

**ÉTUDE DE LIGANDS REPOSANT SUR DES YLURES DE *N*-IMINOIMIDAZOLIUM**

par

**Vincent Guérin**

Thèse présentée au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de docteur en sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, février 2021

Le 09 février 2021

*Le jury a accepté la thèse de Monsieur Guérin Vincent  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Claude Y. Legault  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Professeur Shawn Collins  
Évaluateur externe  
Université de Montréal

Professeur Claude Spino  
Évaluateur interne  
Département de Chimie

Professeur Jérôme Claverie  
Évaluateur interne  
Département de Chimie

Professeur Armand Soldera  
Président-rapporteur  
Département de chimie

## SOMMAIRE

Nous allons nous intéresser dans cet ouvrage à l'utilisation d'ylures de *N*-iminoimidazolium comme pro-ligands NHC (carbène *N*-hétérocyclique) anionique en catalyse organométallique. L'introduction rapporte tout d'abord les propriétés importantes des NHCs. Suite à la preuve de concept rapportée par le groupe du professeur Charette en 2006, une première famille reposant sur des ylures de *N*-acyliminoimidazolium (famille des acyles) a été rapportée par le groupe Legault en 2013.

Une nouvelle famille de pro-ligands reposant sur des ylures de *N*-sulfonyliminoimidazolium (familles des sulfonyles) a été synthétisée. Des complexes d'allylpalladium(II) supportant des ligands de la famille des acyles et de la famille des sulfonyles ont été synthétisés. Il a été démontré que les ligands issus de la famille des acyles ont permis la formation de complexes de type chélate. Les complexes issus de la famille des sulfonyles ont délivré uniquement des complexes oligomériques ainsi que des complexes hétéropolymétalliques. Le chapitre 1 rapporte ces résultats.

Ayant formé divers complexes d'allylpalladium(II) présentant des propriétés structurales bien distinctes, nous avons proposé d'étudier la réactivité de ces différents complexes dans des réactions classiques de la chimie du palladium que sont la réaction de Suzuki-Miyaura et la réaction Tsuji-Trost. Le chapitre 2 rapporte ces résultats. Ces études de réactivité ont permis une plus grande compréhension du comportement des complexes en catalyse.

L'introduction d'une unité NHC anionique sur un métal a ouvert la porte à une grande gamme de réactivité intéressante, notamment les réactions par emprunt d'hydrogène. La réaction d'intérêt considérée exploitant l'emprunt d'hydrogène a été la réaction d'alkylation d'amines par des alcools. Ainsi une librairie de complexes d'iridium(III) comportant des ligands de la famille des acyles et de la famille des sulfonyles a été créée pour être évaluée comme catalyseurs efficaces dans la réaction d'alkylation d'amines par transfert d'hydrogène. Ainsi une méthodologie permettant la formation d'amines substituées dans d'excellents rendements a été rapportée. Dans un but écologique, un procédé permettant la réaction dans un médium aqueux a aussi été proposé. Les résultats de cette étude sont rapportés dans le chapitre 3.

Devant le potentiel des complexes rapportés à transférer de façon formelle une molécule de dihydrogène, différents tests ont été effectués, notamment l'isomérisation d'alcool allylique par emprunt d'hydrogène. Au cours de ces tests, un intermédiaire énolate d'iridium a été observé. Notre étude s'est alors portée sur le piégeage de cet énolate d'iridium par des dérivés d'iode(III) hypervalent permettant la formation régiosélective de cétone  $\alpha$ -substituées. Les résultats sont rapportés au chapitre 4.

**Mots-Clefs :** Chimie organométallique, Chimie organique, Carbène *N*-hétérocyclique, NHC, Ligand, Iridium, Palladium, Mode de liaison, Réaction de Suzuki-Miyaura, Réaction de Tsuji-Trost, Alkylation d'amines, Emprun d'hydrogène, Piégeage d'énolate, Iode hypervalent

## REMERCIEMENTS

Je tiens à commencer mes remerciements par mon superviseur Claude Legault sans qui ce doctorat n'aurait pu avoir lieu. Merci tout d'abord pour cette superbe année de maîtrise en échange, tu m'as donné la confiance de continuer dans cette voie et tu m'as ouvert la porte vers le monde de la recherche. Sous ta supervision, j'ai pu prendre complètement en main ce sujet qui me tenait à cœur. Merci pour ta patience chaque jour de cette thèse, tu as su prendre le temps de me faire grandir au travers de ce doctorat. Merci énormément pour ton honnêteté aussi bien dans les bons moments que dans les moments plus difficiles. Merci aussi particulièrement pour ta sagacité et tes conseils de vie. Je me souviendrais toujours d'une de nos premières discussions : « Traverser une thèse c'est autant grandir en tant que chimiste que d'être humain ». Rien n'a été plus vrai pendant ces 5 années.

Je souhaite aussi remercier le corps enseignant de l'université de Sherbrooke dont l'accueil été plus que chaleureux pour un étudiant étranger. Merci au personnel de recherche sans qui nous ne pourrions tout simplement pas avancer. Un merci à (Membre du jury)

Je voudrais remercier les membres du groupe qui ont permis à ce doctorat de se passer dans la joie et la bonne humeur. Merci à Yoann et à Antoine pour leur accueil, vous avez su rendre le début de ce doctorat confortable. Merci à Robin et David pour la bonne ambiance, les sushis et pour m'avoir entraîné à l'escalade. Merci à Tommy, Raphaël, Joanick et Léo d'avoir été patients avec moi en cette fin de thèse. Bon courage à vous pour la suite. Un merci tout particulier à Odile, qui est devenue une grande amie au cours de ce doctorat. Merci d'avoir été à l'écoute et pour toute l'aide que tu m'as donnée.

Je voudrais aussi remercier les membres du département de chimie. J'aimerais pouvoir tous vous nommer mais la place me manque. Un grand merci au groupe Bélanger, ancien comme présent, pour leur accueil et la bonne entente. Merci au groupe Spino pour leur bonne humeur. Merci au groupe Claverie, chez qui j'ai passé du temps durant nos projets conjoints. Merci au groupe Harvey pour toutes nos discussions autour d'une bière du Refuge. Merci au groupe Bellenger et Segura pour leur soutien quand ça n'allait pas fort durant la thèse.

Je remercie bien sûr les organismes subventionnaires pour l'opportunité de ce doctorat. Tout particulièrement la bourse BEST qui a permis le financement en partie de ces recherches.

J'aimerais aussi remercier ma famille, mon père et ma mère qui m'ont soutenu à distance et que j'ai grandement inquiétés. Merci à mon frère pour son attention, et son empathie dans l'épreuve accomplie. À toi qui commences ton doctorat quand le mien se termine, je te souhaite tout le courage du monde. Merci et désolé à mes grands-parents de ne pas avoir été là à la fin.

Merci à mes amis de France pour les fous-rires, pour avoir réussi à me sortir la tête de la chimie. Merci Pascal, Sarah, Benji, Adrien et Manu pour toutes ses heures en visio à rire, jouer ou tout simplement raconter notre vie. Et désolé d'avoir raté tant d'évènements.

J'aimerais remercier Alexia Weiler. Celle sans qui cette fin de thèse aurait été bien plus sanglante. Merci d'avoir été à mes côtés, à supporter mes caprices et sautes d'humeurs. Merci d'avoir su préserver ma santé mentale. Je suis heureux de pouvoir m'endormir chaque soir et me réveiller chaque matin à tes cotés.

Enfin j'aimerais remercier les organismes subventionnaires à savoir le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) et l'université de Sherbrooke.

*A Papich et Mamoune*

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	III
REMERCIEMENTS .....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XVII
LISTE DES SCHÉMAS.....	XIX
INTRODUCTION.....	1
I.1. Introduction .....	1
I.2. Propriétés des carbènes.....	3
I.2.1. Carbène de Fisher.....	4
I.2.2. Carbènes de Schrock.....	5
I.3. Propriétés des NHC .....	6
I.3.1. Structure générale des NHC.....	6
I.3.2. Propriétés et applications des NHC en catalyse organométallique.....	7
I.3.3. Application en catalyse organique .....	10
I.4. Carbènes <i>N</i> -hétérocycliques anioniques.....	11
I.4.1. Exemples de complexes .....	12
I.4.2. Exploitation des complexes métal-NHC anionique en catalyse organométallique .....	14
I.4.3. Antécédents du groupe Legault.....	19
I.5. Conclusion.....	22
CHAPITRE 1. CONTRÔLE DES MODES DE LIASON DES LIGANDS : YLURES DE <i>N</i> -SULFONYLIMINOIMIDAZOLIUM COMME PRÉCURSEURS DE LIGANDS NHC ANIONIQUES. .....	23
1.1. Introduction.....	23
1.2. Objectifs de recherche .....	24
1.3. Contribution des auteurs .....	25
1.4. Abstract.....	25

1.5. Article .....	26
1.6 Conclusion .....	45
CHAPITRE 2. APPLICATION DES COMPLEXES DE PALLADIUM DANS LES RÉACTIONS DE SUZUKI-MIYAJURA ET TSUJI-TROST .....	46
2.1. Introduction.....	46
2.1.1. La réaction de Suzuki-Miyajura .....	46
2.1.2. Réaction de substitution allylique ou de Tsuji-Trost.....	49
2.2. Objectif de recherche .....	52
2.3. Résultats de catalyse .....	53
2.3.1. Réaction de Suzuki-Miyajura par activation d'amide .....	53
2.3.2. Réaction de Tsuji-Trost .....	57
2.4. Conclusion et ouverture .....	64
CHAPITRE 3. NOUVEAUX COMPLEXES NHC-IRIDIUM(III) REPOSANT SUR DES YLURES DE <i>N</i> -IMINOIMIDAZOLIUM ET LEUR UTILISATION DANS L'ALKYLATION D'AMINES PAR CATALYSE À EMPRUNT D'HYDROGÈNE .....	65
3.1. Introduction.....	65
3.2. Objectif de recherche .....	69
3.3. Contribution des auteurs .....	70
3.4. Abstract.....	70
3.5. Article .....	71
3.6 Conclusion .....	92
CHAPITRE 4. APPLICATIONS POTENTIELLES DANS LE PIÉGEAGE D'ÉNOLATES D'IRIDIUM(III) À L'AIDE D'IODE HYPERVALENT .....	93
4.1. Introduction.....	93
4.1.1 Isomérisation d'alcools allyliques .....	93
4.1.2. Exploitation de l'énolate catalytique (latent) : formation de cétone $\alpha$ -substituée.....	97
4.1.3. $\lambda^3$ -iodanes.....	101
4.2. Objectifs de recherche .....	103
4.3. Piégeage d'énolate d'iridium .....	104
4.3.1. Paramétrisation de la réaction .....	104
4.3.2. [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzène .....	106
4.3.3. Sels de diaryliodonium.....	107



4.3.4. Réactifs de Togni.....	109
4.3.5. Diacétoxyiodobenzène .....	112
4.4. Conclusion et ouverture .....	114
CONCLUSION GÉNÉRALE .....	115
RÉFÉRENCES ET NOTES .....	118
ANNEXE 1. Parties expérimentales classées par Chapitre.....	127
Chapter 1 .....	128
Chapter 2 .....	154
Chapter 3 .....	156
Chapter 4 .....	188
ANNEXE 2. Spectres de résonance magnétique nucléaire.....	192

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Å	Ångström
Ac	Acetate
Acac	Acétylacétone
Acétyl-CoA	Acétyl-Coenzyme A
ACN	Acétonitrile
ad	Adamentane
all	Allyle
anh	Anhydre
ANHC	Carbène <i>N</i> -hétérocyclique anionique
APC	Dimère de chlorure d'allylpalladium
Ar	Aryle
BArF	Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate
BINAP	2,2'-bis-1,1'-binaphtyl
Bn	Benzyl
br.	Broad (large)
Calc	Calculé
CCM	Chromatographie sur Couches Minces
cinn	Cinnamyl
cod	Cycloocta-1,5-diène
cp*	Pentaméthylcyclopentadiène
cy	Cyclohexyl
DCE	Dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
d	doublet
dd	doublet de doublet
δ	Déplacement chimique
DIB (PIDA)	DiacétoxyIodoBenzène
Dipp	Di-isopropylphenyl
DMSO	Diméthylsulfoxyde

dppp	1,3-bis (diphénylphosphino) propane
d.r.	Ratio diastéréoisomérique
dt	Doublet de triplet
DuPHOS	bis(2,5-dialkylphospholano)-1,2-benzène
E	Électrophile
e.e	Excès énantiomérique
Equiv. (eq)	Équivalent
éV	Électron-Volt
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HMDS	Bis(trimethylsilyl)amine
HRMS	Spectrométrie de masse à haute résolution
HTIB	Hydroxytyosyloxyiodobenzène
<sup>i</sup> Pr	Isopropyl
IR	Infra Rouge
<i>J</i>	Constante de couplage
L	Ligand
λ	Lambda
Me	Methyl
Mes	Mésityl
MHz	Méga Herzt
μ	micro
MS	Spectrométrie de masse
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
NCS	<i>N</i> -Chlorosuccinimide
<sup>n</sup> Bu	n-butyl
NFPY	1-Fluoropyridinium tetrafluoroborate
NFSI	<i>N</i> -Fluorobenzenesulfonimide
NHC	<i>N</i> -Hétérocyclique Carbène
Nu	Nucléophile
o.n.	“Overnight” – Après une nuit
ODNP	<i>O</i> -(2,4-dinitrophenyl)hydroxylamine
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

PEPPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilisation and Initiation
PTA	Agent de transfert de phase
Pyr.	Pyridine
QTAIM	Théorie quantique des atomes dans les molécules
RMN	Résonance magnétique nucléaire
r.t. (t.a.)	Température ambiante
'amyl	2-methylbutan-yl
'Bu	tert-butyl
TEMPO	(2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
Tf	Triflate
TMS	Triméthylsilyle
Tol	Toluène
Ts	Tosyle
UPLC	Chromatographie Liquide à Ultra haute Performance
UV	Ultra Violet
X	Halogène

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Exemple d'ylures de la famille des acyles. ....	21
<b>Table 2.</b> Synthesis of <i>N</i> -sulfonyliminoimidazolium ylides. ....	32
<b>Table 3.</b> Synthesis of silver complexes from ylides <b>108</b> . ....	35
<b>Table 4.</b> Free Energies of Reaction of the Chelation/Bridging Interconversion Processes. ....	42
<b>Tableau 5.</b> Réaction de Suzuki-Miyaura par activation d'amide présentée par Szostak. ....	49
<b>Tableau 6.</b> Test <i>in-situ</i> des catalyseurs de palladium pour la réaction de Suzuki-Miyaura. ....	56
<b>Tableau 7.</b> Résultat de la réaction de Tsuji-Trost .....	59
<b>Tableau 8.</b> Utilisation de <sup>n</sup> BuLi dans la réaction de Tsuji-Trost.....	60
<b>Tableau 9.</b> Influence de la température dans la réaction de Tsuji-Trost catalysée par des complexes métal-NHC .....	61
<b>Tableau 10.</b> Influence du ligand pontant dans la réaction de Tsuji-Trost .....	63
<b>Table 11.</b> Synthesis of <i>N</i> -acyliminoimidazolium ylides.....	77
<b>Table 12.</b> Formation of the NHC-iridium(III) complexes from the <i>N</i> -acyliminoimidazolium ylides <sup>a</sup> ...	79
<b>Table 13.</b> Investigation of the counterion effect on catalytic activity <sup>a</sup> .....	85
<b>Table 14.</b> Investigation of ligand effect on catalytic activity .....	86
<b>Table 15.</b> Optimization of the reaction conditions .....	88
<b>Table 16.</b> Reaction in water .....	91
<b>Tableau 17.</b> Résultats des tests de piégeage par le HTIB .....	107
<b>Tableau 18.</b> Résultats des tests de piégeage par des sels de diaryliodonium.....	108
<b>Tableau 19.</b> Résultats des tests de piégeage par un réactif de Togni I.....	110
<b>Tableau 20.</b> Résultats des tests de piégeage par un réactif de Togni II .....	111
<b>Tableau 21.</b> Résultats des tests de piégeage par le DIB et effet des conditions de réactions .....	112
<b>Tableau 22.</b> Résultats des tests de piégeage par le DIB et effet des activateurs .....	113

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> Carbène stabilisé par un centre métallique proposé par Fisher.....	2
<b>Figure 2.</b> Complexe de Wanzlick et Ofele .....	2
<b>Figure 3.</b> Carbène libre isolé par Arduengo .....	3
<b>Figure 4.</b> Thiamine .....	3
<b>Figure 5.</b> Représentation des hybridations d'un carbène .....	4
<b>Figure 6.</b> Carbène de Fisher .....	5
<b>Figure 7.</b> Niveau énergétique des orbitales impliquées dans la rétrodonation d'un carbène de type Fisher .....	5
<b>Figure 8.</b> Carbène de Schrock .....	6
<b>Figure 9.</b> Niveau énergétique des orbitales dans un carbène de Schrock.....	6
<b>Figure 10.</b> Structures communes de NHC.....	7
<b>Figure 11.</b> Délocalisation de la charge et effet des hétéroatomes dans le NHC.....	8
<b>Figure 12.</b> Rétrodonation dans le NHC .....	8
<b>Figure 13.</b> Ligands phosphine et NHC.....	9
<b>Figure 14.</b> Exemple de catalyseurs NHC connus .....	9
<b>Figure 15.</b> Concept des ligands NHC anioniques.....	12
<b>Figure 16.</b> Exemples de complexes du groupe Arnold .....	13
<b>Figure 17.</b> Exemples de complexes du groupe de Qi Shen, Yamaguchi et Frizuck .....	14
<b>Figure 18.</b> Pro-ligand bidentate .....	15
<b>Figure 19.</b> Modes de liaisons atteignables par la familles des acyles .....	23
<b>Figure 20.</b> Mode de liaison théorique accessible par la nouvelle famille de ligand.....	24
<b>Figure 21.</b> General structure of NHC ligand family.....	26
<b>Figure 22.</b> Side product observed in the sulfonylation.....	31
<b>Figure 23.</b> Side products observed in ylide synthesis. ....	33
<b>Figure 24.</b> ORTEP plot of ylide <b>108a</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): N <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> (1.337(4)), N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> (1.327(4)), N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> (1.407(4)), N <sub>1</sub> -S <sub>1</sub> (1.601(3)), N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -N <sub>3</sub> (108.2(3)), C <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -S <sub>1</sub> (-125.2(3))......	34
<b>Figure 25.</b> ORTEP plot of complex <b>112a</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> (4.1785(8)), Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> (3.8653(9)), Ag <sub>2</sub> -Ag <sub>3</sub> (3.2749(8))......	36

<b>Figure 26.</b> ORTEP plot of complex <b>112b</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> (3.2267(7)), Ag <sub>2</sub> -Ag <sub>3</sub> (3.0527(8)).....	36
<b>Figure 27.</b> ORTEP plot of complex <b>112c</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> (3.542(2)), Ag <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> (4.100(1)), Ag <sub>2</sub> -Ag <sub>3</sub> (3.2493(15))......	37
<b>Figure 28.</b> ORTEP plot of palladium complex <b>114a</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (1.361(5)), N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> (1.354(4)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> (1.399(4)), N <sub>3</sub> -C <sub>13</sub> (1.316(5)), C <sub>13</sub> -O <sub>1</sub> (1.285(4)), N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> (104.3(3)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>13</sub> -O <sub>1</sub> (-0.5(6)), C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.015(3)), C <sub>22</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.096(4)), C <sub>20</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.206(4)), O <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.074(2)). .....	39
<b>Figure 29.</b> ORTEP plot of palladium complex <b>114b</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): N <sub>7</sub> -C <sub>35</sub> (1.355(10)), N <sub>8</sub> -C <sub>35</sub> (1.357(10)), N <sub>8</sub> -N <sub>9</sub> (1.404(9)), N <sub>9</sub> -C <sub>47</sub> (1.286(11)), C <sub>47</sub> -O <sub>3</sub> (1.274(10)), N <sub>7</sub> -C <sub>35</sub> -N <sub>8</sub> (103.7(7)), N <sub>8</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>47</sub> -O <sub>3</sub> (-2.7(16)), C <sub>35</sub> -Pd <sub>3</sub> (2.027(8)), C <sub>51</sub> -Pd <sub>3</sub> (2.101(9)), C <sub>49</sub> -Pd <sub>3</sub> (2.195(9)), O <sub>3</sub> -Pd <sub>3</sub> (2.080(6))......	39
<b>Figure 30.</b> ORTEP plot of palladium dimer complex <b>115</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): N <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> (1.363(6)), N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> (1.350(6)), N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> (1.411(5)), N <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.123(4)), C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.039(5)), C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -Pd(110.9(3)). .....	40
<b>Figure 31.</b> ORTEP plot of palladium complex <b>116</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å): N <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> (1.355(6)), N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (1.356(6)), N <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> (1.408(6)), C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.035(6)), C <sub>13</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.104(6)), C <sub>15</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.192(6)), Cl <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> (2.3908(14)), Cl <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> (2.3909(14))......	42
<b>Figure 32.</b> ORTEP plot of complex <b>117</b> . Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): Pd <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> (2.8242(11)), Pd <sub>2</sub> -Cu <sub>1</sub> (2.8276(11)), Pd <sub>1</sub> -I <sub>1</sub> (2.6590(9)), Pd <sub>2</sub> -I <sub>1</sub> (2.6534(8)), Pd <sub>2</sub> -C <sub>42</sub> (2.087(10)), Pd <sub>2</sub> -C <sub>44</sub> (2.197(9)), Pd <sub>2</sub> -C <sub>20</sub> (2.046(8)), Pd <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (2.036(8)), Pd <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> (87.61(3)), Cu <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -I <sub>1</sub> (88.09(3)), Pd <sub>1</sub> -I <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> (94.85(3)), N <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>4</sub> (169.6(3))......	44
<b>Figure 33.</b> Echelle de réactivité de différents amides dans la réaction de Suzuki-Miyaura.....	54
<b>Figure 34.</b> Catalyseur utilisé par Szostak dans la réaction de Suzuki-Miyaura .....	55
<b>Figure 35.</b> Représentation de l'ACP et du CPC .....	56
<b>Figure 36.</b> Exploitation de l'effet coulombique et gêne stérique .....	59
<b>Figure 37.</b> Sous produit de transésterification.....	60
<b>Figure 38.</b> Representative NHC-based iridium(III) catalysts.....	75
<b>Figure 39.</b> ORTEP plot of complex <b>183</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>11</sub> -N <sub>1</sub> (1.367(3)), C <sub>11</sub> -N <sub>2</sub> (1.367(3)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> (1.401(3)), C <sub>23</sub> -N <sub>3</sub> (1.282(3)), C <sub>23</sub> -O <sub>4</sub> (1.276(3)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> (2.1229(16)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.047(2)), Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (2.4031(7)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> (85.41(8)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (118.16(9)), O <sub>4</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (89.89(8)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (87.25(6)). .....	81

<b>Figure 40.</b> ORTEP plot of complex <b>183b</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> (1.376(11)), C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> (1.376(10)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> (1.403(10)), C <sub>13</sub> -N <sub>3</sub> (1.309(11)), C <sub>13</sub> -O <sub>1</sub> (1.272(10)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (2.113(5)), C <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.042(8)), Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (2.421(2)), C <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (85.7(3)).	81
<b>Figure 41.</b> ORTEP plot of complex <b>183c</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>19</sub> -N <sub>3</sub> (1.379(6)), C <sub>19</sub> -N <sub>2</sub> (1.363(6)), N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> (1.406(5)), C <sub>11</sub> -N <sub>1</sub> (1.303(6)), C <sub>11</sub> -O <sub>1</sub> (1.282(6)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (2.123(3)), C <sub>19</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.031(5)), Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (2.123(3)), C <sub>19</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (84.85(15)).	82
<b>Figure 42.</b> ORTEP plot of complex <b>183e</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>11</sub> -N <sub>3</sub> (1.368(4)), C <sub>11</sub> -N <sub>2</sub> (1.357(4)), N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> (1.400(4)), C <sub>20</sub> -N <sub>1</sub> (1.306(4)), C <sub>20</sub> -O <sub>1</sub> (1.288(4)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (2.122(2)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.018(3)), Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (2.4001(8)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (82.88(10)), C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> (113.12(12)), O <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (95.10(11)).	82
<b>Figure 43.</b> ORTEP plot of complex <b>183f</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. The atoms in blue represent the alternative Cp* conformation found in the crystal structure. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>1</sub> -N <sub>1</sub> (1.350(9)), C <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> (1.361(11)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> (1.406(9)), C <sub>4</sub> -N <sub>3</sub> (1.313(9)), C <sub>4</sub> -O <sub>1</sub> (1.288(9)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (2.130(6)), C <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.019(7)), Ir <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub> (2.3867(18)), C <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (81.0(3)), C <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>16A</sub> (103.6(4)), O <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>18A</sub> (107.0(4)).	83
<b>Figure 44.</b> ORTEP plot of complex <b>184d</b> . Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C <sub>12</sub> -N <sub>1</sub> (1.367(9)), C <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> (1.371(9)), N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> (1.407(8)), C <sub>15</sub> -N <sub>3</sub> (1.306(9)), C <sub>15</sub> -O <sub>1</sub> (1.311(8)), Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (2.125(5)), C <sub>12</sub> -Ir <sub>1</sub> (2.034(7)), C <sub>12</sub> -Ir <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (79.6(3)).	84
<b>Figure 45.</b> Avantage de l'isomérisation face à la déprotonation	98
<b>Figure 46.</b> I-iodanes utilisés dans nos recherches	101
<b>Figure 47.</b> Molécule de référence et signaux d'intérêt en RMN	110
<b>Figure 48.</b> Exemple de complexe chiral considéré	117



## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation I.1	1
Équation I.2	13
Équation I.3	16
Équation I.4	16
Équation I.5	16
Équation I.6	17
Équation I.7	17
Équation I.8	18
Équation I.9	19
Équation I.10	19
Équation 1.1	31
Équation 1.2	38
Équation 1.3	40
Équation 1.4	41
Équation 1.5	43
Équation 2.1	52
Équation 3.1	67
Équation 3.2	67
Équation 3.3	67
Équation 3.4	67
Équation 3.4	68
Équation 3.6	77
Équation 4.1	93
Équation 4.2	93
Équation 4.3	95
Équation 4.4	96
Équation 4.5	102
Équation 4.6	102
Équation 4.7	102

Équation 4.8	102
Équation 4.9	102
Équation 4.10	103
Équation 4.11	103
Équation 4.12	104
Équation 4.13	105
Équation 4.14	105

## LISTE DES SCHÉMAS

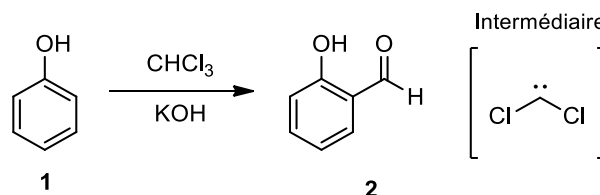
Schéma 1. ....	1
Schéma 2. ....	10
Schéma 3. ....	11
Schéma 4. ....	15
Schéma 5. ....	18
Schéma 6. ....	19
Schéma 7. ....	20
Schéma 8. ....	21
Scheme 9. ....	29
Scheme 10. ....	30
Scheme 11. ....	30
Scheme 12. ....	38
Schéma 13. ....	47
Schéma 14. ....	48
Schéma 15. ....	48
Schéma 16. ....	50
Schéma 17. ....	51
Schéma 18. ....	52
Schéma 19. ....	54
Schéma 20. ....	58
Schéma 21. ....	62
Schéma 22. ....	62
Schéma 23. ....	64
Schéma 24. ....	66
Schéma 25. ....	69
Scheme 26. ....	72
Scheme 27. ....	73
Scheme 28. ....	76
Scheme 29. ....	80

Scheme 30..... 90  
Schéma 31..... 94  
Schéma 32..... 97  
Schéma 33..... 99  
Schéma 34..... 100  
Schéma 35..... 100  
Schéma 36..... 103  
Schéma 37..... 106  
Schéma 38..... 109  
Schéma 39..... 114  
Schéma 40..... 116

## INTRODUCTION

### I.1. Introduction

Selon la définition de « the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) » un carbène est l'espèce électriquement neutre  $CH_2$  et ses dérivés, dans laquelle le carbone est lié de manière covalente à ses substituants et possède deux électrons non-liants pouvant être de spin parallèle (état triplet) ou antiparallèle (état singulet).<sup>1</sup> Un carbène est donc une espèce neutre de type  $CR_2$  qui dispose de six électrons de valences, quatre investis dans les liaisons avec ses substituants et deux situés sur le centre carboné. Pendant longtemps les carbènes ont été considérés comme trop réactifs pour être isolés<sup>2</sup>. Du fait de leur instabilité et de l'incapacité des scientifiques du XIX<sup>ème</sup> siècle d'isoler de tels composés, un certain scepticisme quant à l'existence des carbènes a ralenti l'étude de ces composés. En 1835, Jean-Baptiste Dumas a tenté d'obtenir du méthylène ( $:CH_2$ ) par déshydratation du méthanol<sup>3</sup>, il s'agira de la 1<sup>ère</sup> expérience liée aux carbènes. En 1895, Nef a proposé un intermédiaire carbène pour la réaction de Reimer-Tiemann<sup>4</sup> [I.1] marquant ainsi le début des recherches sur les carbènes.



