CO₃ dans MeCN à 60 °C (Schéma 20). Le complexe *orthométallé* [44](OTf) accessible à l'échelle du gramme s'est révélé très stable à l'air aussi bien à l'état solide qu'en solution et insensible à l'humidité.

La structure du complexe **[44](OTf)** a été déduite d'une analyse RMN multi-noyaux. Le spectre RMN ^{31}P présente un singulet déblindé à $\delta_{\text{P}} = +30,4$ ppm par rapport à son précurseur N-phosphonio bis(NHC) (**[43](OTf)** : $\delta_{\text{P}} = +23,6$ ppm). La présence de la liaison Pd-ylure est mise en évidence en RMN ^{13}C avec le signal correspondant observé à champ fort sous forme d'un doublet ($\delta_{\text{CH}} = 17,3$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 36,2$ Hz). En RMN ^{13}C , le signal caractéristique de l'atome de carbone *orthométallé* apparaît classiquement à champ faible à $\delta_{\text{C}} = 179,9$ ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 34,2$ Hz) avec l'atome de carbone quaternaire *ipso* correspondant à $\delta_{\text{C}} = 139,2$ ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 115,7$ Hz). Il convient de noter que les signaux RMN ^{13}C des deux atomes de carbone N_2C ont subi un déplacement significatif vers les champs faibles lors de la coordination du bras ylure (**[44](OTf)** : $\delta_{\text{C}} = 177,7$ et $178,8$ ppm; **[43](OTf)** : $\delta_{\text{C}} = 158,5$ et $159,0$ ppm). Le caractère cationique du complexe *orthométallé* **[44](OTf)** a été confirmé en spectroscopie de masse (**44**⁺ : m/z 569,1 [M - OTf]⁺).

Contrairement à la série NHC-bis(ylure), où il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux des composés *orthométallés* **[35](OTf)** et **[36](OTf)**, la structure exacte du complexe de Pd apparenté **[44](OTf)** a été établie par une analyse par diffraction des rayons X de monocristaux jaunes (Figure 6).

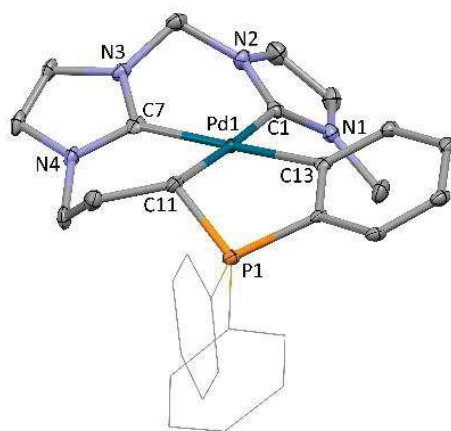


Figure 6. Vue en perspective du complexe *orthométallé* bis(NHC), ylure de phosphonium de Pd **[44](OTf)** avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,349(6); C1-N2 = 1,366(6); C7-N3 = 1,355(6); C7-N4 = 1,333(7); C1-Pd1 = 2,043(5); C7-Pd1 = 2,003(5); C11-Pd1 = 2,112(5); C13-Pd1 = 2,065(5); N1-C1-N2 = 103,0(4); N3-C7-N4 = 104,6(4); C1-Pd1-C11 = 173,95(18); C7-Pd1-C13 = 172,95(19); C1-Pd1-C7 = 85,75(19); C7-Pd1-C11 = 88,42(19); C11-Pd1-C13 = 85,71(18).

Dans le complexe **[44](OTf)**, l'atome de Pd(II) réside dans un environnement plan-carré légèrement déformé où le plan de coordination est défini par quatre extrémités carbonées

donneuses, à savoir les atomes C1, C7, C11 et C13 appartenant aux deux noyaux NHC, à l'ylure de phosphonium et au fragment *orthophénylé*, respectivement (Figure 6). Les deux fragments NHCs positionnés en *cis* sont respectivement situés en *trans* de l'ylure et du noyau phényle avec des angles qui s'écartent légèrement des valeurs idéales (C1-Pd1-C11 = 173,95(18)°; C7-Pd1-C13 = 172,95(19)°). Les distances de liaison NHC-Pd (C1-Pd1 = 2,018(2) Å; C7-Pd1 = 2,003(5) Å) se situent dans la gamme de celles de complexes de Pd(II) analogues, et sont plus courtes que celle de la liaison ylure-Pd (C11-Pd1 = 2,112(5) Å) en parfait accord avec leur état d'hybridation respectif (Csp^2 vs. Csp^3). Les deux palladacycles fusionnés à six chaînons adoptent une conformation de type bateau, le phosphonium tétraédrique volumineux étant situé en position équatoriale tout en faisant partie intégrante du cycle *orthométallé* à cinq chaînons.

III-2-c- Synthèse et caractérisation des complexes pinces bis(NHC)-ylure de phosphonium

Le complexe de Pd [44](OTf) peut-être considéré comme la "forme dormante" du complexe pince bis(NHC)-ylure de phosphonium envisagé où le site de coordination en position *trans* du coeur NHC qui est généralement la position la plus réactive, est neutralisé par l'atome de carbone *orthométallé* d'un groupement P^+ -phényle. Sur la base de cette observation, le complexe [44](OTf) a été traité avec une quantité stoechiométrique d'acide trifluorométhanesulfonique (HOTf) dans MeCN à -40 °C conduisant après un clivage sélectif de la liaison $C_{phényle}-Pd$ au complexe pince désiré [45](OTf)₂ avec un rendement de 91 % (Schéma 21).

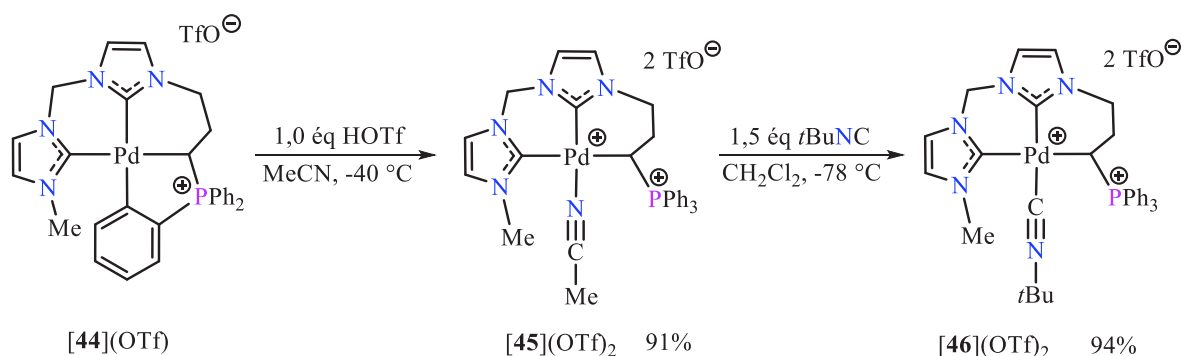


Schéma 21: Synthèse du complexe pince bis(NHC)-ylure de phosphonium [45](OTf)₂ par protonation de [44](OTf) et étude de sa réactivité vis-à-vis de *t*BuNC.

Dans le spectre RMN ³¹P, le complexe [45](OTf)₂ présente une résonance unique à $\delta_P = +33,9$ ppm en accord avec un ylure de phosphonium coordonné à un atome de Pd. La persistance de la liaison Pd-CH a été confirmée par la spectroscopie RMN ¹³C, montrant la présence d'un

doublet à champ fort ($\delta_{\text{CH}} = 9,9$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 32,7$ Hz). Le signal RMN ^{13}C des centres carbéniques N_2C ($\delta_{\text{C}} = 158,1$ et $168,6$ ppm) apparaît dans la zone typique de ce type d'atomes de carbone sp^2 . Il est important de noter que l'enregistrement du spectre RMN ^{13}C dans CD_2Cl_2 a permis de confirmer la présence d'une molécule MeCN coordonnée au métal à $\delta_{\text{C}} = 2,2$ ppm.

Pour évaluer les propriétés de donation du ligand bis(NHC)-ylure de phosphonium dans le complexe $[\mathbf{45}](\text{OTf})_2$, la substitution du co-ligand MeCN par un isonitrile ($t\text{BuNC}$) capable d'agir comme une sonde IR a été réalisée. La réaction d'échange au niveau de l'atome de Pd effectuée dans CH_2Cl_2 à -78 °C a ainsi permis d'obtenir l'adduit correspondant $[\mathbf{46}](\text{OTf})_2$ avec un rendement de 94 % (Schéma 21). Bien que le spectre RMN ^{31}P reste pratiquement inchangé ($[\mathbf{46}](\text{OTf})_2$: $\delta_{\text{P}} = +35,0$ ppm; $[\mathbf{45}](\text{OTf})_2$: $\delta_{\text{P}} = +33,9$ ppm), la coordination de l'isonitrile a été mise en évidence par les résonances RMN ^1H et ^{13}C du groupement $t\text{Bu}$ à $\delta_{\text{H}} = 1,06$ ppm et $\delta_{\text{C}} = 29,5$ et $59,7$ ppm, respectivement. La bande IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ observée à 2206 cm^{-1} en solution dans CH_2Cl_2 a également confirmé la présence de la séquence $[\text{Pd-C}\equiv\text{N-}t\text{Bu}]$.⁴⁴ Compte tenu de la stabilité thermique d'un complexe Pd-CO du ligand NHC-bis(ylure) ($[\mathbf{40}](\text{OTf})_2$), le gaz CO a été bullé dans une solution du complexe $[\mathbf{45}](\text{OTf})_2$ dissous dans CH_2Cl_2 . Cependant, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (pression de CO, T °C et temps de réaction), le suivi RMN ^{31}P n'a indiqué que la présence du complexe de départ, le ligand bis(NHC)-ylure de phosphonium n'étant donc pas *à priori* capable de stabiliser un adduit Pd-CO, probablement en raison de son caractère donneur insuffisant.

III-3- Système NHC/phénolate/ylure de phosphonium

III-3-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-phénol-phosphonium

L'accès au troisième représentant de la famille, basé sur un ligand pince C,C,O - où le NHC central est substitué simultanément par un fragment phénolate et un ylure de phosphonium a été envisagé à partir du 1-(2-hydroxyphényl)imidazole⁴⁵ en utilisant la même approche synthétique. Le sel d'imidazolium $[\mathbf{47}]\text{Br}_2$ a été ainsi isolé avec un rendement de 92 % en faisant réagir l'imidazole correspondant avec le phosphonium $[\mathbf{1}]\text{Br}$ dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ à 120 °C (Schéma 22). Par l'intermédiaire d'une réaction de métathèse d'anions réalisée avec NaOTf dans CH_2Cl_2 ,

⁴⁴ a) J. G. P. Delis, P. G. Aubel, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1997**, *16*, 2948; b) A. C. Badaj, G. G. Lavoie, *Organometallics* **2013**, *32*, 4577.

⁴⁵ D. A. Pratt, R. P. Pesavento, W. A. van der Donk, *J. Chem. Soc.* **2000**, 1217.

ce sel bromé a été transformé en son dérivé triflate $[47](\text{OTf})_2$ plus soluble dans les solvants organiques classiques avec un rendement de 95 %.

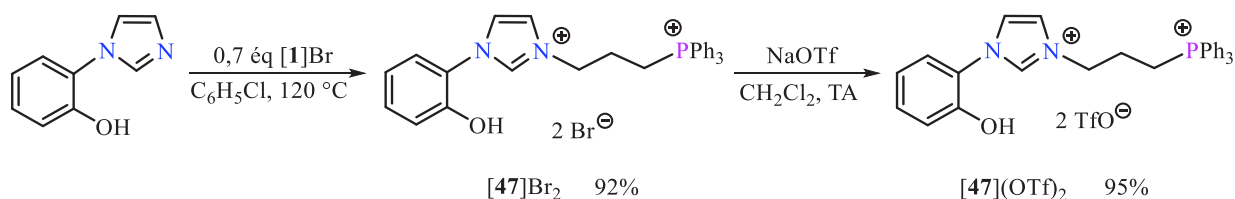


Schéma 22: Préparation des sels d'imidazolium $\text{N}-[(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3]^+$ $[47]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{OTf}$).

La présence d'un singulet à $\delta_{\text{P}} = +23,9\text{-}24,3$ ppm en RMN ^{31}P pour le fragment triphénylphosphonium et d'un singulet à $\delta_{\text{H}} = +9,2\text{-}9,9$ ppm en RMN ^1H pour le noyau imidazolium sont en accord avec le caractère dicationique des deux sels préparés $[47]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{OTf}$). La structure du pré-ligand $[47]\text{Br}_2$ a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 7).

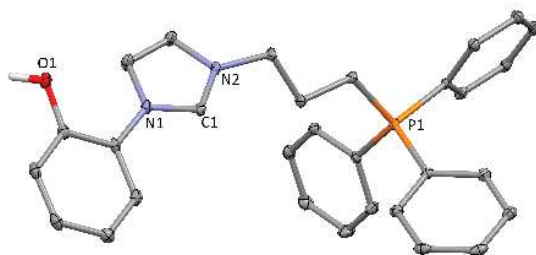
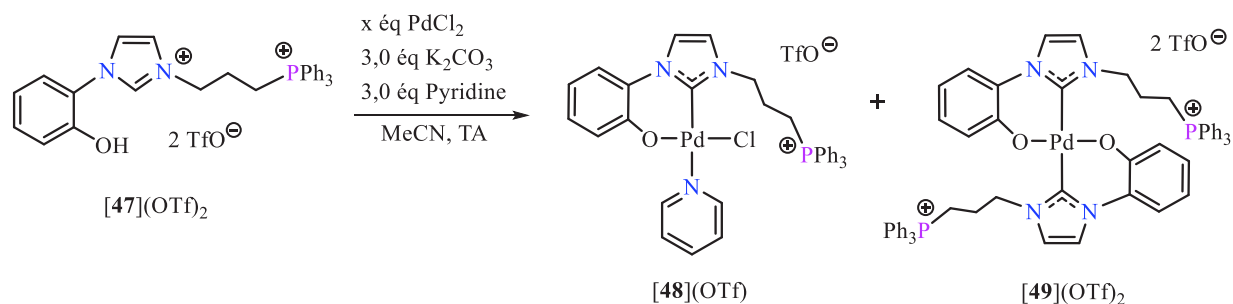


Figure 7. Vue en perspective de la partie cationique du sel de N-phosphonio-imidazolium $[47]\text{Br}_2$ avec des ellipsoïdes thermiques représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [\AA] et angles [$^\circ$] sélectionnés : $\text{C1-N1} = 1,3394(18)$; $\text{C1-N2} = 1,3308(19)$; $\text{N1-C1-N2} = 108,47(13)$.

III-3-b- Synthèse et caractérisation des complexes N-phosphonio-NHC

Anticipant que le dication $[47](\text{OTf})_2$ devrait se comporter comme un ligand de type LX_2 dans le formalisme de Green,⁴ ce composé a été mis en présence d'une quantité stoechiométrique de PdCl_2 accompagnée du système $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{pyridine}$ dans MeCN . Dans ces conditions, un mélange 3/2 des complexes de $\text{Pd}(\text{II})$ $[48](\text{OTf})$ et $[49](\text{OTf})_2$ se différenciant par le rapport ligand/métal a été obtenu avec un rendement global de 85% (Schéma 23).



- a) PdCl₂ (1,0 \u00e9q), [0.0026 M] : [48](OTf) / [49](OTf)₂ - 3/2 85%
 b) PdCl₂ (0,5 \u00e9q), [49](OTf)₂ 92%
 c) PdCl₂ (2,0 \u00e9q), [48](OTf) / [49](OTf)₂ - 3/1 85%
 d) PdCl₂ (1,0 \u00e9q), [0.0086 M]: [48](OTf) / [49](OTf)₂ - 9/1 75%

Sch\u00e9ma 23: Synth\u00e8se des complexes de Pd(II) N-phosphonio-NHC-ph\u00e9nolate [48](OTf) et bis(N-phosphonio-NHC-ph\u00e9nolate) [49](OTf)₂ \u00e0 partir du pr\u00e9-ligand [47](OTf)₂.

La formation de ces complexes est clairement indiqu\u00e9e par la spectroscopie RMN ¹H qui met en \u00e9vidence la disparition du signal caract\u00e9ristique de l'imidazolium dans le pr\u00e9curseur [47](OTf)₂. Dans les deux cas, l'absence du signal RMN ¹H pour la fonction hydroxyle sugg\u00e8re \u00e9galement une coordination de l'extr\u00e9mit\u00e9 ph\u00e9nolate. Dans le complexe [48](OTf), la pr\u00e9sence de la pyridine coordin\u00e9e au centre m\u00e9tallique est clairement d\u00e9montr\u00e9e par l'existence de trois r\u00e9sonances RMN ¹H dans la r\u00e9gion des protons aromatiques \u00e0 $\delta_H = 8,86, 7,99$ et $7,55$ ppm. Il convient de noter que l'ajout de 0,5 \u00e9quivalent de PdCl₂ sur le pr\u00e9curseur [47](OTf)₂ en pr\u00e9sence de K₂CO₃ a conduit \u00e0 la formation unique du complexe bis(NHC), bis(ph\u00e9nolate) [49](OTf)₂, isol\u00e9 avec un rendement de 92 %. Une stoechiom\u00e9trie [47](OTf)₂/Pd \u00e9gale \u00e0 1/2 a permis d'acc\u00e9der \u00e0 une meilleure s\u00e9lectivit\u00e9 ([48](OTf)/[49](OTf)₂ : 3/1, rendement global de 85%). Toutefois, pour am\u00e9liorer sensiblement la s\u00e9lectivit\u00e9, des conditions plus dilu\u00e9es ont \u00e9t\u00e9 finalement utilis\u00e9es conduisant avec la stoechiom\u00e9trie initiale ([47](OTf)₂/Pd : 1/1) au complexe [48](OTf) avec un rendement de 75% et un rapport [48](OTf)/[49](OTf)₂ de 9/1 (Sch\u00e9ma 23). Des \u00e9tudes par diffraction des rayons X sur monocristal nous ont permis d'\u00e9tablir les structures \u00e0 l'\u00e9tat solide des deux complexes de Pd [48](OTf) et [49](OTf)₂ (Figure 8).

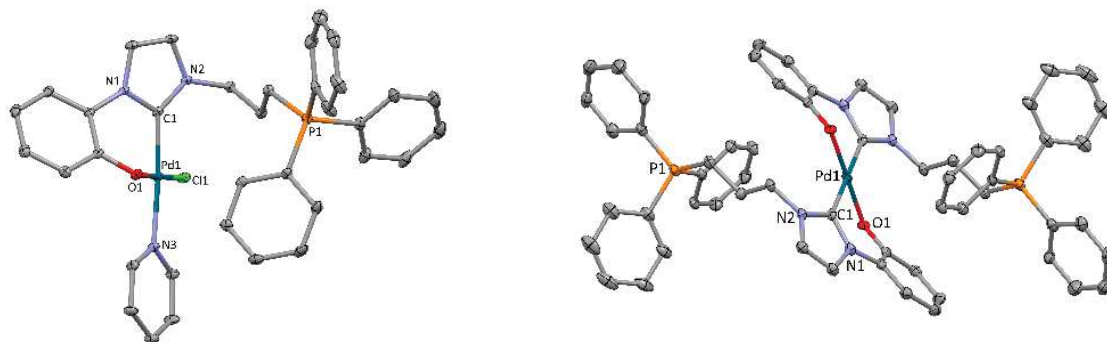


Figure 8. Vues en perspective de la partie cationique des complexes NHC de Pd(II) N-phosphonio-substitué [48](OTf) (à gauche) et [49](OTf)₂ (à droite) avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : [48](OTf) : C1-N1 = 1,359(3); C1-N2 = 1,344(3); C1-Pd1 = 1,965(3); O1-Pd1 = 2,0133(18); C11-Pd1 = 2,3162(6); N3-Pd1 = 2,127(2); N1-C1-N2 = 105,4(2); C1-Pd1-N3 = 172,79(10); O1-Pd1-C11 = 178,42(6); C1-Pd1-O1 = 84,21(9); C1-Pd1-C11 = 94,44 (8); [49](OTf)₂ : C1-N1 = 1,361(7); C1-N2 = 1,353(7); C1-Pd1 = 2,011(5); O1-Pd1 = 2,001(3); N1-C1-N2 = 104,0(4); C1-Pd1-C1 = 179,994; O1-Pd1-O1 = 179,994; C1-Pd1-O1 = 93,92(17).

Dans les deux complexes, l'atome de Pd(II) réside comme attendu dans un environnement plan-carré. Cependant, alors que dans le complexe [48](OTf), la position *trans* par rapport au NHC est occupée par la pyridine, dans le complexe centrosymétrique [49](OTf)₂, la position *trans* au NHC est occupée par un deuxième ligand NHC. Il convient de noter que les distances de liaison N₂C-Pd dans le complexe [49](OTf)₂ sont légèrement plus longues que celles observées dans le complexe [48](OTf) ([48](OTf) : C1-Pd1 = 1,965(3) Å; [49](OTf)₂ : C1-Pd1 = 2,011(5) Å), une différence qui peut être attribuée à l'existence de contraintes stériques et électrostatiques entre les ligands cationiques dans le complexe [49](OTf)₂, les deux fragments triarylphosphonium étant situés par ailleurs de part et d'autre du plan de coordination.

III-3-c- Synthèse et caractérisation d'un complexe *orthométallé* NHC-phénolate-ylure de phosphonium

Grâce aux conditions optimisées dans la série précédente, le complexe [48](OTf) a été facilement converti, avec un rendement de 85 %, en sa forme *orthométallée* **50** après ajout d'un excès de Cs₂CO₃ dans MeCN à 70 °C (Schéma 24). Le complexe *orthométallé* **50** a pu également être obtenu à partir du pré-ligand [47](OTf)₂ avec un rendement de 84 % en suivant une stratégie 'one-pot' (PdCl₂, Cs₂CO₃, MeCN, 90 °C). La grande stabilité observée à l'air et l'humidité, ainsi que la possibilité de le préparer à l'échelle du gramme font du complexe **50** un précurseur de choix pour accéder au complexe pince envisagé. Dans le complexe **50**, la coordination de l'ylure a été

confirmée en spectroscopie RMN ^{13}C , en particulier sur la base d'un doublet observé à champ fort à $\delta_{\text{CH}} = 13,8$ ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{CP}}$ de 40,2 Hz. Le fragment *orthométallé* est quant à lui mis en évidence par la présence des signaux RMN ^{13}C correspondants déblindés à $\delta_{\text{C}} = 182,2$ ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 37,2$ Hz) et $\delta_{\text{C}} = 137,1$ ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 119,7$ Hz). Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis d'établir la structure à l'état solide du complexe *orthométallé* **50** (Figure 9).