[I.1]

En 1960, le chimiste Hans-Werner Wanzlick a rapporté la thermolyse du 1,3-diphényl-2-trichlorométhylimidazolidine menant à un équilibre « dimère – carbène libre » (schéma 1).<sup>5</sup> Mais cette expérience ne fut pas acceptée par la communauté scientifique comme preuve de l'isolation d'un carbène libre.

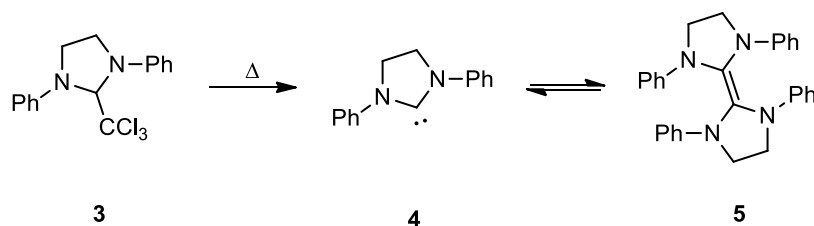
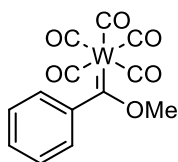


Schéma 1.

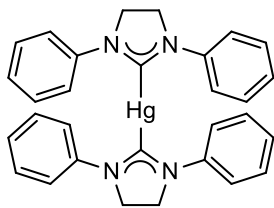
La première personne à proposer l'isolation d'un carbène stabilisé par un métal a été le chimiste Allemand Ernst Otto Fisher. En 1964, il a rapporté l'attaque d'organolithien sur un groupement carbonyle d'un complexe de hexacarbonyl tungstène(0).<sup>6</sup> Une addition de diazométhane a mené à la précipitation du complexe **6** et donc à l'isolation du premier carbène (figure 1).



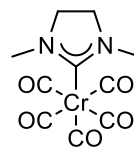
**6**

**Figure 1.** Carbène stabilisé par un centre métallique proposé par Fisher

En 1968, presque simultanément, les groupes de Wanzlick et Ofele ont rapportés les premiers complexes présentant des Carbènes *N*-Hétérocycliques (NHC) comme ligand. La stratégie de Wanzlick a été de chauffer de l'acétate de mercure(II) avec un sel d'imidazolium pour former le complexe **7** (figure 2).<sup>7</sup> Il est considéré que la basicité des ligands acétoxy a permis la déprotonation du sel d'imidazolium menant à la formation d'un lien de coordination entre le carbène formé et le mercure. Ofele a appliqué une stratégie semblable pour former le complexe de chrome **8** (figure 2).<sup>8</sup>



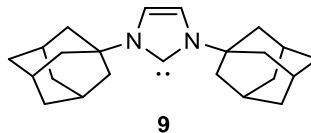
**7**



**8**

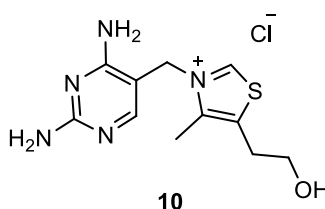
**Figure 2.** Complexe de Wanzlick et Ofele

Malgré leurs efforts, leurs tentatives d'isolation d'un carbène libre resteront infructueuses. Ce n'est qu'en 1991 qu'Arduengo rapporta l'isolation du premier carbène libre (figure 3).<sup>9</sup> Il tenta, dans les années qui suivirent, d'établir une loi quant à la capacité des carbènes NHC à être isolables sans dégradation ou dimérisation. Il arrivera à établir que l'encombrement stérique et l'électronique du cycle sont tous deux importants.



**Figure 3.** Carbène libre isolé par Arduengo

Concernant le domaine de la biochimie, la vitamine B1, ou thiamine (figure 4), comporte un précurseur de carbène *N*-hétérocyclique. Elle a été découverte par le japonais Suzuki Umetaro<sup>10</sup>, isolée par Casimir Funk en 1912<sup>11</sup> et synthétisée par Andersag en 1936. Biologiquement, l'activité enzymatique des différentes enzymes impliquant la vitamine B1 repose sur le carbène obtenue par déprotonation d'un dérivé de cette dernière.



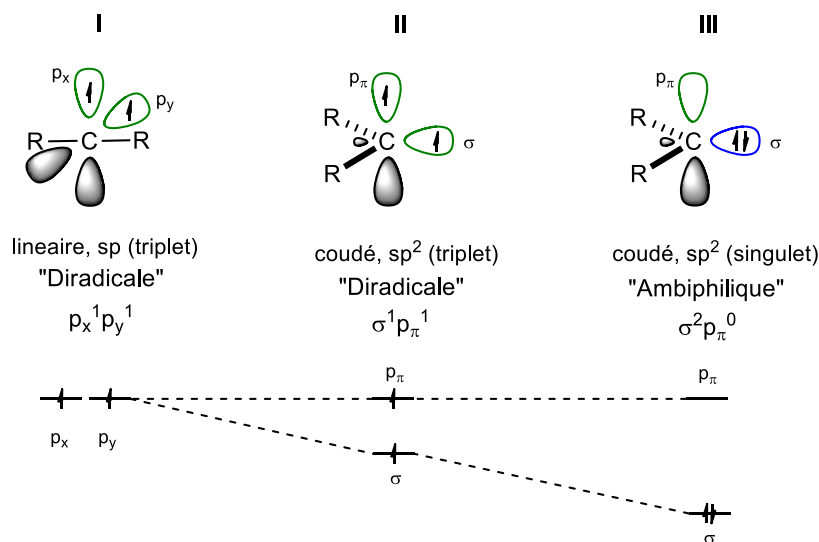
**Figure 4.** Thiamine

Depuis, de très nombreuses publications ont démontré l'énorme potentiel des NHC comme ligand en chimie organométallique.<sup>12</sup>

## I.2. Propriétés des carbènes

Par définition, un carbène est une espèce neutre présentant un atome de carbone ne respectant pas la règle de l'octet : sur ses 6 électrons de valences, deux sont non liants. Il existe donc deux orbitales pouvant accueillir des électrons. La répartition de ces électrons dans ces orbitales et la géométrie du carbone du carbène entraînent différentes hybridations du carbène. Un carbène linéaire est d'hybridation  $sp$  : les électrons, de spins parallèles, sont répartis dans les deux orbitales  $p$  non hybridées et orthogonales (figure 5 - I). Il s'agit d'un état triplet. Un carbène peut aussi adopter une géométrie planaire trigonale, il sera alors d'hybridation  $sp^2$  et ses orbitales non-liantes ne seront plus dégénérées. Cela permet l'adoption d'un

état triplet où l'orbitale  $\sigma$  et une orbitale p sont à moitié remplies (figure 5 - II), ou d'un état singulet où les deux électrons sont paillés dans la même orbitale  $\sigma$  (figure 5 - III).



**Figure 5.** Représentation des hybridations d'un carbène

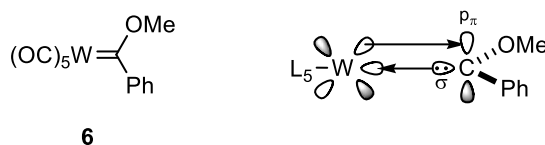
L'état préférentiel du système carbène hybridé  $sp^2$  sera déterminé par la différence d'énergie entre l'orbitale  $\sigma$  et l'orbitale  $p_\pi$  vide du système. En effet, il est considéré qu'une différence d'énergie inférieure à 1.5 eV mènera à un état triplet (figure 5 - II) tandis qu'une différence d'énergie plus grande que 2 eV mènera à un état singulet (figure 5 - III).<sup>13</sup> Cette différenciation état triplet et singulet est parfaitement illustrée par les différences entre les carbènes de Schrock et les carbènes de Fischer.

### I.2.1. Carbène de Fisher

En 1964, Fischer a rapporté une première famille de composés organométalliques reposant sur des ligands carbènes.<sup>6</sup> De géométrie coudé, un carbène de Fisher présente généralement un groupement  $\sigma$ -attracteur et  $\pi$ -donneur tel que le groupement méthoxy dans le complexe de Fischer originel (figure 6). Ce groupement a pour effet de diminuer la densité électronique de l'orbitale  $\sigma$  par effet inductif et d'augmenter le niveau d'énergie de l'orbitale  $p_\pi$  vide par effet mésomère  $\pi$ -donneur. Ce groupement a donc pour effet de mener à un grand écart énergétique entre les orbitales  $\sigma$  et  $p_\pi$  du carbène. Comme décrit dans la partie précédente, la grande différence d'énergie entre ces orbitales entraîne l'obtention d'un état

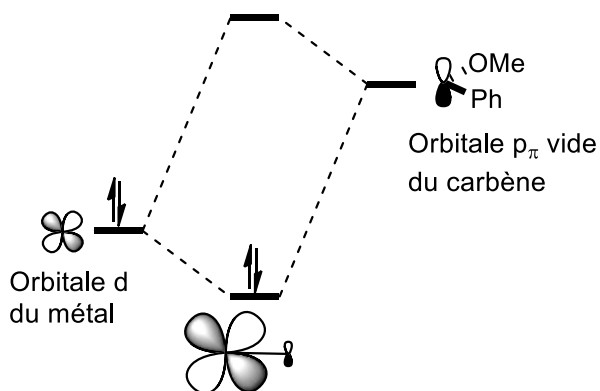


singulet du carbène. Il est intéressant de noter que les carbènes de Fischer présentent alors un doublet d'électrons permettant la formation d'un lien de coordination avec un métal de transition sans changement du degré d'oxydation de ce dernier. Il s'agit là par définition d'un ligand de type  $L^{14}$ , à l'instar des ligands de type phosphine.



**Figure 6.** Carbène de Fisher

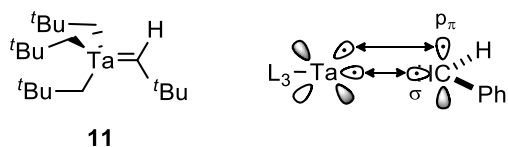
Les orbitales d des métaux de transition peuvent effectuer de la rétrodonation avec leurs ligands. Ici, grâce à l'effet électronique du groupement méthoxy, le niveau d'énergie de l'orbitale  $p_\pi$  vide du carbène est bien supérieur au niveau d'énergie de l'orbitale d du métal (figure 7). Ainsi, il y a peu de rétrodonation de l'orbitale d, et la liaison métal – ligand est polarisée vers le métal. Ceci explique le caractère électrophile du carbone des complexes de type Fisher.



**Figure 7.** Niveau énergétique des orbitales impliquées dans la rétrodonation d'un carbène de type Fisher

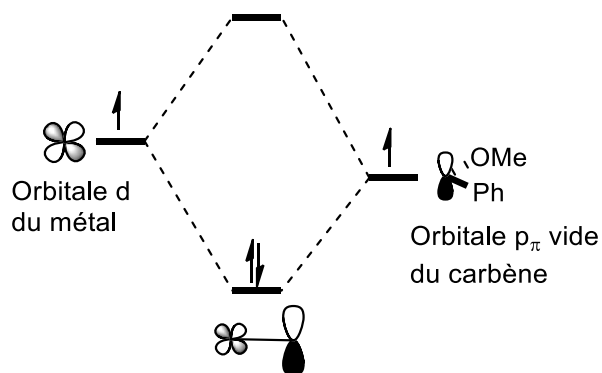
### I.2.2. Carbènes de Schrock

En 1974, Schrock a rapporté une nouvelle famille de complexes de ligand carbène présentant des caractéristiques complètement différentes de celles des carbènes de Fischer (figure 8).<sup>15</sup>



**Figure 8.** Carbène de Schrock

En effet, un carbène de Schrock ne présente pas d'hétéroatome inductif attracteur ni  $\pi$ -donneur. Il n'y a donc pas d'augmentation du niveau d'énergie de l'orbitale  $p_\pi$  vide. La faible différence d'énergie entre l'orbitale  $\sigma$  et  $p_\pi$  vide résulte en l'obtention d'un système à l'état triplet (figure 9). Ce type de carbène forme une liaison avec un métal avec contribution électronique de ce dernier et donc changement de son état d'oxydation : par définition un ligand de type  $X_2$  formant une liaison double avec le métal. Dans le cas où l'orbitale d du métal est plus haute en énergie que l'orbitale p vide du carbène la liaison carbène – métal est polarisée vers le carbone du ligand carbène qui est donc nucléophile.



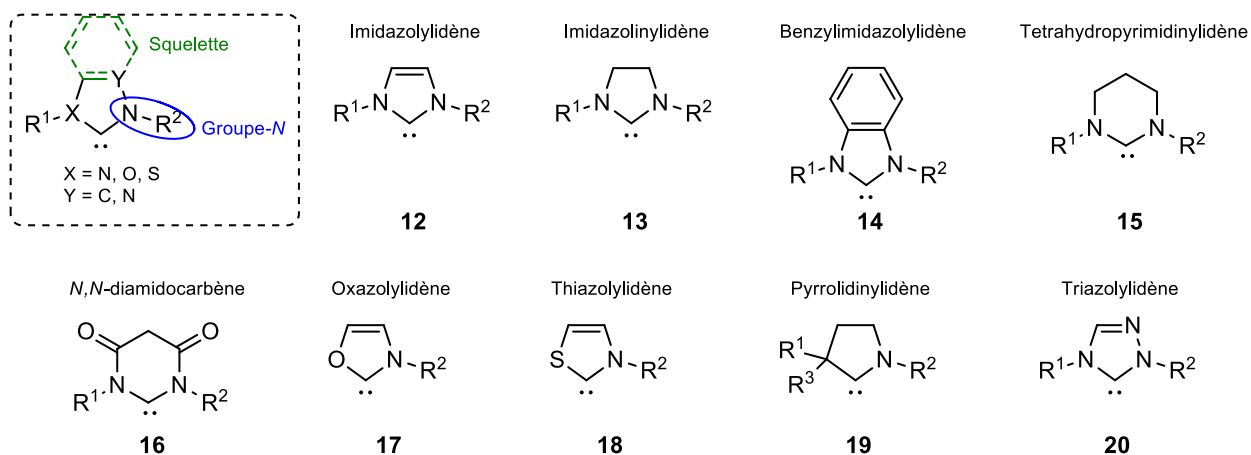
**Figure 9.** Niveau énergétique des orbitales dans un carbène de Schrock

### I.3. Propriétés des NHC

#### I.3.1. Structure générale des NHC

Par définition un NHC est un composé possédant un carbène compris dans un cycle comportant au moins un atome d'azote. De nombreux motifs correspondent à ce critère<sup>16</sup>, ainsi une brève description des motifs NHC les plus importants sera effectuée dans cette partie (figure 10). Le premier carbène libre rapporté par Arduengo est un exemple de NHC imidazolylidène (**12**) où le carbène est adjacent à deux azotes dans

un cycle a cinq membres présentant une insaturation entre les deux carbones du squelette imidazole. La version NHC saturé, et donc non-aromatique, se nomme communément imidazolinylidène (**13**). A l'inverse, il existe de nombreuses classes de NHCs présentant des groupements aromatiques comme squelette. La plus commune est la classe des benzimidazolylidène qui présente un hétérocycle benzimidazole (**14**). Des versions présentant des cycles à six carbones plutôt que cinq sont aussi étudiés, on peut citer pour exemple les NHC tetrahydropyrimidinylidène (**15**) ou bien les *N,N*-Diamidocarbène (**16**). Pour être catégorisé comme NHC il est nécessaire que le carbène soit adjacent à au moins un azote, ainsi des variantes présentant d'autres hétéroatomes que l'azote sont extensivement étudiées. On peut citer pour l'oxygène les oxazolylidène (**17**), ou les thiazolylidène (**18**) pour le soufre. Il existe des variantes de NHC ne présentant qu'un azote sans aucun autre hétéroatome, on peut citer en exemple la classe des pyrrolidinylidène (**19**). Enfin, une autre classe de NHC grandement étudiée est la classe des NHC présentant trois azotes dans un cycle à cinq membres aromatiques, il s'agit des NHC triazolylidène (**20**).

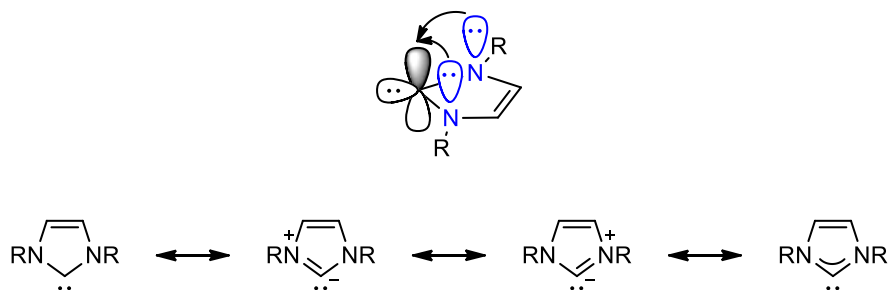


**Figure 10.** Structures communes de NHC

### I.3.2. Propriétés et applications des NHC en catalyse organométallique

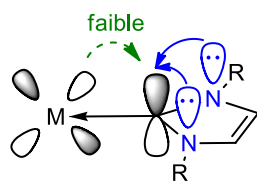
La structure d'intérêt pour cet ouvrage est la forme imidazolylidène (**12**).<sup>13,17</sup> Nous allons donc nous concentrer plus en détail sur cette structure et dorénavant le terme NHC sera utilisé pour qualifier les NHC imidazolylidène. Les différentes propriétés des carbènes *N*-hétérocycliques sont grandement influencées par la présence des deux azotes en alpha du carbène, qui contribuent à l'augmentation d'environ 30 % de la densité électronique dans l'orbitale  $p_{\pi}$  du carbène (figure 11).<sup>18</sup> Les travaux de

Wanzlick ont déterminé que ces deux azotes ont un effet inductif attracteur qui diminue l'énergie de l'orbitale  $\sigma$ , et un effet  $\pi$  donneur qui augmente grandement le niveau d'énergie de la  $p_\pi$  vide.<sup>19</sup> Ces propriétés indiquent que les structures NHC imidazolylidène formeront préférentiellement des complexes métal-carbène de type Fisher, c'est-à-dire qu'ils se lieront au centre métallique sans changement de son nombre d'oxydation.



**Figure 11.** Délocalisation de la charge et effet des hétéroatomes dans le NHC

Cependant la présence des deux azotes et leur donation  $\pi$  dans l'orbitale  $p_\pi$  vide diminue de manière significative la rétrodonation du métal dans cette orbitale (figure 12). Certains scientifiques considéreront même une absence totale de rétrodonation.<sup>20</sup> Cette « absence » permet la formation d'un lien simple entre le ligand et le métal et donc une libre rotation du ligand autour de cette liaison.



**Figure 12.** Rétrodonation dans le NHC

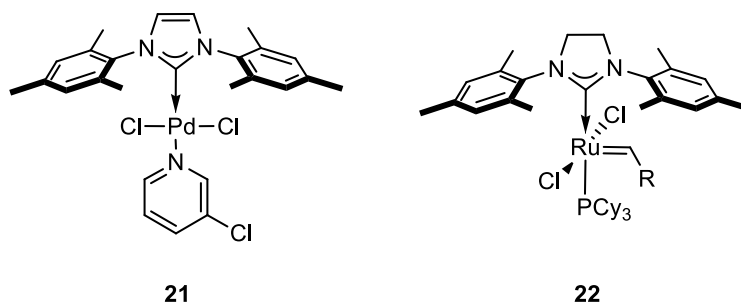
Un autre effet notable de cet effet  $\pi$ -donneur des azotes est l'augmentation du caractère  $\sigma$  donneur des NHC face à d'autres ligands L neutres classiques tels que les phosphines. Pendant des années les ligands NHC ont été vus comme de simples substitués aux ligands phosphine<sup>21</sup> : les deux groupes possèdent un doublet d'électrons, n'acceptent habituellement qu'une faible rétrodonation du métal (dépendant des substituants de la phosphine) et ont une affinité pour les métaux de transition de la droite du tableau périodique. Cependant, chaque groupe de ligands dispose de qualités propres, et les différences entre NHC et phosphines n'ont pas tardé à se faire connaître. Tout d'abord, un ligand carbène possède un grand

caractère  $\sigma$  donneur et forme une liaison beaucoup plus forte avec le métal que le ligand phosphine. De plus, les complexes NHC sont plus stables face à l'air, à l'humidité et à la chaleur.<sup>22</sup> Les précurseurs de ligands NHC peuvent être obtenus par de nombreuses voies synthétiques, facilitant la modulation de leurs propriétés électroniques et stérique.



**Figure 13.** Ligands phosphine et NHC

Il est tout de même nécessaire de remarquer la proximité entre le doublet électronique et les groupements de la phosphine. Ainsi, la moindre modification de ces groupements influe directement sur le doublet du phosphore. Cette proximité entraîne la géométrie conique caractéristique des phosphines, laquelle n'est pas atteignable par le NHC qui adopte un encombrement plan à cause de la plus ou moins grande planéité du cycle (figure 13). Cependant, la faculté de moduler les groupements liés aux azotes des NHC permet la modification de l'encombrement stérique au plus proche du métal. Il existe bon nombre de catalyseurs présentant des ligands NHC et il serait impossible et incongru de tous les présenter ici. Il est néanmoins bon de citer certains catalyseurs qui ont marqué la communauté scientifique tels que le catalyseur de type PEPPSI (« Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilisation and Initiation ») proposé par Mike Organ, Chris O'Brien et Eric Kantchev (figure 14 - **21**).<sup>23</sup> Ce type de catalyseur est notamment utilisé dans des réactions de couplages comme les réactions de Heck ou de Suzuki-Miyaura. Un catalyseur marquant présentant un NHC est le catalyseur de Grubbs (figure 14 - **22**)<sup>24</sup> pour la métathèse d'alcène et ses modifications apportés plus tard par le groupe de Hoveyda.<sup>25</sup>



**Figure 14.** Exemple de catalyseurs NHC connus

### I.3.3. Application en catalyse organique

Bien qu'il ne s'agisse pas de leur utilisation principale dans cette étude, il faut noter que les NHCs ont aussi un usage important comme catalyseur organique.<sup>16</sup> En effet, les NHCs sont utilisés en catalyse aussi bien de manière libre qu'en tant que ligand en catalyse organométallique. De manière libre, les carbènes dit nucléophiles permettent de réaliser de la chimie dite « Umpolung » : dans ce cas-là le NHC transformera un centre initialement électrophile en intermédiaire nucléophile. Il s'agit du type de réaction que certains organismes vivants utilisent pour synthétiser l'acetylCoA à partir de l'acide pyruvique grâce à l'action du carbène naturel : la thiamine pyrophosphate (schéma 2).<sup>26</sup>

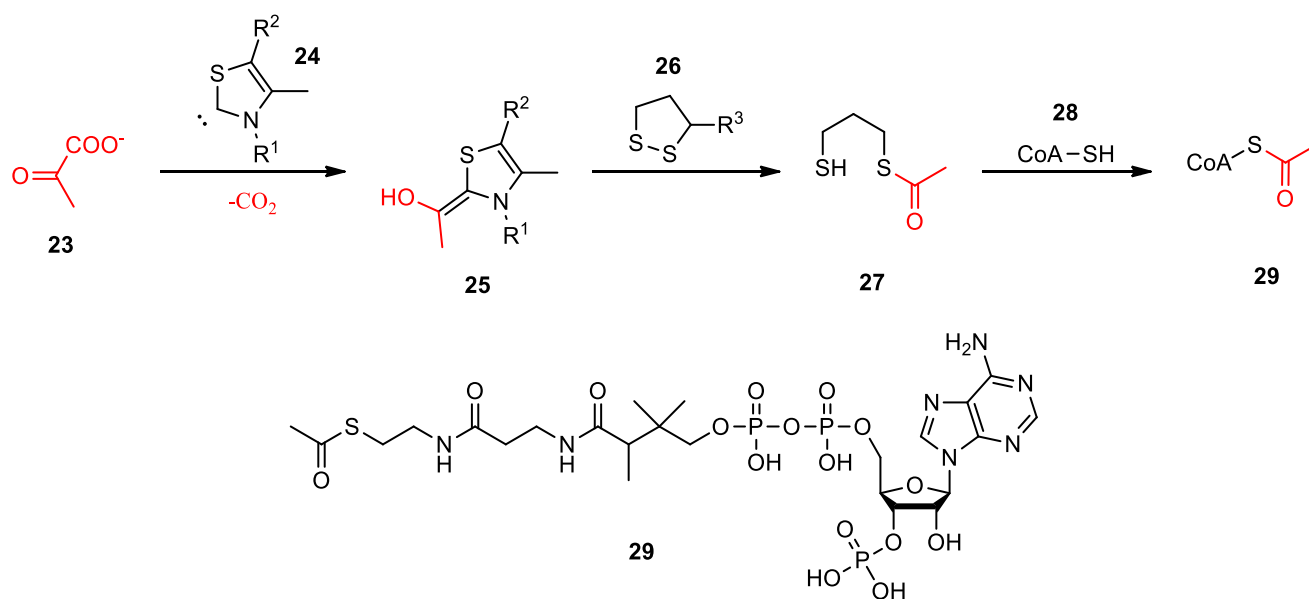
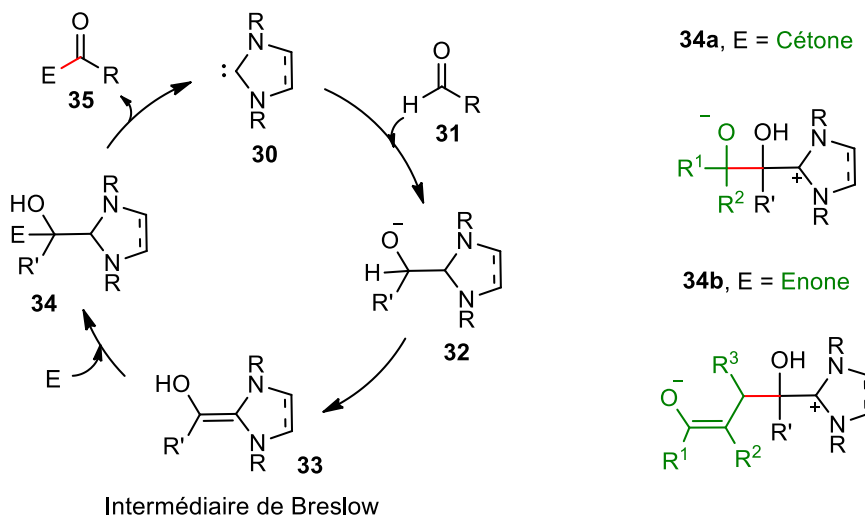


Schéma 2.

Les réactions les plus connues à partir de ce type de catalyseur sont la réaction de condensation benzoïne et la réaction de Stetter.<sup>27</sup> Elles empruntent le même cycle catalytique, la différence résidant dans le type d'électrophile (E) utilisé : cétone ou énone (schéma 3).

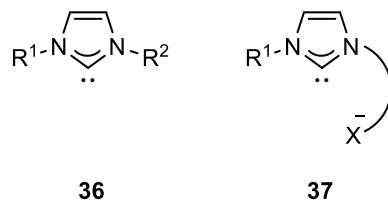


Condensation de Benzoin: E = Cétone  
 Réaction de Stetter: E = Énone

**Schéma 3.**

#### I.4. Carbènes *N*-hétérocycliques anioniques

La très faible rétrodonation du métal vers les ligands empêche la formation d'une liaison à caractère  $\pi$  entre le NHC et le métal. Ainsi, il y a libre rotation du ligand autour du lien carbène – métal. Cela peut porter préjudice lors de tentatives de stéréo-induction dans des versions de catalyses énantiosélectives. Les ligands NHC ont tendance à former des complexes plus stables avec les métaux de transition de la droite du tableau périodique, limitant leur utilisation pour la formation de complexes avec les métaux de la gauche du tableau périodique. Ainsi, certains groupes de recherche ont eu l'idée de travailler avec des ligands NHC bidentates.<sup>28</sup> L'ajout d'un point d'ancrage au métal permet de rigidifier le complexe, et de réduire la labilité du ligand. La libre rotation du ligand étant bloquée par ce nouveau point d'ancrage, il est alors possible d'améliorer un processus de stéréoinduction. Un type de ligand NHC bidentate suscitant un grand d'intérêt est le ligand NHC présentant un groupement anionique (ANHC) (figure 15).<sup>17,29</sup> En plus de présenter tous les avantages d'un ligand bidentate, l'addition au carbène « mou » d'un pont anionique « dur » à la basicité modulable permet une grande compatibilité avec une large gamme de métaux de transition.

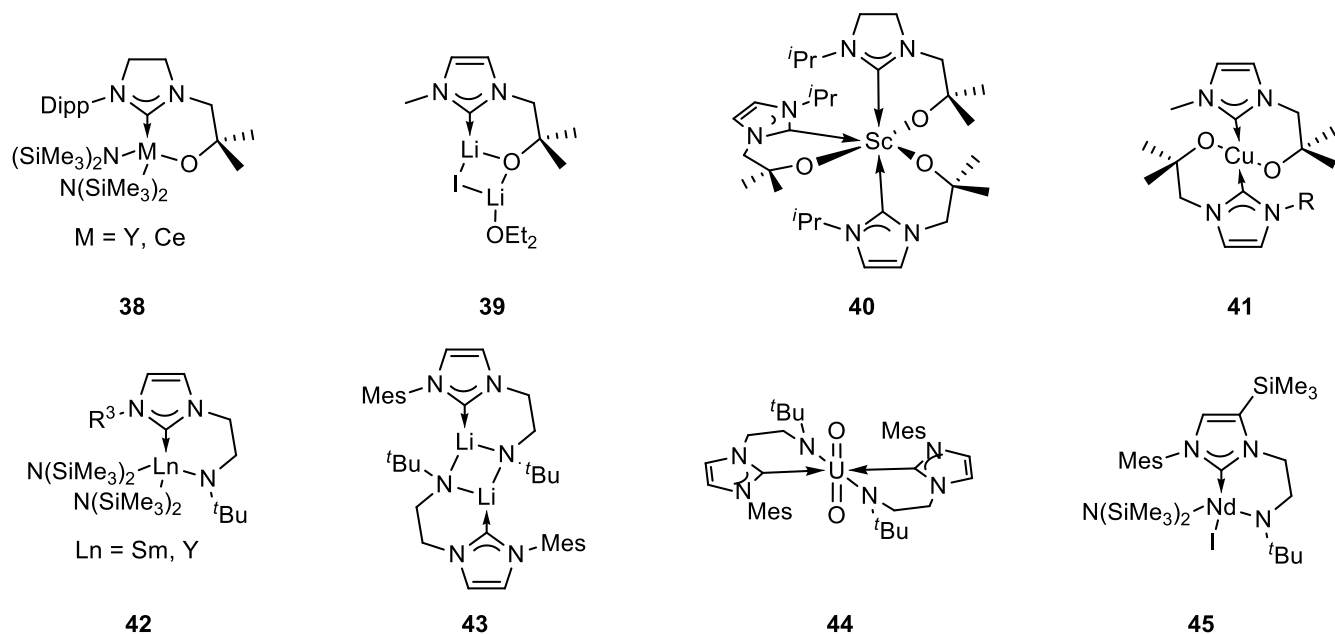


**Figure 15.** Concept des ligands NHC anioniques

#### I.4.1. Exemples de complexes

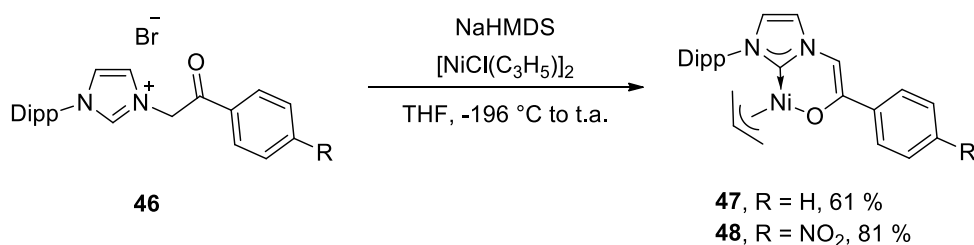
Certains groupes ont exploité la capacité des NHC anioniques à se fixer à une grande gamme de métaux pour former des complexes métalliques à partir de métaux bien différents de ceux du carré magique (période VIII à X) couramment utilisé en catalyse organométallique. Pionnière dans le développement des NHC anioniques,<sup>17</sup> Polly L. Arnold s'est intéressée aux différences électroniques entre les ligands phosphines et les ligands NHC, à savoir un caractère plus  $\sigma$  donneur en faveur des NHC ainsi qu'une absence ou très faible rétro-donation du métal dans le ligand. Ses recherches se sont alors portées sur la diversité de complexation de ces ligands NHC anioniques. La complexation aux métaux de transition de la droite du tableau périodique étant bien connue, ses travaux ont porté particulièrement sur la stabilisation des complexes de métaux de transition de la gauche du tableau périodique tels que les alcalins, les alcalinoterreux, ou des métaux du bloc f.<sup>30</sup> Le groupe emploie principalement deux types de ligand NHC : le premier type présente un groupement anionique alcoolate venant de la réaction du noyau imidazole sur un époxyde<sup>31</sup>, tandis que le second type repose sur une partie anionique amido.<sup>32</sup> Ces deux types de ligand ont permis l'obtention de complexes à partir de métaux non communs (figure 16). En particulier, le complexe **39** est le premier complexe NHC-Li rapporté. Il a servi comme agent de transmétallation pour former le complexe de cuivre **41**.<sup>33</sup> Des complexes de scandium ont aussi été synthétisés avec succès et ont permis l'étude de réactions d'insertions de CS<sub>2</sub>.<sup>34</sup> Le complexe d'ytterbium rapporté a été utilisé dans la réaction de polymérisation du D,L-lactide.<sup>35</sup>





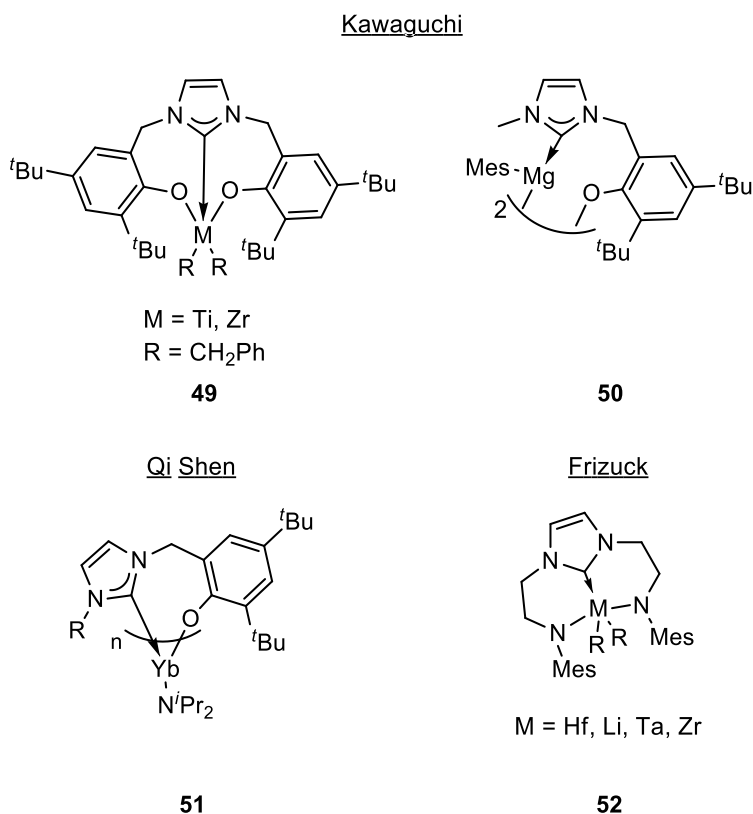
**Figure 16.** Exemples de complexes du groupe Arnold

Un autre groupe s'étant porté sur l'étude des propriétés électronique des ligands NHC anioniques est le groupe de Robert M. Waymouth. Le groupe propose un ligand portant un énolate phényle comme groupement anionique. La charge anionique est donc délocalisée dans le cycle aromatique et peut alors être modulée par l'ajout de groupements sur l'aromatique. Afin de tester cette modulation de la charge négative, le groupe a synthétisé les complexes d'allylnickel **47** et **48** [I.2]. Ces complexes de Ni(II) ont été testés avec le diéthylzinc comme catalyseurs pour la polymérisation d'acétylène.<sup>36</sup> Cela a permis d'illustrer l'importance de la modulation de la charge du pont anionique : le complexe non substitué ne donne aucun résultat tandis que le complexe substitué par  $\text{NO}_2$  a permis l'obtention d'un polymère linéaire de faible poids moléculaire et de haute polydispersion. Il est proposé que la diminution de la charge négative de l'anion par le groupement nitro rende le centre métallique suffisamment électrophile pour être activé par le diéthylzinc.



[I.2]

Différents groupes se sont intéressés à la formation de complexes comportant un ligand NHC anionique et un métal non conventionnel (figure 17). Le groupe de Qi Shen<sup>37</sup> et celui de Kawaguchi<sup>38</sup> ont tous deux étudiés une variation du même ligand et ont rapporté la formation de complexes de Mg, Ta, Zr et Yb. Le groupe de Frizuck<sup>39</sup> s'est concentré sur des groupements anioniques azotés et sur la formation de complexes tridentates. Le ligand proposé a permis la formation d'une grande variété de complexes dont un complexe de Li qui a permis de former les complexes de Ta, Zr et Hf par transmétallation.

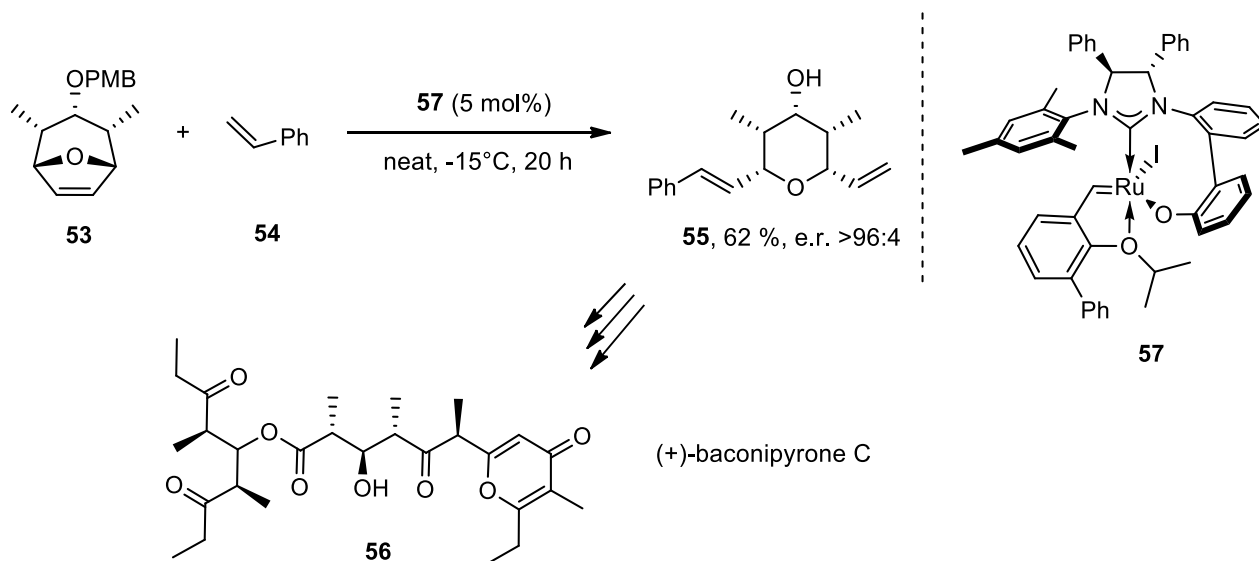


**Figure 17.** Exemples de complexes du groupe de Qi Shen, Yamaguchi et Frizuck

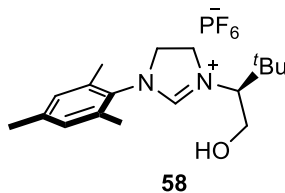
#### I.4.2. Exploitation des complexes métal-NHC anionique en catalyse organométallique

De nombreuses contributions présentant des complexes comportant des ligands NHC anioniques ont été rapportées par la communauté scientifique. L'une des plus marquantes a été le catalyseur de ruthénium de Hoveyda-Grubbs pour la métathèse d'oléfine (schéma 4).<sup>25</sup> Le composé **57** est l'un des premiers catalyseurs chiraux proposés pour la réaction de métathèse. L'utilisation de ce catalyseur pour la synthèse de molécule telle que la (+)-baconipyrone C a été démontré.<sup>40</sup> L'étape clef étant l'ouverture de cycle par

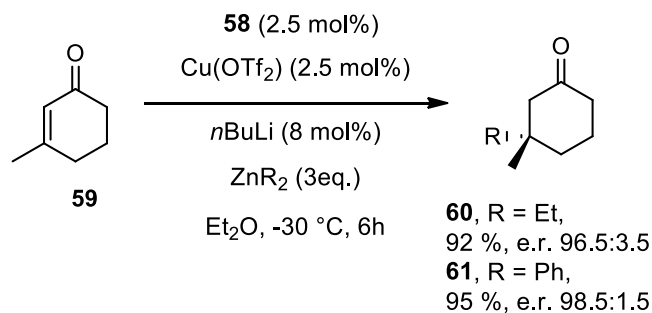
métathèse du dihydrofurane bicyclique, le catalyseur de Ru formé *in-situ* a permis l'obtention dans des rendements corrects du composé **55** avec d'excellents ratios énantiomériques.



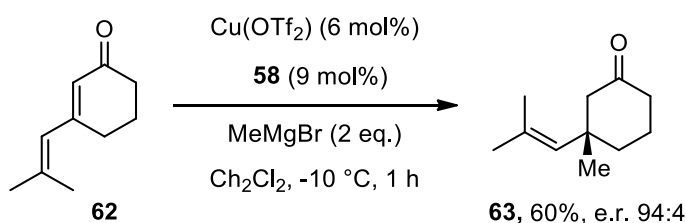
De nombreux complexes de cuivre ont été proposés pour l'addition conjuguée de nucléophiles organométalliques sur des énonés. Un exemple intéressant est le composé **58** (figure 18).<sup>41,42</sup> Les complexes présentant ce type de pro-ligand bidentate délivraient systématiquement un meilleur rendement et un meilleur ratio énantiomérique que des complexes présentant des ligands NHC monodentates dans les réactions d'alkylations énantiosélectives d'énone par des zinciques.<sup>43</sup> Ce système catalytique a permis la formation de centre quaternaire avec d'excellents excès énantiomériques, ce qui n'avait pas été possible jusque-là avec les NHC monodentates ou même les ligands phosphines (Équation I.3).<sup>42</sup> De plus, une régiosélectivité parfaitement contrôlée d'attaque 1-4 sur des énonés  $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -insaturées a été rapportée avec ce système catalytique [I.4].<sup>44</sup>



**Figure 18.** Pro-ligand bidentate

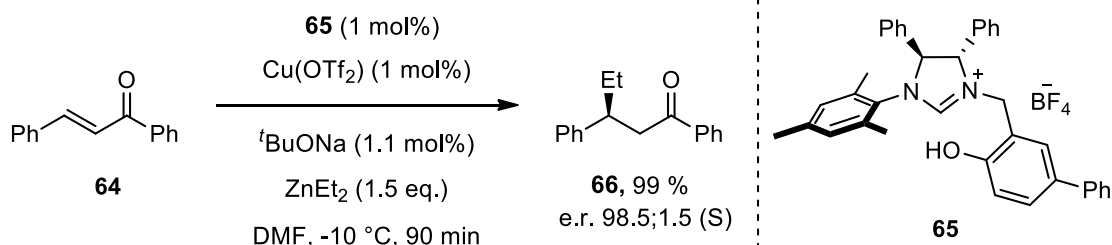


[I.3]



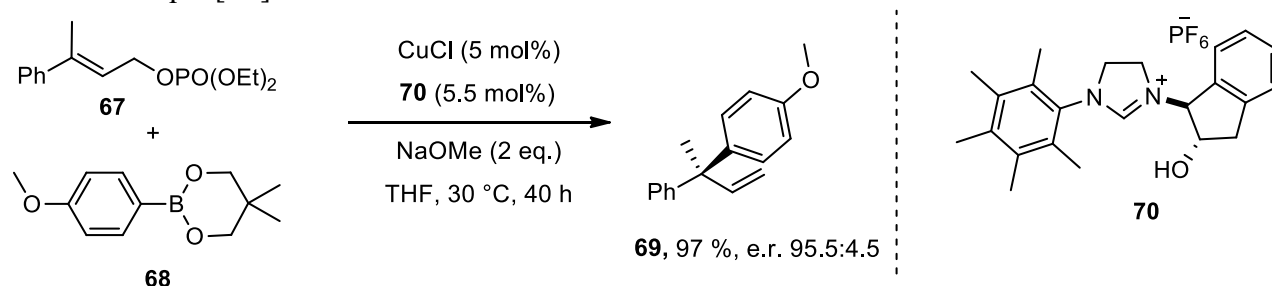
[I.4]

La faiblesse de cette méthode est la difficulté à obtenir de bon excès énantiomériques sur des substrats acycliques. Le complexe **65** a été imaginé pour permettre l'alkylation d'énones acycliques en présence de zincique et ce sans perte de rendement ou d'énantiosélectivité [I.5].<sup>45</sup>



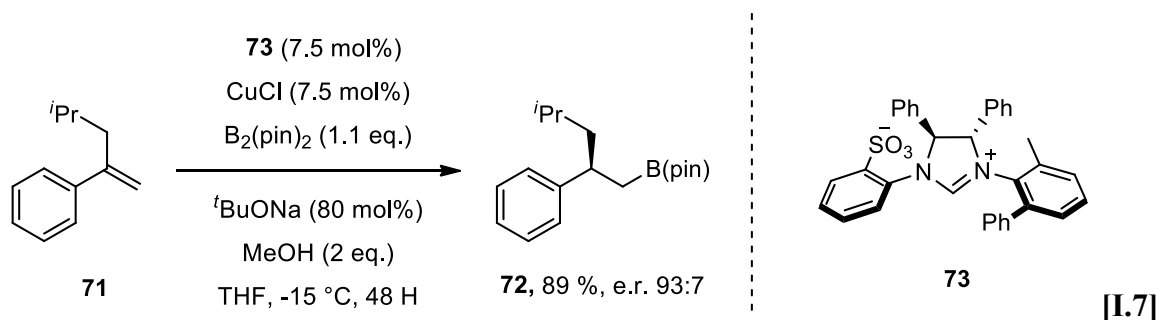
[I.5]

Pour permettre une meilleure étendue de nucléophiles utilisables dans des conditions plus douces, des systèmes utilisant des organoboranes ont été considérés. Par exemple, le composé **70** a permis l'alkylation de l'électrophile non cyclique **67** et la formation d'un centre quaternaire avec un excellent ratio énantiomérique [I.6].<sup>46</sup>

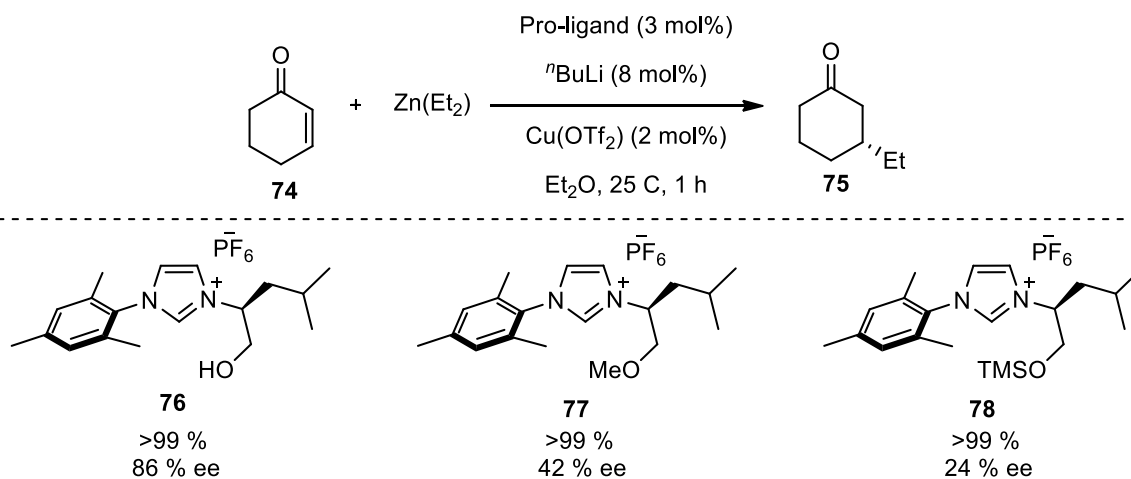


[I.6]

Pour finir avec les complexes de cuivre, des réactions d'hydroboration sur des oléfines insaturées ont été proposées. Ainsi le complexe formé *in-situ* présentant le pro-ligand **73** a permis l'hydroboration de **71** dans d'excellents rendements et excès énantiomériques grâce à la chélation avec le métal [I.7].<sup>47</sup>

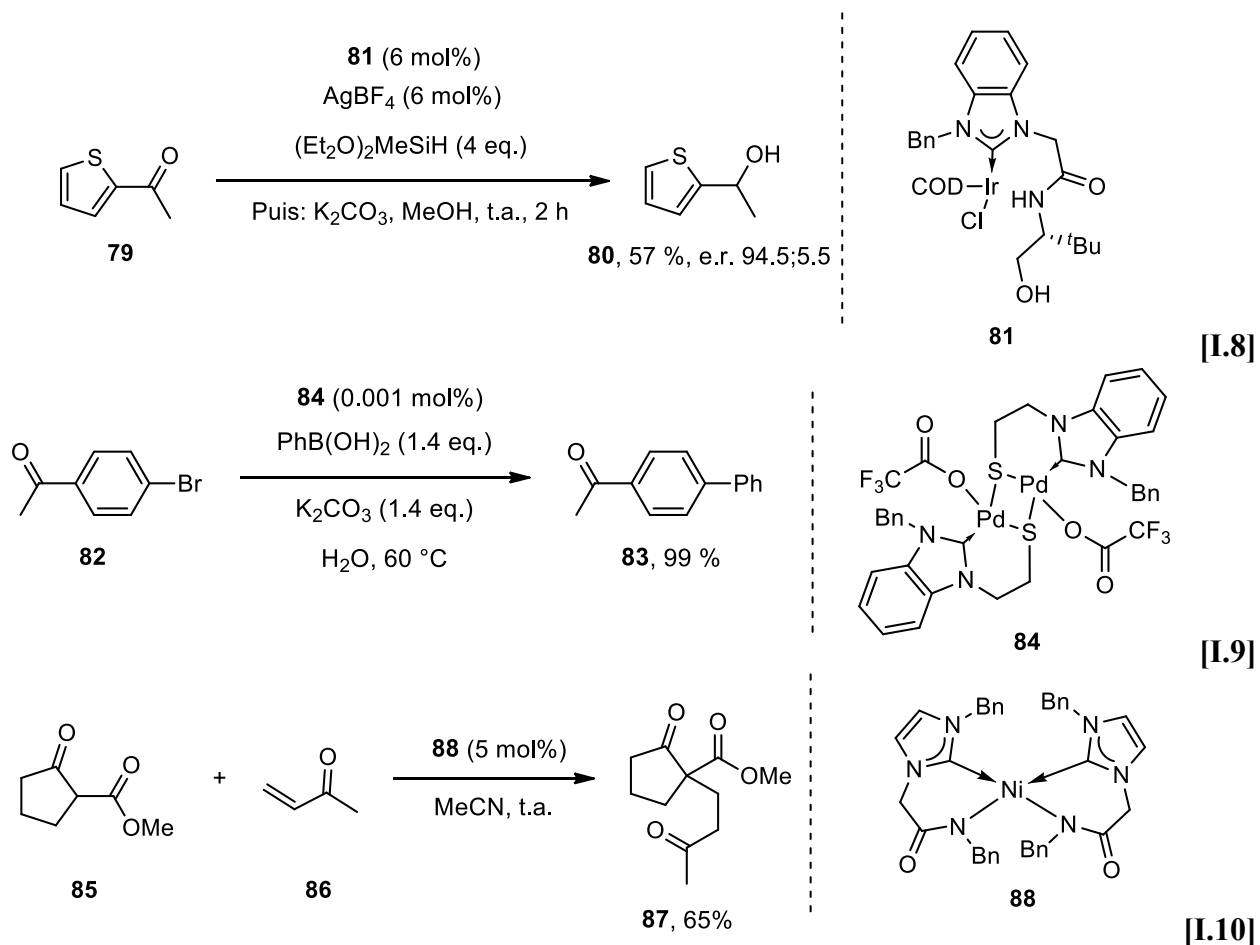


Un résultat intéressant démontrant l'effet de chélation du métal par le ligand ANHC est le test effectué par le chimiste Français Marc Mauduit. Le groupe a démontré le caractère essentiel de la liaison ionique dans ce genre de catalyse via l'addition de diéthylzinc sur la cyclohexanone.<sup>48</sup> Trois ligands ont été synthétisés : le premier effectuant une liaison anionique avec le métal via un alcoolate, le second effectuant une liaison dative avec le métal via le doublet non liant de l'oxygène du groupement méthoxy et le dernier ne peut se lier au métal à cause du groupement silyle encombrant. Les résultats sont clairs et démontrent l'efficacité des ligands NHC anioniques (schéma 5). On obtient 86 % d'excès énantiomérique pour la liaison anionique, une chute drastique à 42 % pour la liaison dative, et enfin seulement 24 % pour l'absence de liaison. La puissance de ce type de catalyseur est telle qu'il est possible de former des centres quaternaires de stéréochimie contrôlée.



### Schéma 5.

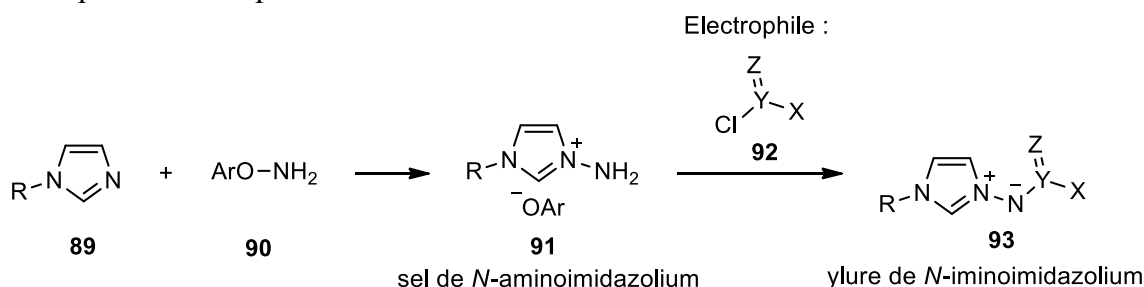
Bien que la catalyse NHC au cuivre englobe une grande partie des recherches effectuées avec des ligands NHC anioniques chiraux, d'autres types de complexes présentant différents métaux de transition ont été rapportés. Par exemple, des complexes d'iridium ont été proposés pour la réduction énantiosélectives de carbonyles. Bien que les rendements rapportés ne soient pas formidables, la méthode démontre de superbes excès énantiomériques [I.8].<sup>49</sup> Des complexes de palladium ont aussi été rapportés pour des réactions de couplages croisés. Par exemple, la réaction de Suzuki-Miyaura [I.9] a permis l'obtention du composé **83** dans l'eau et avec une charge catalytique infime.<sup>50</sup> Enfin, un intérêt grandissant se porte sur l'utilisation des NHC anioniques comme ligands participatifs comme par exemple dans la réaction de Michael. Le catalyseur de Ni **88** [I.10]<sup>51</sup> a permis l'obtention de **87** dans des rendements corrects, et ce, sans l'ajout de base. En effet, la partie anionique du complexe permet la réaction en transférant le proton au cours de la réaction.



Les méthodologies présentées ne représentent qu'une sélection de contributions des complexes NHCs dans la synthèse organique.

### I.4.3. Antécédents du groupe Legault

Comme explicité dans la partie précédente, il existe de nombreuses méthodologies utilisant des complexes métal-NHC anioniques. Afin de proposer une méthodologie permettant un rapide contrôle des propriétés stériques et électroniques de complexes organométalliques, notre groupe s'est penché sur la fabrication de pro-ligands basés sur des ylures de *N*-iminoimidazolium. La preuve de principe de l'utilisation d'un de ces pro-ligands pour la génération de complexes organométalliques a été initialement rapportée par le groupe du professeur André Charette, lors des travaux de doctorat du professeur Legault.<sup>52</sup> Ces pro-ligands sont très rapidement fabriqués par l'ajout d'un électrophile sur le sel de *N*-aminoimidazolium correspondant, lui-même obtenu par simple amination de l'imidazole souhaité (schéma 6). Cette méthode permet la formation rapide d'une large librairie de pro-ligands où les propriétés géométriques et électroniques sont parfaitement contrôlées par l'ajout tardif dans la synthèse de l'électrophile. Au vu de la vaste possibilité d'électrophiles utilisables, la nature et la basicité de la partie anionique sont donc parfaitement contrôlables.