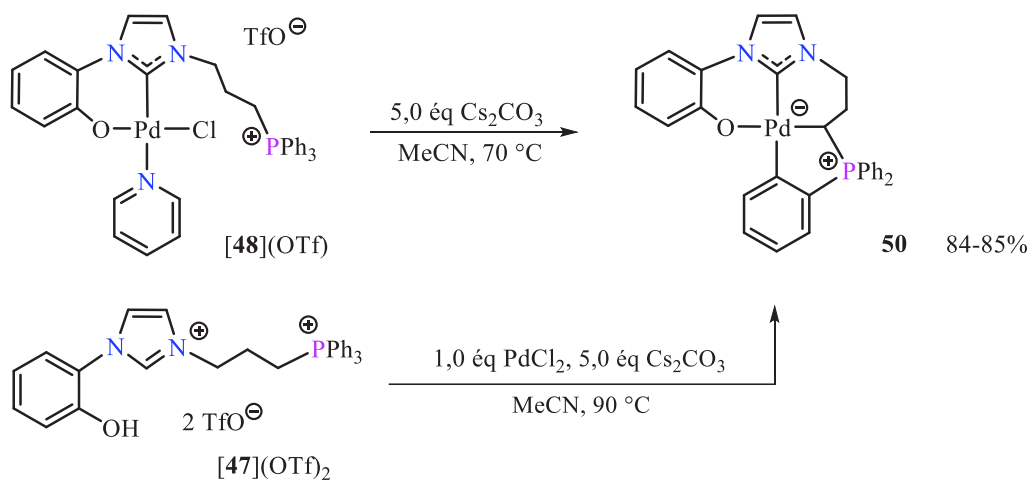


Schéma 24: Synthèse du complexe *orthométallé* de Pd(II) NHC-phénolate-ylure de phosphonium **50** à partir du complexe de Pd(II) NHC, phénolate N-phosphonio **[48](OTf)** ou du sel d'imidazolium **[47](OTf)₂**.

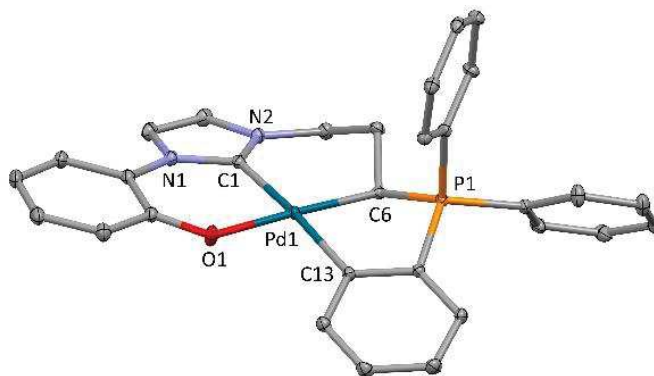


Figure 9. Vue en perspective du complexe *orthométallé* de Pd(II) NHC-phénolate-ylure de phosphonium **50** avec des ellipsoïdes thermiques représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis pour plus de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,3710(12); C1-N2 = 1,3522(13); P1-C6 = 1,7765(9); C1-Pd1 = 2,0107(10); O1-Pd1 = 2,0411(8); C6-Pd1 = 2,0593(9); C13-Pd1 = 2,0366(9); N1-C1-N2 = 104,85(8); C1-Pd1-C13 = 172,71(4); C6-Pd1-O1 = 177,95(3); C1-Pd1-O1 = 89,84(4); C6-Pd1-C13 = 87,77(4).

Il s'agit d'une espèce zwitterionique chélatante *C,C,C,O-*, où la charge positive portée par le phosphonium est compensée par la charge négative située sur le centre métallique. Afin d'accommoder une géométrie plan-carré autour de l'atome de Pd(II), la molécule est

globalement plane où seuls le phosphonium et un fragment CH₂ de la chaîne propyle s'écartent de la planéité. Le noyau NHC est situé en position *trans* par rapport au groupement phényle tandis que l'extrémité phénolate est en position *trans* par rapport au fragment ylure (C1-Pd1-C13 = 172,71(4)°; C6-Pd1-O1 = 177,95(3)°). Selon leur état d'hybridation respectif, les liaisons de coordination autour de l'atome de Pd se situent dans la gamme normale pour de tels groupements donneurs (NHC : C1-Pd1 = 2,0107(10) Å; RC₆H₄O⁻ : O1-Pd1 = 2,0411(8) Å; Ph₃P⁺CHR⁻ : C6-Pd1 = 2,0593(9) Å; RC₆H₄⁻ : C13-Pd1 = 2,0366(9) Å). Le paramètre tau (τ) qui reflète l'écart par rapport à une géométrie plan-carré a été calculé dans les deux cas. Les valeurs trouvées, respectivement de 0,091 et 0,065 dans les complexes [48](OTf) et **50**, proches de zéro, indiquent un faible écart par rapport à une géométrie plan-carré malgré la présence de structures contraintes.⁴⁶

III-3-d- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-phénolate-ylure de phosphonium

Pour évaluer les propriétés de donation du ligand pince *C,C,O*-, la même stratégie séquentielle que celle développée dans les deux séries précédentes a été envisagée. Suite à deux transformations sélectives, les complexes pinces [51](OTf) et [52](OTf) ont été obtenus avec des rendements élevés à partir du complexe *orthométallé* **50** par clivage acide de la liaison C_{phényle}-Pd, suivi du déplacement nucléophile du co-ligand MeCN par l'isonitrile *t*BuNC (Schéma 25).

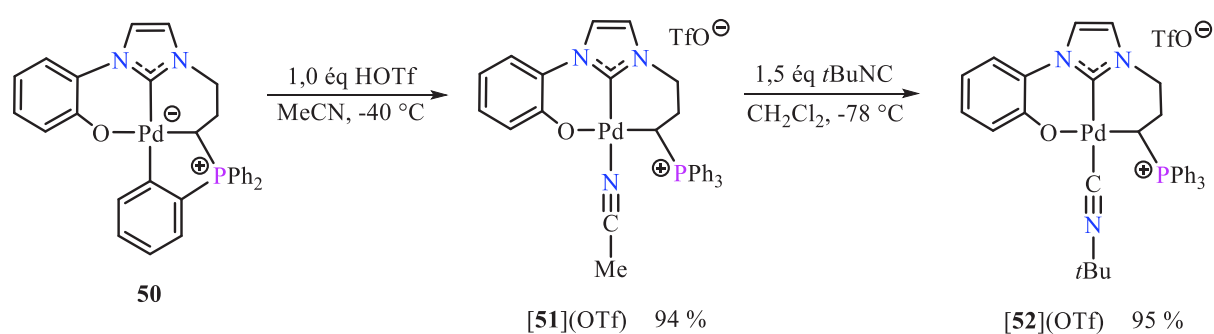


Schéma 25: Synthèse des complexes pinces de Pd(II) NHC-phénolate-ylure de phosphonium [51](OTf) et [52](OTf) à partir du complexe *orthométallé* **50** par ajouts successifs de HOTf et *t*BuNC.

⁴⁶ L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.

Lors de la réaction d'échange au niveau du centre de Pd(II) (MeCN vs. *t*BuNC), les déplacements chimiques en RMN ^{31}P restent essentiellement inchangés avec la présence d'un singulet dans la même zone (**50**: $\delta_{\text{P}} = +33,8$ ppm; [**51**](OTf) : $\delta_{\text{P}} = +29,0$ ppm; [**52**](OTf) : $\delta_{\text{P}} = +31,8$ ppm). Dans tous les cas, les spectres RMN ^{13}C se caractérisent par l'existence d'un doublet à champ faible dans la zone des ylures coordonnés (**50**: $\delta_{\text{CH}} = 13,8$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 40,2$ Hz); [**51**](OTf) : $\delta_{\text{CH}} = 5,7$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 32,2$ Hz); [**52**](OTf) : $\delta_{\text{CH}} = 3,3$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 32,7$ Hz)). Alors que dans le complexe [**51**](OTf), la présence de l'acétonitrile coordonné a été confirmée par la résonance RMN ^{13}C correspondante ($\delta_{\text{C}} = 2,2$ ppm dans CD_2Cl_2), dans [**52**](OTf), la coordination de l'isonitrile a été mise en évidence par la bande IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ caractéristique à 2207 cm^{-1} en solution dans CH_2Cl_2 . Comme en série bis(NHC)-ylure, aucune formation d'adduit Pd-CO n'a été observée lorsque le complexe [**51**](OTf) a été traité avec du monoxyde de carbone dans CH_2Cl_2 .

III-4- Système NHC/phosphine/ylure de phosphonium

III-4-a- Synthèse et caractérisation des pré-ligands imidazolium-phosphine-phosphonium

Tirant profit de la méthode de synthèse mise au point précédemment, une nouvelle famille de ligands pinces construite à partir d'un coeur NHC associé à des bras phosphine et ylure de phosphonium a été envisagée. Dans un premier temps, l'imidazole N-substitué par un fragment oxide de phosphine **53**⁴⁷ a été traité avec le phosphonium commercial [**1**]Br dans le DMF à $120\text{ }^\circ\text{C}$ conduisant au sel d'imidazolium correspondant [**54**]Br₂ isolé avec un rendement de 95 %. (Schéma 26).

⁴⁷ A. Plikhta, A. Pöthig, E. Herdtweck, B. Rieger, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9517.

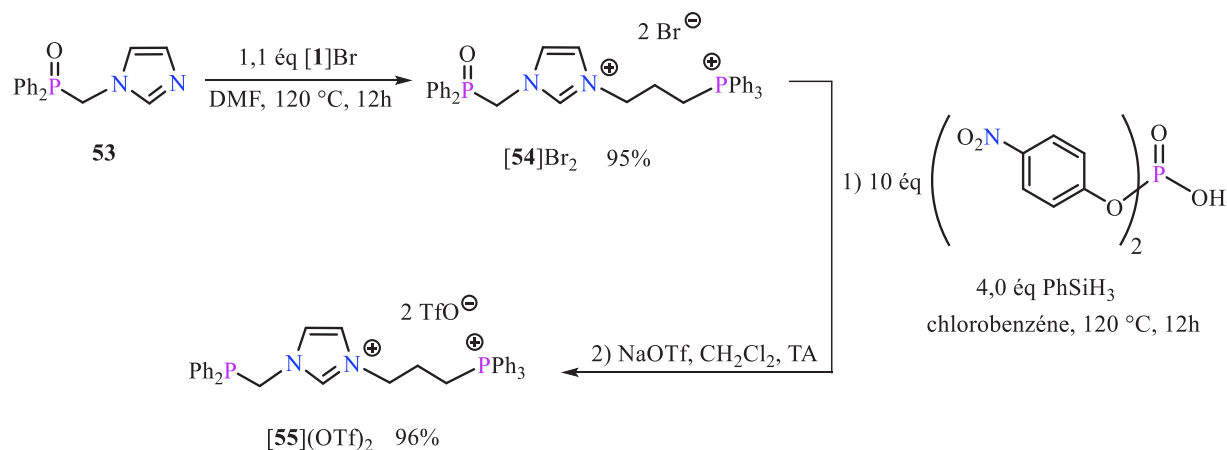


Schéma 26: Préparation du sel d'imidazolium $[\mathbf{55}](\text{OTf})_2$ à partir de l'imidazole $\mathbf{53}$ N-substitué par un fragment oxyde de phosphine.

Le spectre RMN ^{31}P du dication $[\mathbf{54}]\text{Br}_2$ se caractérise par deux signaux à $\delta_{\text{P}} = + 24,4$ ppm et $\delta_{\text{P}} = + 26,2$ ppm en parfait accord avec la présence respective des fragments triphénylphosphonium et oxyde de diphenylphosphine. La structure de ce dication $[\mathbf{54}]\text{Br}_2$ a été confirmée par une étude par diffraction des rayons X (Figure 10).

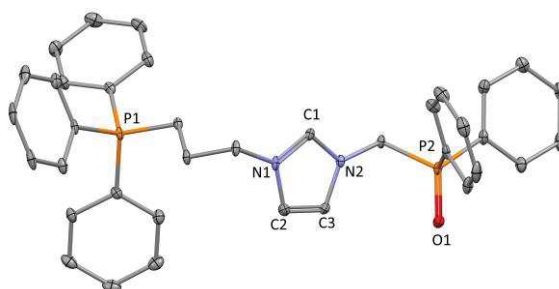


Figure 10: Vues en perspective de la partie cationique du N-phosphonio-imidazole $[\mathbf{54}]\text{Br}_2$ avec des ellipsoïdes thermiques dessinés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis par souci de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés: C1-N1 = 1.330(5); C1-N2 = 1.337(5); C2-C3 = 1.360(6); P2-O1 = 1.487(3); N1-C1-N2 = 108.1(4).

Dans un deuxième temps, l'extrémité oxyde de phosphine du sel $[\mathbf{54}]\text{Br}_2$ a été sélectivement réduite en extrémité phosphine par ajout d'un excès de phénylsilane en présence du bis(N-phosphino)-bis(4-nitrophényl)phosphate agissant comme organo-catalyseur dans le chlorobenzène à 120 °C.⁴⁸ Le produit brut $[\mathbf{55}]\text{Br}_2$ obtenu a été quantitativement transformé en son sel de triflate plus soluble $[\mathbf{55}](\text{OTf})_2$ par addition de NaOTf dans CH_2Cl_2 (Schéma 26).

⁴⁸ Y. Li, L.-Q. Lu, S. Das, S. Pisiewicz, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18325.

La réduction de l'oxyde de phosphine est apparente en RMN ^{31}P par la présence d'un singulet à champ faible à $\delta_{\text{P}} = -12,3$ ppm en faveur du fragment diphenylphosphine. Le signal de l'extrémité phosphonium reste quant à lui quasiment inchangé à $\delta_{\text{P}} = +23,9$ ppm. La structure du sel d'imidazolium **[55]**(OTf) $_2$ a été confirmée également par une analyse par spectroscopie de masse (**55** $^+$: m/z : 719,2 [M – OTf] $^+$).

III-4-b- Synthèse et caractérisation d'un complexe *orthométallé* NHC-phosphine-ylure de phosphonium

Afin d'accéder au complexe pince désiré, une stratégie 'one-pot' de complexation du pré-ligand **[55]**(OTf) $_2$ a été sélectionnée. Ainsi, par addition d'un équivalent du précurseur métallique PdCl $_2$ en présence d'un excès de Cs $_2$ CO $_3$ dans CH $_3$ CN à 40 °C, le complexe *orthométallé* **[56]**(OTf) a été isolé avec un rendement de 60 % (Schéma 27).

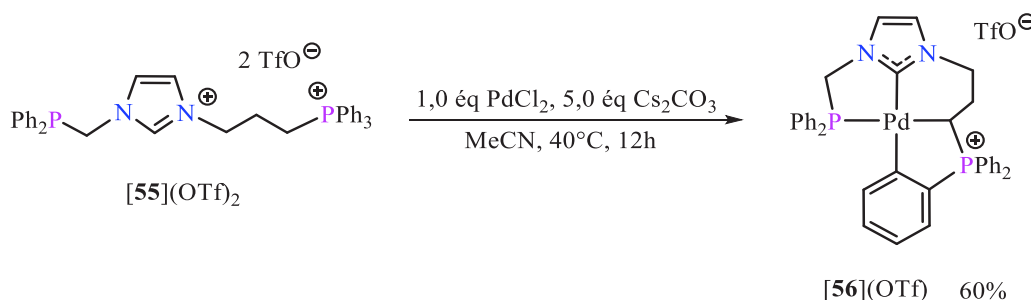


Schéma 27: Synthèse du complexe de Pd(II) *orthométallé* NHC-phosphine-ylure de phosphonium **[56]**(OTf) à partir du pré-ligand **[55]**(OTf) $_2$.

Le spectre RMN ^{31}P du complexe **[56]**(OTf) montre la présence de deux doublets à $\delta_{\text{P}} = +34,4$ ppm (d, $^3J_{\text{PP}} = 16,5$ Hz) et $\delta_{\text{P}} = +43,3$ ppm (d, $^3J_{\text{PP}} = 16,5$ Hz) en accord avec la séquence [P-Pd-C-P $^+$]. Dans le spectre RMN ^{13}C , l'atome de carbone N $_2$ C-Pd est observé à $\delta_{\text{C}} = 178,8$ ppm sous forme d'un doublet de doublets (dd, $J_{\text{CP}} = 12,1$ et 6,3 Hz) et les atomes de carbone caractéristiques du fragment *orthométallé* à $\delta_{\text{C}} = 175,8$ ppm (dd, $^2J_{\text{CP}} = 35,2, 6,2$ Hz) et $\delta_{\text{C}} = 139,3$ ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 117,6$ Hz). Le caractère cationique de ce complexe est confirmé par spectroscopie de masse (**56** $^+$: m/z : 673,1 [M – OTf] $^+$).

III-4-c- Synthèse et caractérisation des complexes pinces NHC-phosphine-ylure de phosphonium

Le complexe *orthométallé* [56](OTf) a été ensuite facilement transformé en ses complexes pinces [57](OTf)₂ et [58](OTf)₂ par protonation sélective de la liaison Pd-C_{phényle} suivi du déplacement nucléophile du co-ligand MeCN par l'isonitrile *t*BuNC (Schéma 28).

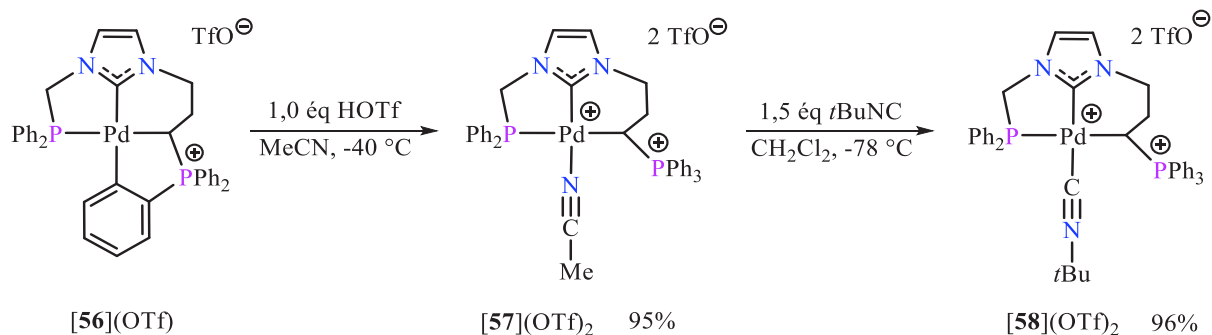


Schéma 28: Synthèse des complexes pinces de Pd(II) NHC-phosphine-ylure de phosphonium [57](OTf)₂ et [58](OTf)₂ par ajouts successifs de HOTf et *t*BuNC à partir du complexe *orthométallé* [56](OTf).

Les déplacements chimiques RMN ³¹P de ces complexes sont peu impactés au sein de la série ([56](OTf) : $\delta_{\text{P}(\text{PPh}_3)} = +34,4$ ppm, $\delta_{\text{P}(\text{PPh}_2)} = +43,3$ ppm; [57](OTf)₂ : ($\delta_{\text{P}(\text{PPh}_3)} = +31,1$ ppm, $\delta_{\text{P}(\text{PPh}_2)} = +42,5$ ppm; [58](OTf)₂ : $\delta_{\text{P}(\text{PPh}_3)} = +34,2$ ppm ; $\delta_{\text{P}(\text{PPh}_2)} = +45,2$ ppm). Dans tous les cas, les spectres RMN ¹³C indiquent l'existence d'un doublet de doublet à champ relativement fort dans la zone des ylures coordonnés ([56](OTf): $\delta_{\text{CH}} = 25,4$ (dd, $J_{\text{CP}} = 85,1$ et $41,3$ Hz); [57](OTf)₂: $\delta_{\text{CH}} = 14,6$ (dd, $J_{\text{CP}} = 95,1$ et $30,8$ Hz); [58](OTf)₂: $\delta_{\text{CH}} = 12,1$ (dd, $J_{\text{CP}} = 90,3$ et $34,3$ Hz)). En solution dans CH₂Cl₂, le complexe [57](OTf)₂ se caractérise par la présence de la bande IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ à 2197,6 cm⁻¹ dans la zone classique des isonitriles coordonnés. Il est à noter qu'ici également, comme en séries bis(NHC)-ylure et NHC-phénolate-ylure, aucune formation d'adduit Pd-CO n'a été observée lorsque le complexe pince [57](OTf)₂ a été traité avec un excès de monoxyde de carbone dans une solution de CH₂Cl₂. Le ligand pince NHC-bis(ylure) est définitivement le seul ligand pince capable de stabiliser un complexe Pd-CO.

Suite à la synthèse de ces différents systèmes pinces (NHC-bis(ylure), bis(NHC)-ylure, NHC-ylure-phénolate, NHC-phosphine-ylure), il est intéressant de remarquer que nous avons donc pu développer une méthodologie de synthèse générale, indépendante de la nature des extrémités coordinantes.

IV- Spectroscopie IR, voltampérométrie cyclique et études théoriques d'une série de complexes pinces de Pd(II).

Les valeurs expérimentales des fréquences $\nu_{C\equiv N}$ dans les spectres IR des complexes de Pd [46](OTf)₂ ($\nu_{C\equiv N}$ 2206 cm⁻¹) et [52](OTf) ($\nu_{C\equiv N}$ 2207 cm⁻¹) indiquent que les ligands C,C,C-bis(NHC)-ylure de phosphonium et C,C,O- NHC-phénolate-ylure de phosphonium ont un caractère donneur similaire. Cependant, ces valeurs, qui apparaissent à une fréquence plus élevée que celle du complexe Pd-CN*t*Bu du ligand bis(ylure)-NHC ([39](OTf)₂: $\nu_{C\equiv N}$ 2194 cm⁻¹), suggèrent également que la substitution d'un NHC ou d'un phénolate par un ylure de phosphonium augmente de manière significative le caractère donneur des ligands pinces correspondants. Cette tendance est conforme aux études précédentes menées dans une famille isoélectronique de complexes de Rh(CO)₂ C,C- chélatants de structure générale [*o*-C₆H₄A_aB_bRh(CO)₂](OTf) (A = NHC; B = Ph₂P⁺CH₂⁻).⁴⁹⁻⁵⁰ Il est à noter que la valeur de la fréquence IR $\nu_{C\equiv N}$ dans le complexe [58](OTf)₂ à ligand P,C,C- phosphine-NHC-ylure de phosphonium ($\nu_{C\equiv N}$ 2198 cm⁻¹) est plus faible qu'anticipée ce qui pourrait être dû à une taille de métalacycle différente (cycle à 5 vs. cycle à 6 dans tous les autres cas) qui rend de ce fait la comparaison entre les systèmes délicate.

Les fréquences ν_{CN} et ν_{CO} pour l'ensemble de ces complexes de Pd cationiques ont été calculées par DFT au niveau PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd) par le Dr Christine Lepetit (Schéma 29). Un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les fréquences IR ν_{CN} a été obtenu avec un écart constant de l'ordre de 8-9 cm⁻¹. Les fréquences d'élongation ν_{CN} et ν_{CO} calculées confirment par ailleurs le fort caractère donneur des ylures de phosphonium comme l'illustre le complexe Pd-CO observé expérimentalement uniquement dans le cas du ligand bis(ylure). Dans les deux séries, les valeurs calculées sont parfaitement en accord avec la tendance expérimentale, à savoir les propriétés de donation plus élevées du ligand pince NHC-bis(ylure) et des propriétés électroniques similaires pour les ligands bis(NHC)-ylure et NHC-ylure-phénolate.

⁴⁹ Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8406.

⁵⁰ Y. Canac, C. Lepetit, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 667.