**Schéma 6.**

L'autre intérêt de ce type de ligand est la délocalisation de la charge anionique dans la totalité du ligand. Cela induit deux modes de liaisons possibles (schéma 7) et donc deux géométries de complexes accessibles. Afin d'étudier cette délocalisation, la famille des ylures de *N*-acyliminoimidazolium (famille des acyles) a été initialement synthétisée dans notre groupe.<sup>53</sup>

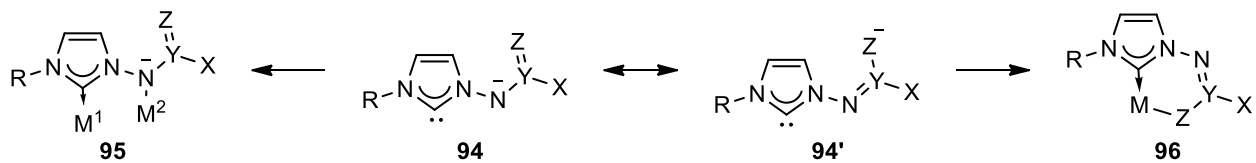
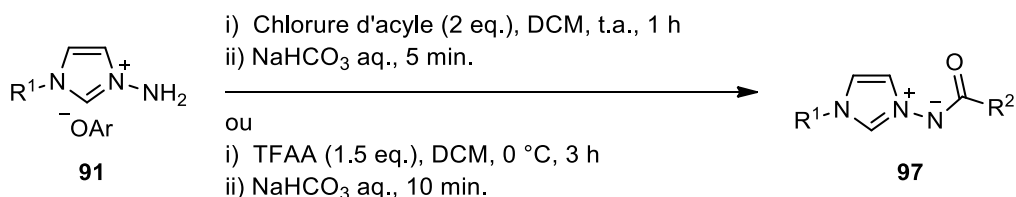


Schéma 7.

Une famille de pro-ligands a été synthétisée avec succès en utilisant une synthèse convergente. D'excellents rendements ont été obtenus peu importe l'encombrement ou l'électronique des groupements considérés (tableau 1).

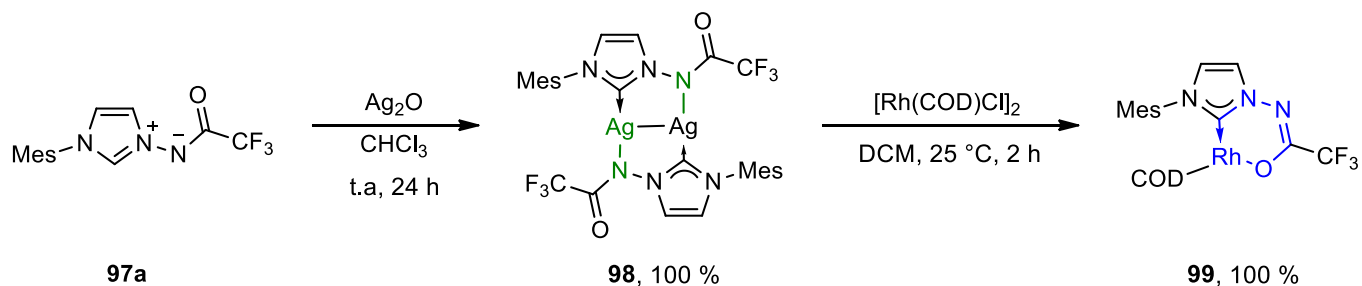


**Tableau 1.** Exemple d'ylures de la famille des acyles.



Entrée	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ylure	Rendement (%)
1	Mes	CF <sub>3</sub>	<b>97a</b>	100
2	Mes	Bz	<b>97b</b>	95
3	<sup>t</sup> Bu	CF <sub>3</sub>	<b>97c</b>	88
4	<sup>t</sup> Bu	Bz	<b>97d</b>	84
5	Mes	<sup>t</sup> Bu	<b>97e</b>	96

La formation de complexes d'argent à partir de ces pro-ligands a mené à la synthèse de complexes oligomériques *N*-liés où le ligand se comporte comme un ligand pontant. L'utilisation de ces complexes d'argent comme agent de transmétallation a permis la formation quantitative de complexes monomériques de Rh(I), où le ligand forme un chélate et est donc *O*-lié. La délocalisation de la charge anionique dans le pro-ligand entraîne différents modes de liaison possibles et permet donc d'atteindre des géométries de complexes distinctes (schéma 8. multimère **98** et chélate **99**).



**Schéma 8.**

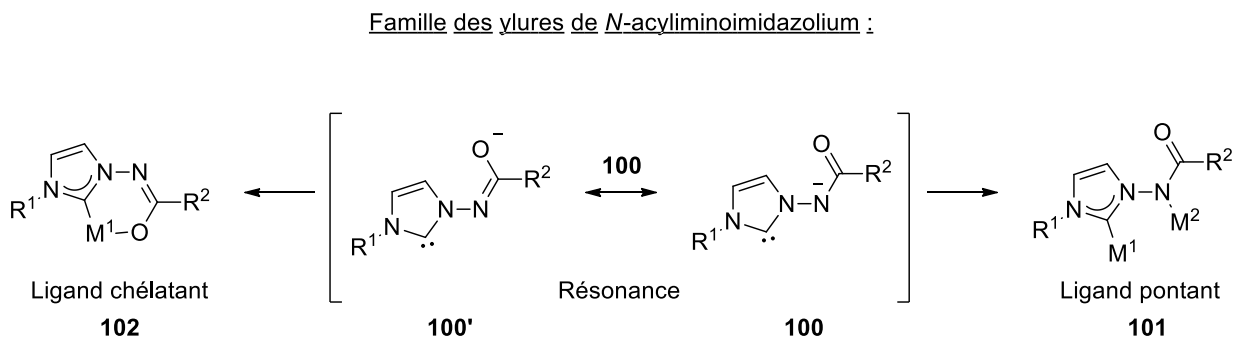
## **I.5. Objectif du présent projet**

Comme nous l'avons vu au cours de cette introduction, les ligands NHC sont d'une extrême importance en catalyse organométallique. Le nombre de rapports dans la littérature de catalyseurs comportant une unité NHC n'a fait que croître dans les dernières années. L'utilisation de ligands bidentates, portant une unité NHC et un ou des groupements anioniques a permis le développement de ligands NHC anioniques permettant d'accéder à des réactivités nouvelles, et dans le cas de ligands chiraux de mener à de hautes stéréosélectivités d'induire efficacement de la chiralité dans des systèmes catalytiques. Contribuant à ses avancées, notre groupe a proposé une méthodologie de synthèse de pro-ligands NHC anioniques permettant la modulation aisée de la basicité de la partie anionique. Cela offre une nouvelle dimension de réactivité dans les réactions dites participatives, où le ligand et le centre métallique travaillent de concert. Il sera donc présenté au cours de cette thèse une méthodologie de synthèse de pro-ligands NHC reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium permettant un accès rapide à une large librairie de complexes aux propriétés géométriques et électroniques différentes. Ces propriétés seront étudiées et un intérêt particulier sera placé sur la compréhension des différents modes de liaisons atteignables par nos pro-ligands. Les applications catalytiques des complexes résultant seront aussi présentées avec des complexes de palladium pour les réactions de Tsuji-Trost et Suzuki-Miyaura ainsi qu'avec des complexes d'iridium dans la réaction d'alkylation d'amines.

# CHAPITRE 1. CONTRÔLE DES MODES DE LIASON DES LIGANDS : YLURES DE *N*-SULFONYLIMINOIMIDAZOLIUM COMME PRÉCURSEURS DE LIGANDS NHC ANIONIQUES.

## 1.1. Introduction

Tel que présenté dans l'introduction, notre groupe a rapporté la formation de familles de pro-ligands reposant sur des ylures de *N*-acyliminoimidazolium. Ces ylures ont démontrés une propriété intéressante dans la délocalisation de la charge anionique dans l'entièreté du pro-ligand. Cette délocalisation a permis la formation de complexes géométriquement différents et présentant des modes de liaisons distincts (figure 19). En effet la formation de complexes d'argent avec ce type de pro-ligands a mené vers la formation de complexes multimériques *N*-liés<sup>53</sup>. L'utilisation de ces complexes d'argent comme agents de transmétallation a mené vers des espèces *O*-lié présentant un chélate à six membres composés du carbène, du centre métallique et de la partie anionique du ligand<sup>53</sup>.



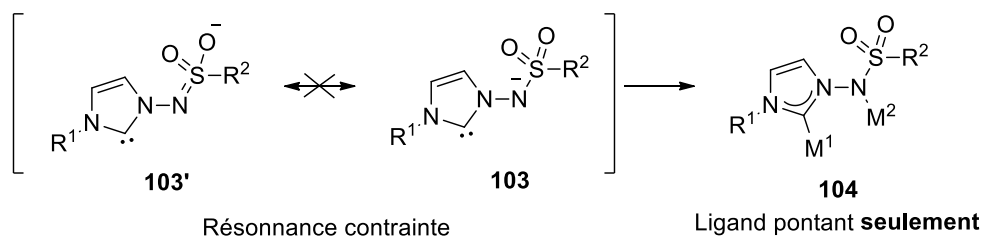
**Figure 19.** Modes de liaisons atteignables par la familles des acyles

Au vu de la grande différence de géométrie atteignable par les ligands, notre recherche s'est alors portée sur des méthodes de contrôle des différents modes de liaison. Un moyen efficace pour étudier les implications de ces modes de liaison serait de pouvoir contrôler le mode de liaison préférentiel. Par exemple en forçant la chélation ou bien en restreignant la délocalisation de la charge anionique pour ne former qu'exclusivement des complexes oligomériques.

## 1.2. Objectifs de recherche

Afin de d'étudier les différents modes de liaison atteignables, nous avons synthétisé une nouvelle famille de pro-ligands reposant sur les ylures de *N*-sulfonyliminoimidazolium. Cette nouvelle famille, en plus de démontrer une géométrie bien différente de celle des acyles, devrait présenter une délocalisation contrainte de la charge anionique. Bien qu'une forme de résonance **103'** puisse être imaginée, une étude théorique de José Elguero suggère que celle-ci n'est pas accessible.<sup>54</sup> En effet, en étudiant à l'aide de calculs de mécanique quantique la barrière de rotation autour du lien N-S ainsi que la tautomérie entre les formes S=N et S=O du sulfonamide, le groupe est arrivé à la conclusion que les charges négatives du sulfonamide sont localisées sur les atomes d'azote et d'oxygène sans possible délocalisation. Cette particularité des sulfonamides, opposée à la délocalisation accessible par les amides, sera exploitée afin de contrôler les modes de liaison accessibles par nos ligands (figure 20).

Famille des ylures de *N*-sulfonyliminoimidazolium :



**Figure 20.** Mode de liaison théorique accessible par la nouvelle famille de ligand

Devant la robustesse des complexes d'allylpalladium(II) et leur large gamme de réactivité déjà extensivement étudiées par la communauté scientifique<sup>55</sup>, il a été choisi d'exploiter des complexes d'allyle NHC-Pd(II) pour étudier plus profondément les différents modes de liaisons atteignable par nos ligands. Notre hypothèse est donc que la famille des acyles formera préférentiellement des complexes de Pd chélatés tandis que la famille des sulfonyles, en tant que pro-ligands pontant, mènera vers des complexes oligomériques. Cette capacité à ne former que des complexes oligomériques pourra être exploitée pour former des complexes hétérobimétalliques.

La formation d'une nouvelle famille de pro-ligands et la synthèse des complexes de palladium de nos deux familles ont donc été rapportées, ainsi que la formation d'un nouveau type de complexe hétérotrimétallique Pd/Cu.

### 1.3. Contribution des auteurs

Ce projet a débuté par la formation des ylures de la famille des acyles par Hannah Guernon. Travaux qui lui ont valu une publication dans *Organometallics* en 2013.<sup>53</sup> Elle a effectué la synthèse du premier ylure de la famille des sulfonyles puis Alain Ménard a repris ses travaux pour synthétiser d'autres ylures de la famille des sulfonyles. J'ai alors synthétisé les différents complexes d'allylpalladium (II) comportant les ligands de la famille des acyles et de la famille des sulfonyles. J'ai caractérisé les composés et formé des complexes polymétalliques.

Odile Moutounet et Claude Legault ont effectué les calculs de modélisation.

La rédaction s'est faite conjointement entre Claude Legault et moi-même.

### 1.4. Abstract

#### **From Chelating to Bridging Ligands: *N*-Sulfonyliminoimidazolium Ylides as Precursors to Anionic *N*-Heterocyclic Carbene Ligands.**

Vincent Guérin, Alain Ménard, Hannah Guernon, Odile Moutounet, and Claude Y. Legault\*

University of Sherbrooke, Department of Chemistry, Centre in Green Chemistry and Catalysis,  
2500 boul. de l'Université, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, CANADA. Email: [claudel.legault@usherbrooke.ca](mailto:claudel.legault@usherbrooke.ca).

*Organometallics* **2019**, *38*, 409-416.

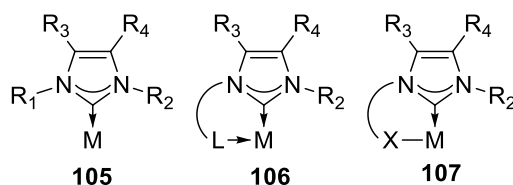
**DOI:** [10.1021/acs.organomet.8b00764](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00764)

**Abstract:** The synthesis and investigation of a new family of anionic *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands, based on *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides, is reported. Their corresponding silver complexes have been synthesized and present distinctive geometries compared to the previously reported ligands derived from the *N*-acyliminoimidazolium family. A comparison of the two ligand families was performed with palladium(II) allyl complexes to investigate their binding mode preference. The *N*-sulfonyl derived ligands were found to strongly favor bridging binding instead of chelation. This strong preference was exploited to synthesize a novel copper(I) – palladium(II) heterotrimetallic complex.

## 1.5. Article

### INTRODUCTION

Ever since the isolation of a free carbene by Arduengo in 1990<sup>1</sup>, *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) have been a target of interest for the scientific community. They have been found to be potent nucleophilic organocatalysts.<sup>2</sup> Nonetheless, their major application has been to serve as ligands in organometallic complexes, a subject actively studied during the last decades.<sup>3</sup> They are strong sigma donors and are comparable to phosphines as *L*-type ligands. In many cases, these ligands were found to provide increased stability towards oxygen, water and light, in comparison to their phosphine counterparts.<sup>4</sup>



**Figure 21.** General structure of NHC ligand family

The heterocyclic scaffold (**105**) can be easily modified, thus providing metal complexes exhibiting a very wide array of reactivity depending of the substituents. For example, it has been shown that unsymmetrical NHCs ligands can, in some cases, offer more reactivity and selectivity toward challenging processes.<sup>5</sup> In this particular group, bidentate NHCs ligands which possess a second complexing group such as **106**, have received more attention.<sup>6</sup> They can chelate the metal, leading to higher complex stability. The chelation also restricts rotation around the carbene–metal bond, potentially increasing selectivities in

<sup>1</sup> Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363.

<sup>2</sup> (a) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. Organocatalytic Reactions Enabled by *N*-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (17), 9307–9387. (b) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. Organocatalysis by *N*-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5606–5655.

<sup>3</sup> Herrmann, W. A. *N*-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (8), 1291–1309.

<sup>4</sup> (a) Praetorius, J. M.; Crudden, C. M. Synthesis, Activation and Decomposition of *N*-Heterocyclic Carbene-containing Complexes. *RSC Catal. Ser.* **2011**, *6*, 77–118. (b) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. Structural and catalytic properties of chelating bis- and tris-*N*-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5–6), 841–859.

<sup>5</sup> Tornatzky, J.; Kannenberg, A.; Blechert, S. New Catalysts with Unsymmetrical *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (27), 8215–8225.

<sup>6</sup> (a) Gardiner, M. G.; Ho, C. C. Recent Advances in Bidentate Bis(*N*-Heterocyclic Carbene) Transition Metal Complexes and Their Applications in Metal-Mediated Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 373–388. (b) Ramasamy, B.; Ghosh, P. The Developing Concept of Bifunctional Catalysis with Transition Metal *N*-Heterocyclic Carbene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (10), 1448–1465.

stereoselective reactions.<sup>7</sup> Bidentate unsymmetrical NHCs bearing an anionic ligand (**107**) offer great potential. The anionic tether usually can bind early-transition metals while the neutral NHC is more prone to bind late-transition metals. Therefore, the resulting scope of accessible metal complexes is significantly extended. The nature of the anionic tether greatly influences the properties and reactivity of the resulting complexes. Consequently, numerous anionic groups, possessing a wide range of basicity, have already been reported in the literature: alkoxide,<sup>8,9,10,11</sup> aryloxyde,<sup>12,13,14,15,16,17,18,19</sup> bis-aryloxyde,<sup>20,21</sup> enolate,<sup>22</sup>

---

<sup>7</sup> Gade, L. H.; Bellemin-Lapponnaz, S. Chiral *N*-Heterocyclic Carbenes as Stereodirecting Ligands in Asymmetric Catalysis. In *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*; Glorius, F., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2007; Vol. 21, pp 117–157.

<sup>8</sup> (a) Arnold, P. L.; Rodden, M.; Wilson, C. Thermally Stable Potassium *N*-Heterocyclic Carbene Complexes with Alkoxide Ligands, and a Polymeric Crystal Structure with Distorted, Bridging Carbenes. *Chem. Commun.* **2005**, No. 13, 1743–1745. (b) Arnold, P. L.; Rodden, M.; Davis, K. M.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. Asymmetric Lithium(I) and Copper(II) Alkoxy-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes; Crystallographic Characterisation and Lewis Acid Catalysis. *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1612–1613.

<sup>9</sup> Patel, D.; Liddle, S. T.; Mungur, S. A.; Rodden, M.; Blake, A. J.; Arnold, P. L. Bifunctional Yttrium(III) and Titanium(IV) NHC Catalysts for Lactide Polymerisation. *Chem. Commun.* **2006**, No. 10, 1124–1126.

<sup>10</sup> Arnold, P. L.; Blake, A. J.; Wilson, C. Synthesis and Small Molecule Reactivity of Uranium(IV) Alkoxide Complexes with Both Bound and Pendant *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (20), 6095–6099.

<sup>11</sup> Clavier, H.; Coutable, L.; Toupet, L.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. Design and Synthesis of New Bidentate Alkoxy-NHC Ligands for Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (23), 5237–5254.

<sup>12</sup> Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. A Recyclable Chiral Ru Catalyst for Enantioselective Olefin Metathesis. Efficient Catalytic Asymmetric Ring-Opening/Cross Metathesis in Air. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (18), 4954–4955.

<sup>13</sup> Van Veldhuizen, J. J.; Gillingham, D. G.; Garber, S. B.; Kataoka, O.; Hoveyda, A. H. Chiral Ru-Based Complexes for Asymmetric Olefin Metathesis: Enhancement of Catalyst Activity through Steric and Electronic Modifications. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12502–12508.

<sup>14</sup> Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. A New Class of Chelating *N*-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium. *Organometallics* **2004**, *23* (13), 3105–3107.

<sup>15</sup> Waltman, A. W.; Ritter, T.; Grubbs, R. H. Rearrangement of *N*-Heterocyclic Carbenes Involving Heterocycle Cleavage. *Organometallics* **2006**, *25* (18), 4238–4239.

<sup>16</sup> Wang, Z.-G.; Sun, H.-M.; Yao, H.-S.; Yao, Y.-M.; Shen, Q.; Zhang, Y. Bis-Aryloxo-Functionalized NHC Complexes of Ytterbium(III): Syntheses and Structures of Yb[O-4,6-tBu<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2-CH<sub>2</sub>{C(RNCHCHN)}<sub>2</sub>N(iPr)<sub>2</sub> (R=iPr, Me). *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (15), 3383–3390.

<sup>17</sup> Wang, Z.-G.; Sun, H.-M.; Yao, H.-S.; Shen, Q.; Zhang, Y. Mono- and Tris-Phenoxo-Tethered *N*-Heterocyclic Carbene Yttrium Complexes: Syntheses and Molecular Structures. *Organometallics* **2006**, *25* (19), 4436–4438.

<sup>18</sup> Zhang, D.; Kawaguchi, H. Deprotonation Attempts on Imidazolium Salt Tethered by Substituted Phenol and Construction of Its Magnesium Complex by Transmetalation. *Organometallics* **2006**, *25* (22), 5506–5509.

<sup>19</sup> Li, W.; Sun, H.; Chen, M.; Wang, Z.; Hu, D.; Shen, Q.; Zhang, Y. Synthesis of Salicylaldiminato-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Complex of Nickel(II) and Its Catalytic Activity for Styrene Polymerization. *Organometallics* **2005**, *24* (24), 5925–5928.

<sup>20</sup> Aihara, H.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. Titanium *N*-Heterocyclic Carbene Complexes Incorporating an Imidazolium-Linked Bis(Phenol). *Chem. Commun.* **2003**, No. 17, 2204–2205.

<sup>21</sup> Zhang, D.; Aihara, H.; Watanabe, T.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. Zirconium complexes of the tridentate bis(aryloxy)-*N*-heterocyclic-carbene ligand: Chloride and alkyl functionalized derivatives. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (1-3), 234–242.

<sup>22</sup> (a) Ketz, B. E.; Ottenwaelder, X. G.; Waymouth, R. M. Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization with Nickel(II) *N*-Heterocyclic Carbene Enolates. *Chem. Commun.* **2005**, No. 45, 5693–5695. (b) Ketz, B. E.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M. Structure and Reactivity of an Allylpalladium *N*-Heterocyclic Carbene Enolate Complex. *Organometallics* **2004**, *23* (12), 2835–2837.

amino,<sup>23,24,25,26</sup> bis-amido,<sup>27,28,29</sup> bis-thiolate,<sup>30</sup> indenyl and fluorenyl.<sup>31,32</sup> These have been subject of numerous reviews.<sup>33,34</sup>

In an effort to access novel reactivity patterns, organometallic catalysis has taken new research directions in the recent years, in particular in ligand development. For example in cooperative catalysis<sup>35</sup> the development of functional ligands (*i.e.* ligands actively involved in the catalytic steps),<sup>36</sup> is receiving increasing attention. Another very active area of research involves the use of bimetallic catalysts.<sup>37</sup> In the context of these two fields, functional bidentate NHC ligands families, such as **106** and **107**, are particularly attractive.<sup>38</sup> Our group has been investigating novel anionic NHC ligands in an effort to develop catalysts with unique reactivity and selectivity profiles. Building from a proof of concept reported by Charette and co-workers,<sup>39</sup> in 2013 we reported a methodology to access a versatile family of *N*-acyliminoimidazolium ylides (**96**), and their conversion into their corresponding anionic NHC ligands.<sup>40</sup> Their synthesis is modular and their structures can be easily modified to provide rapid fine-tuning of the properties of the resulting metal complexes.

---

<sup>23</sup> Arnold, P. L.; Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C. Anionic Amido *N*-Heterocyclic Carbenes: Synthesis of Covalently Tethered Lanthanide–Carbene Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (48), 5981–5984.

<sup>24</sup> Liddle, S. T.; Arnold, P. L. Synthesis of Heteroleptic Cerium(III) Anionic Amido-Tethered *N*-Heterocyclic Carbene Complexes. *Organometallics* **2005**, *24* (11), 2597–2605.

<sup>25</sup> Arnold, P. L.; Liddle, S. T. Regioselective C–H Activation of Lanthanide-Bound *N*-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Commun.* **2005**, No. 45, 5638–5640.

<sup>26</sup> Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; McMaster, J.; Arnold, P. L. Titanium(IV) Alkoxy-*N*-Heterocyclic Carbenes: Structural Preferences of Alkoxide and Bromide Adducts. *Organometallics* **2006**, *25* (8), 1861–1867.

<sup>27</sup> Spencer, L. P.; Winston, S.; Fryzuk, M. D. Tridentate Amido Carbene Ligands in Early-Transition-Metal Coordination Chemistry. *Organometallics* **2004**, *23* (14), 3372–3374.

<sup>28</sup> Spencer, L. P.; Fryzuk, M. D. Synthesis and Reactivity of Zirconium and Hafnium Complexes Incorporating Chelating Diamido-*N*-Heterocyclic-Carbene Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5788–5803.

<sup>29</sup> Spencer, L. P.; Beddie, C.; Hall, M. B.; Fryzuk, M. D. Synthesis, Reactivity, and DFT Studies of Tantalum Complexes Incorporating Diamido-*N*-Heterocyclic Carbene Ligands. Facile Endocyclic C–H Bond Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (38), 12531–12543.

<sup>30</sup> Sellmann, D.; Allmann, C.; Heinemann, F.; Knoch, F.; Sutter, J. Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden CXXIV. Koordination von C- und S-Liganden an Metall—Carben—Thiolat-Fragmente [M(‘S<sub>2</sub>C’)] [M = Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>]; ‘S<sub>2</sub>C’<sup>2-</sup> = 1,3-Imidazolidinyl-*N,N'*-bis(2-benzolthiolat)(2<sup>-</sup>). [M(L)(‘S<sub>2</sub>C’)]-Komplexe mit L = CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, COCH<sub>3</sub><sup>-</sup>, CNBu, CR<sub>2</sub>, SH<sup>-</sup> und SR<sup>-</sup> (R = Et, Ph, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>). *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541* (1-2), 291-305.

<sup>31</sup> Downing, S. P.; Danopoulos, A. A. Indenyl- and Fluorenyl-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Titanium and Vanadium. *Organometallics* **2006**, *25* (6), 1337–1340.

<sup>32</sup> Sun, H.-M.; Hu, D.-M.; Wang, Y.-S.; Shen, Q.; Zhang, Y. Synthesis and Characterization of Indenyl-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Complex of Ni(II). *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (4), 903–907.

<sup>33</sup> Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L. Anionic Tethered *N*-Heterocyclic Carbene Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (11), 1732–1744.

<sup>34</sup> Pape, F.; Teichert, J. F. Dealing at Arm’s Length: Catalysis with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Anionic Tethers. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017* (29), 4206–4229.

<sup>35</sup> Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D. Metal-Ligand Cooperation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (42), 12236–12273.

<sup>36</sup> Braunstein, P. Functional ligands and complexes for new structures, homogeneous catalysts and nanomaterials. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (24), 3953-3967.

<sup>37</sup> Powers, I. G.; Uyeda, C. Metal–Metal Bonds in Catalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 936–958.

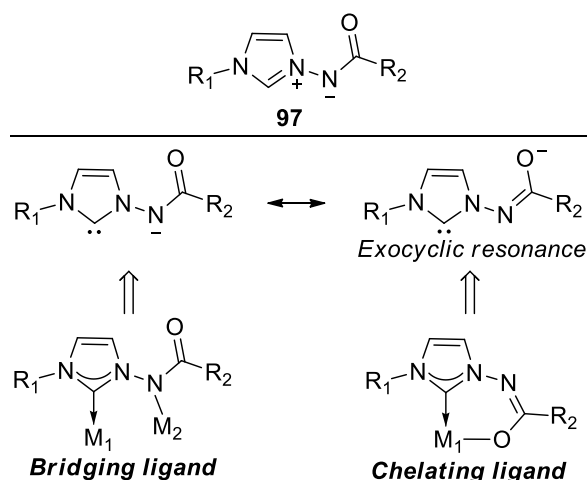
<sup>38</sup> Peris, E. Smart *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2017**, *118* (19), 9988–10031.

<sup>39</sup> Legault, C. Y.; Kendall, C.; Charette, A. B. Structure and Reactivity of a New Anionic *N*-Heterocyclic Carbene Silver(I) Complex. *Chem. Commun.* **2005**, No. 30, 3826–38.

<sup>40</sup> Guernon, H.; Legault, C. Y. *N*-Acyliminoimidazolium Ylides as Precursors to Anionic *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Control of Topology and Reactivity. *Organometallics* **2013**, *32* (6), 1988–1994.



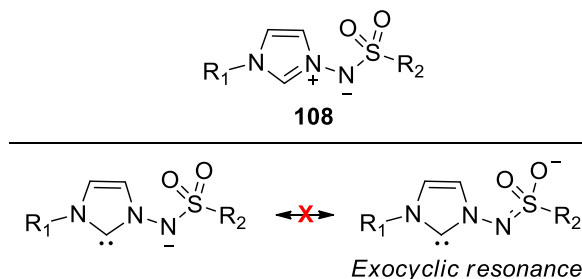
Following deprotonation of ylides **97**, the resulting anionic NHC ligands present an ambident anionic tether, due to its resonance properties (scheme 9). The endocyclic resonance (not shown)<sup>40</sup> could modulate the intrinsic properties of the NHC moiety. The exocyclic resonance enables a classical 6-membered chelating behavior. On the other hand, considering the anionic charge on the exocyclic nitrogen atom would prevent the formation of a strained 4-membered chelate. Instead, this resonance form would lead to a very interesting bridging binding mode, to access bimetallic complexes. In our previous report we have observed this behavior in dimeric silver complexes. Unfortunately, with ligands derived from **97**, we could not control the binding mode; it was instead controlled by the nature of the metal involved.



**Scheme 9.**

We anticipated that adjusting the extent of the exocyclic resonance would open the possibility of control between chelation and bridging binding. We thus envisioned that the sulfonamide moiety, due to the intrinsic properties of the sulfur atom preventing conjugation,<sup>41</sup> would also prevent chelation, while still enabling exquisite modulation over the basicity of the anionic tether. This type of ligand would be obtained from a new type of precursor, the *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides (**108**).

<sup>41</sup> Elguero, J.; Goya, P.; Rozas, I.; Catalán, J.; De Paz, J. L. G. An AB Initio Comparative Study of the Electronic Properties of Sulfonamides and Amides. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1989**, 184 (1–2), 115–129.

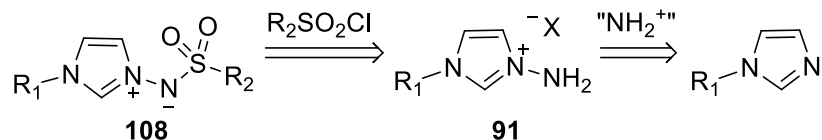


**Scheme 10.**

Herein, we describe a synthetic method for the formation of ylides **108**, and their conversion to the corresponding anionic NHC ligands. We then present their properties on silver and palladium complexes and compare them to our previous family, derived from ylides **97**. The strong preference of ligands derived from **108** to promote bridging binding is demonstrated.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Formation of the *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides.** The general retrosynthetic approach to ylides **108** is described in scheme 11. The *N*-amino salts **91** are rapidly obtained from the corresponding imidazole and the electrophilic amination reagent *O*-(2,4-dinitrophenyl)hydroxylamine (H<sub>2</sub>NODNP),<sup>42</sup> as described in our previous publication.<sup>40</sup> The salts **91** are reacted with a sulfonyl chloride (R<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl) to afford the ylides **108**.

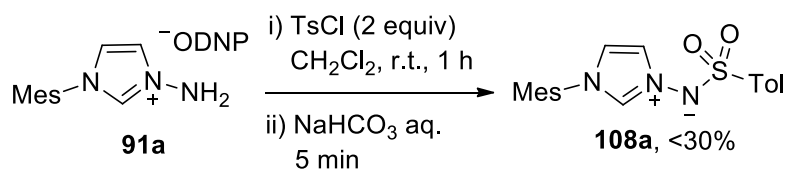


**Scheme 11.**

Due to the high similarity of the two families, we initially attempted to use the protocol developed for the synthesis of *N*-acyliminoimidazolium ylides.<sup>40</sup> Unfortunately these simple conditions, involving the use of two equivalents of the sulfonyl chloride, resulted in very modest yields (<30%) of ylide **108a** [1.1].

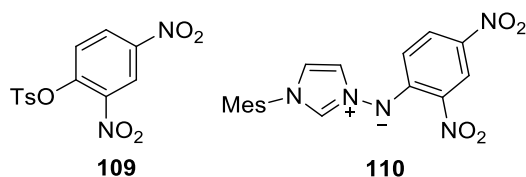
<sup>42</sup> Legault, C.; Charette, A. B. Highly Efficient Synthesis of *O*-(2,4-Dinitrophenyl)Hydroxylamine. Application to the Synthesis of Substituted *N*-Benzoyliminopyridinium Ylides. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (18), 7119–7122.

We evaluated different bases (NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pyridine, Et<sub>3</sub>N), but this resulted only in marginal effect on the yield of the desired ylide.



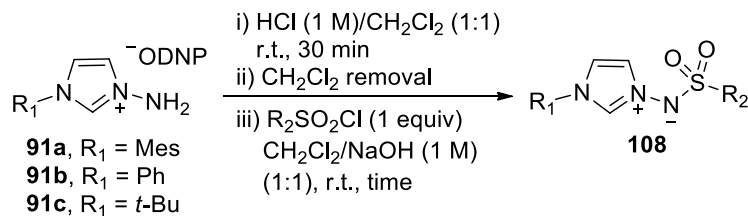
[1.1]

We performed a thorough product analysis and discovered the presence of two major side products **109** and **110** (figure 22). While tosylation of the ODNP (2,4-dinitrophenolate) counterion yields compound **109**, the formation of **110** through a nucleophilic aromatic substitution (S<sub>N</sub>Ar) of **91a** on **109** showed to be the cause of the low yield of **108a**. This was not originally observed for the reaction with acylating reagents, and could be explained by the lower leaving group ability of carboxylates versus tosylates in S<sub>N</sub>Ar.



**Figure 22.** Side product observed in the sulfonylation

It became evident that the *N*-amino salt ODNP counterion would be a constant source of problem to obtain this new type of ylide. Since access to *N*-amino salts such as **91a** was well developed with H<sub>2</sub>NODNP, we envisioned developing a one-pot counterion exchange/sulfonylation procedure to solve this issue. Numerous conditions were considered, but we found that treatment of a suspension of **91a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with an equal volume of aqueous 1M HCl, and removal of the organic layer (containing 2,4-dinitrophenol), resulted in a clean aqueous solution of salt **91a'**, possessing a chloride counterion. We developed a biphasic process to obtain the desired ylides. We added a solution of the sulfonyl chloride in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to the acidic aqueous phase, and then added an aqueous 1M NaOH solution. It is important to note that vigorous stirring is required to insure good yields. The results of this new procedure are reported in Table 2.

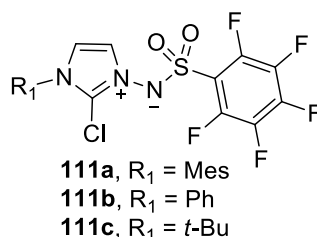
**Table 2.** Synthesis of *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides.

Entrée	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Time (min)	ylide	Yield (%) <sup>a</sup>
1	Mes	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108a</b>	89
2	Mes	4- <i>t</i> -Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108b</b>	86
3	Mes	Mes	45	<b>108c</b>	86
4	Mes	4-EtO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108d</b>	88
5	Mes	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108e</b>	89
6	Mes	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108f</b>	88
7	Mes	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108g</b>	87
8	Mes	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	<b>108h</b>	87
9	Mes	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	45	<b>108i</b>	84
10	Mes	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	15	<b>108j</b>	88 <sup>b</sup>
11	Ph	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	<b>108k</b>	26
12	Ph	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	<b>108l</b>	52
13	Ph	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	60	<b>108m</b>	49
14	Ph	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	15	<b>108n</b>	45 <sup>b</sup>
15	<i>t</i> -Bu	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	<b>108o</b>	57
16	<i>t</i> -Bu	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1100	<b>108o</b>	71 <sup>c</sup>
17	<i>t</i> -Bu	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	<b>108p</b>	26 <sup>d</sup>
18	<i>t</i> -Bu	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	15	<b>108q</b>	28 <sup>b</sup>

a) Isolated yield. b) c.a. 10% of the corresponding chlorinated ylide **111** is present in the isolated product. c) 5 equivalents of the sulfonyl chloride was used. d) 2.5 equivalents of the sulfonyl chloride was used.

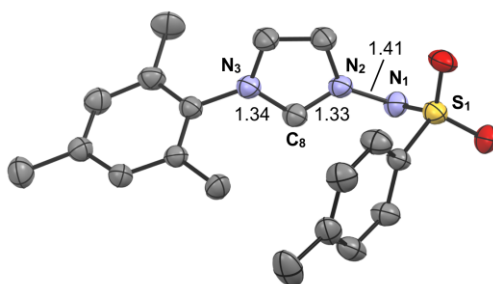
Numerous ylides could be obtained in high yields from salt **91a** and a wide range of sulfonyl chloride derivatives. The method supports the reaction with both electron-rich (entries 4 and 5), electron-poor

(entries 6, 8-10), and sterically hindered (entries 3 and 7) sulfonyl groups. In contrast, the use of the *N*-phenyl substituted salt **91b** resulted in only modest yields, despite optimization attempts. The presence of *N*-tosyl aniline in the crude mixture was indicative of partial imidazole degradation, possibly through hydrolysis. The lesser steric bulk of the phenyl group (versus mesityl) could explain the lower kinetic stability of salt **91b** under basic conditions. The use of more reactive sulfonyl chlorides (entries 12-14) resulted in faster sulfonylation and slightly higher yields of the desired ylides. The reaction with the bulky salt **91c** resulted in a contrasting behavior, as the sulfonylation reaction was found to be sluggish. Longer reaction time and excess sulfonyl chloride improved the yield (entry 16). The yields obtained with more electron-poor sulfonyl chlorides (entries 17-18) was met with a sharp decrease in yield, as these reagents hydrolyzed too rapidly under the biphasic conditions. The reactivity of the perfluorophenyl sulfonyl chloride (entries 10, 14, 18) presents a particular issue. Regardless of the *N*-amino salt (**91**) involved, c.a. 10% of a chlorinated ylide side product (**111**) was observed in the isolated ylide. Modifications of the reaction conditions to reduce formation of **111**, and attempts to reduce the C-Cl bond to convert **111** to **108**, were unsuccessful. We suspect that the perfluorophenylsulfonyl chloride acts as an electrophilic chlorination reagent, with concomitant formation of the corresponding perfluorophenyl sulfinate.



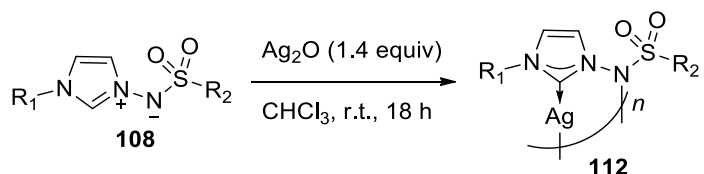
**Figure 23.** Side products observed in ylide synthesis.

Most of the ylides are crystalline solids, and we were able to confirm the structure of **108a** by X-ray diffraction analysis (figure 24). Interestingly, the C-N and N-N bond lengths were found to be almost identical to the previously reported values in the *N*-acyliminoimidazolium ylide family. The only distinctive feature comes from the C<sub>8</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> torsion of 125.2°. This is in stark contrast with the previously reported torsion values for ylides **97b** (R<sub>1</sub> = Mes, R<sub>2</sub> = Ph, torsion of 6.9°) and **97a** (R<sub>1</sub> = Mes, R<sub>2</sub> = CF<sub>3</sub>, torsion of 22.3°).<sup>40</sup>



**Figure 24.** ORTEP plot of ylide **108a**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): N<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>(1.337(4)), N<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>(1.327(4)), N<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>(1.407(4)), N<sub>1</sub>-S<sub>1</sub>(1.601(3)), N<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-N<sub>3</sub> (108.2(3)), C<sub>8</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>-S<sub>1</sub>(-125.2(3)).

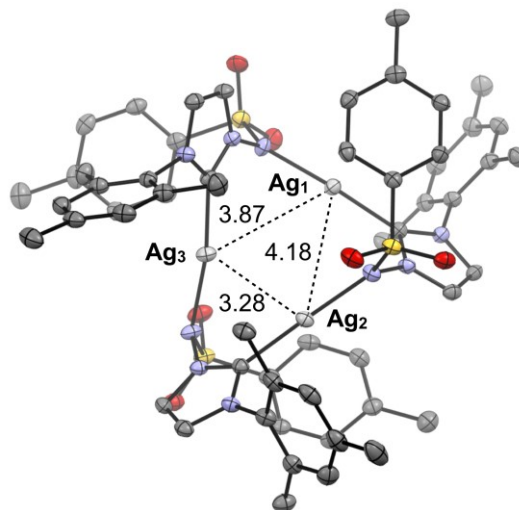
**Silver complexes formation.** We previously described the synthesis of dimeric and trimeric silver complexes derived from the *N*-acyliminoimidazolium ylides.<sup>40</sup> These complexes were found to be surprisingly air stable and insensitive to light. They were efficient ligand transfer agents on transition metal-halogen salts. Consequently, we decided to apply the same strategy and synthesize silver complexes derived from ylides **108**, as they would be the foundation to rapidly build other transition metal complexes. A selected set of the ylides reported in Table 2 were subjected to 1.4 equivalents of silver oxide (Ag<sub>2</sub>O) in chloroform overnight, a procedure that proved to work well with many of the *N*-acyliminoimidazolium ylides. The results are reported in Table 3. Gratifyingly, the procedure was found to work extremely well with most of the selected ylides. All the reactions were completed within 18 hours, with the exception of ylide **108o**, which took 36 hours to be converted to the desired complex **112j**. This rate of conversion was higher than what has been observed with *N*-acyliminoimidazolium ylides.

**Table 3.** Synthesis of silver complexes from ylides **108**.

Entrée	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	complex	Yield (%) <sup>a</sup>
1	Mes	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112a</b>	99
2	Mes	4- <i>t</i> -Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112b</b>	99
3	Mes	Mes	<b>112c</b>	97
4	Mes	4-EtO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112d</b>	99
5	Mes	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112e</b>	83
6	Mes	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112f</b>	94
7	Mes	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112g</b>	94
8	Mes	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	<b>112h</b>	93 <sup>b</sup>
9	Ph	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112i</b>	- <sup>c</sup>
10	<i>t</i> -Bu	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>112j</b>	96 <sup>d</sup>

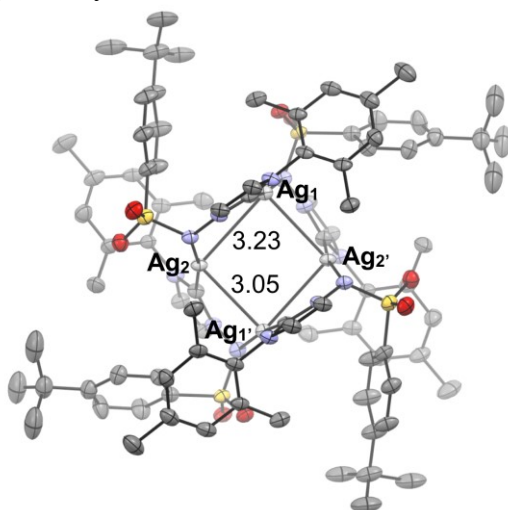
a) Isolated yield. b) Complex **112h** contains chlorinated ylide **111a**. c) An insoluble salt was formed. d) Reaction time is 36 h.

In the case of the silver complex **112h**, derived from ylide **108j**, we were not able to remove unreacted ylide **111a**. Finally, we observed the complete consumption of ylide **108k**, but no soluble silver complex could be isolated. This behavior was observed previously with *N*-acyliminoimidazolium ylides with sterically unhindered NHCs. This might be attributed to the formation of oligomeric silver aggregates. A bulky R<sub>1</sub> group is thus required to obtain well-defined soluble silver complexes.



**Figure 25.** ORTEP plot of complex **112a**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>(4.1785(8)), Ag<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>(3.8653(9)), Ag<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>(3.2749(8)).

All the isolated silver complexes are solid, and they present similar stability to air and light as the previously reported family derived from ylides **96**. Slow diffusion of pentane or diethyl ether into concentrated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions of these complexes, provided crystals suitable for X-ray diffraction analysis of complexes **112a-c**, and **112f**.<sup>43</sup> The structures of complexes **112a**, **112b**, and **112c** are presented in figures 25 to 27, respectively.

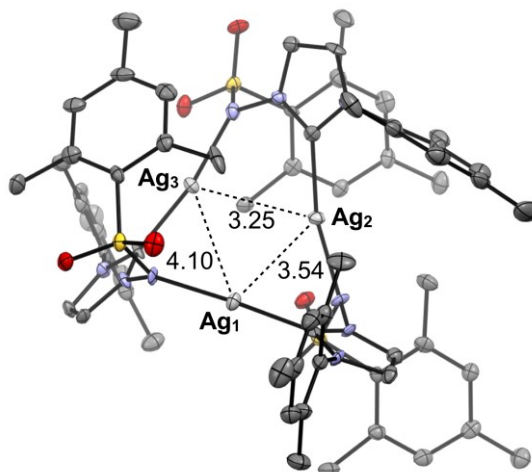


**Figure 26.** ORTEP plot of complex **112b**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>(3.2267(7)), Ag<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>(3.0527(8))

<sup>43</sup> For the X-ray diffraction analysis of complex **10f**, see Supporting Information

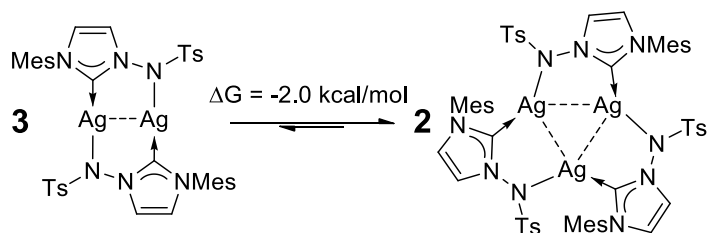


To our surprise, trimers were found to be the most common structural arrangements, with the exception of **112b**, which resulted in the formation of a well-defined tetramer. The effect of the 4-*t*-butyl-phenyl groups in **112b** is not clear, and tetramer formation might be caused by specific packing restrictions in the crystal. Nonetheless, the trimeric preference is in stark contrast with the silver complexes obtained from the ylides **96**, which mostly resulted in dimeric crystal structures.<sup>40</sup>



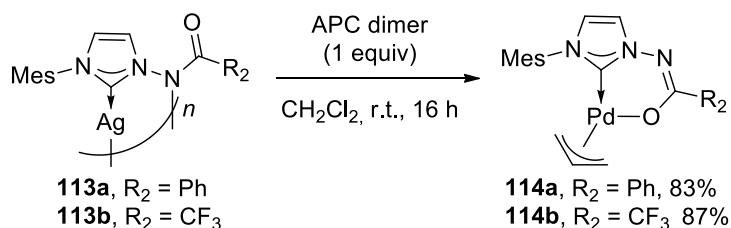
**Figure 27.** ORTEP plot of complex **112c**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances are illustrated in Å: Ag<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>(3.542(2)), Ag<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>(4.100(1)), Ag<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>(3.2493(15)).

As seen from complexes **112a** and **112c**, the trimeric structures can accommodate steric hindrance on the sulfonyl moiety. The nature of these silver complexes in solution is however more complicated. In analogy to the silver complexes derived from ylides **96**, most of the complexes reported in Table 3 present a complex and dynamic behavior in solution. With the exception of **112j**, they show the presence of at least two species in dynamic equilibrium by NMR. HRMS(ESI) analyses also indicate the presence of dimeric, trimeric, and tetrameric (**112b**) species. We thus turned to DFT calculations to evaluate the relative stability of the dimer and trimer of the silver complex derived from ylide **108a** (scheme 12). In agreement with the X-ray structure, the trimer was found to be slightly more stable than the dimer. The small preference does also support the possibility of the presence of multiple species by NMR.



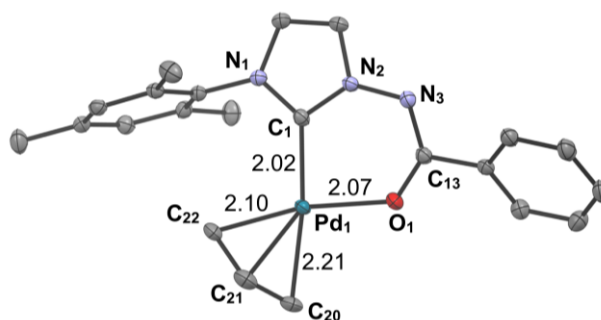
**Scheme 12.**

**Transmetalation.** As stated previously, the objective of the investigation of this new family of anionic NHC ligands is to favor bridging binding with respect to chelation by restricting delocalization in the anionic tether. To evaluate the extent of this preference, we decided to synthesize metal complexes that would typically favor chelation. Inspired by the work of Waymouth,<sup>22</sup> we elected to perform transmetalation toward palladium(II) allyl complexes. They were shown to form stable monomeric complexes in which an anionic NHC ligand chelates the Pd(II) atom. We confirmed this traditional chelation behavior with the synthesis of the corresponding allyl complexes from the silver complexes derived from ylides **97**. Treatment of the allyl palladium(II) chloride dimer (APC) with a stoichiometric quantity of **113a** and **113b**<sup>40</sup> resulted in the clean conversion to the corresponding palladium(II) complexes **114a** and **114b**, respectively [1.2].



[1.2]

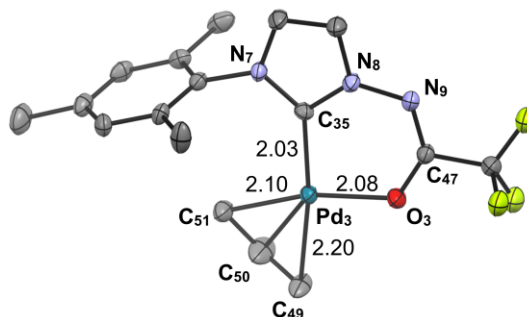
Complexes **114a** and **114b** are yellow, air and light stable solids. They present well-defined NMR spectra and monomeric species by HRMS. We were able to obtain crystals suitable for X-ray diffraction analysis; they are illustrated in figures 28 and 29, respectively. The structures of **114a** and **114b** present the expected chelation binding. Interestingly, despite the difference in basicity of the anionic tether, only marginal structural differences are observed. Comparison of these structures with the allyl palladium carbene enolate complex reported by Waymouth only shows slight structural differences.



**Figure 28.** ORTEP plot of palladium complex **114a**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Selected distances (Å) and angles (deg): N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>(1.361(5)), N<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>(1.354(4)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>(1.399(4)), N<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>(1.316(5)), C<sub>13</sub>-O<sub>1</sub>(1.285(4)), N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>(104.3(3)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>-O<sub>1</sub>(-0.5(6)), C<sub>1</sub>-Pd<sub>1</sub>(2.015(3)), C<sub>22</sub>-Pd<sub>1</sub>(2.096(4)), C<sub>20</sub>-Pd<sub>1</sub>(2.206(4)), O<sub>1</sub>-Pd<sub>1</sub>(2.074(2)).

Both complexes present almost perfectly coplanar NHC-anionic tether alignment (<4°), analogous to the structure of Waymouth. The N-N bond lengths correspond almost perfectly to a single N-N bond; they are indicative that the originally proposed endocyclic resonance might be marginal.

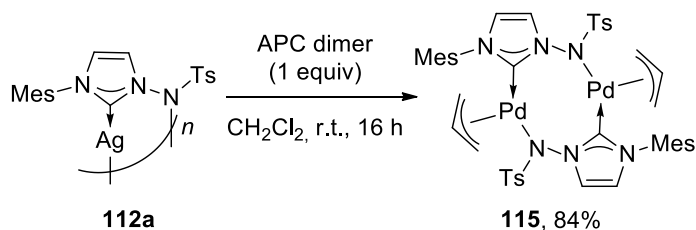


**Figure 29.** ORTEP plot of palladium complex **114b**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Selected distances (Å) and angles (deg): N<sub>7</sub>-C<sub>35</sub>(1.355(10)), N<sub>8</sub>-C<sub>35</sub>(1.357(10)), N<sub>8</sub>-N<sub>9</sub>(1.404(9)), N<sub>9</sub>-C<sub>47</sub>(1.286(11)), C<sub>47</sub>-O<sub>3</sub>(1.274(10)), N<sub>7</sub>-C<sub>35</sub>-N<sub>8</sub>(103.7(7)), N<sub>8</sub>-N<sub>9</sub>-C<sub>47</sub>-O<sub>3</sub>(-2.7(16)), C<sub>35</sub>-Pd<sub>3</sub>(2.027(8)), C<sub>51</sub>-Pd<sub>3</sub>(2.101(9)), C<sub>49</sub>-Pd<sub>3</sub>(2.195(9)), O<sub>3</sub>-Pd<sub>3</sub>(2.080(6)).

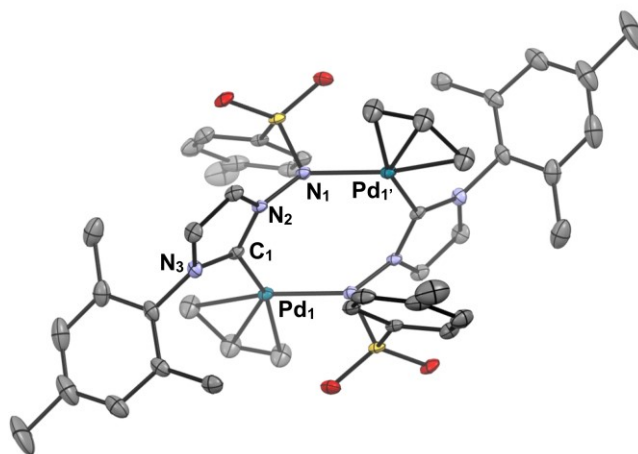
We investigated the feasibility of synthesizing alternative allyl complexes using the new silver complex **112a**. The lack of exocyclic resonance should prevent the formation of a classical monomeric species. We thus treated APC dimer with a stoichiometric quantity of **112a**, which yielded the dimeric allyl complex **115** in excellent yield [1.3]. The HRMS supports the dimeric form. The compound is stable in

the solid state, but it tends to degrade overtime in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CHCl}_3$ , mostly due to the formation of traces of  $\text{HCl}$ .



[1.3]

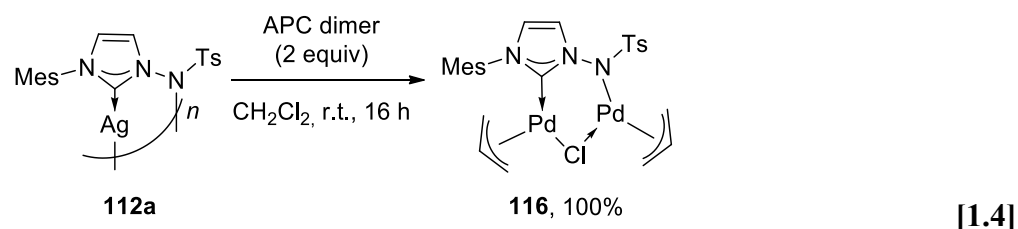
The complex could be recrystallized under argon in the dark by slow diffusion of pentane into a concentrated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of **115**. The dimer was confirmed by X-ray diffraction analysis, as illustrated in figure 30. Disorder was found on the allyl ligands, but is not shown for clarity. The NHC-Pd bond ( $\text{Pd}_1\text{-C}_1$ ) was found to be almost perpendicular ( $110^\circ$ ) to the bridging bond ( $\text{N}_1\text{-Pd}_1$ ) to the second palladium. Interestingly, while the X-ray structure has the  $\text{C}_i$  point group, the two ligands and pi-allyls are found to be non-equivalent by  $^1\text{H}$  NMR, indicating either conformational changes or conversion to multimeric species in solution. Acquisition of  $^{13}\text{C}$  NMR was not possible, as slow conversion to **115** was observed in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , while slow precipitation was observed in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .<sup>44</sup>



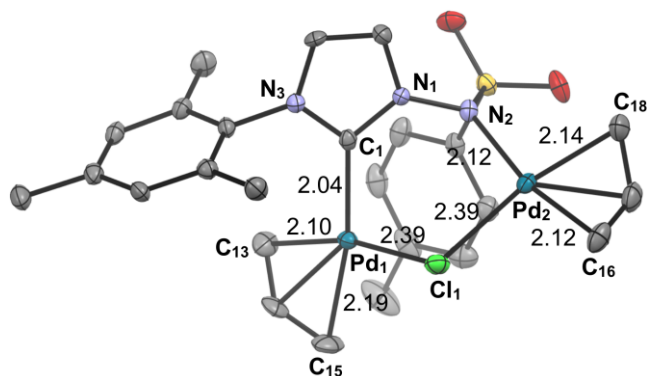
**Figure 30.** ORTEP plot of palladium dimer complex **115**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg):  $\text{N}_3\text{-C}_1(1.363(6))$ ,  $\text{N}_2\text{-C}_1(1.350(6))$ ,  $\text{N}_2\text{-N}_1(1.411(5))$ ,  $\text{N}_1\text{-Pd}_1(2.123(4))$ ,  $\text{C}_1\text{-Pd}_1(2.039(5))$ ,  $\text{C}_1\text{-N}_2\text{-N}_1\text{-Pd}(110.9(3))$ .

<sup>44</sup> See supporting information for details.