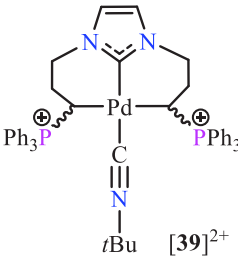
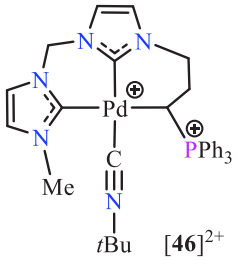
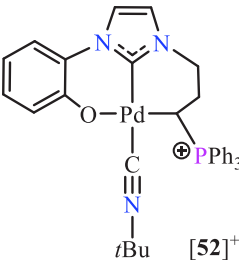
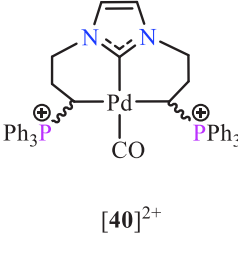
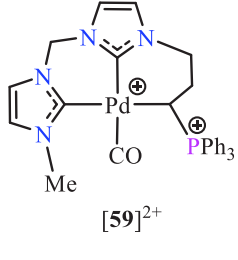
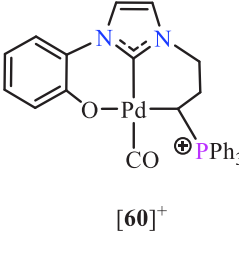
			
$\nu_{\text{CN}} (\text{exp.})$	2194	2206	2207
$\nu_{\text{CN}} (\text{DFT})$	2199, 2207	2215	2215
			
$\nu_{\text{CO}} (\text{exp.})$	2114	–	–
$\nu_{\text{CO}} (\text{DFT})$	2076, 2079	2095	2097

Schéma 29: Fréquences d'élongation ν_{CN} et ν_{CO} expérimentales (CH_2Cl_2) et calculées. Les complexes $\mathbf{39}^{2+}$ et $\mathbf{40}^{2+}$ existent sous forme d'un mélange deux diastéréoisomères (formes *méso*- et *dl*-). Niveau de calcul utilisé : PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd).

Considérant que le potentiel d'oxydation (E_{ox}) d'un complexe reflète généralement les propriétés électroniques de ses ligands, les complexes pinces Pd-NCCH₃ en série NHC-bis(ylure) $\mathbf{[38]}(\text{OTf})_2$, bis(NHC)-ylure $\mathbf{[45]}(\text{OTf})_2$ et NHC-ylure-phénolate $\mathbf{[51]}(\text{OTf})$, ainsi que leur formes *orthométallées* correspondantes ont été étudiées par voltampérométrie cyclique. Tous les processus étudiés sont irréversibles avec les valeurs E_{p}^{ox} qui varient en fonction du caractère donneur de la pince (dans CH_3CN : $\mathbf{[38]}(\text{OTf})_2$: $E_{\text{ox}} = +1,6 \text{ V/ECS}$; $\mathbf{[45]}(\text{OTf})_2$: $E_{\text{ox}} = +1,9 \text{ V/ECS}$; $\mathbf{[51]}(\text{OTf})$: $E_{\text{ox}} = +2,1 \text{ V/ECS}$), le ligand NHC-bis(ylure) dans le complexe $\mathbf{[38]}(\text{OTf})_2$ étant le système le plus riche en électrons et donc le plus facile à oxyder. La même tendance a été mise en évidence pour les dérivés *orthométallés* correspondants (dans CH_3CN : $\mathbf{[35]}(\text{OTf})$: $E_{\text{ox}} = +1,2 \text{ V/ECS}$; $\mathbf{[44]}(\text{OTf})$: $E_{\text{ox}} = +1,5 \text{ V/ECS}$; $\mathbf{50}$: $E_{\text{ox}} = +1,8 \text{ V/ECS}$). Ces données électrochimiques sont en accord avec les valeurs IR mesurées et calculées pour les complexes Pd-CN*t*Bu et Pd-CO et semblent indiquer que l'événement rédox se produit au niveau du centre métallique.

Les orbitales frontières des complexes pinces de Pd ont été déterminées en série Pd-CN*t*Bu et Pd-CO. Les orbitales occupées de plus haute énergie (HOMOs) des adduits Pd-2CN*t*Bu et Pd-CO sont représentées sur la Figure 11 suivante.

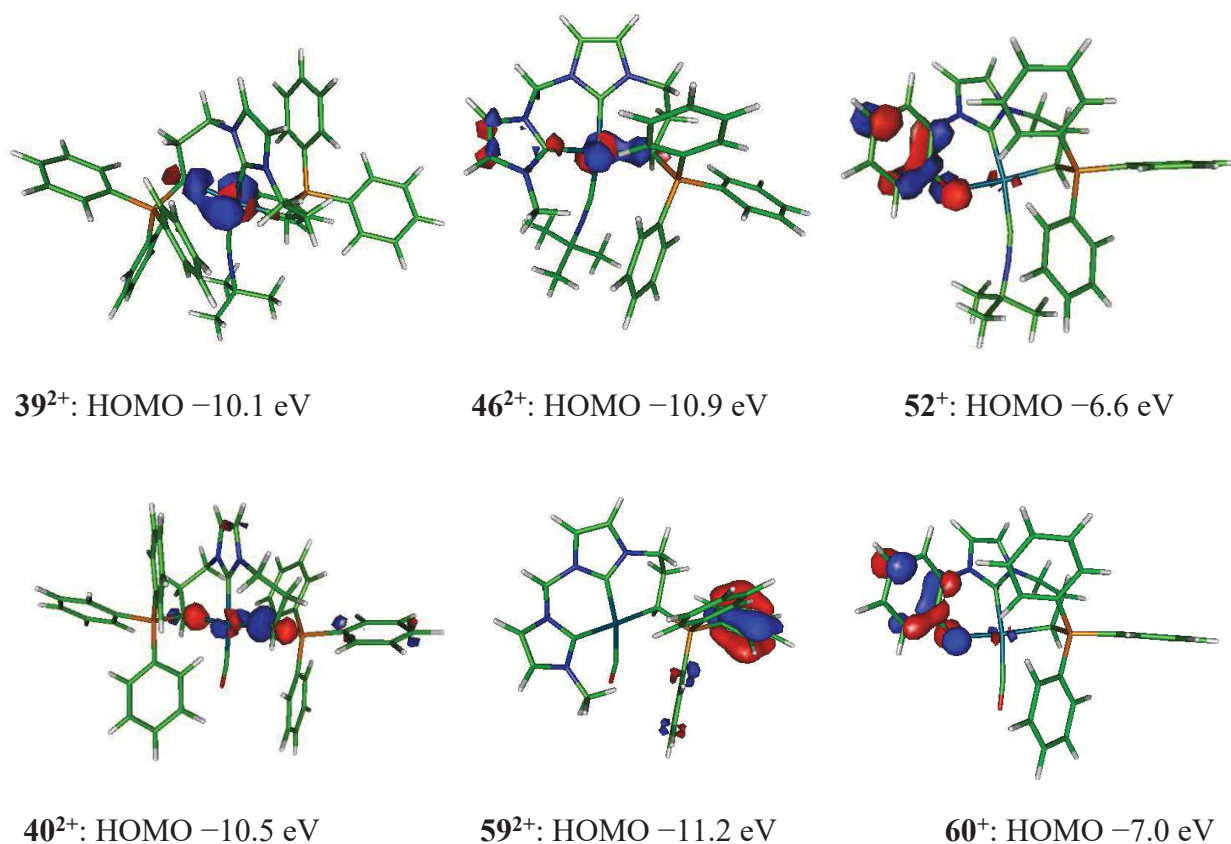


Figure 11. Représentation des orbitales HOMOs des complexes pinces de Pd(II) en série isonitrile (en haut) et carbonyle (en bas) portant des ligands NHC-bis(ylure) (gauche), bis(NHC)-ylure (milieu) et NHC-ylure-phénolate (droite) avec les valeurs d'énergies correspondantes. Pour les complexes **39²⁺** et **40²⁺**, seules les orbitales HOMOs des isomères *dl* sont représentées. Niveau de calcul utilisé : PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd).

En série isonitrile, les HOMOs des complexes de Pd **39²⁺** et **46²⁺** contenant les ligands carbonés bis(ylure) et bis(NHC) impliquent une forte contribution des orbitales du centre métallique et de l'atome de carbone du fragment ylure fortement donneur rendant compte ainsi de la liaison σ *Csp*³-Pd (Figure 11, haut). Conformément à la richesse électronique des ligands pinces, le remplacement d'un NHC par un ylure de phosphonium induit un déplacement de la HOMO vers une énergie plus élevée (**39²⁺**: -10,1 eV vs. **46²⁺**: -10,9 eV). Cette variation est également cohérente avec la charge formelle de l'atome de palladium : 0 dans **39²⁺** et +1 dans **46²⁺**, l'état d'oxydation du métal (Pd(II)) et la charge globale des complexes (+2) restant identiques. Comme la forme des HOMOs peut être liée à l'interaction ligand-métal, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières dans les complexes **39²⁺** et **46²⁺** peuvent être corrélées avec les propriétés électroniques des ligands pinces *C,C,C*- correspondants,

suivant ainsi la même tendance que les fréquences IR ν_{CN} et ν_{CO} et les potentiels d'oxydation. En revanche, dans le complexe **52**⁺, l'orbitale HOMO est fortement localisée sur le système aromatique et la paire d'électrons libre de l'atome d'oxygène du fragment phénolate, avec une contribution négligeable de l'atome de Pd. Les orbitales moléculaires présentant une contribution significative du centre métallique et du fragment ylure sont ici déplacées vers des niveaux plus bas en énergie, comme l'illustrent les énergies des orbitales HOMO-15 (-9,9 eV) et HOMO-16 (-10,0 eV). L'orbitale HOMO dans le complexe **52**⁺ a une énergie nettement supérieure (-6,6 eV) à celles des systèmes pinces carbonés (**39**²⁺ : -10,1 eV; **46**²⁺ : -10,9 eV). Cette différence peut être attribuée en partie à la charge globale différente (**52**⁺ : +1; **39**²⁺ et **46**²⁺ : +2). Comme l'orbitale HOMO ne rend pas compte convenablement de l'interaction ligand-métal dans le complexe **52**⁺, son énergie ne peut donc être directement reliée aux propriétés électroniques du ligand et donc aux valeurs des fréquences IR ν_{CN} et ν_{CO} . En termes d'énergie relative des HOMOs, la même tendance générale a été constatée dans les adduits Pd-CO (Figure 11, bas) avec les énergies suivantes pour les complexes **40**²⁺ (-10,5 eV), **59**²⁺ (-11,2 eV) et **60**⁺ (-7,0 eV). Cependant alors que la HOMO est principalement localisée sur la partie phénolate dans le complexe **60**⁺ et sur le centre métallique et l'ylure dans le complexe **40**²⁺, dans le cas du complexe bis(NHC)-ylure **59**²⁺, la HOMO est fortement localisée sur un des substituants P⁺-phényle semblant indiquer l'aptitude ce dernier à subir facilement une réaction d'*orthomé*tallation, comme observé expérimentalement.

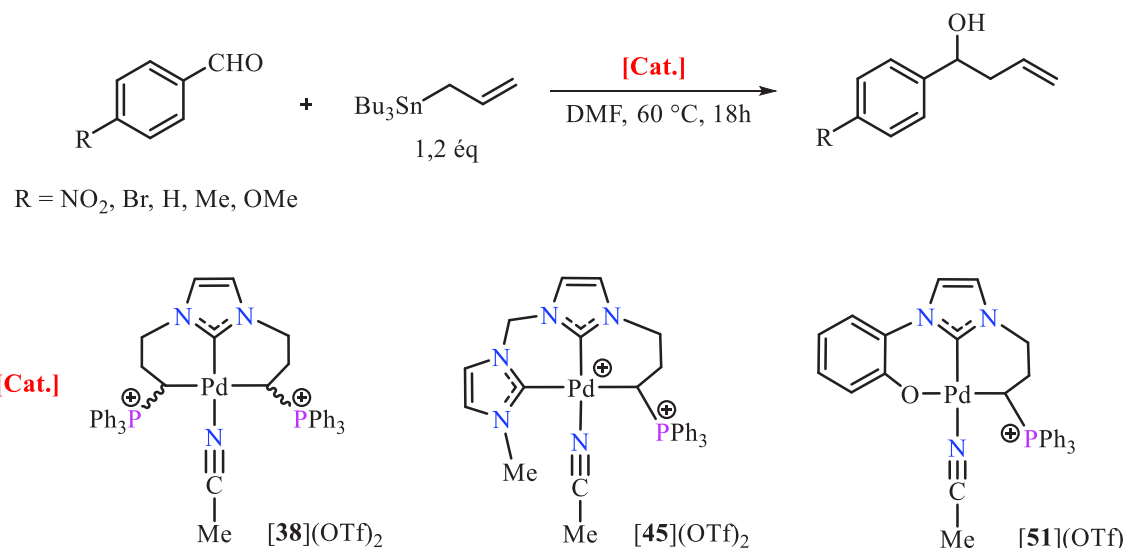
V- Applications catalytiques des complexes pinces de Pd(II) en réaction d'allylation des aldéhydes

Pour évaluer le rôle de la structure du ligand pince dans nos complexes de Pd(II) sur les propriétés catalytiques, la réaction d'allylation des aldéhydes en présence de tributyl(allyl)étain a été sélectionnée. Il a en effet été rapporté que cette transformation était efficacement catalysée par des complexes pinces de Pd(II) portant des ligands fortement σ -donneurs.⁵¹ Ces derniers contribuent à augmenter la densité électronique au niveau du métal et donc le caractère nucléophile du fragment allyle dans un complexe pince η^1 -allyle identifié comme l'espèce catalytiquement active.⁵²

⁵¹ N. Selander, K. J. Szabó, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048.

⁵² a) N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabó, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3656; b) N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabó, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026.

Dans notre cas, les réactions ont été réalisées avec divers aldéhydes *para*-substitués (R = NO₂, Br, H, Me, OMe) caractérisés par des propriétés électroniques différentes en présence de quantités catalytiques des complexes pinces [38](OTf)₂, [45](OTf)₂ et [51](OTf) à ligand ylure de phosphonium dans le DMF à 60 °C pendant 18 heures (Tableau 2).



Entrées	R	Catalyseur	Charge [mol%]	Conversion par RMN ¹ H (Rendement isolé)
1	NO ₂	[45](OTf) ₂	5	50 (40)
2	NO ₂	[51](OTf)	5	> 98 (92)
3	NO ₂	[51](OTf)	1	78 (74)
4	NO ₂	[38](OTf) ₂	5	> 98 (97)
5	NO ₂	[38](OTf) ₂	1	86 (78)
6	NO ₂	[38](OTf) ₂	0,5	80 (70)
7	NO ₂	[38](OTf) ₂	0,1	46 (40)
8	NO ₂	-	-	11
9	Br	[45](OTf) ₂	5	35
10	Br	[51](OTf)	5	66 (57)
11	Br	[38](OTf) ₂	5	91 (85)
12	Br	[38](OTf) ₂	1	34
13	Br	-	-	0
14	H	[45](OTf) ₂	5	30
15	H	[51](OTf)	5	58 (42)
16	H	[38](OTf) ₂	5	81 (75)

17	H	[38](OTf) ₂	1	60 (54)
18	H	-	-	0
19	Me	[45](OTf) ₂	5	20
20	Me	[51](OTf)	5	57 (45)
21	Me	[38](OTf) ₂	5	62 (55)
22	MeO	[45](OTf) ₂	5	10
23	MeO	[51](OTf)	5	19
24	MeO	[38](OTf) ₂	5	56 (45)

Tableau 2: Alkylation catalytique d'aldéhydes catalysée par des complexes pinces de Pd à base d'ylure de phosphonium [38](OTf)₂, [45](OTf)₂ et [51](OTf).

Quel que soit l'aldéhyde, le complexe de Pd bis(ylure) [38](OTf)₂ a démontré l'activité catalytique la plus élevée, le complexe bis(NHC)-ylure [45](OTf)₂ étant le moins actif. Par exemple, le benzaldéhyde est converti avec un rendement de 81 % après 18 heures à 60 °C lorsque le complexe [38](OTf)₂ est utilisé comme catalyseur (5,0 mol%, entrée 16), alors que dans les mêmes conditions, les complexes [45](OTf)₂ et [51](OTf) conduisent au produit de couplage souhaité avec des rendements de 30 et 58%, respectivement (entrées 14-15). Avec le complexe [38](OTf)₂, la charge catalytique peut être abaissée à 1,0 mol% tout en conservant un rendement acceptable (60 %, entrée 17). Les alcools homo-allyliques ont été obtenus avec des rendements plus élevés à partir d'aldéhydes activés, tels que les *para*-NO₂ et *para*-Br benzaldéhydes. De façon intéressante, le *para*-nitrobenzaldéhyde a pu être correctement converti en présence de 0,5 mol% du complexe [38](OTf)₂ (80 %, entrée 6), ce qui a permis de réduire la charge catalytique à 0,1 mol% (46 %, entrée 7). Comme prévu, les benzaldéhydes désactivés électroniquement (R = Me et OMe) se sont avérés beaucoup moins réactifs, le complexe bis(ylure) [38](OTf)₂ permettant cependant la formation des produits de couplage correspondants avec des rendements de 62 et 56 % en utilisant une charge catalytique de 5 mol% (entrées 21 et 24).

Il est à noter que l'activité catalytique du complexe [38](OTf)₂ est comparable à celle signalée avec les complexes anioniques [PCP] de Pd(II),⁵¹⁻⁵² mais est plus élevée que celle observée avec des complexes NHC de Pd(II).⁵³ De plus, il est important de signaler qu'au cours de l'ensemble de nos tests catalytiques, aucune formation de précipité noir insoluble n'a été

⁵³a) S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485; b) N. T. Barzack, R. E. Grote, E. R. Jarvo, *Organometallics* **2007**, *26*, 4863.

observée, ce qui exclut donc *à priori* la formation de nanoparticules de Pd(0) connues pour être catalytiquement actives.

Ces résultats indiquent par conséquent que la structure des ligands pinces dans nos complexes de Pd influence de manière significative les propriétés catalytiques. La supériorité du complexe **[38]**(OTf)₂ peut être attribuée aux propriétés de donation plus élevées du ligand pince C,C,C- NHC-bis(ylure) qui favoriserait l'attaque nucléophile de l'intermédiaire pince η^1 -Pd-allyle sur l'aldéhyde. Ces résultats sont en accord avec les fréquences IR ν_{CN} et ν_{CO} expérimentales et calculées. Avec un caractère donneur similaire, la différence d'activité observée entre les complexes **[45]**(OTf)₂ et **[51]**(OTf) suggère également que d'autres facteurs peuvent jouer un rôle et qu'un bon équilibre dans le système catalytique est généralement nécessaire afin que toutes les étapes élémentaires du cycle catalytique soient positivement impactées.

Pour préciser le mécanisme de cette transformation catalytique, des réactions stoechiométriques ont été réalisées dans un deuxième temps à partir du complexe bis(ylure) **[38]**(OTf)₂. La stabilité de **[38]**(OTf)₂ dans le DMF à 60 °C pendant 18 heures a d'abord été confirmée par un suivi RMN ³¹P. En présence d'une quantité stoechiométrique de benzaldéhyde dans le DMF à 60 °C pendant 18 heures, le complexe **[38]**(OTf)₂ s'est révélé non réactif. En revanche, l'addition sur le complexe **[38]**(OTf)₂ d'une quantité stoechiométrique de tributyl(allyl)étain dans les mêmes conditions a conduit à la formation du complexe *orthométallé* **[35]**(OTf) (Schéma 30). Ce résultat est en faveur de la formation du complexe pince η^1 -allyl-Pd **[61]**(OTf), qui en l'absence d'un électrophile, se stabiliserait par un processus d'*orthométallation*, le co-ligand allyle enrichi par le ligand jouant alors le rôle de base interne. Cette réactivité est confirmée par la conversion complète du complexe **[38]**(OTf)₂ en sa forme *orthométallée* **[35]**(OTf) après ajout de la base KHMDS dans le THF. Conformément à sa stabilité importante et au rôle joué par le ligand η^1 -allyle dans l'intermédiaire de Pd **[61]**(OTf), le pré-catalyseur **[38]**(OTf)₂ peut être récupéré en mélange avec sa forme *orthométallée* **[35]**(OTf) après catalyse par une extraction avec CH₂Cl₂.

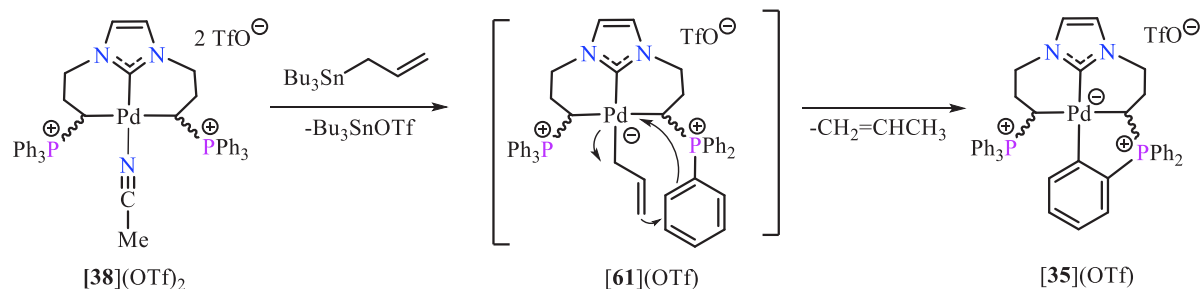


Schéma 30: Mécanisme proposé pour la formation du complexe *orthométallé* $[35](OTf)$ à partir du complexe pince $[38](OTf)_2$ en présence de tributyl(allyl)étain.

Afin d'étudier plus en détail le rôle du ligand pince bis(y lure), des études DFT complémentaires ont été entreprises sur l'intermédiaire catalytique η^1 -allyl-Pd 61^+ au niveau de calcul PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd) (Figure 12).

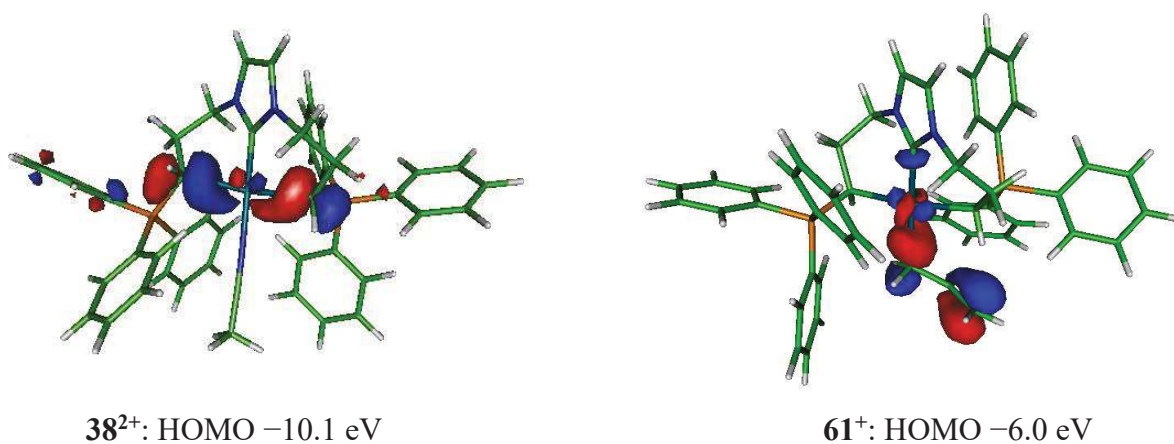
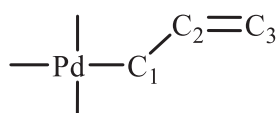


Figure 12. Représentation des HOMOs du pré-catalyseur 38^{2+} et de l'intermédiaire pince η^1 -allyl-Pd 61^+ avec les valeurs d'énergie correspondantes. Dans les deux cas, seules les HOMOs des isomères *dl* sont représentés. Niveau de calcul utilisé : PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd).

La différence d'énergie constatée entre les orbitales frontières du complexe 61^+ et celles du pré-catalyseur 38^{2+} est cohérente avec la différence de charge globale [61^+ (+1) et 38^{2+} (+2)], les niveaux des orbitales moléculaires de 61^+ étant en effet déplacés vers des énergies plus élevées par rapport à celles de 38^{2+} comme l'illustrent les énergies relatives des HOMOs (38^{2+} : $-10,1$ eV ; 61^+ : $-6,0$ eV). Un examen attentif indique également un changement significatif dans la nature des HOMOs, à savoir que la HOMO initialement localisée au niveau des deux liaisons Csp^3 -Pd dans le complexe 38^{2+} est maintenant fortement localisée sur le fragment η^1 -

allyl coordonné dans l'intermédiaire **61**⁺, ce qui suggère une interaction préférentielle du fragment allyle avec les électrophiles tels que les aldéhydes. Sur la base de ces résultats, la réactivité chimique de l'intermédiaire **61**⁺ a été étudiée plus en détails à l'aide des fonctions de Fukui f condensées sur la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) ou sur les bassins de la fonction de localisation des électrons (ELF) (Tableau 3).



	Pd	C1	C2	C3
Atomic charges (QTAIM)	-0,4	-0,3	-0,1	-0,2
f_{QTAIM}	0,16	0,25	0,08	0,29
f_{ELF}	C(Pd): 0,13	V(Pd, C1): 0,17	-	V(C2,C3): 0,22

Tableau 3: Valeurs sélectionnées des charges atomiques QTAIM et des fonctions de Fukui f condensées sur les bassins QTAIM et ELF pour le ligand η^1 -allyl dans le complexe de Pd **61**⁺. Niveau de calcul utilisé : PBE-D3/6-31G**/LANL2DZ*(Pd).

La valeur f_{ELF} la plus élevée (0,22) est obtenue pour le bassin de valence ELF des terminaisons allyliques V(C2, C3), ce qui suggère qu'il s'agit de la liaison la plus sensible à l'attaque électrophile. Elle est étayée par le fait que f_{QTAIM} prend sa valeur maximale pour l'atome de carbone C3 ($f_{\text{QTAIM}}(\text{C3}) = 0,29$), en accord avec la réactivité observée expérimentalement et avec les calculs précédents effectués sur des modèles apparentés.^{53b}

VI- Complexes pinces à cœur ylure de phosphonium

La stratégie de synthèse développée jusqu'à présent nous a permis d'accéder à une nouvelle famille de systèmes pinces à cœur NHC possédant une ou bien deux extrémités ylures de phosphonium. Dans cette dernière partie, nous allons décrire une nouvelle méthode simple et directe permettant de préparer des systèmes pinces inédits construits à partir d'un cœur ylure de phosphonium (Schéma 31).

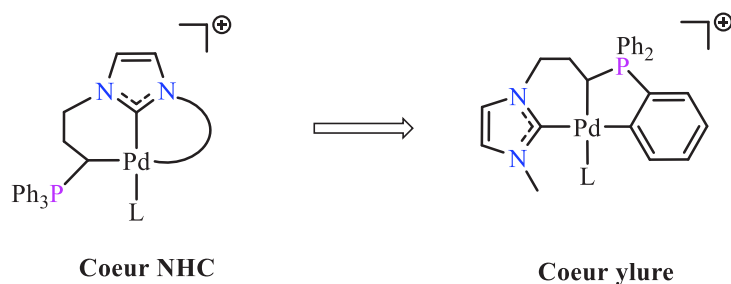


Schéma 31: Représentation des systèmes pinces déjà synthétisés à cœur NHC (à gauche) et envisagés à cœur ylure (à droite).

VI-1- Synthèse et caractérisation d'un complexe pince à cœur ylure de phosphonium

De façon inattendue, le traitement du pré-ligand [2](OTf)₂ avec une quantité stoechiométrique de PdCl₂ en présence d'un excès de Cs₂CO₃ dans MeCN à 70 °C a conduit directement au complexe pince [62](OTf) avec un rendement de 80% (Schéma 32). Il faut se rappeler que ce même pré-ligand avait permis de préparer des complexes NHC en série Pd(II) et Rh(I) possédant une extrémité pendante triphénylphosphonium lorsque la réaction de complexation en présence de Cs₂CO₃ avait lieu à température ambiante (Chapitre II, page 42). Le chauffage permet donc de coordiner le bras ylure et de réaliser la réaction d'*orthométtallation* du substituant P⁺-phényle.

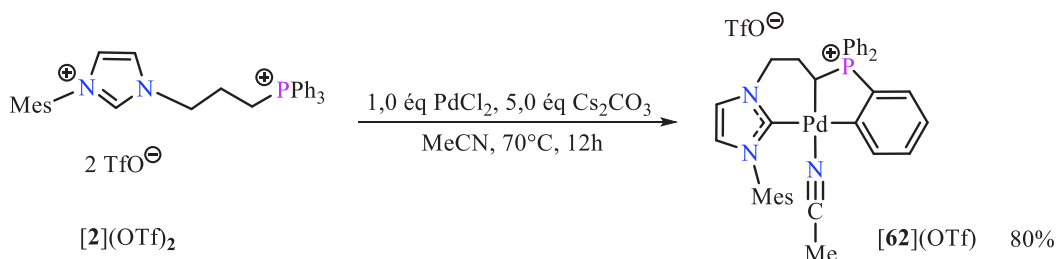


Schéma 32: Synthèse du complexe de Pd(II) pince [62](OTf) à partir du pré-ligand [2](OTf)₂.

La formation de ce complexe pince [62](OTf) est apparente en spectroscopie RMN ³¹P par la présence d'un signal unique à $\delta_p = +33,5$ ppm, caractéristique d'un ylure de phosphonium lié à un atome de Pd(II). La coordination sélective de l'extrémité ylure est indiquée en RMN ¹³C, sur la base d'un doublet observé à champ fort à $\delta_{CH} = 19,5$ ppm avec une constante de couplage ¹J_{CP} de 43,3 Hz. Le fragment *orthométtallé* est mis en évidence par la présence des signaux RMN ¹³C déblindés correspondants à $\delta_C = 175,2$ ppm (d, ²J_{CP} = 33,9 Hz) et $\delta_C = 136,0$ ppm (d, ¹J_{CP} =

119,7 Hz). Le signal RMN ^{13}C du centre carbénique apparaît quant à lui dans la zone classique pour ce type d'atome de carbone à $\delta_{\text{C}} = 176,6$ ppm sous forme d'un doublet (d, $J_{\text{CP}} = 5,5$ Hz).

La structure exacte de ce complexe pince $[\mathbf{62}](\text{OTf})$ a été définitivement établie par une analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu à partir d'un mélange MeCN/Et₂O à température ambiante (Figure 13).

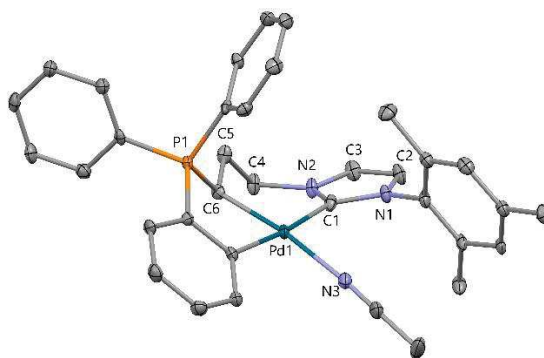


Figure 13. Vue en perspective du complexe de Pd à cœur ylure de phosphonium $[\mathbf{62}](\text{OTf})$, avec des ellipsoïdes thermiques représentés au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : C1-N1 = 1,384(7); C1-N2 = 1,354(7); P1-C6 = 1,784(5); C1-Pd1 = 2,074(6); C8-Pd1 = 2,081(5); C6-Pd1 = 2,052(5); N3-Pd1 = 2,073(5); N1-C1-N2 = 103,6(5); C1-Pd1-N3 = 94,2(2); C6-Pd1-C8 = 84,9(2); C1-Pd1-C6 = 89,6(2); C8-Pd1-N3 = 91,6(2).

L'atome de Pd(II) réside dans un environnement quasi plan-carré où le plan de coordination est défini par trois extrémités carbonées, à savoir les atomes C1, C6, et C8 appartenant respectivement au NHC, à l'ylure de phosphonium et au fragment *orthophénylé*, le quatrième site de coordination *trans* au NHC étant occupé par une molécule d'acétonitrile. Le noyau NHC et le groupement phényle sont situés en position *cis* par rapport au fragment ylure central (C1-Pd1-C6 = 89,6(2)°; C6-Pd1-C8 = 84,9(2)°). La distance Pd-ylure (C6-Pd1 = 2,052(5) Å) est plus courte que celle observée dans le complexe de Pd(II) *orthométallé* possédant un squelette bis(NHC)-ylure ($[\mathbf{44}](\text{OTf}) = 2,112(5)$ Å) et comparable à celle du complexe *orthométallé* à ligand NHC-ylure-phénolate ($\mathbf{50} = 2,0593(9)$ Å). De façon différente des systèmes pinces à cœur NHC, la liaison ylure-Pd (C6-Pd1 = 2,052(5) Å) est ici plus courte que la liaison NHC-Pd (C1-Pd1 = 2,074(6) Å) pouvant être due à une structure plus contrainte dissymétrique formée à partir de deux métallacycles à 5 et 6 chaînons.

VI-2- Accès vers d'autres complexes pinces à cœur ylure de phosphonium

Le déplacement du co-ligand MeCN par l'isonitrile *t*BuNC a été effectué dans CH₂Cl₂ conduisant à l'adduit correspondant [63](OTf), isolé avec un rendement de 94% (Schéma 33, gauche). Comme en série bis(ylure), il a été possible ici d'isoler un adduit de Pd-CO stable à température ambiante. Ce dernier complexe [64](OTf) est formé quantitativement par bullage de CO dans CH₂Cl₂ à température ambiante (Schéma 33, droite). Il est à noter que ce complexe Pd-CO est parfaitement stable à l'état solide, l'évaporation du solvant de la réaction n'induisant pas l'élimination du co-ligand CO. Seul l'ajout d'acétonitrile permet de le déplacer et ainsi de reformer le complexe [62](OTf).

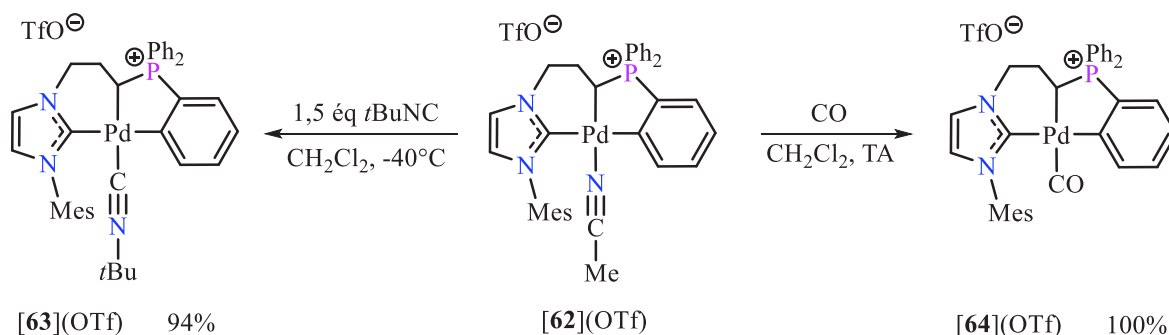


Schéma 33: Synthèse des complexes pinces de Pd(II) à cœur ylure de phosphonium possédant un co-ligand isonitrile [63](OTf) et carbonyle [64](OTf)₂ à partir du complexe Pd-NCMe [62](OTf).

Les spectres RMN ³¹P des complexes [63](OTf)₂ et [64](OTf) sont quasi-inchangés par rapport au complexe précurseur [62](OTf)₂ ([63](OTf) : δ_P = + 33,4 ppm (s); [64](OTf) : δ_P = + 35,8 ppm (s); [62](OTf) : δ_P = + 33,5 ppm (s)). La coordination du co-ligand isonitrile est mise en évidence dans le spectre RMN ¹H par la présence d'un singulet à δ_H = 1,3 ppm attribué au groupement *t*-Bu. Dans le spectre RMN ¹³C, l'atome de carbone de l'isonitrile coordonné apparaît sous forme d'un signal large à δ_C = 138,4 ppm. Dans le complexe [64](OTf), la présence du co-ligand CO est soulignée par l'existence d'un doublet à champ faible à δ_C = 180,4 ppm (d, J_{CP} = 5,9 Hz). Dans les deux cas, la spectrométrie IR confirme les structures de ces deux complexes avec la présence d'une bande de forte intensité ([63](OTf): ν_{C≡N} 2186 cm⁻¹; [64](OTf): ν_{CO} 2105 cm⁻¹).

Ces valeurs de fréquence sont inférieures à celles observées dans le complexe pince NHC-bis(ylure) ([39](OTf): ν_{C≡N} 2194 cm⁻¹; [40](OTf): ν_{CO} 2114 cm⁻¹), identifié jusqu'à présent

comme étant le ligand le plus fortement donneur. Il est donc évident que nous sommes en présence ici d'un nouveau ligand pince extrêmement donneur basé sur trois extrémités carbonées distinctes de type $C-sp^3$, $C-sp^2$ neutre et $C-sp^2$ anionique, le rôle de l'ylure central en particulier son effet *trans* restant à préciser.

Les structures exactes de ces complexes pinces à l'état solide ont pu être déterminées par diffraction des rayons X (Figure 14). Comme dans le complexe précurseur [62](OTf), l'atome de Pd(II) réside dans les deux cas dans un environnement quasi plan-carré. Les distances Pd-ylure dans ces complexes ([63](OTf) : 2,0975(15) Å; [64](OTf) : 2,093(3) Å) sont légèrement allongées par rapport à celle observée dans le complexe [62](OTf) (2,052(5) Å), ce qui peut être relié à la présence de ligands fortement π -accepteurs en position *trans* de l'ylure. Il est à noter également le léger raccourcissement de la liaison Pd-CN*t*Bu (1,9986(16) Å) par rapport aux complexes pinces apparentés NHC-bis(ylure) (*méso*-[39](OTf)₂ : 2,010(3) Å; *dl*-[39](OTf)₂ : 2,013(9) Å). A titre comparatif, la distance Pd-CO dans le complexe [64](OTf) (1,942(3) Å) est légèrement plus longue que celle observée dans un complexe de Pd(II)-CO (1,868 Å) possédant un ligand pince *N,N,C*- de type quinolino-amido-alkyle.⁵⁴ De façon plus générale, il faut savoir que les complexes de Pd(II)-CO caractérisés à l'état solide restent très rares et requièrent la présence de ligands fortement donneurs, généralement des ligands carbonés anioniques de type alkyle.⁵⁵

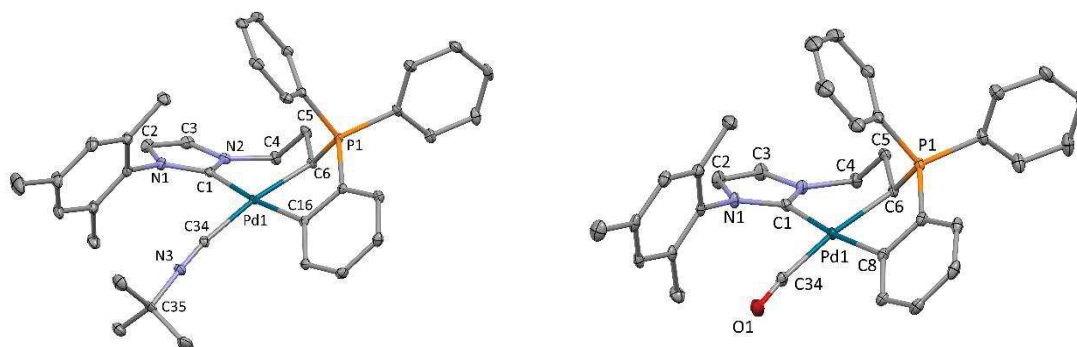


Figure 14. Vues en perspective des complexes pinces à cœur ylure en série isonitrile [63](OTf) (à gauche), et en série carbonyle [64](OTf) (à droite) avec des ellipsoïdes thermiques représentées au niveau de probabilité de 30 %. Les atomes H sont omis par soucis de clarté. Longueurs de liaison [Å] et angles [°] sélectionnés : [63](OTf) : C1-N1 = 1,364(2); C1-N2 = 1,388(2); P1-C6 = 1,7699(16); C1-Pd1 = 2,0613(16); C16-Pd1 = 2,0679(16); C6-Pd1 = 2,0975(15); C34-Pd1 = 1,9986(16); C34-N3 = 1,149(2); N1-C1-N2 = 111,21(14); C1-Pd1-C34 = 96,83(6); C6-

⁵⁴ Y. Jiang, S.-Q. Zhang, F. Cao, J.-X. Zou, J.-L. Yu, B.-F. Shi, X. Hong, Z. Wang, *Organometallics* **2019**, *38*, 2022.

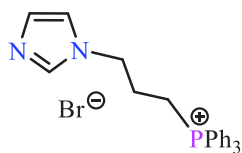
⁵⁵S. S. Subramaniam, L. M. Slaughter, *Dalton Trans.* **2009**, 6930.

Pd1-C16 = 83,63(6); C1-Pd1-C6 = 89,30(6); C16-Pd1-C34 = 90,32(6); [64](OTf): C1-N1 = 1,357(4); C1-N2 = 1,349(4); P1-C6 = 1,782(3); C1-Pd1 = 2,060(3); C8-Pd1 = 2,069(3); C6-Pd1 = 2,093(3); C34-Pd1 = 1,942(3); C34-O1 = 1,117(4); N1-C1-N2 = 104,7(2); C1-Pd1-C34 = 97,41(12); C6-Pd1-C8 = 84,92(12); C1-Pd1-C6 = 89,21(11); C8-Pd1-C34 = 88,62(12).

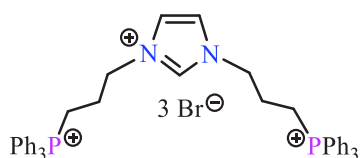
VII- Conclusion

Une famille isostructurale de complexes pinces à cœur NHC à base d'ylure de phosphonium et dont la troisième extrémité peut être facilement modifiée (NHC, phénolate, phosphine) a été développée selon deux voies synthétiques distinctes. Alors que la différence d'acidité entre les fragments cationiques imidazolium et phosphonium permet l'utilisation d'une méthode en deux étapes, la voie la plus directe vers ces complexes pinces implique le passage par la formation de complexes de Pd(II) *orthométallés* obtenus en une seule étape à partir des sels d'imidazolium correspondants. Grâce à une grande stabilité et à un accès facile, ces complexes *orthométallés* agissent comme de véritables réservoirs pour les complexes pinces plus réactifs, comme l'illustre la formation des adduits Pd-NCMe obtenus par simple traitement acide. Sur la base des fréquences IR ν_{CO} et ν_{CN} , des valeurs de potentiel d'oxydation électrochimique (E_p^{ox}) et de calculs DFT, une comparaison directe entre des extrémités donneuses de type NHC, phénolate et ylure de phosphonium a été réalisée, mettant en évidence le caractère donneur supérieur de ylure. Cette différence de pouvoir donneur a été ensuite mise à profit en catalyse homogène dans la réaction d'allylation des aldéhydes. Dans ce processus, la formation intermédiaire d'un complexe pince η^1 -allyl-Pd a été confirmée sur la base d'études expérimentales et théoriques. Dans la dernière partie de ce chapitre, un accès à une nouvelle famille de complexes pinces inédits basée sur la présence d'un ylure de phosphonium en position centrale a été décrit. Cette architecture unique conduit notamment à la formation d'un complexe de Pd(II) carbonyle stable à température ambiante qui a pu être caractérisé à l'état solide. Ces complexes pinces qui résultent formellement de la création de trois liaisons Pd-C lors d'une seule étape peuvent être préparés à l'échelle du gramme à partir d'un sel d'imidazolium facilement accessible obtenu par simple réaction de quaternisation d'un imidazole avec un phosphonium commercial.

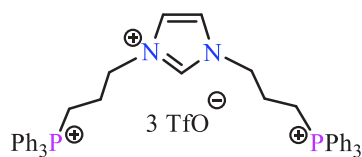
VIII- Partie expérimentale



Synthesis of pre-ligand [25]Br. Imidazole (1.00 g, 14.69 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [1]Br (3.26 g, 6.99 mmol) were heated at 120 °C in C₆H₅Cl (30 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was washed with a saturated aqueous NaHCO₃ solution (40 mL). The organic layer was extracted several times with CH₂Cl₂ (3 × 80 mL) and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent, [25]Br was obtained as a white powder (2.07 g, 66%). Recrystallization from CH₃CN at room temperature gave colorless crystals (Mp = 156–158 °C). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 23.9 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.83–7.89 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.64–7.73 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.52 (s, 1H, N₂CH), 7.02 (s, 1H, CH_{Im}), 6.93 (s, 1H, CH_{Im}), 4.13–4.18 (m, 2H, NCH₂), 3.18–3.28 (m, 2H, PCH₂), 2.02–2.09 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 137.5 (s, N₂CH), 135.2 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.5 (d, *J*_{CP} = 9.8 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Im}), 119.3 (s, CH_{Im}), 117.5 (d, *J*_{CP} = 86.0 Hz, C_{Ph}), 45.8 (d, *J*_{CP} = 19.6 Hz, NCH₂), 24.9 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 19.7 (d, *J*_{CP} = 53.6 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): *m/z*: 371.3 [M – Br]⁺; elemental analysis for C₂₄H₂₄BrN₂P·0.5H₂O: calcd, C 62.62, H 5.47, N 6.09; found, C 62.51, H 5.27, N 6.24.

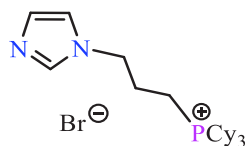


Synthesis of pre-ligand [26]Br₃. Imidazole [25]Br (1.20 g, 2.66 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [1]Br (1.37 g, 2.95 mmol) were stirred at 120 °C in DMF (40 mL) for 12 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was recrystallized in a minimum amount of CH₃CN (10 mL). After filtration of the solution, [26]Br₃ was obtained as a white powder (2.19 g, 90%; Mp = 184–186 °C). Despite the repetition of the crystallization step (3 times), residual traces of DMF were still observed. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 24.7 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 10.11 (brs, 1H, N₂CH), 7.62–7.96 (m, 32H, CH_{Ph}, CH_{Im}), 4.88 (t, *J*_{HH} = 6.9 Hz, 4H, NCH₂), 4.02–4.09 (m, 4H, PCH₂), 2.29–2.35 (m, 4H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 136.4 (s, N₂CH), 135.1 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.0 (d, *J*_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 123.2 (s, CH_{Im}), 117.6 (d, *J*_{CP} = 86.6 Hz, C_{Ph}), 48.9 (d, *J*_{CP} = 20.7 Hz, NCH₂), 24.0 (d, *J*_{CP} = 2.6 Hz, CH₂), 20.1 (d, *J*_{CP} = 53.2 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 834.9 [M – Br]⁺; elemental analysis for C₄₅H₄₅Br₃N₂P₂·0.3DMF·2.5H₂O: calcd, C 56.11, H 5.34, N 3.28; found, C 55.88, H 5.06, N 3.37.