This result confirms our hypothesis of the strong bias of this new family of anionic NHC ligands to favor bridging bonding instead of acting as a classical bidentate chelating ligand. This could have numerous implications for the creation of heterobimetallic complexes. Consequently, we evaluated if complex **115** could accept a second metal to furnish a non-symmetric bimetallic complex. We submitted silver complex **112a** to the transmetalation procedure using an excess (2 equivalents) of APC dimer. This reaction yielded the bimetallic complex **116** in quantitative yield [1.4]. An alternative procedure, where 1 equivalent of APC dimer was added to complex **115**, resulted in the formation of the same species



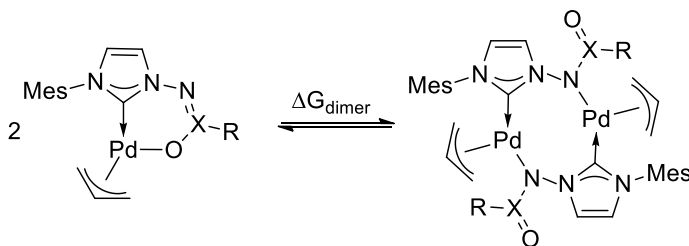
We were able to obtain crystals of **116** suitable for X-ray analysis (figure 31). The anionic NHC ligand acts as expected as a bridging ligand, the anionic tether serving as the counterion of the second palladium allyl group. The second counterion, the chloride anion, is also bridging the two palladium atoms. Interestingly, analysis of the bond lengths of the NHC-Pd allyl group show only minimal variations compared to the structural features of complexes **114a** and **114b**. The NTs-Pd allyl group is much more symmetrical, with a slightly longer Pd<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> versus Pd<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> bond, showing a slightly stronger *trans* influence of the chloride ligand. It is interesting to note that when the complexes **114a** and **114b** [1.2] were subjected to an excess of APC dimer, no bimetallic species could be detected by NMR as only the corresponding complexes **114a** and **114b** and unreacted APC dimer were observed in solution. This shows a strong preference, when possible, towards chelation for ligands derived from ylides **96**.



**Figure 31.** ORTEP plot of palladium complex **116**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å): N<sub>3</sub>–C<sub>1</sub>(1.355(6)), N<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>(1.356(6)), N<sub>2</sub>–N<sub>1</sub>(1.408(6)), C<sub>1</sub>–Pd<sub>1</sub>(2.035(6)), C<sub>13</sub>–Pd<sub>1</sub>(2.104(6)), C<sub>15</sub>–Pd<sub>1</sub>(2.192(6)), Cl<sub>1</sub>–Pd<sub>1</sub>(2.3908(14)), Cl<sub>1</sub>–Pd<sub>2</sub>(2.3909(14)).

We quantified, using computational chemistry, the chelation/bridging preferences of **114a**, **114b**, and **115**, the results are summarized in Table 4. As calculated for complexes **114a** and **114b**, a less basic anionic moiety (**114b**) led to an increased preference for the chelation behavior. As expected, a complete reversal is predicted for **115**, and the extent of this preference clearly prevents any chelation behavior with this type of anionic NHC ligands.

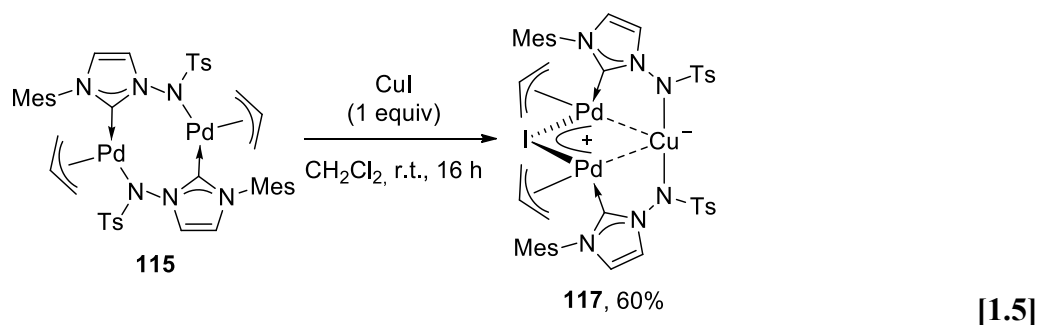
**Table 4.** Free Energies of Reaction of the Chelation/Bridging Interconversion Processes.



Entrée	X	R	$\Delta G_{\text{dimer}}$ (kcal/mol) <sup>a</sup>
1	C	Ph	+6.0
2	C	CF <sub>3</sub>	+15.6
3	S=O	Tolyl	-12.0

a) Energies were calculated at the M06/6-31+G(d,p)+LANL2DZ-(Pd)-SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/M06/6-31G(d)+LANL2DZ(Pd) level. Thermodynamic corrections are unscaled

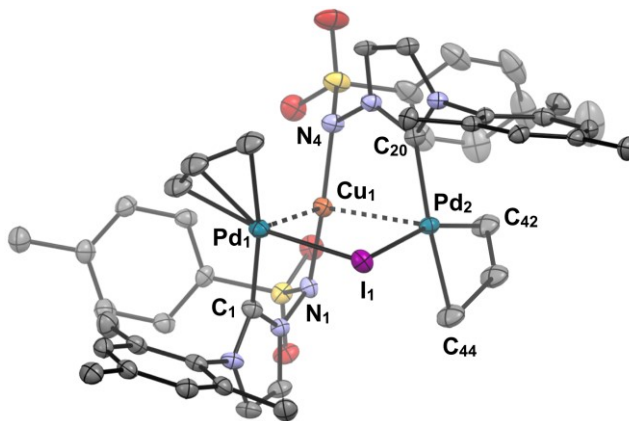
**Synthesis of heterotrimetallic complexes.** With the demonstration of the propensity of this new family of ligands to promote bridging bonding, we performed a preliminary investigation of the generation of heterobimetallic complexes. We selected a Cu(I) halide salt, as it is monovalent, and tends to have a good affinity for nitrogen-based ligands. We expected the simple introduction of CuI between the Pd(II) and anionic moiety. We treated complex **115** with one equivalent of copper(I) iodide in dichloromethane. Complete conversion of **115** was observed, unfortunately NMR analysis proved impossible due to broad signals and numerous species being present in solution. Recrystallization provided complex **117** in 60% yield [1.5]. The crystals obtained were suitable for X-ray diffraction analysis, the structure is presented in figure 32.



Instead of obtaining a 1:1 Cu:Pd arrangement, only one CuI molecule inserted into complex **115** to furnish a heterotrimetallic complex. The two NTs anionic moieties serve to complex the Cu(I) atom, while the iodide atom is bridging the two palladium atoms. The bond lengths measured for the Pd-NHC and Pd-Allyl interactions are consistent with a classical Pd(II) oxidation state. The Pd-I bond lengths are also consistent with reported values in Pd(II) dimers.<sup>45</sup> In contrast, the Pd-Cu distances are longer than what would be expected for an actual bond, compared to reported Cu(I)-Pd(II) distances.<sup>46</sup> The distances represent 93% of the sum of the vdW radii of the atoms. We performed a geometry optimization of complex **117** at the M06/6-31G(d)+LANL2DZ(Pd,Cu,I) level.<sup>44</sup> Good agreement was found with the X-ray structure for a singlet state complex, in line with a Pd(II)-d<sup>8</sup>/Cu(I)-d<sup>10</sup> complex.

<sup>45</sup> Ellul, C. E.; Reed, G.; Mahon, M. F.; Pascu, S. I.; Whittlesey, M. K. Tripodal *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium and Copper: Syntheses, Characterization, and Catalytic Activity. *Organometallics* **2010**, *29* (18), 4097-4104.

<sup>46</sup> Oeschger, R. J.; Chen P. Structure and Gas-Phase Thermochemistry of a Pd/Cu Complex: Studies on a Model for Transmetalation Transition States. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (3), 1069-1072.



**Figure 32.** ORTEP plot of complex **117**. Ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): Pd<sub>1</sub>-Cu<sub>1</sub>(2.8242(11)), Pd<sub>2</sub>-Cu<sub>1</sub>(2.8276(11)), Pd<sub>1</sub>-I<sub>1</sub>(2.6590(9)), Pd<sub>2</sub>-I<sub>1</sub>(2.6534(8)), Pd<sub>2</sub>-C<sub>42</sub>(2.087(10)), Pd<sub>2</sub>-C<sub>44</sub>(2.197(9)), Pd<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>(2.046(8)), Pd<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>(2.036(8)), Pd<sub>1</sub>-Cu<sub>1</sub>-Pd<sub>2</sub>(87.61(3)), Cu<sub>1</sub>-Pd<sub>1</sub>-I<sub>1</sub>(88.09(3)), Pd<sub>1</sub>-I<sub>1</sub>-Pd<sub>2</sub>(94.85(3)), N<sub>1</sub>-Cu<sub>1</sub>-N<sub>4</sub>(169.6(3)).

A QTAIM<sup>47</sup> analysis of Pd(II)⋯Cu(I) interactions in the computed structure, showed that it is governed mostly by ionic bonding contributions. All these results suggest that the best representation of complex **117** in [1.5] is an anionic Cu(I) atom interacting with two Pd(II) atoms sharing a formal positive charge. This type of unique heterotrimetallic structure is a nice demonstration of the potential of these ligands to furnish novel organometallic arrangements, which could bring interesting reactivity profiles for catalysis. However, there is still much to learn to predict and plan the outcome of these ligand exchanges processes.

## Conclusions

In conclusion, we developed a synthetic method to access *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides, proligands to access a new family of anionic NHC ligands. We demonstrated that these ligands, due to the inability of the sulfonyl moiety to accept what we called the exocyclic resonance of the anionic group, do not behave as bidentate chelating ligands. Instead, they favor bridging bonding, in which the NHC moiety binds one metal, and the anionic moiety serves as a ligand for a second metal. We demonstrated this strong preference both experimentally and computationally. This type of behavior enables a very promising strategy to synthesize numerous heteropolymetallic complexes. Furthermore, in the context of cooperative catalysis, a stable chelating behavior might not be desired, and this new ligand class could enhance the involvement of the anionic moiety in key catalytic steps. The investigation of new complexes

<sup>47</sup> Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U. K., 1990.



bearing these ligands is currently underway in our laboratory. Their evaluation in catalytic applications is also in progress and will be reported in due course.

## 1.6 Conclusion

Une nouvelle famille de ligand reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium a été reportée. La famille des ylures de *N*-sulfonyliminoimidazolium se démarque de la précédente famille des ylures de *N*-acyliminoimidazolium par l'absence de la délocalisation de la charge anionique dans l'ensemble du composé. Leur utilisation en tant que pro-ligand a été prouvée avec la formation de complexes d'argent. Ces mêmes complexes d'argent ont servi d'agent de transmetallation pour former des complexes d'allylpalladium(II). La famille des acyles a mené exclusivement à des complexes chélatés tandis que la famille des sulfonyles a permis la formation de complexe oligomérique. La famille des sulfonyle a par ailleurs permis la formation de complexe hétéropolymétallique, une propriété qui est encore à l'étude dans le laboratoire.

Après avoir étudié extensivement les propriétés structurales des complexes comportant des ligands NHC anioniques reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium nous allons nous concentrer sur la réactivité de ce type de complexes.

## CHAPITRE 2. APPLICATION DES COMPLEXES DE PALLADIUM DANS LES RÉACTIONS DE SUZUKI-MIYAURA ET TSUJI-TROST

### 2.1. Introduction

La chimie du palladium a profondément marqué la scène scientifique par le développement de réactions de formation de liens C-C.<sup>56</sup> La disponibilité des matières premières couplée aux conditions douces des réactions catalysées au palladium rendent cette méthodologie attrayante. Ces réactions sont plus couramment connues sous le nom de réactions de couplages croisés. L'importance de ces réactions a été reconnue en 2010 lors de l'obtention du prix Nobel de Chimie par Richard F. Heck<sup>57</sup>, Ei-ichi Negishi<sup>58</sup> et Akira Suzuki<sup>59</sup> pour leurs travaux sur les réactions de couplage. Ainsi, les réactions de Suzuki-Miyaura, Hiyama<sup>60</sup>, Stille<sup>61</sup>, Heck, Negishi, Kumada<sup>62</sup> et Sonogashira<sup>63</sup> sont désormais reconnues par toute la communauté scientifique comme des outils principaux de formation de liens C-C. Elles permettent la synthèse de molécules structurellement avancées sans manipulations fastidieuses de groupements fonctionnels. La réaction de substitution allylique (Tsuji-Trost)<sup>64</sup> permet, elle aussi, une formation de liens C-C dans des conditions douces. Une présentation de l'état de l'art de toutes ces transformations sortirait du cadre de cette thèse. Ayant présenté des complexes d'allylpalladium(II) dans le chapitre précédent, je vais concentrer mon analyse sur les réactions de Suzuki-Miyaura ainsi que la réaction de substitution allylique.

#### 2.1.1. La réaction de Suzuki-Miyaura

Les réactions de couplages croisés sont désormais des méthodes de synthèses très utiles pour la formation de produits naturels. La réaction de Suzuki-Miyaura reste à ce jour la réaction de couplage croisé la plus étudiée et la plus exploitée de cette catégorie.<sup>65</sup> Permettant une formation rapide de lien C-C entre deux structures  $sp^2$ , cette réaction doit son succès à ses conditions douces, la grande disponibilité de ces partenaires de réactions ainsi que sa comptabilité avec d'autres groupements fonctionnels. Par définition, une réaction de type Suzuki-Miyaura est une réaction impliquant un partenaire nucléophile de type acide boronique (ou ses dérivés) et un composé électrophile comportant un lien C-X faible. Par soucis de simplicité, je me limiterai aux résultats portant sur la formation de lien  $C(sp^2)-C(sp^2)$ . Une étape

importante dans le cycle catalytique présenté dans le schéma 13 est la réduction du Pd(II) en l'espèce active Pd(0). Etant généralement stable à l'air, les complexes de Pd(II) sont plus couramment utilisés comme pré-catalyseurs que les complexes de Pd(0) qui nécessitent un montage sous argon de type Schlenk. Souvent sous-estimée, cette étape de réduction peut s'avérer être un vrai défi.<sup>66</sup> Comme explicité dans le cycle catalytique, l'ajout de base dans cette réaction permet d'augmenter la nucléophilie de l'acide boronique ce qui facilite l'étape de transmétallation avec le palladium.<sup>67</sup>

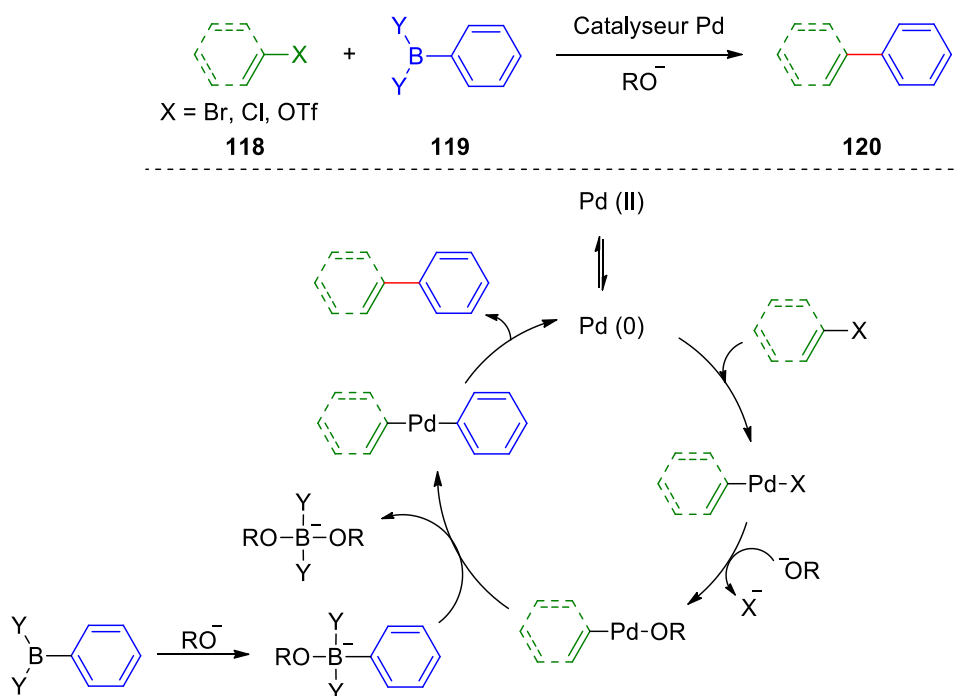


Schéma 13.

Cette réaction étant considérée comme un système modèle<sup>65</sup> pour évaluer des catalyseurs de palladium nouvellement développés, elle est depuis 1995 au centre d'un nombre croissant de publications rapportant de nouveaux systèmes catalytiques. Si on se concentre sur les publications rapportant des systèmes NHC-Pd, on peut citer le très célèbre catalyseur PEPPSI publié par le groupe de Mike Organ.<sup>23</sup> Les catalyseurs de type PEPPSI sont fabriqués, à l'air libre, à partir de solution de sels d'imidazolium, de PdCl<sub>2</sub> et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ainsi que de la pyridine correspondante. Le complexe **127** a démontré une très bonne activité dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, autant avec des partenaires présentant des groupements aromatiques encombrés qu'avec des groupements hétéroaromatiques (schéma 14).<sup>68</sup> Il est aussi intéressant de noter que le couplage avec un complexe de type PEPPSI ne se produit pas seulement avec des acides boroniques mais aussi avec des sels de trifluoroborate comme réactif nucléophile. De plus,

diverses bases, tels que  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et  $t\text{BuOK}$ , peuvent être utilisées dans ce système catalytique sans en modifier le rendement. Enfin, la réaction de Suzuki-Miyaura peut simplement être effectuée avec un catalyseur de type PEPPSI, sans solvants, en 10 minutes dans un four à micro-ondes.<sup>69</sup>

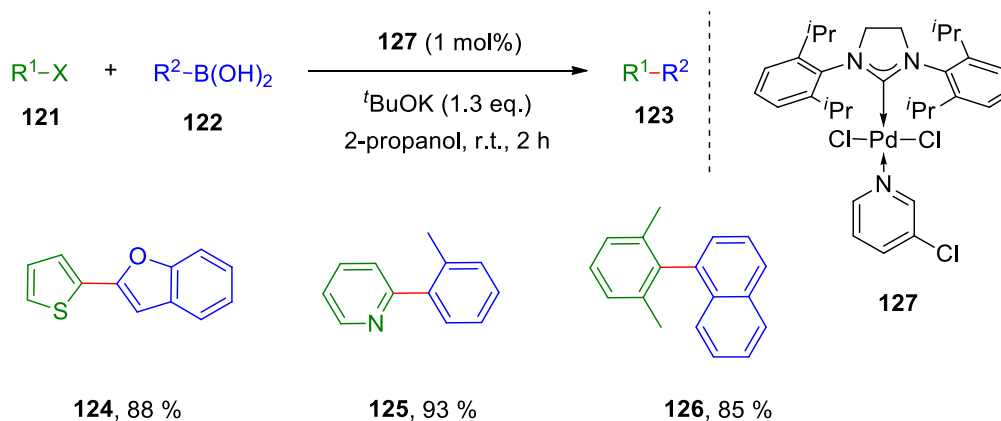


Schéma 14.

Un autre système catalytique extrêmement actif et structurellement proche de nos catalyseurs est le catalyseur au palladium rapporté par le groupe de Nolan.<sup>70</sup> Ces complexes ont l'avantage d'être commercialement disponibles et stables à l'air et à l'humidité. Le groupe de Nolan a rapporté une très grande réactivité des complexes de  $\pi$ -allylpalladium(II) dans le couplage de Suzuki-Miyaura, en démontrant tout particulièrement le rôle non-innocent du substituant de l'allyle dans la réaction de couplage (schéma 15). En effet, plus le substituant est gros, plus la dissociation avec le palladium est aisée et donc plus l'activation de Pd(II) à Pd(0) est facile.

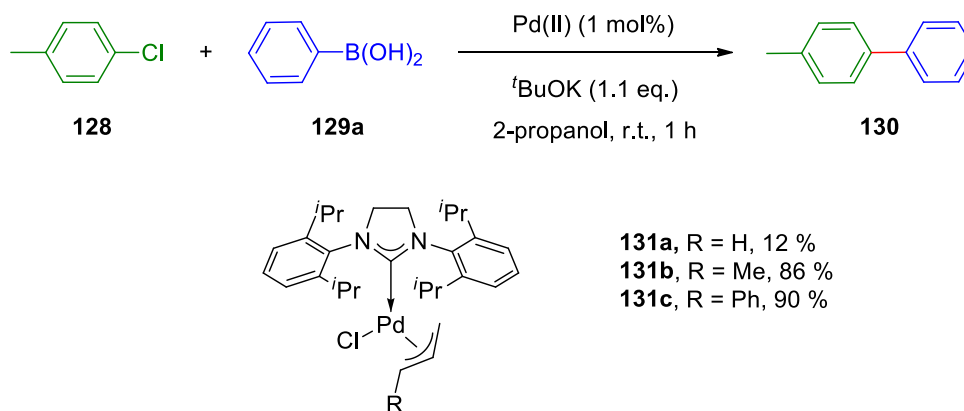
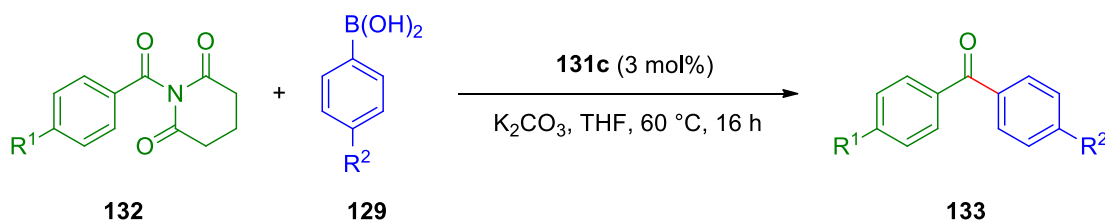


Schéma 15.

En 2017, le groupe de Szostak a présenté l'utilisation du catalyseur de type Nolan pour la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura entre des acides boroniques et des amides.<sup>71</sup> Bien qu'il ne s'agisse pas du premier exemple d'activation de lien C-N dans les réactions de couplage, il s'agit néanmoins du premier système utilisant des amides, qui présentent l'avantage d'être particulièrement stables et surtout aisément synthétisables. L'insertion du palladium dans le lien amide est possible grâce aux deux groupements carbonyles en  $\alpha$  de l'azote, qui appauvrissent la densité électronique de ce dernier, et donc diminuent le caractère  $\pi$  du lien amide C-N. Avec cette méthode, Szostak a ajouté les amides comme partenaires électrophiles efficaces dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura (tableau 5).

**Tableau 5.** Réaction de Suzuki-Miyaura par activation d'amide présentée par Szostak.

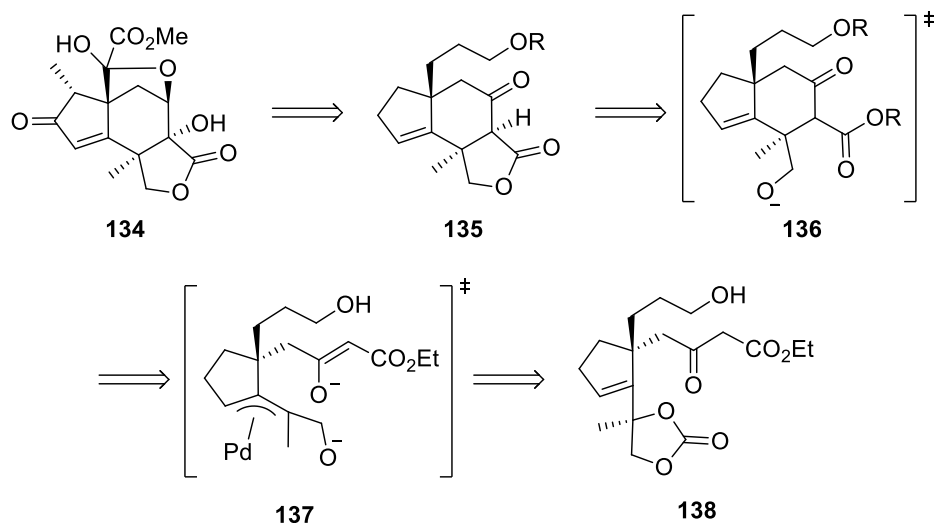


Entrée	$R^1$	$R^2$	<b>133</b>	Rendement (%)
1	H	H	<b>133a</b>	91
2	H	CH <sub>3</sub>	<b>133b</b>	98
3	H	CO <sub>2</sub> Me	<b>133c</b>	80
4	OMe	H	<b>133d</b>	82
5	CO <sub>2</sub> Me	H	<b>133e</b>	82
6	CF <sub>3</sub>	H	<b>133f</b>	93

### 2.1.2. Réaction de substitution allylique ou de Tsuji-Trost

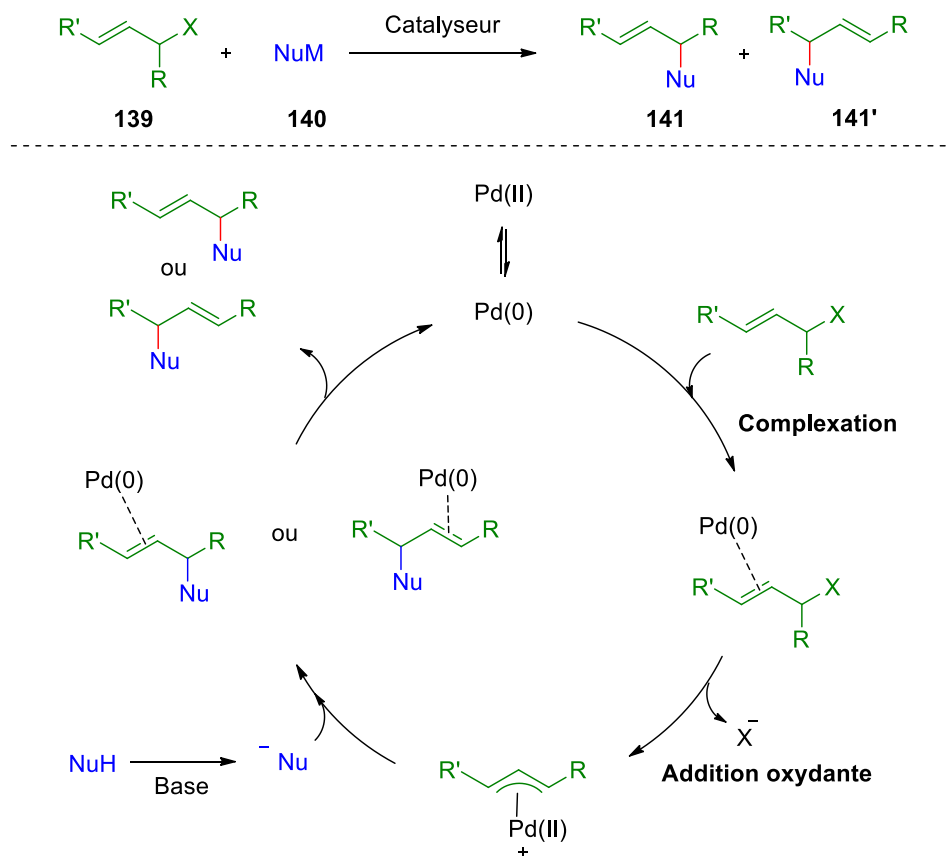
Les catalyseurs de palladium, présentant un ligand NHC, ont démontré de bonnes activités dans les réactions de substitution allylique telle que la réaction de Tsuji-Trost.<sup>72</sup> La réaction de Tsuji-Trost a été rapportée en premier lieu par Jiro Tsuji en 1965 puis a été largement étudiée par Barry Trost. La substitution allylique catalysée au palladium est reconnue comme l'une des méthodes les plus puissantes de formation de lien C-C pour la formation de produits naturels. Pour exemple, le groupe de Fukuyama

a rapporté la synthèse totale de la jiadifenin **134** passant par une étape clé de réaction de Tsuji-Trost et de lactonisation (schéma 16).<sup>73</sup>



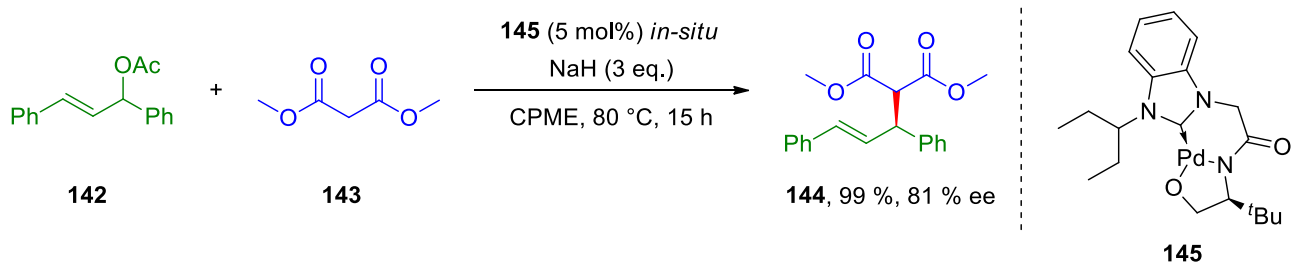
**Schéma 16.**

Mécanistiquement, la réaction de Tsuji-Trost (schéma 17) débute par la complexation de l'espèce de palladium à la double liaison du partenaire allylique. Après addition oxydante du palladium par insertion ou expulsion du groupement partant du partenaire allylique, l'espèce de  $\pi$ -allyl palladium  $\eta^3$  est formée. Il se produit alors une attaque nucléophile sur ce système qui permet la formation du produit final allylé.<sup>74</sup> La nature de l'attaque du nucléophile sur l'intermédiaire allylpalladium est encore matière d'études, cependant deux voies sont communément acceptées.<sup>75</sup> La première voie, accessible aux nucléophiles « mous » ( $pK_a < 25$ ), est l'attaque nucléophile directe sur l'un des carbones électrophiles de l'allyle de l'intermédiaire  $\pi$ -allylpalladium. On appelle cette voie « sphère externe ». La seconde voie est l'attaque d'un nucléophile considéré comme « dur » ( $pK_a > 25$ ), sur le centre métallique  $\pi$ -allylpalladium. De cette attaque résulte une étape d'élimination réductrice régénérant l'espèce active de palladium ainsi que le produit final désiré. Cette voie est communément décrite comme « sphère interne ».