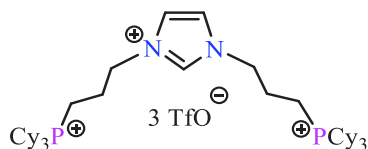
Synthesis of pre-ligand [26](OTf)₃. Sel d'imidazolium [26]Br₃ (2.43 g, 2.66 mmol) and sodium trifluoromethanesulfonate (1.60 g, 9.32 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (60 mL) and the solution was stirred at room temperature for 12 hours. The crude was

washed with water (30 mL). The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 x 30 mL) and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent, [26](OTf)₃ was obtained as a white powder (2.60 g, 87%). Recrystallization from THF/pentane at room temperature gave colorless crystals (Mp = 86–88 °C). ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.7 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 8.87 (brs, 1H, N₂CH), 7.84–7.91 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.65–7.79 (m, 25H, CH_{Ph}), 7.48 (brs, 2H, CH_{Im}), 4.40 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, NCH₂), 3.32–3.40 (m, 4H, PCH₂), 2.15–2.24 (m, 4H, CH₂); ¹³C {¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 137.4 (s, N₂CH), 136.2 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, J_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 123.7 (s, CH_{Im}), 122.0 (q, J_{CF} = 321.2 Hz, CF₃), 118.6 (d, J_{CP} = 87.5 Hz, C_{Ph}), 49.9 (d, J_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 23.9 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH₂), 19.9 (d, J_{CP} = 54.8 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): m/z: 973.2 [M – CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₄₈H₄₅F₉N₂O₉P₂S₃: calcd, C 51.34, H 4.04, N 2.49; found, C 51.07, H 3.71, N 2.55.

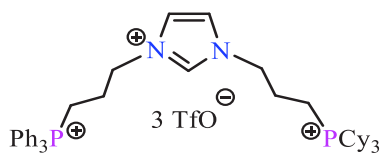


Synthesis of pre-ligand [27]Br. 1*H*-imidazole (0.3 g, 4.37 mmol) and (3-bromo-propyl)tricyclohexylphosphonium bromide [5]Br (1.0 g, 2.08 mmol) were heated at 120 °C in C₆H₅Cl (30 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was washed with a saturated

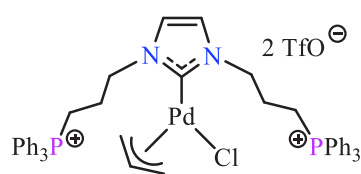
aqueous NaHCO₃ solution (20 mL). The organic layer was extracted several times with CH₂Cl₂ (3 x 80 mL) and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent, [27]Br was obtained as a white powder (0.584 g, 60%). ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32.0 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 7.63 (s, 1H, N₂CH), 7.14 (s, 1H, CH_{Im}), 6.93 (s, 1H, CH_{Im}), 4.28 (t, J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 2.41–2.49 (m, 2H, CH₂), 2.30–2.39 (m, 3H, CH_{Cy}), 2.03–2.12 (m, 2H, CH₂), 1.64–1.80 (m, 15H, CH_{2Cy}), 1.13–1.37 (m, 15H, CH_{2Cy}); ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 137.7 (s, N₂CH), 129.6 (s, CH_{Im}), 119.3 (s, CH_{Im}), 46.3 (d, J_{CP} = 15.6 Hz, NCH₂), 29.8 (d, J_{CP} = 40.4 Hz, CH), 26.8 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, CH₂), 26.3 (d, J_{CP} = 12.0 Hz, CH₂), 25.2 (s, CH₂), 24.9 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, CH₂), 12.5 (d, J_{CP} = 44.6 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): m/z: 389.3 [M – Br]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₂₄H₄₂N₂P, 389.3086; found, 389.3083.



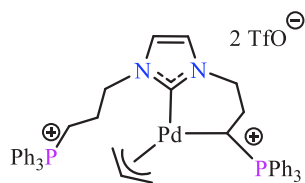
Synthesis of pre-ligand [28](OTf)₃. [27]Br (0.2 g, 0.42 mmol) and (3-bromopropyl)tricyclohexylphosphonium bromide [5]Br (0.23 g, 0.47 mmol) were heated at 120 °C in C₆H₅Cl (15 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue (0.37 g, 0.29 mmol) and sodium triflate (0.23 g, 1.3 mmol) were stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent, [28](OTf)₃ was obtained as a white powder (0.43 g, 96%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32.4 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.22 (s, 1H, N₂CH), 7.62 (s, 2H, CH_{Im}), 4.42–4.48 (m, 4H, NCH₂), 2.35–2.48 (m, 14H, CH₂, CH_{Cy}), 1.77–1.97 (m, 30H, CH_{2Cy}), 1.29–1.57 (m, 30H, CH_{2Cy}); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 136.1 (s, N₂CH), 123.1 (s, CH_{Im}), 121.5 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 49.6 (d, *J*_{CP} = 18.7 Hz, NCH₂), 30.1 (d, *J*_{CP} = 40.2 Hz, CH), 27.0 (d, *J*_{CP} = 3.9 Hz, CH₂), 26.5 (d, *J*_{CP} = 11.9 Hz, CH₂), 25.4 (s, CH₂), 23.0 (d, *J*_{CP} = 3.6 Hz, CH₂), 12.7 (d, *J*_{CP} = 46.4 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 1009.5 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₇H₈₁N₂O₆F₆P₂S₂, 1009.4915; found, 1009.4915.



Synthesis of pre-ligand [29](OTf)₃. [27]Br (0.2 g, 0.43 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [1]Br (0.2 g, 0.43 mmol) were heated at 120 °C in C₆H₅Cl (15 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue (0.39 g, 0.41 mmol) and sodium triflate (0.25 g, 1.4 mmol) were stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent, [29](OTf)₃ was obtained as a white powder (0.35 g, 94%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32.3 (s), 24.1 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.09 (brs, 1H, N₂CH), 7.63–7.76 (m, 15H, H_{Ar}), 7.49–7.53 (m, 2H, H_{Im}), 4.48–4.51 (m, 2H, NCH₂), 4.34–4.38 (m, 2H, NCH₂), 3.36–3.40 (m, 2H, PCH₂), 2.19–2.40 (m, 9H, CH₂, CH_{Cy}), 1.15–1.95 (m, 30H, CH_{2Cy}); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 135.8 (s, N₂CH), 135.2 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.5 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, *J*_{CP} = 13.1 Hz, CH_{Ph}), 123.1 (s, CH_{Im}), 122.8 (s, CH_{Im}), 120.6 (q, *J*_{CF} = 321.2 Hz, CF₃), 117.3 (d, *J*_{CP} = 86.9 Hz, C_{Ph}), 49.4 (d, *J*_{CP} = 18.2 Hz, NCH₂), 49.0 (d, *J*_{CP} = 22.2 Hz, NCH₂), 29.8 (d, *J*_{CP} = 40.4 Hz, CH), 26.8 (s, CH₂), 26.3 (d, *J*_{CP} = 17.2 Hz, CH₂), 25.2 (s, CH₂), 23.4 (s, CH₂), 22.8 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 19.4 (d, *J*_{CP} = 55.5 Hz, PCH₂), 12.4 (d, *J*_{CP} = 46.5 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): *m/z*: 991.3 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₇H₆₃N₂O₆F₆P₂S₂, 991.3507; found, 991.3528.

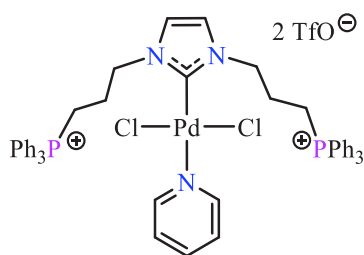


Synthesis of complex [30](OTf)₂. A mixture of [Pd(all)Cl]₂ (0.08 g, 0.22 mmol), [26](OTf)₃ (0.50 g, 0.44 mmol) and anhydrous K₂CO₃ (0.09 g, 0.66 mmol) was dissolved in CH₃CN (20 mL) and stirred at room temperature for 15 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent, [30](OTf)₂ was obtained as a white powder (0.48 g, 94%). Recrystallization from CH₃CN/Et₂O at room temperature gave pale yellow crystals (Mp = 110–112 °C). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.8 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 7.79–7.85 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.63–7.75 (m, 25H, CH_{Ph}), 7.18 (s, 2H, CH_{Im}), 5.24 (m, 1H, CH_{allyl}), 4.24–4.36 (m, 4H, NCH₂), 4.07 (d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{2allyl}), 3.32–3.44 (m, 4H, PCH₂), 3.25–3.32 (m, 1H, CH_{2allyl}), 3.11 (d, *J*_{HH} = 13.6 Hz, 1H, CH_{2allyl}), 2.31 (brd, *J*_{HH} = 11.9 Hz, 1H, CH_{2allyl}), 2.12–2.20 (m, 4H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 180.9 (s, N₂C), 136.1 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.6 (d, *J*_{CP} = 10.0 Hz, CH_{Ph}), 131.2 (d, *J*_{CP} = 12.9 Hz, CH_{Ph}), 123.1 (s, CH_{Im}), 122.0 (q, *J*_{CF} = 319.9 Hz, CF₃), 119.0 (d, *J*_{CP} = 86.7 Hz, C_{Ph}), 116.4 (s, CH_{allyl}), 72.6 (s, CH_{2allyl}), 51.1 (d, *J*_{CP} = 18.9 Hz, NCH₂), 49.9 (s, CH_{2allyl}), 24.9 (d, *J*_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 20.2 (d, *J*_{CP} = 53.6 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): *m/z*: 1119.1 [M – Cl]⁺; elemental analysis for C₅₀H₄₉ClF₆N₂O₆P₂PdS₂: calcd, C 51.96, H 4.27, N 2.42; found, C 51.53, H 3.52, N 2.59.



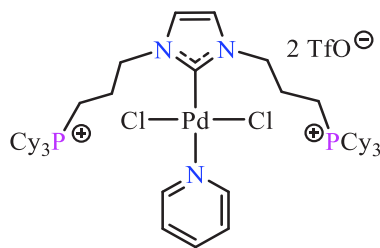
Synthesis of complex [31](OTf)₂. A 1/1 mixture of *t*BuOK (0.061 g, 0.54 mmol) and complex [30](OTf)₂ (0.60 g, 0.52 mmol) was cooled to –78 °C and THF (10 mL) was added. The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL) and filtered over Celite. After purification by chromatography on silica gel (AcOEt/MeOH), [31](OTf)₂ was obtained as a yellow solid (0.40 g, 70%), and as a mixture of two diastereoisomers (60/40); (Mp = 110–112 °C). NMR assignment: ^amajor isomer (60%); ^bminor isomer (40%): ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 32.2^b (s), 23.8^b (s); 31.4^a (s), 23.7^a (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 7.47–7.90^{a,b} (m, 75H, CH_{Ph}), 7.10^a (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1.5H, CH_{Im}), 7.05^a (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1.5H, CH_{Im}), 6.97^b (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 6.95^b (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 4.81–4.92^{a,b} (m, 2.5H, CH_{allyl}), 3.21–4.20^{a,b} (m, CH₂, CH_{2allyl}, 22H), 2.91^b (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{2allyl}), 2.51^a (d, *J*_{HH} = 12.8 Hz, 1.5H, CH_{2allyl}), 2.30–2.42^{a,b} (m, CH₂, 2.5H), 2.25^a (d, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1.5H, CH_{2allyl}), 2.13^a (d, *J*_{HH} = 13.8 Hz, 1.5H, CH_{2allyl}), 2.10^b (d, *J*_{HH} = 13.5 Hz, 1H, CH_{2allyl}), 1.90–2.05^{a,b} (m, CH₂, 2.5H), 1.52–1.75^{a,b} (m, PCH, 2.5H), 1.50^a (d, *J*_{HH} = 13.2 Hz, 1.5H, CH_{allyl}); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 179.1^a (s, N₂C), 178.3^b (s, N₂C), 136.3^a (d, *J*_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 136.1^b (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.7^a (d, *J*_{CP} = 10.0 Hz, CH_{Ph}),

134.4^b (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{Ph}), 134.2^b (d, J_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.0^a (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 131.4^a (d, J_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 131.3^b (d, J_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 130.2^b (d, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Ph}), 130.0^a (d, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Ph}), 126.2^b (d, J_{CP} = 83.5 Hz, C_{Ph}), 126.0^a (d, J_{CP} = 83.7 Hz, C_{Ph}), 123.1^a (s, CH_{Im}), 122.7^b (s, CH_{Im}), 122.1 (q, J_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 121.0^a (s, CH_{Im}), 120.5^b (s, CH_{Im}), 118.81^a (d, J_{CP} = 88.5 Hz, C_{Ph}), 118.77^b (d, J_{CP} = 90.5 Hz, C_{Ph}), 118.5^b (s, CH_{allyl}), 117.6^a (s, CH_{allyl}), 63.2^a (s, CH_{2allyl}), 61.8^b (s, CH_{2allyl}), 57.2^b (s, CH_{2allyl}), 56.1^a (s, CH_{2allyl}), 54.1^a (d, J_{CP} = 17.4 Hz, NCH₂), 53.8^b (d, J_{CP} = 18.8 Hz, NCH₂), 51.5^b (d, J_{CP} = 21.2 Hz, NCH₂), 51.2^a (d, J_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 27.4^a (s, CH₂), 27.2^b (s, CH₂), 24.8^b (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH₂), 24.7^a (d, J_{CP} = 3.8 Hz, CH₂), 20.2^b (d, J_{CP} = 54.4 Hz, PCH₂), 20.1^a (d, J_{CP} = 54.4 Hz, PCH₂), 2.1^a (d, J_{CP} = 34.2 Hz, PCH), 2.0^b (d, J_{CP} = 33.2 Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 969.2 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₉H₄₈F₃N₂O₃P₂PdS, 969.1865; found, 969.1866; elemental analysis for C₅₀H₄₈F₆N₂O₆P₂PdS₂·2.0H₂O: calcd, C 51.97, H 4.54, N 2.42; found, C 51.60, H 3.40, N 2.32.

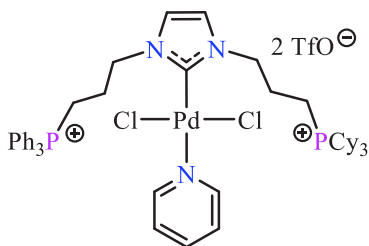


Synthesis of complex [32](OTf)₂. A mixture of [26](OTf)₃ (0.31 g, 0.27 mmol), PdCl₂ (0.048 g, 0.27 mmol), anhydrous K₂CO₃ (0.18 g, 1.35 mmol), and pyridine (65.3 μL, 0.81 mmol) was stirred at room temperature in CH₃CN (15 mL) for 12 hours.

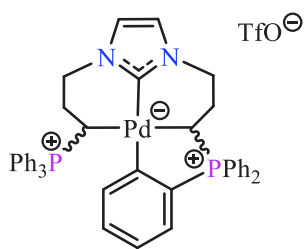
After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, [32](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.26 g, 78%). Recrystallization from CH₃CN/Et₂O at –20 °C gave pale yellow crystals (Mp = 198–200 °C). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.7 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 8.71 (m, 2H, CH_{Py}), 7.97 (tt, J_{HH} = 1.7, 7.6 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.79–7.85 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.59–7.74 (m, 25H, CH_{Ph}), 7.48 (m, 2H, CH_{Py}), 7.15 (s, 2H, CH_{Im}), 4.71 (t, J_{HH} = 6.6 Hz, 4H, NCH₂), 3.46–3.54 (m, 4H, PCH₂), 2.40–2.50 (m, 4H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 152.0 (s, CH_{Py}), 150.7 (s, N₂C), 140.0 (s, CH_{Py}), 136.2 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, J_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 125.9 (s, CH_{Py}), 124.1 (s, CH_{Im}), 122.2 (q, J_{CF} = 319.9 Hz, CF₃), 118.9 (d, J_{CP} = 86.9 Hz, C_{Ph}), 51.0 (d, J_{CP} = 19.2 Hz, NCH₂), 24.6 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂), 20.5 (d, J_{CP} = 53.9 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): m/z : 1078.1 [M – CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₅₂H₄₉Cl₂F₆N₃O₆P₂PdS₂: calcd, C 50.80, H 4.02, N 3.42; found, C 50.69, H 3.70, N 3.45.



Synthesis of complex [33](OTf)₂. A mixture of [28](OTf)₃ (0.2 g, 0.17 mmol), PdCl₂ (0.03 g, 0.17 mmol), anhydrous K₂CO₃ (0.119 g, 0.86 mmol), and pyridine (41 μL, 0.51 mmol) was stirred at room temperature in CH₃CN (15 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, [33](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.185 g, 80%). Recrystallization from CH₃CN/Et₂O at -20 °C gave pale yellow crystals. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 32.8 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.85–8.87 (m, 2H, CH_{py}), 7.93 (tt, *J*_{HH} = 7.6, 1.7 Hz, 1H, CH_{py}), 7.49 (m, 2H, CH_{py}), 7.37 (s, 2H, CH_{Im}), 4.67 (t, *J*_{HH} = 7.1 Hz, 4H, NCH₂), 2.34–2.48 (m, 14H, CH₂, CH_{Cy}), 1.29–1.96 (m, 60H, CH₂Cy); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 152.0 (s, CH_{Py}), 150.8 (s, N₂C), 140.0 (s, CH_{Py}), 125.9 (s, CH_{Py}), 124.1 (s, CH_{Im}), 121.5 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 51.3 (d, *J*_{CP} = 17.0 Hz, NCH₂), 30.2 (d, *J*_{CP} = 40.9 Hz, CH), 27.3 (d, *J*_{CP} = 3.8 Hz, CH₂), 27.1 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH₂), 25.9 (s, CH₂), 24.5 (d, *J*_{CP} = 4.1 Hz, CH₂), 13.6 (d, *J*_{CP} = 45.3 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 1037.4 [M – pyridine]⁺.



Synthesis of complex [34](OTf)₂ A mixture of [29](OTf)₃ (0.23 g, 0.20 mmol), PdCl₂ (0.03 g, 0.20 mmol), anhydrous K₂CO₃ (0.14 g, 1.0 mmol), and pyridine (49 μL, 0.61 mmol) was stirred at room temperature in CH₃CN (15 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, [33](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.15 g, 75%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 32.8 (s), 23.7 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 8.79–8.87 (m, 2H, CH_{py}), 7.95 (m, 1H, CH_{py}), 7.80–7.85 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.62–7.74 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.49 (m, 2H, CH_{py}), 7.30 (d, *J*_{HH} = 4.0 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.20 (d, *J*_{HH} = 4.0 Hz, 1H, CH_{Im}), 4.70–4.74 (m, 2H, NCH₂), 4.65–4.68 (m, 2H, NCH₂), 3.47–3.56 (m, 2H, PCH₂), 2.33–2.49 (m, 9H, CH₂, CH_{Cy}), 1.25–1.90 (m, 30H, CH₂Cy). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 152.0 (s, CH_{Py}), 150.8 (s, N₂C), 140.0 (s, CH_{Py}), 136.2 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH_{Ph}), 125.9 (s, CH_{Py}), 124.2 (s, CH_{Im}), 124.0 (s, CH_{Im}), 122.1 (q, *J*_{CF} = 322.2 Hz, CF₃), 51.4 (d, *J*_{CP} = 16.2 Hz, NCH₂), 50.9 (d, *J*_{CP} = 19.2 Hz, NCH₂), 30.2 (d, *J*_{CP} = 41.4 Hz, CH), 27.4 (d, *J*_{CP} = 4.0 Hz, CH₂), 27.1 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH₂), 25.9 (s, CH₂), 24.6 (s, CH₂), 24.5 (s, CH₂), 20.4 (d, *J*_{CP} = 54.5 Hz, PCH₂), 13.7 (d, *J*_{CP} = 45.4 Hz, PCH₂). MS (ES⁺): *m/z*: 877.4 [M – 2 Cl – 2 TfO]⁺.

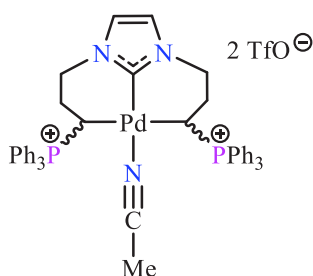


Synthesis of complex [35](OTf). 1st method: [32](OTf)₂ (0.31 g, 0.25 mmol) and anhydrous Cs₂CO₃ (0.24 g, 0.75 mmol) were dissolved in CH₃CN (15 mL), and the suspension was stirred at 70 °C for 12 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum. The crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. After

evaporation of the solvent, [35](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.20 g, 86%), and as a mixture of two diastereoisomers (75/25); (Mp = 158–160 °C).

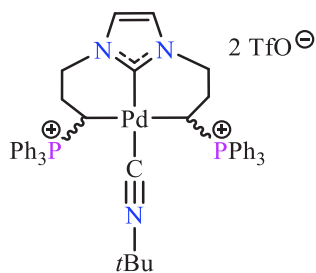
2nd method: A mixture of [26](OTf)₃ (0.10 g, 0.09 mmol), PdCl₂ (0.016 g, 0.09 mmol), and anhydrous Cs₂CO₃ (0.13 g, 0.45 mmol) was stirred at 70 °C in CH₃CN (8 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. After evaporation of the solvent, [35](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.05 g, 65%), and as a mixture of two diastereoisomers (75/25). NMR assignment: ^amajor isomer (75%); ^bminor isomer (25%): ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 29.2^a (brs), 28.2^a (brs); 31.1^b (s), 23.3^b (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): ^amajor isomer: δ 8.27 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH_{Ph-ortho}), 7.51–7.71 (m, 12H, CH_{Ph}), 7.44–7.47 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.32–7.36 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.30 (td, *J* = 1.4, 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph-ortho}), 7.15–7.29 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.84 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.59 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 6.43 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 4.00–4.04 (m, 1H, NCH₂), 3.84–3.89 (m, 1H, NCH₂), 3.67–3.71 (m, 1H, NCH₂), 3.31 (t, *J* = 4.7 Hz, 1H, PCH), 3.12–3.19 (m, 1H, CH₂), 2.99–3.04 (m, 1H, NCH₂), 2.79–2.84 (m, 1H, CH₂), 2.40–2.45 (m, 2H, CH₂, PCH), 1.90–1.95 (m, 1H, CH₂). ^bminor isomer: δ 7.10–7.89 (m, 25H, CH_{Ph}), 6.98 (m, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.83 (m, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.74 (m, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.65 (m, 1H, CH_{Ph-ortho}), 6.62 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 6.51 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, CH_{Im}), 3.90–3.95 (m, 2H, NCH₂), 3.50–3.60 (m, 2H, NCH₂), 3.23 (m, 1H, PCH), 3.10 (m, 1H, PCH), 2.30–2.50 (m, 4H, CH₂). ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 183.5^a (d, *J*_{CP} = 36.2 Hz, C_{Ph-ortho}), 180.7^b (d, *J*_{CP} = 33.2 Hz, C_{Ph-ortho}), 178.8^b (brs, N₂C), 175.5^a (brs, N₂C), 139.9^b (d, *J*_{CP} = 116.7 Hz, C_{Ph-ipso}), 138.9^a (d, *J*_{CP} = 116.7 Hz, C_{Ph-ipso}), 138.8^a (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, CH_{Ph}), 137.6^b (d, *J*_{CP} = 19.1 Hz, CH_{Ph}), 135.6 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 134.6 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 134.5 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.3 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 133.74 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 133.71 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 133.6 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.5 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.4 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.2 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 132.9 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 131.2 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 131.1 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 131.0 (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, CH_{Ph}), 130.4 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.1 (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 129.6 (d, *J*_{CP} = 4.0 Hz, CH_{Ph}), 129.51 (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 129.48 (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}),

129.2 (d, $J_{CP} = 11.1$ Hz, CH_{Ph}), 126.3 (d, $J_{CP} = 80.5$ Hz, C_{Ph}), 126.1 (d, $J_{CP} = 82.5$ Hz, C_{Ph}), 124.5^a (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 124.2^b (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, CH_{Ph}), 122.0^{a,b} (q, $J_{CF} = 319.9$ Hz, CF_3), 121.5^a (s, CH_{Im}), 121.1^b (s, CH_{Im}), 120.6^a (s, CH_{Im}), 120.1^b (s, CH_{Im}), 53.2^b (d, $J_{CP} = 23.1$ Hz, NCH_2), 52.0^a (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, NCH_2), 51.3^b (d, $J_{CP} = 9.0$ Hz, NCH_2), 49.7^a (d, $J_{CP} = 6.0$ Hz, NCH_2), 27.5^a (d, $J_{CP} = 5.0$ Hz, CH_2), 26.5^b (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, CH_2), 26.3^b (s, CH_2), 26.1^a (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz, CH_2), 18.4^b (d, $J_{CP} = 42.2$ Hz, PCH), 17.6^a (d, $J_{CP} = 37.2$ Hz, PCH), 11.0^b (dd, $J_{CP} = 2.0, 26.2$ Hz, PCH), 10.5^a (dd, $J_{CP} = 3.0, 21.1$ Hz, PCH). MS (ES^+): m/z : 777.2 [$\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3$]⁺; HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ 777.1796; found, 777.1800; elemental analysis for $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{PdS}_2$: calcd, C 59.58, H 4.46, N 3.02; found, C 59.57, H 4.28, N 3.07.