**Schéma 17.**

Il est intéressant de noter que cette limite de  $pK_a$  catégorisant les espèces de nucléophiles est floue, et certains nucléophiles considérés comme durs réagissent comme des nucléophiles mous vis-à-vis des complexes de palladium, c'est-à-dire par attaque directe sur le  $\pi$ -allyle. Certains pro-nucléophiles de  $pK_a$  44 ont aussi été observés réagissant comme des nucléophiles mous quand ils sont couplés à des acides de Lewis.<sup>76</sup> Pendant de nombreuses années, seuls les systèmes employant des nucléophiles « mous » permettaient l'induction de chiralité.<sup>77</sup> Pour la suite, deux exemples utilisant des complexes de NHC-Pd seront présentés. Le groupe de Sakaguchi a rapporté en 2013 un complexe chiral NHC-Pd(II) permettant la substitution allylique énantiosélective des composés **142** et **143** dans d'excellents rendements avec des excès énantiomériques très convenables [2.1].<sup>78</sup>



[2.1]

En 2016, Bai et al. ont proposé un système catalytique NHC-Pd, formé *in-situ*, permettant une induction de chiralité par la voie sphère-interne (schéma 18).<sup>79</sup> L'allylpalladium formé au cours du cycle catalytique se complexe à l'oxygène du nucléophile, menant à une induction chirale efficace. Une grande variété de substrats a été testées et aucun rendements en dessous de 90 % n'a été rapportés. De même les ratios diastéréoisomériques obtenus sont tous supérieur à 86:14.

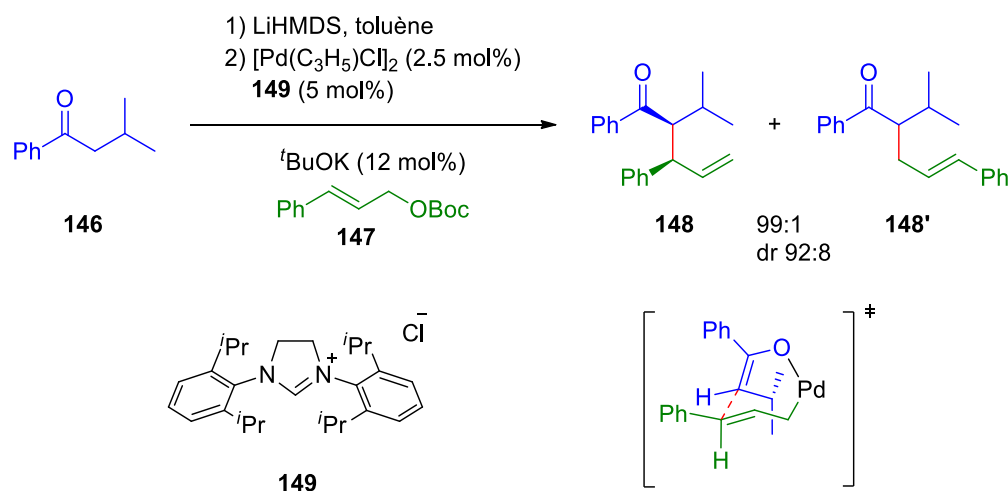


Schéma 18.

## 2.2. Objectif de recherche

Les réactions de Tsuji-Trost et de Suzuki-Miyaura sont souvent utilisées comme réactions de contrôle de réactivité pour des nouveaux catalyseurs de palladium. La réaction de Suzuki-Miyaura a été choisie pour comparer la réactivité des catalyseurs de palladium présentant un ligand anionique NHC fondé sur des ylures de *N*-iminoimidazolium. Afin d'exploiter pleinement les dernières avancées dans le registre des réactions de couplages croisés, nous avons tenté de reproduire les réactions de Suzuki-Miyaura par activation d'amide en nous basant sur les résultats de Szostak.<sup>71</sup> Bien que de superbes systèmes de NHC-



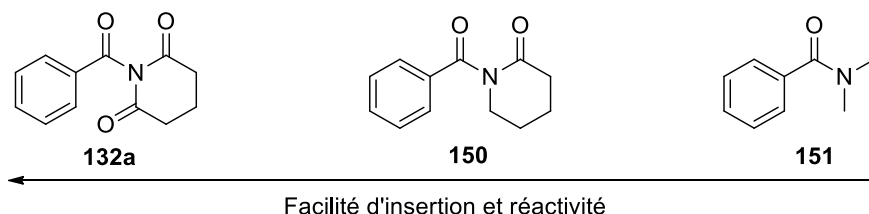
palladium(II) existent pour ces deux réactions, il existe encore des contributions possibles. Les catalyseurs de palladium rapportés au chapitre précédent présentent une partie anionique dont la basicité est facilement modulable. Notre hypothèse est que cette partie anionique pourrait participer activement dans la réaction de Tsuji-Trost et Suzuki-Miyaura. Dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, on envisage une interaction entre la partie anionique du complexe et l'acide boronique ce qui permettrait un rapprochement des partenaires de réactions et donc une augmentation de la vitesse de la réaction. De même, dans la réaction de Tsuji-Trost, on suppose un rapprochement du nucléophile et du centre métallique dépendamment de la nature de la base ajoutée. Communément, les nucléophiles utilisés dans les réactions de Tsuji-Trost nécessitent une déprotonation préalable par une base de Lewis. Notre hypothèse est que la nature de cette base peut changer drastiquement la vitesse de la réaction grâce aux interactions électrostatiques entre le contre-ion de la base ajoutée et la partie anionique des complexes de palladium. Afin d'étudier l'effet de ces interactions électrostatiques, deux types de bases seront considérés. Des bases métalliques (Na-H et Bu-Li) seront comparées à une base purement organique et encombrée (1,1,3,3-tétraméthylguanidine). Ces expériences nous permettront de mettre en lumière une possible participation du ligand dans la réaction par l'intermédiaire d'une interaction entre le contre-ion de la base ajoutée et de la partie anionique des complexes utilisés.

## 2.3. Résultats de catalyse

### 2.3.1. Réaction de Suzuki-Miyaura par activation d'amide

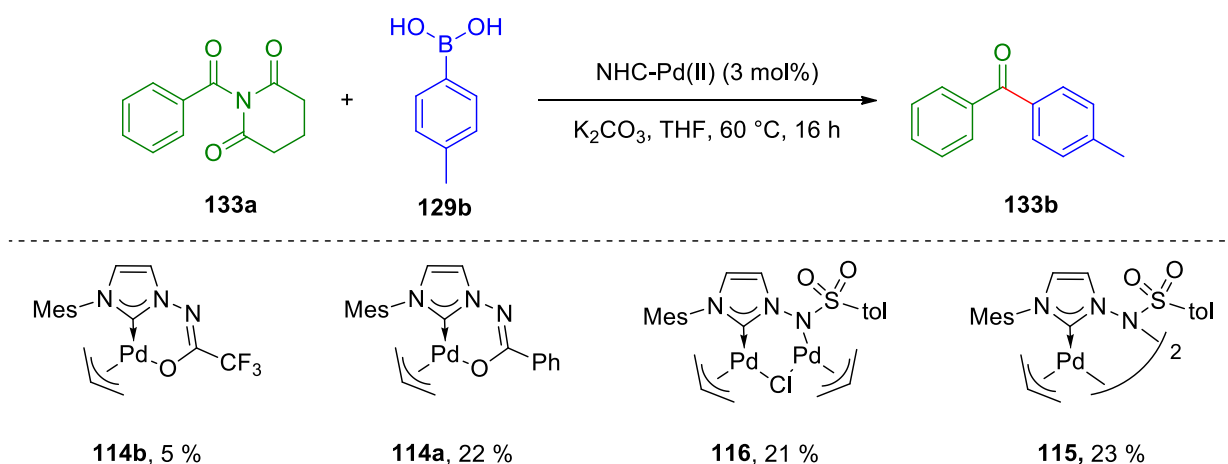
Comme décrit dans le chapitre précédent, divers catalyseurs d'allyle NHC-Pd(II) ont été synthétisés. Afin d'étudier pleinement leur réactivité, la réaction de Suzuki-Miyaura a été choisie au vu de son énorme représentation dans la littérature. Nous basant sur les dernières publications sur ce sujet, le couplage croisé de Suzuki-Miyaura par activation d'amide présenté par Szostak amène de la nouveauté dans les partenaires de couplages. Tout comme la réaction classique de Suzuki-Miyaura, la première étape du cycle catalytique est l'insertion du centre métallique dans un lien faible. Habituellement, ce lien faible est un lien carbone – halogène. Cependant, Szostak a démontré que le lien amide pouvait être brisé par l'insertion du palladium. L'utilisation d'un amide présentant des groupements  $\pi$ -accepteurs sur l'azote est nécessaire au bon déroulement de la réaction. En effet, ces groupements permettent d'accepter la densité électronique du doublet non liant de l'azote. Par exemple, dans le composé **131a** utilisé par

Szostak, le doublet de l'azote est partagé entre les carbonyles, et ainsi, le caractère  $\pi$  de la liaison amide y est bien plus faible que dans les composés **150** et **151** (figure 33).



**Figure 33.** Echelle de réactivité de différents amides dans la réaction de Suzuki-Miyaura

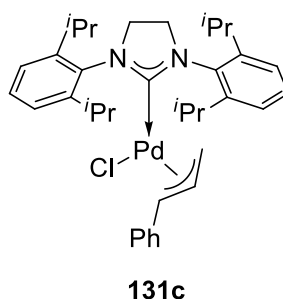
Nous avons donc premièrement tenté de reproduire les résultats du groupe de Szostak en utilisant les catalyseurs d'allylpalladium contenant un ligand anionique NHC reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium. Les premiers tests ont été effectués dans le THF à 60 °C durant 16 heures avec comme base le  $K_2CO_3$ , à l'instar du groupe de Szostak. Les catalyseurs de palladium testés ont été choisis pour étudier l'importance des propriétés électroniques des complexes. De plus, deux catalyseurs de la famille des *N*-acyliminoimidazolium (famille des acyles) et des *N*-sulfonyliminoimidazolium (famille des sulfonyles) seront comparés (schéma 19).



**Schéma 19.**

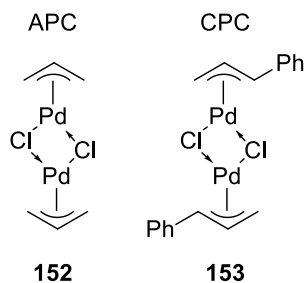
Les catalyseurs portant les groupements anioniques de type acyle, que ce soit le groupement attracteur (**114b**) ou donneur (**114a**), ont tous deux donnés des rendements très faibles, bien qu'un groupement donneur ait donné de sensiblement meilleurs résultats (**114a**, 20 %). Les deux complexes de la famille

des sulfonyles ont donné le même faible rendement d'environ 20 %. Comme présenté en introduction, il est possible que la raison de ces bas rendements soit la difficulté d'activation du palladium(II) en palladium(0) dû à la difficulté du départ de l'unité allylique. Pour remédier à cette situation, l'utilisation d'un groupement cinnamyle, plus volumineux et plus labile, plutôt qu'un groupement allyle est préconisée.<sup>65</sup> Il est d'ailleurs bon de rappeler que le catalyseur de Szostak (**131c**) présente lui-même un cinnamyle comme ligand allylique, ainsi qu'une gêne stérique conséquente (figure 34).



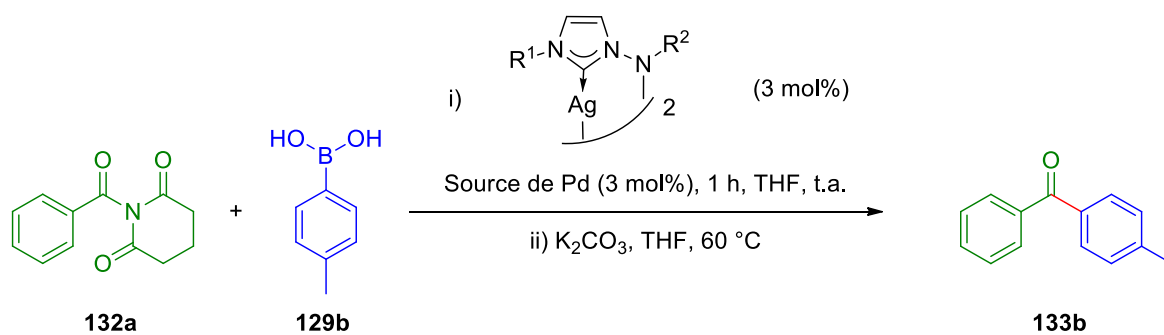
**Figure 34.** Catalyseur utilisé par Szostak dans la réaction de Suzuki-Miyaura

Pour réaliser ces tests nous avons décidé de former le catalyseur de palladium actif *in-situ*. En pratique, cela signifie ajouter le catalyseur d'argent correspondant ainsi qu'une source d'allylpalladium en présence des partenaires de couplage dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, afin de déterminer l'espèce active, il est nécessaire de tester l'activité catalytique des complexes d'argent ainsi que de la source de palladium, ici le dimère de chlorure d'allylpalladium (APC). Les complexes d'argent n'ont offert aucune conversion dans la réaction de Suzuki-Miyaura par activation d'amines. L'APC a permis une conversion à hauteur de 8 %, cependant la formation de particules noires semble indiquer la dégradation du complexe et la formation de palladium(0) particulaire catalysant la réaction. Nous avons donc pu effectuer les tests *in-situ* à partir de complexes d'argent. Nous avons d'abord formé le complexe de palladium voulu en mélangeant le complexe d'argent avec la source de palladium : l'APC pour les complexes présentant un groupement allyle et le dimère de chlorure de cinnamylpalladium (CPC) pour les complexes présentant un groupement cinnamyle (figure 35).



**Figure 35.** Représentation de l'ACP et du CPC

**Tableau 6.** Test *in-situ* des catalyseurs de palladium pour la réaction de Suzuki-Miyaura.



Entrée	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ag (mol %)	Source de Pd	Rendement (%)
1	-	-	0	APC	8
2	Mes	COPh	3	-	0
3	Mes	COCF <sub>3</sub>	3	-	0
4	Mes	COPh	3	APC	49
5	Mes	COCF <sub>3</sub>	3	APC	68
6	Mes	COPh	3	CPC	4
7	Mes	COCF <sub>3</sub>	3	CPC	11
8	Dipp	COPh	3	APC	1
9	Dipp	COCF <sub>3</sub>	3	APC	3

Les rendements obtenus avec les catalyseurs formés *in-situ* étaient bien meilleurs que nos précédents résultats. Étrangement, le complexe présentant un groupement électro-attracteur a donné le meilleur rendement observé de 68 % (entrée 5). Ce complexe avait pourtant fourni le plus bas rendement

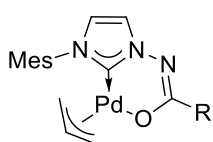
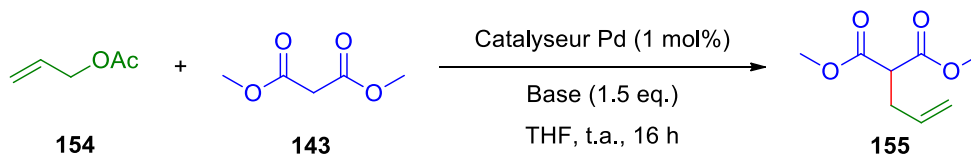
précédemment (schéma 19). La seule différence entre l'utilisation directe des catalyseurs et la méthode *in-situ* est la présence d'AgCl généré au cours de la formation du complexe de palladium. L'AgCl pourrait agir comme acide de Lewis et venir se complexer à l'oxygène du chélate permettant une brisure plus facile de ce dernier et donc un passage plus aisé de palladium(II) inactif à palladium(0) actif. Cette hypothèse n'a cependant pas été testée en laboratoire. Etrangement, la présence du cinnamyle semble, contre toute attente, être préjudiciable. Ce résultat n'a pas été étudié ni rationalisé plus en détail. L'utilisation d'un groupement *N* très encombré tel que le bis-diisopropylphényle (Dipp) n'a pas mené à une bonne conversion.

Au vu des résultats bien décevants une fois comparés aux résultats du système catalytique de Szostak, nous avons décidé de nous concentrer sur les réactions de Tsuji-Trost.

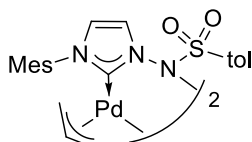
### 2.3.2. Réaction de Tsuji-Trost

La réaction de substitution allylique, ou réaction de Tsuji-Trost, est une des méthodes les plus utilisées lors de la planification de synthèses de produits naturels. Elle permet le couplage d'un précurseur de  $\pi$ -allyle avec un nucléophile par l'intermédiaire d'un complexe métallique, le métal de transition le plus couramment utilisé étant le palladium. Dans le chapitre précédent, deux familles de catalyseurs d'allylpalladium ont été présentées. Les deux familles présentent une partie anionique dont la basicité est modulable. Afin d'étudier leur réactivité ainsi que leurs spécificités structurales et électroniques, ces complexes vont être utilisés dans la réaction de Tsuji-Trost entre l'acétate d'allyle et le malonate de diméthyle. Cette réaction, très représentée dans la littérature, va nous permettre de situer nos deux familles de complexes face à des catalyseurs classiques. Pour plus d'efficacité, nous allons comparer leur réactivité à un catalyseur commercial : le Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> autrement appelé Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (TTP). Comme décrit précédemment, la réaction de Tsuji-Trost nécessite un palladium(0) pour initier la réaction. En pratique, un palladium(0) est très réactif et nécessite des manipulations particulières, c'est pourquoi on utilise conventionnellement un palladium(II) bien plus stable comme pré-catalyseur. Ce pré-catalyseur est alors réduit au cours de la réaction pour former une espèce de palladium(0) qui initiera la réaction. Cette réduction n'est pas des plus triviales. Le catalyseur commercial utilisé est un palladium(0) et donc ne présentera pas cette difficulté d'activation. Comme explicité précédemment deux bases seront comparées, une base métallique et une base organique. Les interactions électrostatiques entre la partie anionique des complexes et le nucléophile déprotonné vont varier en fonction de la base considérée. Ainsi l'utilisation d'une base présentant un centre métallique pourrait avoir une meilleure affinité avec la partie

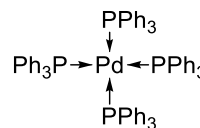
anionique des catalyseurs qu'une base encombrée organique et permettra donc un meilleur rapprochement du nucléophile avec le centre métallique. Notre hypothèse suppose donc de meilleurs résultats avec une base métallique.



**114a**, R = Ph  
**114b**, R = CF<sub>3</sub>



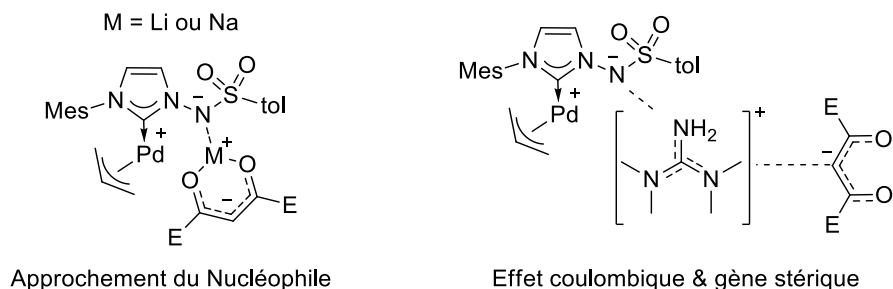
**115**



**156, Tetrakis**

**Schéma 20.**

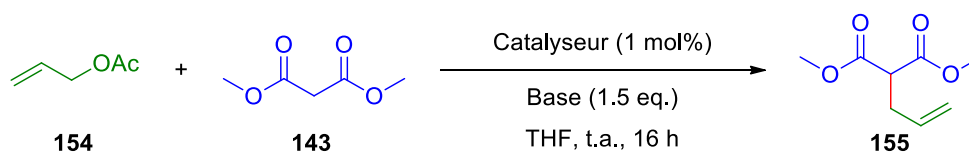
En plus de l'effet électrostatique des deux bases considérées, nous souhaitons aussi comparer les deux familles acyles et sulfonyles de NHC-Pd présentées dans le chapitre 1 (schéma 20). La famille des acyles présente une délocalisation de sa charge négative dans sa partie anionique et forme un chélate cyclique à six membres avec le palladium. La formation d'un palladium(0) à partir de ce type de complexe peut être expliquée par l'attaque du nucléophile sur le palladium suivie d'une élimination réductrice. Cette étape devrait être particulièrement difficile pour la famille des acyles car cela signifierait le bris du chélate, ou alors la formation d'un palladate (palladium chargé négativement) très haut en énergie. A l'inverse, le complexe issu de la famille des sulfonyles est un dimère dont l'espèce active monomérique est un palladium(0) où le ligand est chargé négativement. Cette famille ne nécessite donc pas de coût énergétique important pour former le palladium(0) actif. De plus cette forme active zwitterionique permet un rapprochement du nucléophile du centre métallique par l'action d'une base métallique tandis qu'une base organique encombrée ne profiterait probablement pas positivement de cet effet coulombique et de plus appliquerait une forte gêne stérique autour du centre métallique (figure 36). Nous avons posé l'hypothèse d'une meilleure réactivité des complexes de la famille des sulfonyles face aux complexes de la famille des acyles.



**Figure 36.** Exploitation de l'effet coulombique et gêne stérique

Afin de tester ces différentes hypothèses, la réaction entre l'acétate d'allyle et le malonate de méthyle a été effectuée à température ambiante dans le THF pendant 16 heures. Deux catalyseurs de palladium de la famille des acyles et un catalyseur de la famille des sulfonyles ont été utilisés et comparés à un catalyseur de palladium commercial. Pour chaque catalyseur, un test avec une base métallique, le NaH, a été comparé à la base organique 1,1,3,3-triméthylguanidine. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 7. Comme on peut le constater, le catalyseur TTP permet la réaction dans des rendements convenables avec le NaH (entrée 2) et dans un rendement plus faible avec la base organique. Les catalyseurs proposés n'ont pas fourni de conversions comparables. Seuls les produits de départ, avec une trace (<1 %) du produit final voulu, ont été observés en RMN  $^1\text{H}$ .

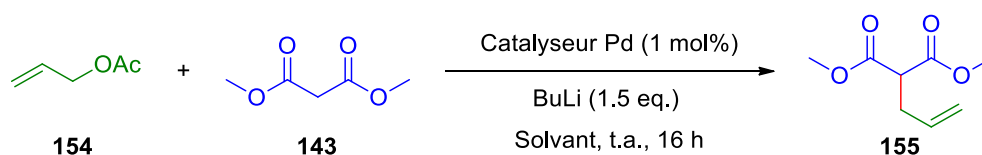
**Tableau 7.** Résultat de la réaction de Tsuji-Trost



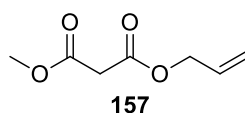
Entrée	Catalyseur	Base	Rendement (%)
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	1,1,3,3-tetraméthylguanidine	41
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaH	66
3	<b>114b</b>	1,1,3,3-tetraméthylguanidine	<1
4	<b>114a</b>	NaH	<1
5	<b>115</b>	1,1,3,3-tetraméthylguanidine	<1
6	<b>115</b>	NaH	<1

Les tests avec la base organique 1,1,3,3-triméthylguanidine n'ont fourni aucun résultat satisfaisant et son utilisation avec le TTP a donné un rendement 20 % plus bas qu'avec la base métallique. Au vu de ces résultats peu encourageants, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation d'une base métallique. Afin de fournir une conversion convenable, il a été décidé de tester une base métallique présentant une meilleure affinité avec l'oxygène, le but étant une plus facile complexation avec le malonate de méthyle du cation métallique et une ouverture du chélate plus facile dans le cas des complexes de la famille des acyles. Conjointement, des tests utilisant un solvant non complexant ont été considérés. Un meilleur rendement a été observé avec le palladium commercial en utilisant du <sup>n</sup>BuLi dans le toluène plutôt que dans le THF. En utilisant le <sup>n</sup>BuLi dans le THF avec les catalyseurs proposés, uniquement 3 % du produit voulu a été observé par RMN pour le complexe **115** et aucune conversion n'a été observée pour la famille des acyles. Dans le toluène, un produit de transestérification (**157**) a été obtenu très majoritairement (figure 37) par rapport au produit attendu de Tsuji-Trost. Un test sans ajout de catalyseur de palladium a délivré ce même produit de transestérification (**157**). Cela nous indique que la réaction de Tsuji-Trost semble posséder une barrière d'activation élevée avec nos complexes.

**Tableau 8.** Utilisation de <sup>n</sup>BuLi dans la réaction de Tsuji-Trost



Entrée	Catalyseur Pd	Solvant	Rendement (%)
1	TTP	Toluène	66
2	TTP	THF	43
3	<b>114b</b>	Toluène	0
4	<b>114b</b>	THF	0
5	<b>115</b>	Toluène	<1
6	<b>115</b>	THF	3

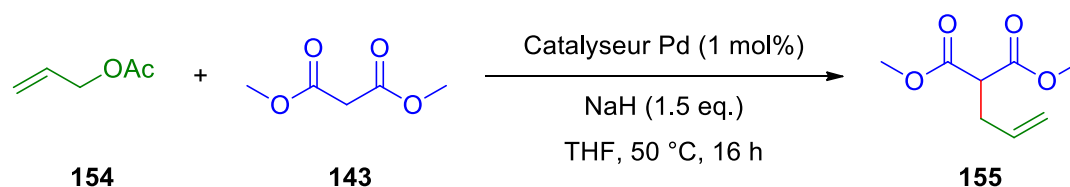


**Figure 37.** Sous produit de transestérification



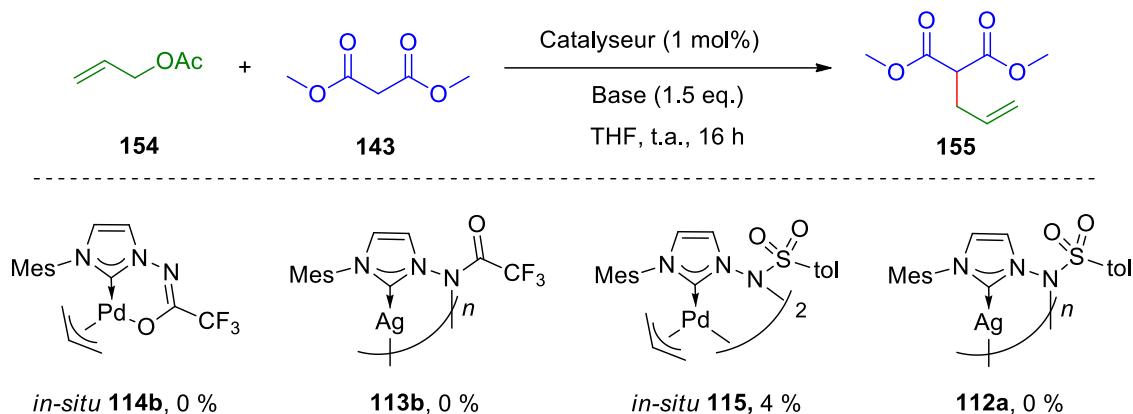
Au vu de cette réaction parasite dans le toluène avec le  $n\text{BuLi}$ , nous avons préféré continuer nos tests avec le NaH dans le THF. Afin d'obtenir une conversion convenable et considérant l'hypothèse d'une grande barrière d'activation pour la réaction de Tsuji-Trost, nous avons décidé de pousser la réaction à 50 °C. Ainsi avec le NaH dans le THF à 50 °C, nous avons obtenu un rendement très faible de 5 % pour le composé pauvre en électrons **114b** de la famille des acyles, de 2 % pour le composé **114a** riche en électrons de la famille des acyles et de 4 % pour le composé **115** de la famille des sulfonyles. Au vu du plus mauvais résultat en utilisant un catalyseur riche en électrons de la famille des acyles, nous avons décidé de continuer notre étude avec les composés **114b** et **115**.