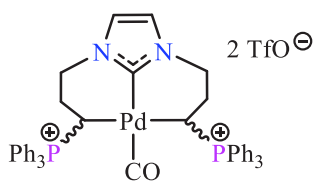
Synthesis of complex [38](OTf)₂. TfOH (0.5 M in CH_3CN , 0.65 mL, 0.32 mmol) was added at -40 °C to a solution of complex [35](OTf) (0.30 g, 0.32 mmol) in CH_3CN (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [38](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.39 g, 94%), and as a mixture of

two diastereoisomers (75/25). Recrystallization from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ at room temperature gave pale yellow crystals ($\text{Mp} = 148\text{--}150$ °C). NMR assignment: ^amajor isomer (75%); ^bminor isomer (25%): ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CD_3CN , 25 °C): $\delta = 33.8^a$ (s), 32.7^b (s); ¹H NMR (400 MHz, CD_3CN , 25 °C) $\delta = 7.53\text{--}7.72^{a,b}$ (m, 124.5H, CH_{Ph}), 6.96^a (s, 6.3H, CH_{Im}), 6.84^b (s, 2H, CH_{Im}), 3.99–4.05^{a,b} (m, 14.6H, NCH_2), 3.38^b (td, $J = 4.0, 12.0$ Hz, 2H, NCH_2), 3.25^b (q, $J = 8.0$ Hz, 2H, PCH), 2.58–2.66^a (m, 6.3H, PCH), 2.23–2.33^b (m, 2H, CH_2), 1.98–2.15^a (m, 12.6H, CH_2), 1.52–1.67^b (m, 2H, CH_2); ¹³C {¹H} NMR (100.6 MHz, CD_3CN , 25 °C) $\delta = 161.4^b$ (s, N_2C), 160.1^a (s, N_2C), 134.7^b (d, $J_{CP} = 9.1$ Hz, CH_{Ph}), 134.5^a (d, $J_{CP} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}), 134.4^a (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 134.3^b (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 130.4^a (d, $J_{CP} = 11.6$ Hz, CH_{Ph}), 130.3^b (d, $J_{CP} = 11.9$ Hz, CH_{Ph}), 124.9^b (d, $J_{CP} = 82.5$ Hz, C_{Ph}), 124.7^a (d, $J_{CP} = 83.5$ Hz, C_{Ph}), 122.2^{a,b} (q, $J_{CF} = 320.9$ Hz, CF_3), 122.1^a (s, CH_{Im}), 121.9^b (s, CH_{Im}), 52.5^b (d, $J_{CP} = 14.7$ Hz, NCH_2), 51.9^a (d, $J_{CP} = 15.6$ Hz, NCH_2), 26.1^b (s, CH_2), 25.3^a (s, CH_2), 9.9^b (d, $J_{CP} = 32.8$ Hz, PCH), 7.8^a (d, $J_{CP} = 30.9$ Hz, PCH). MS (ES^+): m/z : 927.1 [$\text{M} - (\text{CF}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{CN})$]⁺; HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{PdS}$, 927.1394; found, 927.1393; elemental analysis for $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{PdS}_2$: calcd, C 52.62, H 4.06, N 3.76; found, C 52.03, H 3.66, N 3.35.



Synthesis of complex [39](OTf)₂. *t*-butyl isocyanide (27.3 μ L, 0.24 mmol) was added at -78 $^{\circ}$ C to a solution of complex [38](OTf)₂ (0.18 g, 0.16 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [39](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.17 g, 94 %), and as a mixture of

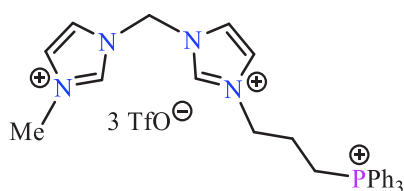
two diastereoisomers (75/25). Recrystallization from CH₂Cl₂/Et₂O at room temperature gave pale yellow crystals (Mp = 186–188 $^{\circ}$ C). IR (CH₂Cl₂): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 2194 cm^{-1} ; NMR assignment: ^amajor isomer (75%); ^bminor isomer (25%): ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 $^{\circ}$ C): δ = 34.6^a (s), 33.6^b (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 $^{\circ}$ C): δ = 7.57–7.75^{a,b} (m, 124.5H, CH_{Ph}), 6.96^a (s, 6.3H, CH_{Im}), 6.66^b (s, 2H, CH_{Im}), 3.95–4.12^a (m, 12.6H, NCH₂), 3.88–3.96^b (m, 2H, NCH₂), 3.62–3.70^b (m, 2H, PCH), 3.32–3.40^b (m, 2H, NCH₂), 2.67–2.75^a (m, 6.3H, PCH), 2.46–2.54^b (m, 2H, CH₂), 2.18–2.38^a (m, 12.6H, CH₂), 1.65–1.75^b (m, 2H, CH₂), 0.72^b (s, 9H, *t*Bu), 0.50^a (s, 28.35H, *t*Bu); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 25 $^{\circ}$ C): δ = 168.0^b (s, N₂C), 166.6^a (s, N₂C), 135.8^b (brs, CN), 135.7^a (brs, CN), 134.4^a (d, J_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 134.3^b (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{Ph}), 134.2^a (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{Ph}), 134.0^b (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ph}), 130.3^a (d, J_{CP} = 11.5 Hz, CH_{Ph}), 130.2^b (d, J_{CP} = 11.7 Hz, CH_{Ph}), 124.2^b (d, J_{CP} = 82.9 Hz, C_{Ph}), 124.0^a (d, J_{CP} = 83.4 Hz, C_{Ph}), 121.9^a (s, CH_{Im}), 121.6^{a,b} (q, J_{CF} = 321.8 Hz, CF₃), 120.9^b (s, CH_{Im}), 58.5^a (s, C(CH₃)₃), 58.2^b (s, C(CH₃)₃), 52.0^b (d, J_{CP} = 13.7 Hz, NCH₂), 51.4^a (d, J_{CP} = 13.8 Hz, NCH₂), 29.4^b (s, CH₃), 29.1^a (s, CH₃), 26.5^b (s, CH₂), 25.4^a (s, CH₂), 7.0^b (d, J_{CP} = 32.8 Hz, PCH), 6.5^a (d, J_{CP} = 32.6 Hz, PCH). MS (ES⁺): m/z : 1010.2 [M – CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₅₂H₅₁F₆N₃O₆P₂PdS₂0.3CH₂Cl₂: calcd, C 52.97, H 4.39, N 3.54; found, C 52.97, H 4.41, N 3.75.



Synthesis of complex [40](OTf)₂. [38](OTf)₂ (0.05 g, 0.04 mmol) was dissolved in CD₂Cl₂ (0.5 mL) in a NMR tube, and carbon monoxide was bubbled during 15 min. A 90% conversion was observed by ³¹P NMR spectroscopy. Complex [40](OTf)₂ was fully

characterized in solution as a mixture of two diastereoisomers (75/25). IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} = 2114 cm^{-1} ; NMR assignment: ^amajor isomer (75%); ^bminor isomer (25%): ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 $^{\circ}$ C): δ = 35.7^a (s); 33.3^b (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 $^{\circ}$ C) δ = 7.44–7.85^{a,b}

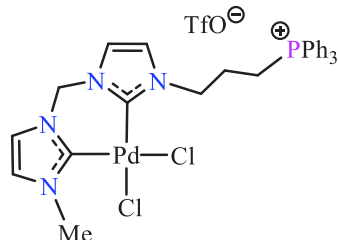
(m, 124.5H, CH_{Ph}), 7.10^a (s, 6.3H, CH_{Im}), 6.94^b (s, 2H, CH_{Im}), 4.15–4.25^a (m, 12.6H, NCH₂), 3.89–3.95^b (m, 2H, NCH₂), 3.62–3.69^b (m, 2H, NCH₂), 3.40–3.46^b (m, 2H, PCH), 3.15–3.22^a (m, 6.3H, PCH), 2.63–2.71^b (m, 2H, CH₂), 2.46–2.52^a (m, 6.3H, CH₂), 2.18–2.27^a (m, 6.3H, CH₂), 1.55–1.65^b (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ = 183.2^a (t, *J*_{CP} = 5.0 Hz, CO), 181.4^b (brs, CO), 165.4^b (s, N₂C), 161.4^a (s, N₂C), 134.6^a (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.4^b (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.1^b (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 133.9^a (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 130.6^a (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 130.3^b (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH_{Ph}), 122.9^b (d, *J*_{CP} = 83.7 Hz, C_{Ph}), 122.8^a (s, CH_{Im}), 122.6^a (d, *J*_{CP} = 83.5 Hz, C_{Ph}), 121.8^b (s, CH_{Im}), 121.5^{a,b} (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 52.3^b (d, *J*_{CP} = 16.1 Hz, NCH₂), 51.4^a (d, *J*_{CP} = 15.1 Hz, NCH₂), 26.3^b (s, CH₂), 25.4^a (s, CH₂), 11.5^b (d, *J*_{CP} = 35.2 Hz, PCH), 9.9^a (d, *J*_{CP} = 35.2 Hz, PCH). MS (ES⁺): *m/z*: 927.1 [M – (CF₃SO₃ + CO)]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₆H₄₂F₃N₂O₃P₂PdS, 927.1394; found, 927.1411.



Synthesis of [42](OTf)₃. A solution of 3-((1H-imidazol-1-yl)-methyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium iodide [41]I (1.04 g, 3.58 mmol) and 3-bromopropyl triphenylphosphonium bromide (1.84 g, 3.96 mmol) in DMF (70 mL) under nitrogen was stirred at 120 °C for 12 hours. After evaporation of the

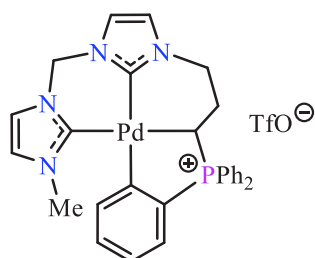
solvent under vacuum, the remaining solid was heated at 70 °C for 2 hours. The solid residue was dissolved in a minimum of CH₃CN (10 mL), and after few minutes a solid precipitate appeared. After filtration, the solid residue (2.45 g, 3.26 mmol) and sodium triflate (1.68 g, 9.78 mmol) were stirred in CH₃CN (30 mL) at room temperature for 12 hours. The mixture was filtered through Celite, and the resulting solution was evaporated to dryness under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), and washed with water (20 mL). The aqueous phase was then extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The combined organic phases were dried over MgSO₄ and after evaporation of the solvent under vacuum, [42](OTf)₃ was obtained as a white powder (2.98 g, 91%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 25.0 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 9.31 (s, 1H, N₂CH), 9.10 (s, 1H, N₂CH), 7.86–7.91 (m, 3H, H_{Ar}), 7.70–7.77 (m, 14H, H_{Ar}), 7.51 (t, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.44 (t, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.54 (s, 2H, NCH₂N), 4.40 (t, *J*_{HH} = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 3.88 (s, 3H, NCH₃), 3.30–3.37 (m, 2H, PCH₂), 2.13–2.25 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 138.8 (s, N₂CH), 138.6 (s, N₂CH), 136.3 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.8 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH_{Ph}), 125.7 (s, CH_{Im}), 124.4 (s, CH_{Im}), 123.6 (s, CH_{Im}), 123.3 (s, CH_{Im}), 121.5 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 118.6 (d, *J*_{CP} = 86.5 Hz, C_{Ph}), 59.5 (s, NCH₂N), 50.4 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 37.5 (s, NCH₃), 23.6 (d, *J*_{CP}

= 2.0 Hz, CH₂), 20.1 (d, J_{CP} = 55.3 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 765.1 [M - CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₃₂H₃₂F₉N₄O₉PS₃: calcd, C 42.02, H 3.53, N 6.12; found, C 41.87, H 3.36, N 6.01.



Synthesis of complex [43](OTf). [42](OTf)₃ (0.16 g, 0.17 mmol) and [Pd(MeCN)₂Cl₂] (0.06 g, 0.22 mmol) were dissolved in dry CH₃CN (12 mL). Triethylamine (60 μ l, 0.43 mmol) was then added and the suspension was heated at 60 °C for 4 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum. The solid residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), the solution was washed

several times with water and dried over MgSO₄. After evaporation of the solvent, [43](OTf) was obtained as a yellow solid (0.10 g, 75%). Additional purification may be performed if necessary by passing the complex [43](OTf) over a small column of alumina (eluent CH₂Cl₂/EtOAc/CH₃OH). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.6 (s); ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.83–7.89 (m, 3H, H_{Ar}), 7.70–7.79 (m, 12H, H_{Ar}), 7.34 (t, J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.04 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.97 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.23 (d, J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, NCH₂N), 6.07 (d, J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, NCH₂N), 4.77–4.87 (m, 1H, NCH₂), 4.51–4.61 (m, 1H, NCH₂), 3.80 (s, 3H, NCH₃), 3.21–3.56 (m, 2H, PCH₂), 2.14–2.35 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 159.0 (s, N₂C), 158.5 (s, N₂C), 136.1 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 123.8 (s, CH_{Im}), 122.6 (s, CH_{Im}), 122.5 (s, CH_{Im}), 122.2 (s, CH_{Im}), 121.6 (q, J_{CF} = 320.8 Hz, CF₃), 119.0 (d, J_{CP} = 86.8 Hz, C_{Ph}), 63.5 (s, NCH₂N), 50.8 (d, J_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 38.8 (s, NCH₃), 25.2 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 20.3 (d, J_{CP} = 54.4 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 642.9 [M - CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₃₀H₃₀Cl₂F₃N₄O₃PPdS: calcd, C 45.50, H 3.82, N 7.07; found, C 45.81, H 3.81, N 6.74.

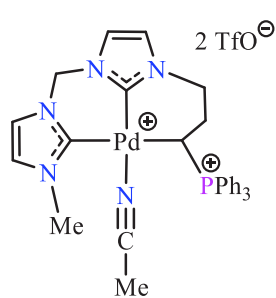


Synthesis of complex [44](OTf). 1st method: Complex [43](OTf) (0.04 g, 0.051 mmol) and anhydrous Cs₂CO₃ (0.05 g, 0.15 mmol) were dissolved in CH₃CN (4 mL), and the suspension was stirred at 60 °C for 16 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum, affording complex [44](OTf) as a white solid (0.035 g, 94%). Recrystallization from CH₂Cl₂/pentane at -20

°C gave pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction.

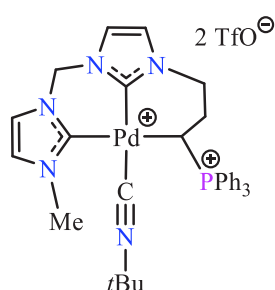
2nd method: A mixture of [42](OTf)₃ (0.10 g, 0.11 mmol), PdCl₂ (0.02 g, 0.11 mmol), and anhydrous Cs₂CO₃ (0.18 g, 0.55 mmol) was stirred at 60 °C in CH₃CN (10 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. After evaporation of the

solvent, the resulting solid was washed with Et₂O (3 x 10 mL) affording **[44]**(OTf) as a pale yellow powder (0.05 g, 69%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 30.4 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.76–7.83 (m, 6H, H_{Ar}), 7.67–7.70 (m, 2H, H_{Ar}), 7.60–7.65 (m, 1H, H_{Ar}), 7.48–7.51 (m, 2H, H_{Ar}), 7.38 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.21–7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.13 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.06–7.14 (m, 2H, H_{Ar}), 6.98 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.07 (d, *J*_{HH} = 13.0 Hz, 1H, NCH₂N), 6.01 (d, *J*_{HH} = 13.0 Hz, 1H, NCH₂N), 3.93 (td, *J*_{HH} = 3.7, 13.3 Hz, 1H, NCH₂), 3.72 (s, 3H, NCH₃), 3.02 (brt, *J*_{HH} = 11.7 Hz, 1H, NCH₂), 2.64 (dd, *J*_{HH} = 2.6, 9.2 Hz, 1H, PCH), 2.41–2.46 (m, 1H, CH₂), 2.05–2.26 (m, 1H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 179.9 (d, *J*_{CP} = 34.2 Hz, C_{Ph}), 178.8 (d, *J*_{CP} = 6.0 Hz, N₂C), 177.7 (d, *J*_{CP} = 7.0 Hz, N₂C), 142.6 (d, *J*_{CP} = 19.1 Hz, CH_{Ph}), 139.2 (d, *J*_{CP} = 115.7 Hz, C_{Ph}), 134.4 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.03 (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, CH_{Ph}), 134.0 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 133.7 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 130.0 (d, *J*_{CP} = 12.1 Hz, CH_{Ph}), 129.3 (d, *J*_{CP} = 87.5 Hz, C_{Ph}), 127.5 (d, *J*_{CP} = 55.3 Hz, C_{Ph}), 125.4 (d, *J*_{CP} = 7.0 Hz, CH_{Ph}), 122.9 (s, CH_{Im}), 122.7 (s, CH_{Im}), 121.6 (q, *J*_{CF} = 320.8 Hz, CF₃), 121.5 (s, CH_{Im}), 120.4 (s, CH_{Im}), 63.8 (s, NCH₂N), 52.5 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, NCH₂), 39.5 (s, NCH₃), 25.7 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 17.3 (d, *J*_{CP} = 36.2 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 569.1 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₂₉H₂₈N₄PPd, 569.1097; found, 569.1100; elemental analysis for C₃₀H₂₈F₃N₄O₃PPdS.0.5 H₂O: calcd, C 49.49, H 4.01, N 7.70; found, C 49.43, H 3.91, N 7.22.

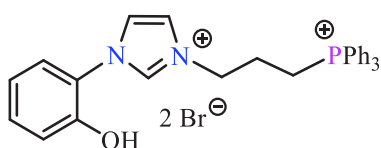


Synthesis of complex [45](OTf)₂. TfOH (0.5 M in CH₃CN, 0.14 mL, 0.067 mmol) was added at –40 °C to a solution of complex **[44]**(OTf) (0.05 g, 0.069 mmol) in CH₃CN (5 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex **[45]**(OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.06 g, 91%). ³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 33.9 (s); ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.71–7.77 (m, 9H, H_{Ar}), 7.57–7.61 (m, 6H, H_{Ar}), 7.33 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.18 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.08 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.97 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 5.97 (d, *J*_{HH} = 13.2 Hz, 1H, NCH₂N), 5.65 (d, *J*_{HH} = 13.2 Hz, 1H, NCH₂N), 4.13–4.15 (m, 1H, NCH₂), 3.82–3.87 (m, 1H, NCH₂), 3.72 (s, 3H, NCH₃), 3.44–3.49 (m, 1H, CH₂), 2.45–2.57 (m, 1H, PCH), 1.90–1.95 (m, 1H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 168.6 (s, N₂C), 158.1 (s, N₂C), 134.8 (d, *J*_{CP} = 8.8 Hz, CH_{Ph}), 134.6 (d, *J*_{CP} = 2.5 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, *J*_{CP} = 11.3 Hz, CH_{Ph}), 124.4 (d, *J*_{CP} = 83.0 Hz, C_{Ph}), 124.0 (s, CH_{Im}), 122.6 (s, CH_{Im}), 122.5 (s, CH_{Im}), 122.2 (s, CH_{Im}), 121.8 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 63.1 (s, NCH₂N), 52.6 (d, *J*_{CP} = 12.6 Hz, NCH₂), 38.7 (s, NCH₃), 25.6 (s,

CH₂), 9.9 (d, $J_{CP} = 32.7$ Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 719.1 [M – CH₃CN – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₉F₃N₄O₃PPdS, 719.0696; found, 719.0709; elemental analysis for C₃₃H₃₂F₆N₅O₆PPdS₂·H₂O: calcd, C 42.70, H 3.69, N 7.55; found, C 42.16, H 3.24, N 8.21.

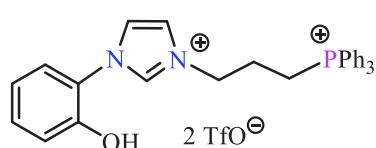


Synthesis of complex [46](OTf)₂. *t*-butyl isocyanide (9.32 μ L, 0.082 mmol) was added at -78 °C to a solution of complex [45](OTf)₂ (0.05 g, 0.055 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL). The mixture was warmed to room temperature for 4 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [46](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.049 g, 94%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 35.0$ (s); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) $\delta = 7.78$ – 7.70 (m, 9H, H_{Ar}), 7.66– 7.61 (m, 6H, H_{Ar}), 7.59 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.46 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.09 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.99 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.41 (d, $J_{HH} = 13.2$ Hz, 1H, NCH₂N), 5.80 (d, $J_{HH} = 13.2$ Hz, 1H, NCH₂N), 4.27– 4.19 (m, 1H, NCH₂), 4.07– 4.01 (m, 1H, NCH₂), 3.84 (s, 3H, NCH₃), 3.44– 3.34 (m, 1H, PCH), 2.53– 2.35 (m, 2H, CH₂), 1.06 (s, 9H, *t*Bu); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C)*: $\delta = 167.5$ (s, N₂C), 163.1 (s, N₂C), 134.6 (d, $J_{CP} = 2.5$ Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, $J_{CP} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}), 130.4 (d, $J_{CP} = 11.3$ Hz, CH_{Ph}), 124.0 (d, $J_{CP} = 83.0$ Hz, C_{Ph}), 123.4 (s, CH_{Im}), 123.2 (s, CH_{Im}), 122.6 (s, CH_{Im}), 121.7 (s, CH_{Im}), 121.4 (q, $J_{CF} = 320.9$ Hz, CF₃), 62.9 (s, NCH₂N), 59.7 (s, C(CH₃)₃), 51.5 (d, $J_{CP} = 12.6$ Hz, NCH₂), 39.2 (s, NCH₃), 29.5 (s, CH₃), 25.5 (s, CH₂), 6.5 (d, $J_{CP} = 32.7$ Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 719.1 [M – *t*BuNC – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₉F₃N₄O₃PPdS, 719.0696; found, 719.0711; elemental analysis for C₃₆H₃₈F₆N₅O₆PPdS₂·H₂O: calcd, C 44.57, H 4.16, N 7.22; found, C 44.16, H 3.98, N 8.41. * The ¹³C NMR resonance of the CN quaternary carbon atom of coordinated *t*-BuNC was not observed.



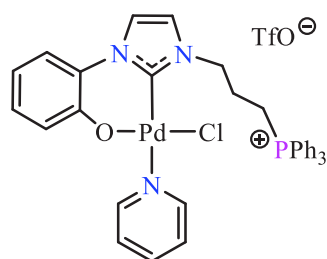
Synthesis of [47]Br₂. 1-(2-hydroxyphenyl)imidazole (0.50 g, 3.12 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [1]Br (0.96 g, 2.08 mmol) were heated at 120 °C in C₆H₅Cl (30 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was washed with Et₂O (3 x 80 mL) affording a white powder (1.19 g, 92%). Recrystallization from CH₃CN at room temperature gave [47]Br₂ as colorless crystals suitable for X-ray diffraction. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 24.3$ (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 9.91$ (s, 1H, N₂CH), 8.29 (s, 1H, H_{Ar}), 7.85– 7.80 (m, 6H, H_{Ar}), 7.77– 7.72 (m, 3H, H_{Ar}), 7.67– 7.63 (m, 7H, H_{Ar}), 7.53 (d, $J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.37 (d, $J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (s, 1H, H_{Ar}), 7.16 (t, $J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.83 (d, $J_{HH} = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}),

5.08 (m, 2H, NCH₂), 3.93 (m, 2H, PCH₂), 2.46 (m, 2H, CH₂). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 150.3 (s, C_{Ph}), 136.2 (s, N₂CH), 135.3 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.0 (d, *J*_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (s, CH_{Ph}), 130.7 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH_{Ph}), 123.2 (s, CH_{Ph}), 123.0 (s, CH_{Ph}), 122.2 (s, C_{Ph}), 120.6 (s, CH_{Im}), 118.9 (s, CH_{Im}), 117.6 (d, *J*_{CP} = 86.8 Hz, C_{Ph}), 49.0 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 24.9 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 20.2 (d, *J*_{CP} = 54.4 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 543.1 [M - Br]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₉N₂OPPdBr, 543.1201; found, 543.1205; elemental analysis for C₃₀H₂₉Br₂N₂OP.H₂O: calcd, C 56.09, H 4.86, N 4.36; found, C 56.0, H 4.66, N 4.72.



Synthesis of [47](OTf)₂. [47]Br₂ (0.97 g, 1.56 mmol) and sodium triflate (0.67 g, 3.90 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (60 mL) and the solution was stirred at room temperature for 12 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was

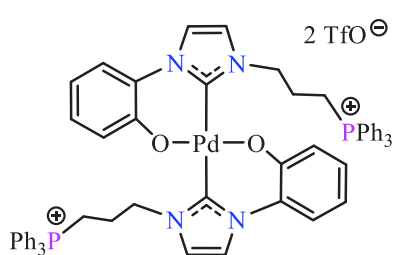
washed with water (30 mL). The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) and dried over Na₂SO₄. After evaporation of the solvent, [47](OTf)₂ was obtained as a white powder (1.19 g, 95%). ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 23.9 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.20 (s, 1H, N₂CH), 7.78–7.68 (m, 17H, H_{Ar}), 7.41 (brs, 1H, H_{Ar}), 7.27 (m, 1H, H_{Ar}), 7.21–7.15 (m, 2H, H_{Ar}), 6.83 (t, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.66 (m, 2H, NCH₂), 3.50 (m, 2H, PCH₂), 2.30 (m, 2H, CH₂). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 151.2 (s, C_{Ph}), 136.0 (s, N₂CH), 135.4 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.7 (d, *J*_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 131.6 (s, CH_{Ph}), 130.7 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 124.6 (s, CH_{Ph}), 123.5 (s, CH_{Ph}), 122.5 (s, CH_{Ph}), 122.3 (s, C_{Ph}), 120.6 (q, *J*_{CF} = 319.9 Hz, CF₃), 119.9 (s, CH_{Im}), 118.7 (s, CH_{Im}), 117.4 (d, *J*_{CP} = 86.8 Hz, C_{Ph}), 49.1 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 24.4 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH₂), 19.6 (d, *J*_{CP} = 54.4 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 613.2 [M - CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₃₀H₂₉F₆N₂O₇PS₂: calcd, C 50.40, H 3.83, N 3.67; found, C 51.08, H 3.72, N 3.94.



Synthesis of complex [48](OTf). A mixture of [47](OTf)₂ (0.20 g, 0.26 mmol), PdCl₂ (0.05 g, 0.26 mmol), anhydrous K₂CO₃ (0.11 g, 0.78 mmol), and pyridine (63.3 μL, 0.78 mmol) was stirred at room temperature in CH₃CN (30 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, complexes [48](OTf) and [49](OTf)₂ were obtained as a pale yellow powder

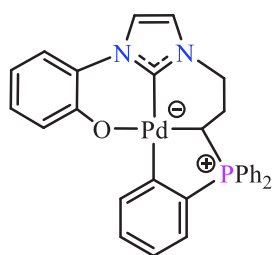
(ratio [48](OTf)/[49](OTf)₂: 9/1). After recrystallization from CH₃CN/Et₂O at -20 °C, [48](OTf) was isolated in a pure form as pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction (0.16 g, 75%). ³¹P {¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.6 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN,

25 °C) δ = 8.90–8.82 (m, 2H, H_{Py}), 7.99 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz, 1H, H_{Py}), 7.83–7.69 (m, 9H, H_{Ar}), 7.66–7.60 (m, 7H, H_{Ar}), 7.58–7.51 (m, 2H, H_{Py}), 7.41 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.09 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.00 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.75 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 4.77 (t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, NCH₂), 3.59–3.43 (m, 2H, PCH₂), 2.55–2.38 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 159.4 (s, N₂C), 150.4 (s, CH_{Py}), 148.6 (s, C_{Ph}), 140.1 (s, CH_{Py}), 136.1 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, CH_{Ph}), 132.0 (s, C_{Ph}), 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 126.1 (s, CH_{Ph}), 125.9 (s, CH_{Py}), 121.3 (s, CH_{Ph}), 120.8 (s, CH_{Ph}), 120.7 (q, $J_{\text{CF}} = 319.9$ Hz, CF₃), 120.3 (s, CH_{Im}), 118.9 (d, $J_{\text{CP}} = 86.8$ Hz, C_{Ph}), 117.0 (s, CH_{Im}), 50.6 (d, $J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, NCH₂), 25.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH₂), 20.4 (d, $J_{\text{CP}} = 54.4$ Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 684.1 [M - CF₃SO₃]⁺; elemental analysis for C₃₆H₃₂ClF₃N₃O₄PPdS.H₂O: calcd, C 50.84, H 4.03, N 4.94; found, C 50.59, H 3.75, N 4.77.



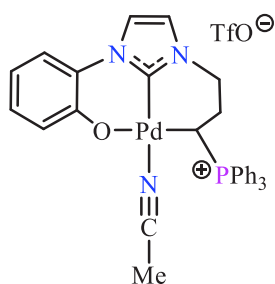
Synthesis of complex [49](OTf)₂. A mixture of [47](OTf)₂ (0.10 g, 0.13 mmol), PdCl₂ (0.011 g, 0.065 mmol), anhydrous K₂CO₃ (0.054 g, 0.39 mmol) was stirred at room temperature in CH₃CN (10 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, [49](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.16 g, 92%).

Recrystallization from CH₃CN/Et₂O at room temperature gave pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 23.4 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.79–7.71 (m, 6H, H_{Ar}), 7.60–7.45 (m, 26H, H_{Ar}), 7.33–7.29 (m, 4H, H_{Ar}), 6.96 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.86 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.65 (t, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 4.82 (t, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, NCH₂), 3.43–3.31 (m, 4H, PCH₂), 2.40–2.27 (m, 4H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 164.4 (s, N₂C), 159.0 (s, C_{Ph}), 136.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH_{Ph}), 134.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, CH_{Ph}), 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, CH_{Ph}), 130.9 (s, C_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 125.3 (s, CH_{Ph}), 121.7 (s, CH_{Ph}), 121.4 (s, CH_{Ph}), 118.5 (d, $J_{\text{CP}} = 86.8$ Hz, C_{Ph}), 118.3 (s, CH_{Im}), 116.4 (s, CH_{Im}), 49.0 (d, $J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, NCH₂), 25.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, CH₂), 20.6 (d, $J_{\text{CP}} = 54.4$ Hz, PCH₂); MS (ES⁺): m/z : 1179.2 [M - CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₆₁H₅₄F₃N₄O₅P₂PdS, 1179.2297; found, 1179.2296.

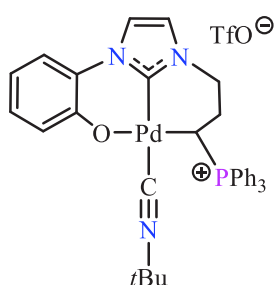


Synthesis of complex 50. 1st method: [48](OTf) (0.04 g, 0.048 mmol) and anhydrous Cs₂CO₃ (0.078 g, 0.24 mmol) were dissolved in CH₃CN (15 mL), and the suspension was stirred at 70 °C for 12 hours. After filtration over Celite, the solvent was evaporated under vacuum. The crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. After evaporation of the solvent, **50** was obtained as a pale yellow powder (0.023 g, 85%).

2nd method: A mixture of [47](OTf)₂ (0.30 g, 0.39 mmol), PdCl₂ (0.07 g, 0.39 mmol), and anhydrous Cs₂CO₃ (0.63 g, 1.96 mmol) was stirred at 90 °C in CH₃CN (30 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. After evaporation of the solvent, **50** was obtained as a pale yellow powder (0.19 g, 84%). Recrystallization from a saturated CH₃CN solution at room temperature gave **50** as pale yellow crystals suitable for X-ray diffraction. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 33.8 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ = 8.27 (brd, *J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.75–7.50 (m, 10H, H_{Ar}), 7.45–7.35 (m, 4H, H_{Ar}), 7.25 (brd, *J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.08 (brt, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.02 (brt, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.94 (brs, 1H, H_{Ar}), 6.44 (brt, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.10–4.05 (m, 2H, NCH₂), 3.21–3.14 (m, 1H, PCH), 2.25–2.19 (m, 1H, CH₂), 2.00–1.89 (m, 1H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 182.2 (d, *J*_{CP} = 37.2 Hz, C_{Ph-ortho}), 176.2 (d, *J*_{CP} = 7.0 Hz, C_{Ph}), 160.3 (s, N₂C), 150.7 (s, CH_{Ph}), 137.1 (d, *J*_{CP} = 119.7 Hz, C_{Ph-ipso}), 136.3 (d, *J*_{CP} = 19.1 Hz, CH_{Ph}), 135.0 (d, *J*_{CP} = 9.0 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.7 (d, *J*_{CP} = 8.0 Hz, CH_{Ph}), 133.4 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 131.4 (d, *J*_{CP} = 13.1 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 130.1 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 129.8 (d, *J*_{CP} = 20.1 Hz, CH_{Ph}), 129.7 (d, *J*_{CP} = 11.1 Hz, CH_{Ph}), 128.3 (s, C_{Ph}), 127.7 (s, CH_{Ph}), 127.4 (d, *J*_{CP} = 85.5 Hz, C_{Ph}), 127.0 (d, *J*_{CP} = 54.3 Hz, C_{Ph}), 125.5 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 124.8 (brs, CH_{Ph}), 124.2 (s, CH_{Ph}), 122.4 (s, CH_{Ph}), 122.1 (q, *J*_{CF} = 319.9 Hz, CF₃), 120.4 (s, CH_{Ph}), 116.7 (s, CH_{Im}), 112.8 (s, CH_{Im}), 52.7 (d, *J*_{CP} = 22.1 Hz, NCH₂), 27.4 (s, CH₂), 13.8 (d, *J*_{CP} = 40.2 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 567.1 [MH⁺]; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₆N₂OPPd, 567.0829; found, 567.0833. elemental analysis for C₃₀H₂₅N₂OPPd.1.2CH₂Cl₂: calcd, C 56.03, H 4.13, N 4.19; found, C 55.55, H 3.94, N 4.77.

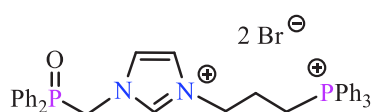


Synthesis of complex [51](OTf). TfOH (0.5 M in CH₃CN, 158 μL, 0.079 mmol) was added at -40 °C to a solution of complex **50** (0.045 g, 0.079 mmol) in CH₃CN (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [51](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.056 g, 94%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 29.0 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ = 7.85–7.80 (m, 5H, H_{Ar}), 7.67–7.63 (m, 3H, H_{Ar}), 7.51–7.43 (m, 8H, H_{Ar}), 7.33 (d, *J*_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.05 (t, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.93 (brs, 1H, H_{Ar}), 6.76 (d, *J*_{HH} = 8.2, Hz, 1H, H_{Ar}), 6.62 (t, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.02–3.95 (m, 1H, NCH₂), 3.84–3.78 (m, 1H, NCH₂), 3.73–3.68 (m, 1H, PCH), 2.60–2.50 (m, 1H, CH₂), 2.15–2.05 (m, 1H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 158.8 (s, N₂C), 152.4 (s, C_{Ph}), 134.7 (d, *J*_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 134.5 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 127.8 (s, C_{Ph}), 123.8 (d, *J*_{CP} = 86.8 Hz, C_{Ph}), 123.3 (s, CH_{Ph}), 122.7 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 121.8 (s, CH_{Ph}), 121.0 (s, CH_{Ph}), 119.3 (s, CH_{Im}), 114.8 (s, CH_{Im}), 50.9 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 26.7 (s, CH₂), 5.7 (d, *J*_{CP} = 32.2 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 567.1 [M - CH₃CN - CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₆N₂OPPd, 567.0829; found, 567.0859.



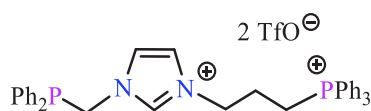
Synthesis of complex [52](OTf). *t*-butyl isocyanide (6.87 μL, 0.059 mmol) was added at -78 °C to a solution of complex [51](OTf) (0.03 g, 0.039 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [52](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.03 g, 95 %). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 31.8 (s); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ = 7.89–7.84 (m, 5H, H_{Ar}), 7.72–7.68 (m, 5H, H_{Ar}), 7.58–7.54 (m, 5H, H_{Ar}), 7.47 (brs, 1H, H_{Ar}), 7.28–7.25 (m, 1H, H_{Ar}), 7.13–7.09 (m, 1H, H_{Ar}), 7.05 (brs, 1H, H_{Ar}), 6.90 (d, *J* = 8.2, Hz, 1H, H_{Ar}), 6.65 (t, *J*_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 4.09–4.05 (m, 2H, NCH₂), 3.36–3.29 (m, 1H, PCH), 2.38–2.30 (m, 1H, CH₂). 1.57–1.41 (m, 1H, CH₂), 1.18 (s, 9H, *t*Bu); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C)*: δ = 158.2 (s, N₂C), 158.0 (s, C_{Ph}), 134.5 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 134.3 (d, *J*_{CP} = 10.6 Hz, CH_{Ph}), 130.3 (d, *J*_{CP} = 12.8 Hz, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 125.0 (s, C_{Ph}), 123.2 (d, *J*_{CP} = 82.5 Hz, C_{Ph}), 122.7 (s, CH_{Ph}), 122.4 (s, CH_{Ph}), 121.3 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 120.2 (s, CH_{Ph}), 118.7 (s, CH_{Im}), 114.8 (s, CH_{Im}), 58.4 (s, C(CH₃)₃), 51.0 (d, *J*_{CP} = 21.1 Hz, NCH₂), 30.0 (s, CH₃), 27.0 (s, CH₂), 3.3 (d, *J*_{CP} = 32.7 Hz, PCH); MS (ES⁺): *m/z*: 567.1 [M - *t*BuNC - CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for

C₃₀H₂₆N₂OPPd, 567.0829; found, 567.0842. * The ¹³C NMR resonance of the CN quaternary carbon atom of coordinated *t*-BuNC was not observed.



Synthesis of [54]Br₂. The phosphine oxide derivative **53** (0.46 g, 1.6 mmol) and (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide [**1**]Br (0.83 g, 1.8 mmol) were heated at 120 °C in DMF

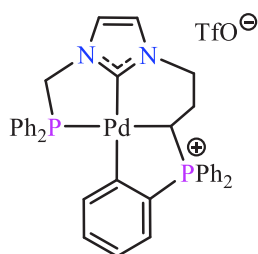
(15 mL) for 15 hours. After evaporation of the solvent, [**54**]Br₂ was obtained as a white powder (1.12 g, 95%). Recrystallization from CH₂Cl₂/Et₂O at room temperature gave colorless crystals. ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.2 (s), 24.4 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 10.06 (brs, 1H, N₂CH), 8.21 (brs, 1H, CH_{Ar}), 7.90–7.62 (m, 20H, CH_{Ar}), 7.45–7.38 (m, 6H, CH_{Ar}), 5.50 (d, *J*_{HP} = 6.0 Hz, 2H, POCH₂), 4.78 (t, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 2H, NCH₂), 3.85–3.77 (m, 2H, PCH₂), 2.27–2.21 (m, 2H, CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 137.1 (s, N₂CH), 135.2 (d, *J*_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 133.9 (d, *J*_{CP} = 10.2 Hz, CH_{Ph}), 133.0 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, *J*_{CP} = 9.9 Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 129.2 (d, *J*_{CP} = 12.4 Hz, CH_{Ph}), 127.9 (d, *J*_{CP} = 103.3 Hz, C_{Ph}), 123.7 (s, CH_{Im}), 122.6 (s, CH_{Im}), 117.4 (d, *J*_{CP} = 86.7 Hz, C_{Ph}), 49.0 (d, *J*_{CP} = 90.9 Hz, POCH₂), 48.8 (s, NCH₂), 24.2 (d, *J*_{CP} = 2.7 Hz, CH₂), 19.8 (d, *J*_{CP} = 53.8 Hz, PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 665.1 [M – Br]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₇H₃₆BrN₂OP₂, 665.1486; found, 665.1468.



Synthesis of [55](OTf)₂. [**54**]Br₂ (0.7 g, 0.94 mmol), phenylsilane (461 μL, 3.7 mmol) in the presence of bis-4-nitrophenyl phosphate (0.032 g, 9.4 mmol) were heated at 120

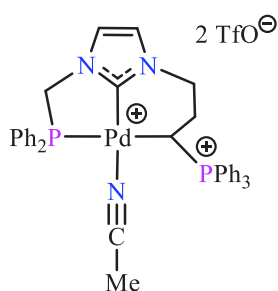
°C in C₆H₅Cl (15 mL) for 12 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue (0.67 g, 0.92 mmol) and sodium trifluoromethanesulfonate (0.39 g, 2.3 mmol) were stirred in CH₂Cl₂ (15 mL) at room temperature for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent, [**55**](OTf)₂ was obtained as a white powder (0.76 g, 96%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 23.9 (s), -12.3 (s); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.88 (brs, 1H, N₂CH), 7.76–7.79 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.66–7.69 (m, 12H, CH_{Ar}), 7.62 (brs, 1H, CH_{Im}), 7.38–7.43 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.28–7.35 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.07 (brs, 1H, CH_{Im}), 4.89 (d, *J*_{HP} = 5.9 Hz, POCH₂), 4.43–4.47 (m, 2H, NCH₂), 3.31–3.39 (m, 2H, PCH₂), 2.08–2.18 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 136.0 (s, N₂CH), 135.3 (d, *J*_{CP} = 3.1 Hz, CH_{Ph}), 133.5 (d, *J*_{CP} = 10.1 Hz, CH_{Ph}), 132.9 (d, *J*_{CP} = 19.7 Hz, CH_{Ph}), 132.6 (d, *J*_{CP} = 12.4 Hz, C_{Ph}), 130.6 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 129.2 (d, *J*_{CP} = 7.1 Hz, CH_{Ph}), 123.2 (s, CH_{Im}), 122.4 (d, *J*_{CP} = 3.5 Hz, CH_{Im}), 120.5 (q, *J*_{CF} = 322.0 Hz, CF₃), 117.2 (d, *J*_{CP} = 86.7 Hz, C_{Ph}), 49.2 (d, *J*_{CP} = 22.2 Hz, CH₂), 48.8 (d, *J*_{CP} = 22.5 Hz, CH₂), 24.2 (d, *J*_{CP} = 2.8 Hz, CH₂), 19.4 (d, *J*_{CP} = 54.9 Hz,

PCH₂); MS (ES⁺): *m/z*: 719.2 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₈H₃₆F₃N₂O₃P₂S, 719.1874; found, 719.1882.



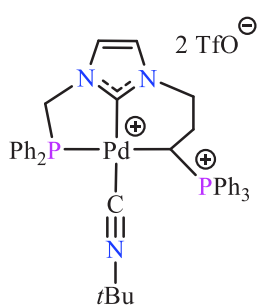
Synthesis of complex [56](OTf). A mixture of [55](OTf)₂ (0.10 g, 0.1 mmol), PdCl₂ (0.019 g, 0.1 mmol), and anhydrous Cs₂CO₃ (0.19 g, 0.5 mmol) was stirred at 40 °C in CH₃CN (8 mL) for 12 hours. After filtration over Celite and evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. Purification by chromatography on silica gel

(AcOEt/MeOH) gave a pale yellow powder (0.056 g, 60%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 43.3 (d, *J*_{PP} = 16.5 Hz), 34.4 (d, *J*_{PP} = 16.5 Hz); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 7.78–7.86 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.68–7.74 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.52–7.64 (m, 9H, CH_{Ar}), 7.43–7.48 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.24 (d, *J*_{HH} = 4.0 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.17 (t, *J*_{HH} = 4.0 Hz, 1H, CH_{Im}), 7.03–7.14 (m, 3H, CH_{Ar}), 4.89 (dd, 1H, *J* = 14.5, 9.2 Hz, PCH₂), 4.68 (dd, 1H, *J* = 14.5, 4.1 Hz, PCH₂), 4.30–4.36 (m, 1H, NCH₂), 4.11–4.18 (m, 1H, NCH₂), 3.24–3.33 (m, 1H, PCH), 2.48–2.58 (m, 1H, CH₂), 1.82–1.90 (m, 1H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 178.8 (dd, *J*_{CP} = 12.1, 6.3 Hz, N₂C), 175.8 (dd, *J*_{CP} = 35.2, 6.2 Hz, C_{Ph-ortho}), 142.6 (dd, *J*_{CP} = 19.1, 11.6 Hz, CH_{Ph}), 139.3 (d, *J*_{CP} = 117.6 Hz, C_{Ph}), 135.1 (d, *J*_{CP} = 8.7 Hz, CH_{Ph}), 134.5 (d, *J*_{CP} = 14.1 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, *J*_{CP} = 14.1 Hz, CH_{Ph}), 134.3 (d, *J*_{CP} = 2.9 Hz, CH_{Ph}), 133.9 (d, *J*_{CP} = 9.5 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 132.8 (d, *J*_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Ph}), 132.7 (d, *J*_{CP} = 2.3 Hz, CH_{Ph}), 131.6 (d, *J*_{CP} = 19.7 Hz, CH_{Ph}), 131.4 (t, *J*_{CP} = 3.4 Hz, CH_{Ph}), 131.0 (d, *J*_{CP} = 36.4 Hz, C_{Ph}), 130.7 (d, *J*_{CP} = 10.5 Hz, CH_{Ph}), 130.4 (d, *J*_{CP} = 10.3 Hz, CH_{Ph}), 130.2 (d, *J*_{CP} = 10.4 Hz, CH_{Ph}), 129.9 (d, *J*_{CP} = 11.6 Hz, CH_{Ph}), 126.7 (d, *J*_{CP} = 58.6 Hz, C_{Ph}), 126.5 (d, *J*_{CP} = 57.6 Hz, C_{Ph}), 126.1 (d, *J*_{CP} = 13.2 Hz, CH_{Ph}), 124.1 (s, CH_{Ph}), 120.6 (d, *J*_{CP} = 8.4 Hz, CH_{Ph}), 120.5 (q, *J*_{CF} = 320.1 Hz, CF₃), 54.2 (d, *J*_{CP} = 35.2 Hz, PCH₂), 53.6 (d, *J*_{CP} = 22.2 Hz, NCH₂), 26.7 (d, *J*_{CP} = 3.8 Hz, CH₂), 25.4 (dd, *J*_{CP} = 85.1, 41.3 Hz, PCH). MS (ES⁺): *m/z*: 673.1 [M – (CF₃SO₃)]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₇H₃₃N₂P₂Pd, 673.1168; found, 673.1199.



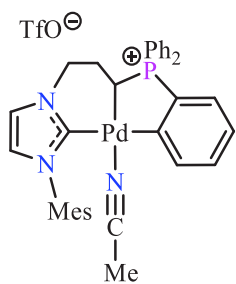
Synthesis of complex [57](OTf)₂. TfOH (0.5 M in CH₃CN, 109 μL, 0.054 mmol) was added at –40 °C to a solution of complex [56](OTf) (0.05 g, 0.06 mmol) in CH₃CN (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [57](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.058 g, 95%). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz,

CD₃CN, 25 °C): $\delta = 42.5$ (d, $J_{PP} = 2.4$ Hz), 31.1 (d, $J_{PP} = 2.4$ Hz); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 7.81$ –7.86 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.75–7.79 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.55–7.70 (m, 14H, CH_{Ar}), 7.45–7.52 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (d, $J_{HH} = 4.0$ Hz, 1H, CH_{Im}), 7.13 (d, $J_{HH} = 4.0$ Hz, 1H, CH_{Im}), 4.97 (dd, 1H, $J = 14.9, 9.8$ Hz, CH₂), 4.86 (dd, 1H, $J = 14.9, 4.6$ Hz, CH₂), 4.03–4.09 (m, 1H, NCH₂), 3.85–3.92 (m, 1H, NCH₂), 3.49–3.56 (m, 1H, PCH), 2.26–2.34 (m, 2H, CH₂); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN, 25 °C): $\delta = 156.8$ (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, N₂C), 135.0 (d, $J_{CP} = 2.9$ Hz, CH_{Ph}), 134.8 (d, $J_{CP} = 9.1$ Hz, CH_{Ph}), 134.4 (d, $J_{CP} = 13.0$ Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, $J_{CP} = 12.4$ Hz, CH_{Ph}), 133.7 (d, $J_{CP} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 133.6 (d, $J_{CP} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 130.7 (d, $J_{CP} = 11.7$ Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, $J_{CP} = 11.7$ Hz, CH_{Ph}), 129.9 (d, $J_{CP} = 12.3$ Hz, CH_{Ph}), 127.2 (d, $J_{CP} = 44.4$ Hz, C_{Ph}), 127.1 (d, $J_{CP} = 46.5$ Hz, C_{Ph}), 124.9 (s, CH_{Im}), 123.8 (dd, $J_{CP} = 83.3, 3.0$ Hz, C_{Ph}), 122.9 (d, $J_{CP} = 10.7$ Hz, CH_{Im}), 120.5 (q, $J_{CF} = 320.1$ Hz, CF₃), 52.1 (d, $J_{CP} = 13.1$ Hz, PCH₂), 49.6 (d, $J_{CP} = 37.6$ Hz, NCH₂), 27.7 (dd, $J_{CP} = 4.9, 2.3$ Hz, CH₂), 14.6 (dd, $J_{CP} = 95.1, 30.8$ Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 823.1 [M - (CF₃SO₃ + CH₃CN)]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₈H₃₄F₃N₂O₃P₂PdS, 823.0752; found, 823.0762.



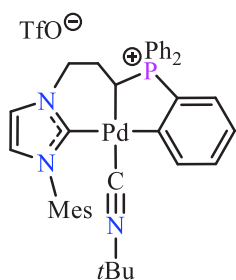
Synthesis of complex [58](OTf)₂. *t*-Butyl isocyanide (6 μ L, 0.044 mmol) was added at -78 °C to a solution of complex [57](OTf)₂ (0.03 g, 0.029 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [58](OTf)₂ was obtained as a pale yellow powder (0.029 g, 96%). IR (CH₂Cl₂): $\nu_{CN} = 2197.6$ cm⁻¹; ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 45.5$ (s), 34.2 (s); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

$\delta = 7.87$ –7.90 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.75–7.81 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.64–7.71 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.58–7.62 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.54 (brs, 1H, CH_{Im}), 7.19 (brs, 1H, CH_{Im}), 5.16 (dd, 1H, $J = 14.6, 7.3$ Hz, PCH₂), 5.07 (dd, 1H, $J_{HH} = 14.7, 7.8$ Hz, PCH₂), 4.22–4.29 (m, 2H, NCH₂), 3.29–3.33 (m, 1H, PCH), 2.30–2.34 (m, 1H, CH₂), 2.01–2.09 (m, 1H, CH₂), 0.41 (s, 9H, *t*Bu); ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 163.6$ (d, $J_{CP} = 6.0$ Hz, N₂C), 134.7 (d, $J_{CP} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}), 134.3 (d, $J_{CP} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}), 134.1 (d, $J_{CP} = 12.8$ Hz, CH_{Ph}), 133.5–133.7 (m, 3CH_{Ph}), 132.0 (brs, CN), 130.3–130.5 (m, 3CH_{Ph}), 125.7 (d, $J_{CP} = 48.3$ Hz, C_{Ph}), 125.6 (d, $J_{CP} = 48.3$ Hz, C_{Ph}), 124.2 (s, CH_{Im}), 123.7 (d, $J_{CP} = 84.0$ Hz, C_{Ph}), 122.1 (d, $J_{CP} = 11.2$ Hz, CH_{Im}), 121.0 (q, $J_{CF} = 320.2$ Hz, CF₃), 59.5 (s, C(CH₃)₃), 52.4 (d, $J_{CP} = 20.3$ Hz, PCH₂), 51.2 (d, $J_{CP} = 37.0$ Hz, NCH₂), 28.8 (s, CH₃), 27.8 (d, $J_{CP} = 4.4$ Hz, CH₂), 12.1 (dd, $J_{CP} = 90.3, 34.3$ Hz, PCH); MS (ES⁺): m/z : 906.1 [M - (CF₃SO₃)]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₄₃H₄₃F₃N₃O₃P₂PdS, 906.1487; found, 906.1501.



Synthesis of [62](OTf). A mixture of [2](OTf)₂ (0.8 g, 1 mmol), PdCl₂ (0.17 g, 1 mmol), and anhydrous Cs₂CO₃ (1.6 g, 5.07 mmol) was stirred at 70 °C in CH₃CN (8 mL) for 12 hours. After filtration over celite and evaporation of the solvent under vacuum, the crude residue was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and the solution was filtered over Celite. Purification by chromatography on silica gel (AcOEt/MeOH) gave the [62](OTf) as a

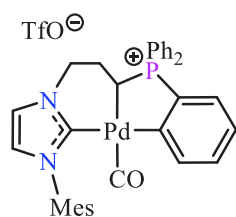
pale yellow powder. (0.63 g, 80%). Recrystallization from CH₂Cl₂/EtO₂ at room temperature gave colorless crystals; ³¹P{¹H} NMR (600 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 33.5 (s); ¹H NMR (600 MHz, CD₃CN) δ = 7.77 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.70-7.63 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.58-7.53 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.26-7.24 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.21 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.13-7.11 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.06 (d, *J*_{HH} = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.04 (s, 1H, CH_{Ph}), 6.93 (s, 1H, CH_{Ph}), 6.86 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ph}), 4.11-4.08 (m, 1H, NCH₂), 4.03-3.99 (m, 1H, NCH₂), 3.53-3.50 (m, 1H, PCH), 2.31 (s, 3H, CH₃Mes), 2.13-2.08 (m, 1H, CH₂), 2.07 (s, 3H, CH₃Mes), 1.80-1.73 (m, 1H, CH₂), 1.49 (s, 3H, CH₃Mes). ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ = 176.6 (d, *J*_{CP} = 5.5 Hz, N₂C), 175.2 (d, *J*_{CP} = 33.9 Hz, C_{Ph-ortho}), 139.9 (s, C_{Mes}), 137.8 (d, *J*_{CP} = 19.4 Hz, CH_{Ph}), 137.5 (s, C_{Mes}), 136.6 (s, C_{Mes}), 136.2 (s, C_{Mes}), 136.0 (d, *J*_{CP} = 119.7 Hz, C_{Ph-ipso}), 134.7 (d, *J*_{CP} = 9.1 Hz, CH_{Ph}), 134.4 (s, CH_{Ph}), 134.0 (s, CH_{Ph}), 133.9 (d, *J*_{CP} = 9.4 Hz, CH_{Ph}), 131.0 (s, CH_{Ph}), 130.9 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz, CH_{Ph}), 130.7 (d, *J*_{CP} = 10.7 Hz, CH_{Ph}), 130.2 (d, *J*_{CP} = 11.9 Hz, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 126.7 (d, *J*_{CP} = 58.7 Hz, C_{Ph}), 126.1 (d, *J*_{CP} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 125.6 (d, *J*_{CP} = 58.7 Hz, C_{Ph}), 123.2 (s, CH_{Ph}), 122.8 (s, CH_{Ph}), 121.0 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 53.3 (d, *J*_{CP} = 20.0 Hz, NCH₂), 27.3 (s, CH₂), 21.0 (s, CH₃Mes), 19.5 (d, *J*_{CP} = 43.3 Hz, PCH), 18.0 (s, CH₃Mes), 17.9 (s, CH₃Mes). MS (ES⁺): *m/z*: 634.16 [M - CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₅H₃₅N₃PPd, 634.1619; found, 634.1603.



Synthesis of complex [63](OTf). *t*-Butyl isocyanide (21.6 μL, 0.19 mmol) was added at -78 °C to a solution of complex [62](OTf) (0.1 g, 0.13 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL). The mixture was warmed to room temperature for 2 hours. After filtration over Celite, the solvent was removed under vacuum, and complex [63](OTf) was obtained as a pale yellow powder (0.099 g, 94%), IR (CH₂Cl₂): ν_{CN} = 2186 cm⁻¹; ³¹P{¹H} NMR (600 MHz, CD₂Cl₂,

25 °C): δ = 33.4 (s); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.76-7.74 (m, CH_{Ph-ortho}), 7.69 – 7.65 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.59-7.51 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.27-7.24 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.19 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.14-7.10 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.08-7.05 (d, *J*_{HH} = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.03 (s, 1H, CH_{Ph}), 6.92 (s, 1H, CH_{Ph}), 6.79 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ph}), 4.02-3.98 (m, 1H, NCH₂), 3.83-3.80 (m, 1H, NCH₂), 3.16-3.11 (m, 1H, PCH), 2.35 (s, 3H, CH₃Mes), 2.35-2.23 (m, 1H, CH₂), 2.12 (s, 3H,

CH_{3Mes}), 2.01 – 1.93 (m, 1H, CH₂), 1.55 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (151 MHz, CD₃CN) δ = 176.4 (d, *J*_{CP} = 6.1 Hz, N₂C), 172.5 (d, *J*_{CP} = 32.6 Hz, C_{Ph-ortho}), 140.2 (s, CH_{Ph}), 140.0 (s, CH_{Ph}), 139.3 (s, C_{Mes}), 138.4 (brs, C_{CN}), 136.8 (s, C_{Mes}), 136.4 (d, *J*_{CP} = 114.2 Hz, C_{Ph-ipso}), 135.8 (s, C_{Mes}), 135.4 (s, C_{Mes}), 134.1 (d, *J*_{CP} = 9.3 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 133.3 (d, *J*_{CP} = 9.3 Hz, CH_{Ph}), 131.3 (d, *J*_{CP} = 18.4 Hz, CH_{Ph}), 130.5 (d, *J*_{PC} = 3.2 Hz, CH_{Ph}), 130.2 (d, *J*_{CP} = 10.7 Hz, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.7 (d, *J*_{CP} = 12.0 Hz, CH_{Ph}), 126.0 (d, *J*_{PC} = 86.8 Hz, C_{Ph}), 125.5 (d, *J*_{PC} = 12.7 Hz, CH_{Ph}), 125.3 (d, *J*_{PC} = 58.7 Hz, C_{Ph}), 122.7 (s, CH_{Ph}), 122.5 (d, *J*_{PC} = 5.7 Hz, CH_{Ph}), 120.4 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 58.0 (s, C(CH₃)₃), 53.4 (d, *J*_{CP} = 20.0 Hz, NCH₂), 30.1 (s, (CH₃)₃), 26.2 (s, CH₂), 22.3 (d, *J*_{CP} = 40.3 Hz, PCH), 21.2 (s, CH_{3Mes}), 18.6 (s, CH_{3Mes}), 18.1 (s, CH_{3Mes}). MS (ES⁺): *m/z*: 676.20 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₈H₄₁N₃PPd, 676.2092; found, 676.2073.



Synthesis of complex [64](OTf). [62](OTf) (0.15 g, 0.19 mmol) was dissolved in CD₂Cl₂ (0.5 mL) in, and carbon monoxide was bubbled during 15 min. A 100% conversion was observed by ³¹P NMR spectroscopy. Complex [64](OTf) was fully characterized in solution. Recrystallization from CH₂Cl₂/Pentane at room temperature gave colorless crystals. IR

(CH₂Cl₂): ν_{CO} = 2105 cm⁻¹; ³¹P {¹H} NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 35.8 (s); ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.81-7.78 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.72-7.68 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.55-7.51 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.39 (d, *J*_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.34-7.31 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.23-7.19 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.15-7.12 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.06 (s, 1H, CH_{Ph}), 6.94 (d, *J*_{HH} = 1.9 Hz, 2H, CH_{Ph}), 4.36-4.34 (m, 1H, NCH₂), 4.19-4.14 (m, 1H, NCH₂), 3.46-3.41 (m, 1H, PCH), 2.48-2.44 (m, 1H, CH₂), 2.35 (s, 3H, CH_{3Mes}), 2.06 (s, 3H, CH_{3Mes}), 1.96-1.89 (m, 1H, CH₂), 1.38 (s, 3H, CH_{3Mes}); ¹³C NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 180.4 (d, *J*_{CP} = 5.9 Hz, CO), 173.9 (d, *J*_{CP} = 5.1 Hz, N₂C), 169.2 (d, *J*_{CP} = 31.1 Hz, C_{Ph-ortho}), 141.1 (s, C_{Mes}), 140.6 (d, *J*_{CP} = 18.9 Hz, CH_{Ph}), 136.5 (s, C_{Mes}), 136.1 (s, C_{Mes}), 135.9 (s, C_{Mes}), 135.4 (d, *J*_{CP} = 113.4 Hz, C_{Ph-ipso}), 134.4 (d, *J*_{CP} = 2.8 Hz, CH_{Ph}), 134.1 (d, *J*_{CP} = 9.1 Hz, CH_{Ph}), 133.8 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 133.4 (d, *J*_{CP} = 9.9 Hz, CH_{Ph}), 131.9 (d, *J*_{CP} = 18.2 Hz, CH_{Ph}), 131.7 (d, *J*_{CP} = 3.2 Hz, CH_{Ph}), 130.4 (d, *J*_{CP} = 11.0 Hz, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 126.6 (d, *J*_{CP} = 12.5 Hz, CH_{Ph}), 123.9 (d, *J*_{CP} = 58.7 Hz, C_{Ph}), 123.8 (s, CH_{Ph}), 122.2 (s, CH_{Ph}), 121.5 (q, *J*_{CF} = 320.9 Hz, CF₃), 53.5 (d, *J*_{CP} = 20.0 Hz, NCH₂), 27.9 (d, *J*_{CP} = 43.3 Hz, PCH), 26.1 (s, CH₂), 21.2 (s, CH_{3Mes}), 17.8 (s, CH_{3Mes}), 17.5 (s, CH_{3Mes}). MS (ES⁺): *m/z*: 621.13 [M – CF₃SO₃]⁺; HRMS (ES⁺): calcd for C₃₄H₃₂N₂OPPd, 621.1309; found, 621.1300.

IX- Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte général d'élaboration de nouveaux complexes organométalliques aux propriétés électroniques extrêmes basés sur deux catégories de ligands carbonés fortement donneurs, à savoir d'une part les carbènes N-hétérocycliques ($C-sp^3$) et d'autre part les ylures de phosphonium ($C-sp^3$) (Schéma 34).

En série Pd(II), l'association de ces deux familles de ligands a permis la préparation de complexes bidentes (et tétradente) à ligand de type LX (NHC-ylure de phosphonium) et de complexes pinces supportés par des ligands de type L_2X (bis(NHC)-ylure de phosphonium, NHC-phosphine-ylure de phosphonium) et LX_2 (NHC-bis(ylure de phosphonium), NHC-phénolate-ylure de phosphonium). En jouant sur les conditions expérimentales, une nouvelle famille de complexes pinces contenant un ligand de type LX_2 (NHC-ylure de phosphonium-phényle), dont la caractéristique principale est la position centrale de l'ylure a été mise en évidence.

Ces complexes stables reposent sur une stratégie de synthèse simple et directe, préparés à partir de sels d'imidazolium obtenus par une réaction de quarternisation de dérivés d'imidazoles par un phosphonium commercial.

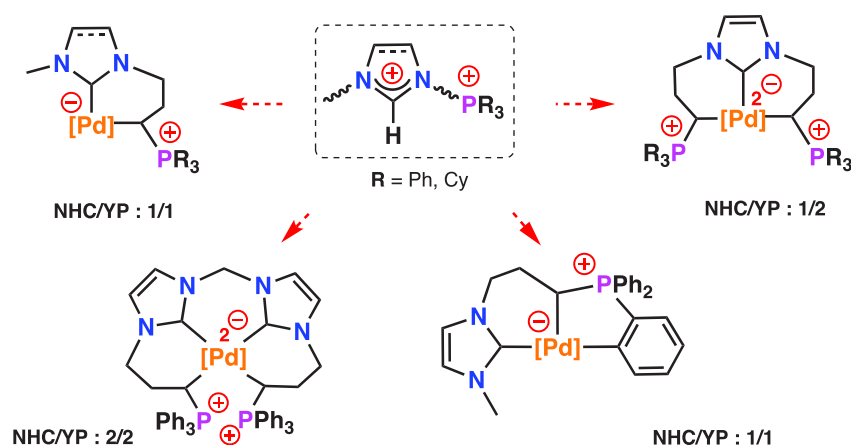


Schéma 34: Représentation des complexes pinces en série Pd(II) préparés sur la base d'extrémités coordinantes NHC et ylure de phosphonium.

Les perspectives d'applications de ces complexes carbonés sont nombreuses. La forte densité électronique fournie par les ligands NHC-ylure de phosphonium devrait pouvoir bénéficier à la stabilisation de centres métalliques à état d'oxydation élevé ainsi qu'aux applications en catalyse homogène.

Liste des publications

- 1- “NHC core pincer ligands exhibiting two anionic coordinating extremities” Taakili, R., Canac, Y. *Molecules*. **2020**, 25(9), 2231/1–19.

- 2- “NHC core phosphonium ylide-based palladium(II) pincer complexes: The second ylide extremity makes the difference” Taakili, R., Barthes, C., Goëffon, A., Lepetit, C., Duhayon, C., Valyaev, D. A., Canac, Y. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 7082–7096.

- 3- “Reactivity vs. stability of cyclopropenium substituted phosphonium salts” Taakili, R., Duhayon, C., Lugan, N., Canac, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3982–3989.

- 4- “Palladium(II) pincer complexes of a C,C,C- NHC, diphosphonium bis(ylide) ligand” Taakili, R., Lepetit, C., Duhayon, C., Valyaev, D. A., Lugan, N., Canac, Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1709–1721.

- 5- “A convenient access to N-phosponio-substituted NHC metal complexes [M = Ag(I), Rh(I), Pd(II)]” Benaissa, I.; Taakili, R.; Lugan, N.; Canac, Y. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12293–12305.

Abstract

This work is part of the chemistry of electron-rich neutral carbon ligands represented on the one hand by N-heterocyclic carbenes (C- sp^2) and on the other hand by phosphonium ylides (C- sp^3). The main objective is to develop a general method for the synthesis of polydentate ligands incorporating these two strongly coordinating carbon units and to prepare corresponding stable complexes with a view to applications in homogeneous catalysis.

The first chapter proposes a bibliographical study on the electronic/steric properties, the different synthesis methods and coordination modes, as well as the main applications in homogeneous catalysis of these two families of carbon ligands.

In the second chapter, a general synthesis method based on the introduction of a flexible propyl spacer connecting the two coordinating NHC and phosphonium ylide donors and allowing access to new *C,C*-chelating NHC-phosphonium ylide ligands and their related complexes is described. This strategy is successfully applied in both bidentate and tetradentate series.

Taking advantage of this straightforward strategy, the third chapter is devoted to the preparation of new pincer complexes whose backbone is built from a NHC core associated with a phosphonium ylide end, the second coordinating end being either identical to the first one or of a different nature, such as a NHC, phosphine, or phenolate. The electronic properties of these pincer ligands are then analyzed using experimental and theoretical tools and the activity of the corresponding palladium complexes evaluated in the catalytic allylation of aldehydes. The last part of this chapter describes access to a new family of pincer complexes based on the presence of a phosphonium ylide located in a central position. This unique architecture leads in particular to the formation of a stable palladium(II) carbonyl complex, the exact structure of which was determined by an X-ray diffraction study.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la chimie des ligands carbonés neutres riches en électrons représentés d'une part par les carbènes N-hétérocycliques (C- sp^2) et d'autre part par les ylures de phosphonium (C- sp^3). L'objectif principal est de développer une méthode générale de synthèse de ligands polydentes incorporant ces deux motifs carbonés fortement coordinants et de préparer des complexes stables dans la perspective d'applications en catalyse homogène.

Le premier chapitre propose une étude bibliographique sur les propriétés électroniques/stériques, les différentes méthodes de synthèse et modes de coordination, ainsi que les principales applications en catalyse homogène de ces deux familles de ligands carbonés.

Dans le deuxième chapitre, une méthode générale de synthèse basée sur l'introduction d'un espaceur propyle flexible reliant les deux unités coordinantes NHC et ylure de phosphonium et permettant d'accéder à de nouveaux ligands C,C- chélatants NHC-ylure de phosphonium et leurs complexes est décrite. Cette stratégie est appliquée avec succès aussi bien en série bidente qu'en série tétradente.

Tirant profit de cette méthode de synthèse directe, le troisième chapitre est consacré à la préparation de nouveaux complexes pinces dont le squelette est construit à partir d'un coeur NHC associé à une extrémité ylure de phosphonium, la deuxième extrémité coordinante pouvant être identique à la première ou bien de nature différente de type NHC, phosphine, ou phénolate. Les propriétés électroniques de ces ligands pinces sont ensuite analysées à partir d'outils expérimentaux et théoriques et l'activité des complexes de palladium correspondants évaluées en catalyse d'allylation d'aldéhydes. La dernière partie de ce chapitre décrit l'accès à une nouvelle famille de complexes pinces basée sur la présence d'un ylure de phosphonium situé en position centrale. Cette architecture unique conduit notamment à la formation d'un complexe de palladium(II) carbonyle stable à température ambiante et dont la structure exacte a été déterminée par une étude par diffraction des rayons X.