**Tableau 9.** Influence de la température dans la réaction de Tsuji-Trost catalysée par des complexes métal-NHC



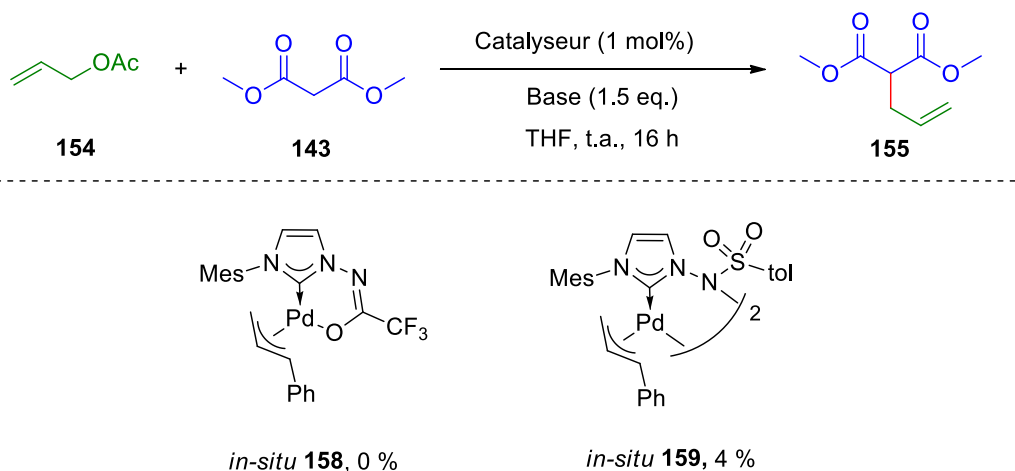
Entrée	Catalyseur Pd	Rendement (%)
1	<b>115</b>	4
2	<b>114b</b>	5
3	<b>114a</b>	2

Devant l'augmentation des rendements obtenus dans la réaction de Suzuki-Miyaura en utilisant des complexes *in-situ*, il a été considéré de tester l'influence de la formation des complexes *in-situ* dans les réactions de Tsuji-Trost. Les catalyseurs d'argent correspondants n'ont montré aucune réactivité dans la réaction de substitution allylique. Encore une fois, les rendements n'ont pas dépassé pas les 5 % (schéma 21).



**Schéma 21.**

Une façon d'expliquer la mauvaise conversion obtenue avec les complexes serait la trop grande stabilité des complexes d'allylpalladium(II). Grandement étudié par Nolan, un moyen proposé de circonvenir à ce problème est d'utiliser un groupement allyle plus volumineux et donc plus prompt à se libérer du centre métallique. Malheureusement, nos tests utilisant un acétate de cinnamyle plutôt qu'un acétate d'allyle n'ont donné aucune conversion quel que soit la famille de catalyseur considérée (schéma 22).

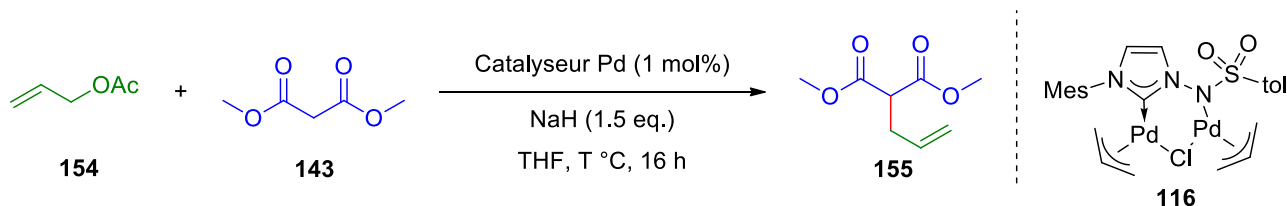


**Schéma 22.**

Afin d'étudier l'effet d'un ligand pontant sur la réaction de Tsuji-Trost, un second membre de la famille des sulfonyles a été considéré (tableau 10). Il a été intéressant de voir l'effet d'un catalyseur présentant deux centres métalliques sur la réaction. Contre toute attente, le catalyseur bimétallique a donné le meilleur rendement de tous les catalyseurs considérés. On a tout d'abord cru à une libération d'APC qui catalyserait la réaction. L'APC a donc été utilisé comme catalyseur dans la réaction mais n'a donné que

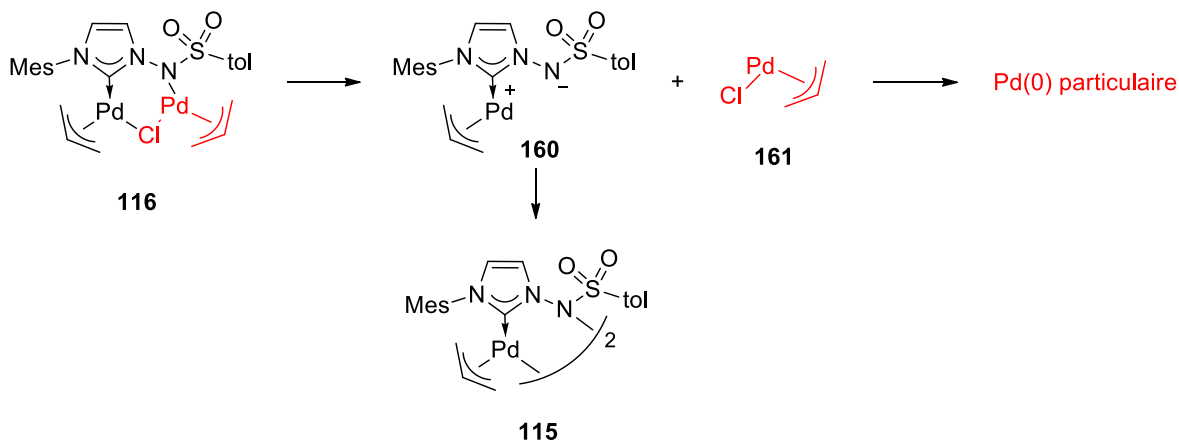
10 % de rendement. Avec le catalyseur pontant, un chauffage à 50 °C a permis de reproduire le rendement obtenu avec le TTP utilisé à température ambiante, c'est-à-dire 60 %.

**Tableau 10.** Influence du ligand pontant dans la réaction de Tsuji-Trost



Entrée	Catalyseur	T (°C)	Rendement (%)
1	<b>116</b>	t.a.	35
2	APC	t.a.	10
3	<b>116</b>	50	62

Cependant, dans ces conditions, un précipité noir apparaît au cours de la réaction. Hypothétiquement, cette poudre noire serait du palladium(0) particulaire qui catalyserait la réaction de Tsuji-Trost. Le ligand proposé n'aurait alors aucune contribution dans la réaction de Tsuji-Trost, si ce n'est la formation aisée de particules de palladium à 50 °C. Cette hypothèse est renforcée par des tests de récupération de catalyseurs. En effet, au vu de leur grande stabilité, les catalyseurs sont facilement récupérables par chromatographie sur gel de silice après réaction. Les catalyseurs de la famille des acyles restent inchangés, ce qui renforce l'idée que ces complexes, particulièrement le chélate, sont trop stables pour prendre part à la réaction de Tsuji-Trost. Après séparation sur gel de silice, le complexe bimétallique de la famille des sulfonyles donne un mélange de complexe dimérique et d'une poudre noire. Nous supposons qu'au cours de la réaction le complexe bimétallique libère un équivalent d'APC puis dimérise. Comme on l'a vu dans la réaction de Suzuki-Miyaura, l'APC peut dégrader pour former du palladium noir particulaire (schéma 23).



**Schéma 23.**

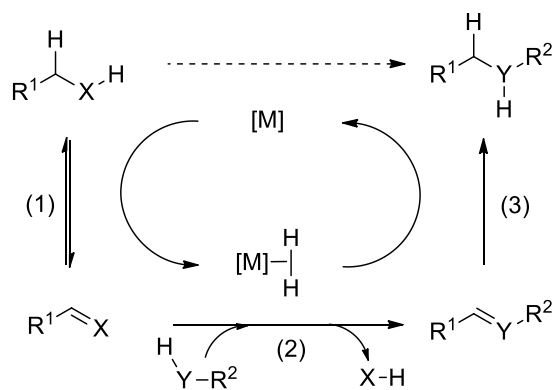
## 2.4. Conclusion et ouverture

Bien que prometteurs pour les réactions de Suzuki-Miyaura et de Tsuji-Trost, il est clair que les complexes de palladium étudiés ne présentent pas de réactivités satisfaisantes dans ce contexte. Cette faible réactivité semble venir d'une grande stabilité des complexes. Pour la famille des acyles, la force du chélate confère au complexe une stabilité conséquente, autant à l'air qu'à l'humidité. En effet, ces complexes peuvent être passés sur colonne chromatographique sans dégradation et résistent aux milieux aqueux. Pour la famille des sulfonyles, il semblerait que dans certaines conditions, les complexes NHC présentés favorisent la formation de palladium particulaire réactif. Bien qu'il soit dommage de fabriquer un ligand qui n'a comme seule utilité sa dégradation, une méthodologie de fabrication contrôlée de palladium particulaire pourrait être étudiée. De plus, les différents tests effectués dans ce chapitre nous ont donné une meilleure compréhension de nos ligands une fois appliqués en catalyse.

## CHAPITRE 3. NOUVEAUX COMPLEXES NHC-IRIDIUM(III) REPOSANT SUR DES YLURES DE N-IMINOIMIDAZOLIUM ET LEUR UTILISATION DANS L'ALKYLATION D'AMINES PAR CATALYSE À EMPRUNT D'HYDROGÈNE

### 3.1. Introduction

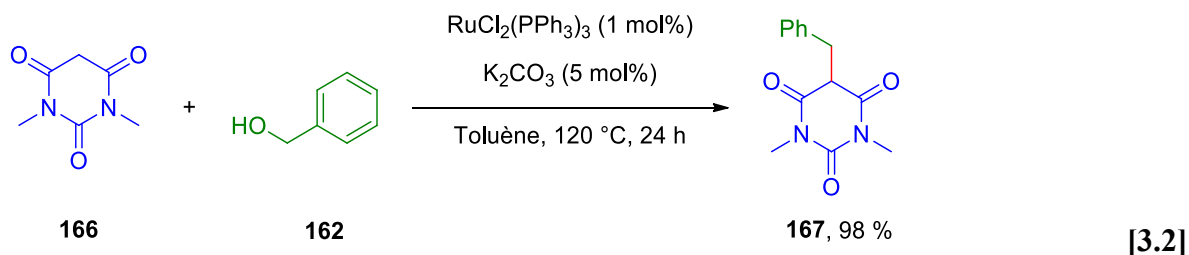
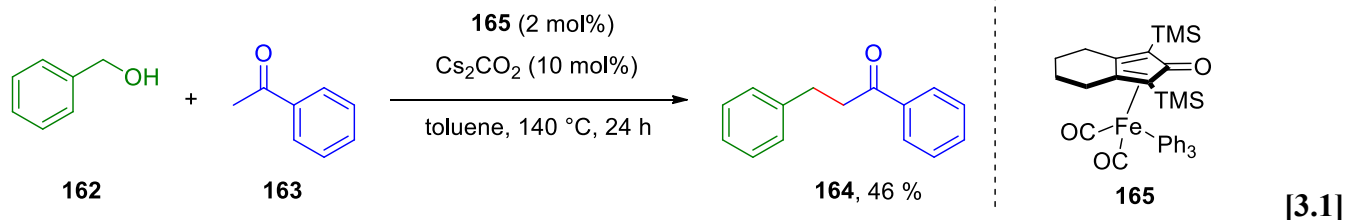
La catalyse par emprunt d'hydrogène<sup>80</sup> est une stratégie qui combine le transfert d'un équivalent de H<sub>2</sub> avec une ou plusieurs transformations subséquentes pour former une molécule plus complexe, le tout en une étape réactionnelle sans purification des intermédiaires et sans utilisation d'hydrogène moléculaire. La clef de cette stratégie est le stockage d'équivalent de H<sub>2</sub> d'une molécule donneuse par un centre métallique qui redistribuera ensuite l'hydrogène sur un intermédiaire réductible. Cette stratégie repose donc sur la conception de complexes organométalliques capables de dissocier, stocker et relâcher un équivalent de H<sub>2</sub> sans utilisation de sévères conditions de réactions. La première étape dans la catalyse par emprunt d'hydrogène (schéma 24) est l'activation d'une molécule peu réactive par déshydrogénation (1), menant à un intermédiaire plus réactif. Cet intermédiaire sera ensuite piégé ou subira diverses autres transformations (2) pour fournir un composé insaturé qui sera alors réduit par l'équivalent de H<sub>2</sub> jusqu'à stocké par le complexe (3). Cette stratégie permet donc la formation de composés avancés à partir de blocs de construction simples et disponibles en une étape réactionnelle. Elle présente donc des avantages certains en termes d'économie d'atomes, d'économie de temps et de réactions, ainsi qu'au niveau environnemental. Il n'est pas surprenant que de tels avantages aient été pleinement étudiés par la communauté scientifique au cours des dernières années bien que le nom formel « emprunt d'hydrogène » soit finalement assez récent.



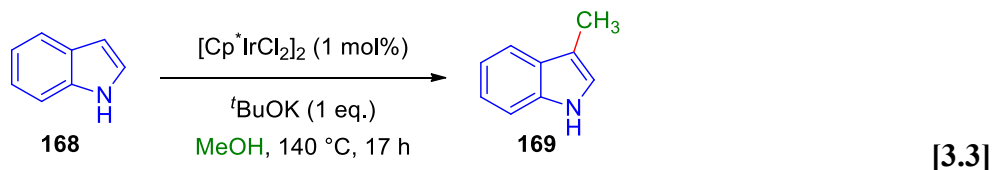
**Schéma 24.**

De nombreuses réactions peuvent être considérées comme utilisant la stratégie de l'emprunt d'hydrogène. En effet, divers types de molécules peuvent être activés par déshydrogénation, typiquement les alcanes<sup>81</sup>, les alcools et les amines<sup>82</sup>. Notre groupe s'est concentré sur l'activation d'alcools et c'est donc sur ce sujet que cette introduction va se concentrer. L'activation d'alcools par déshydrogénation mène à la formation d'intermédiaires portant un carbonyle facilement piégeable par un nucléophile. Ainsi divers nucléophiles ont été utilisés dans la stratégie d'emprunt d'hydrogène avec des alcools.

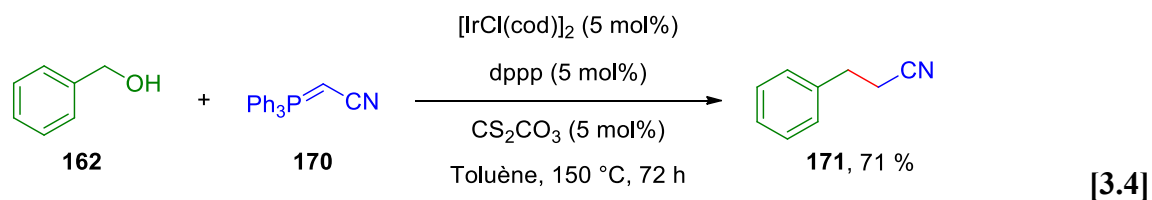
Les réactions d'aldol<sup>83</sup> et de Knoevenagel<sup>84</sup> sont deux réactions extrêmement bien connues où un nucléophile, typiquement un énolate, réagit avec un carbonyle. Ainsi ces deux réactions ont été testées conjointement à la stratégie d'emprunt d'hydrogène. Historiquement les métaux de transition utilisés sont l'iridium<sup>85</sup>, le ruthénium<sup>86</sup> et le rhodium<sup>87</sup>, mais récemment la communauté scientifique s'est penchée vers l'utilisation de métaux de la première rangée du bloc d du tableau périodique et ainsi des complexes de Fer ont vu le jour. Les complexes de type Knölberg sont des complexes de fer stables qui ont fait leurs preuves dans les réactions d'oxydation d'alcools par transfert de  $H_2$ . Ils ont permis la formation du produit hydrogéné émanant de la réaction d'aldol-élimination **164** par emprunt d'hydrogène avec un rendement correct [3.1].<sup>88</sup> Le complexe commercial  $RuCl_2(PPh_3)_3$  a permis d'obtenir le composé de Knoevenagel **167** dans d'excellents rendements [3.2].<sup>89</sup> Cette méthode permet l'obtention du produit mono-alkylé, ce qui est un avantage face à la méthode classique de déprotonation – alkylation. De plus, la manipulation d'un alcool est habituellement plus aisée que leur correspondant aldéhyde.



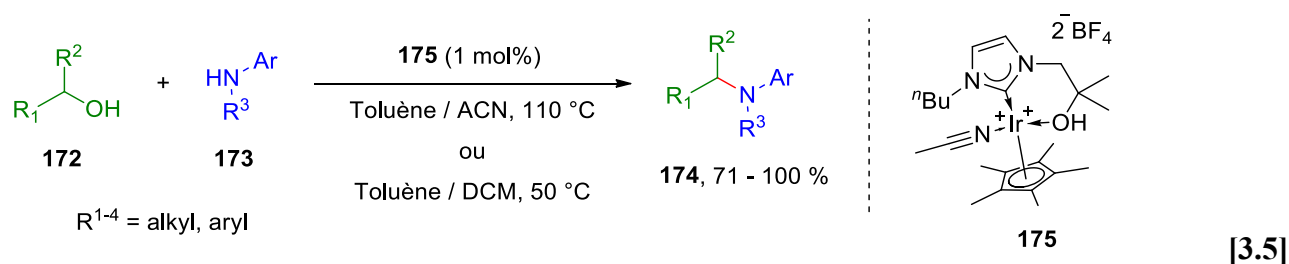
Des composés hétéroaromatiques sont aussi des nucléophiles efficaces dans la stratégie d'emprunt d'hydrogène. Ainsi, des indoles et des pyrroles ont efficacement été méthylés avec le méthanol par l'action d'un catalyseur commercial  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  [3.3].<sup>90</sup>



Un autre grand type de réaction compatible avec la stratégie d'emprunt d'hydrogène est la réaction de Wittig. Les sels de phosphonium réagissent efficacement avec les carbonyles formés *in-situ*. L'insaturation étant réduite en fin de réaction, cette stratégie représente un moyen efficace de formation de lien C-C. Le groupe de Williams a rapporté la réaction de Wittig indirecte catalysée par un complexe d'iridium [3.4] avec de bons rendements.<sup>91</sup> Il est bon de noter que la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons est aussi réalisable dans le cadre de la catalyse par emprunt d'hydrogène bien qu'avec des rendements plus faibles.<sup>92</sup>

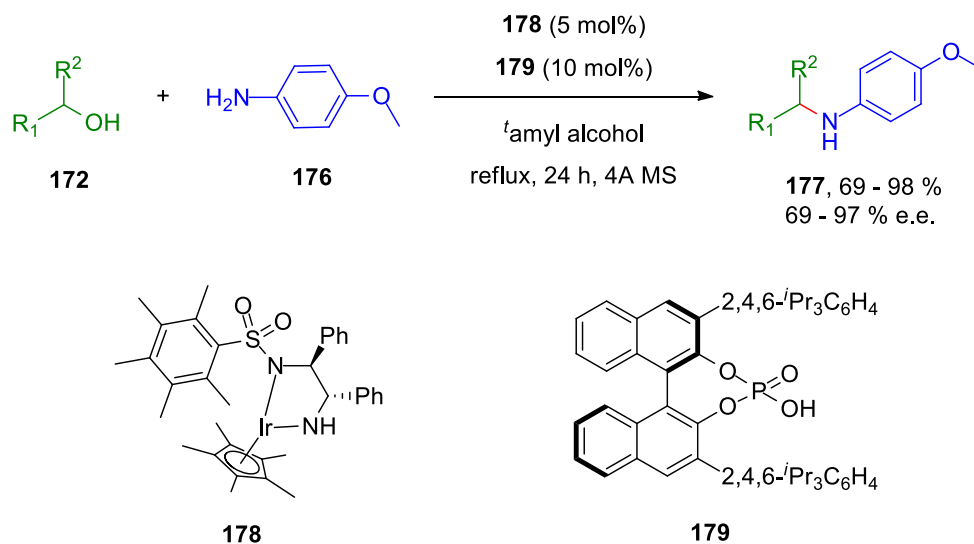


Finalement, les dérivés d'amines représentent le plus grand type de nucléophile étudié par la communauté dans le cadre de l'emprunt d'hydrogène. La possibilité d'alkyler aisément une amine, en une étape, sans autre sous-produit que l'eau et sans risque de poly-alkylation explique parfaitement l'intérêt des chercheurs pour cette stratégie. Plusieurs types de dérivés azotés sont compatibles avec cette méthode, ainsi des sulfonamines<sup>93</sup> ainsi que des amides<sup>94</sup> sont aussi facilement alkylés par des alcools via cette méthodologie. Les partenaires les plus couramment utilisés restent les amines et de très nombreuses contributions ont été rapportées au cours des dernières années.<sup>95</sup> Pour ne citer qu'un seul groupe, Martín-Matute a publié l'alkylation d'amines par des alcools via l'intermédiaire d'un catalyseur d'iridium.<sup>96</sup> De manière très intéressante, la méthodologie présentée par le groupe permet l'utilisation de températures bien plus basses que la normale pour ce type de réaction [3.5]. Quelques années plus tard ce même groupe a publié de nombreuses études mécanistiques, tout particulièrement sur le rôle non-innocent du ligand dans la réaction.<sup>97</sup>



Des systèmes énantiosélectifs ont aussi vu le jour. Dans le cas de l'alkylation d'amines, un catalyseur chiral couplé à des additifs de dérivés d'acide phosphorique chiraux a permis l'alkylation du paramethoxy-aniline avec divers alcools secondaires. La méthode présente d'excellents rendements et des excès énantiomériques avoisinant les 90 %. Cependant, l'utilisation d'alcools secondaires encombrés a donné de moins bon excès, autour de 70 % (schéma 25).<sup>98</sup>





**Schéma 25.**

### 3.2. Objectif de recherche

Comme nous venons de le voir, la catalyse par emprunt d'hydrogène est un outil puissant de synthèse et surtout une alternative écologique intéressante pour la formation de composés avancés. Pour être efficacement mise en œuvre, cette stratégie repose sur : 1- la dissociation facile d'une molécule de H<sub>2</sub>, 2- le stockage de cette molécule par le centre métallique, 3- l'addition de cet équivalent de H<sub>2</sub> sur une espèce réductible. Les exemples de la littérature et particulièrement celui du groupe de Martín-Matute nous démontrent l'efficacité d'utiliser des ligands participatifs. Dans cet esprit, l'utilisation de ligands de type NHC anioniques reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium offre toutes les qualités requises pour participer à une catalyse par emprunt d'hydrogène efficace : une liaison forte entre le centre métallique et le ligand NHC, et une partie anionique pouvant jouer le rôle d'agent chélatant mais aussi de base.

De plus, la délocalisation de la charge anionique présente dans les composés de la famille des acyles offre une particularité inhérente à nos pro-ligands : un stockage robuste du H<sub>2</sub> sans risque de libération et donc de perte du cycle catalytique, menant à des produits avec un niveau d'insaturation différent. Des complexes d'iridium(III) présentant des ligands de la famille des ylures de *N*-acyliminoimidazolium ainsi qu'un complexe de la famille des ylures de *N*-sulfonyliminoimidazolium ont donc été synthétisés et caractérisés. La synthèse convergente offerte par notre méthodologie nous a permis d'évaluer les effets de l'encombrement stérique et de la basicité de la portion anionique de nos ligands sur l'activité catalytique de complexes d'iridium pour la catalyse par emprunt d'hydrogène. Dans un souci écologique, des conditions permettant la réaction d'alkylation dans un milieu aqueux ont été testées.

### 3.3. Contribution des auteurs

Devant le grand potentiel des ligands rapportés précédemment dans la Catalyse par Emprunt d'Hydrogène, Claude Legault et moi-même avons travaillé de concert pour former des catalyseurs NHC-Ir(III) actifs dans la réaction d'alkylation d'amines par des alcools. J'ai personnellement effectué la synthèse des complexes actifs, leur caractérisation et leurs tests dans la réaction d'intérêt. Après avoir optimisé les conditions de réactions, j'ai réalisé une table d'étendues ainsi qu'un protocole d'alkylation d'amines dans un milieu aqueux. Les calculs ont été réalisés par Claude Legault et la rédaction s'est faite conjointement entre Claude Legault et moi-même.

### 3.4. Abstract

#### **Synthesis of NHC-Ir(III) Complexes based on *N*-Iminoimidazolium Ylides and their use in Borrowing Hydrogen Catalysis.**

Vincent Guérin and Claude Y. Legault\*

University of Sherbrooke, Department of Chemistry, Centre in Green Chemistry and Catalysis,  
2500 boul. de l'Université, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, CANADA. Email: [claudel.legault@usherbrooke.ca](mailto:claudel.legault@usherbrooke.ca).

**Abstract:** Anionic NHC ligands recently developed in our group, derived from *N*-iminoimidazolium ylides, were used to synthesize new NHC-iridium(III) complexes. Their catalytic activities were evaluated in the amine alkylation of anilines using borrowing hydrogen catalysis. The high-yielding synthesis of a small library of complexes allowed a rapid screening of the ideal steric bulk of the NHC unit and basicity of the anionic tether for the investigated model reaction. A bulky aromatic *N*-group on the imidazolidene moiety is required to achieve high catalytic activity, and the latter is proportional to the basicity of the anionic group. A selected substrate scope of the reaction was performed, providing fair to excellent yields of the desired alkylated anilines.

*Organometallics*. **2021**, ASAP. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00726

### 3.5. Article

#### INTRODUCTION

Ligand design in organometallic chemistry has deeply contributed to the development of powerful methodologies now considered staple tools for any synthetic chemist.<sup>1</sup> Notably, the development of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) as potent L-type ligands had a tremendous impact on homogenous catalysis.<sup>2</sup> They can be easily synthesized and provide a wide range of steric and electronic properties. They tend to provide strong sigma donation and important steric shielding, resulting in complexes with higher stability to light and moisture than their phosphine counterpart.<sup>3</sup> NHCs can also present various additional functions that can be modified to obtain exquisitely tailored ligands for specific tasks.<sup>4</sup> In this class, anionic NHC ligands have shown great potential. Due to their hard and soft ligation sites, they can provide complexes more stable than their neutral counterpart with specific metals.<sup>5</sup> Their chelation potential was also exploited to access high stereoselection in stereoselective methodologies.<sup>6</sup> Our group has been involved in ligand design and we previously have reported two families of anionic NHC ligands based on *N*-acyliminoimidazolium ylides **A**<sup>7</sup> and *N*-sulfonyliminoimidazolium ylides **B**.<sup>8</sup> The unique properties of **A** revolve around the delocalization of the negative charge in the exocyclic group (scheme 26a). In contrast, this delocalization is prevented in the case of **B** (scheme 26b).<sup>9</sup> We were to use

---

<sup>1</sup> (a) Stradiotto, M.; Lundgren, R. J. *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*, Wiley, **2016**, Chapter 1, 1-14. (b) Elsevier, C. J.; Reedijk, J.; Walton, P. H.; Ward, M. D. *Ligand design in coordination chemistry: approaches to new catalysts, new materials, and a more sustainable environment*. *Dalton Trans.* **2003**, 10, 1869-1880.

<sup>2</sup> (a) Herrmann, W. A. *N*-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309. (b) Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P.; Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.

<sup>3</sup> (a) Crabtree, R. H. NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457. (b) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. Structural and catalytic properties of chelating bis- and tris-*N*-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859. (c) Crudden, C. M.; Praetorius, J. M. *N*-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools, Silvia Diez-Gonzalez, Chapter 3, 77-118.

<sup>4</sup> (a) Crudden, C. M.; Allen, D. P. Stability and reactivity of *N*-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273. (b) Peris, E. Smart *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988-10031.

<sup>5</sup> (a) Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L. Anionic tethered *N*-heterocyclic carbene chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732-1744. (b) Tornatzky, J.; Kannenberg, A.; Blechert, S. New catalysts with unsymmetrical *N*-heterocyclic carbene ligands. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8215-8225. (c) Ramasamy, B.; Ghosh, P. The Developing Concept of Bifunctional Catalysis with Transition Metal *N*-Heterocyclic Carbene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1448-1465. (d) Nasr, A.; Winkler, A.; Tamm, M. Anionic *N*-heterocyclic carbenes: Synthesis, coordination chemistry and applications in homogeneous catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 68-124. (e) Pape, F.; Teichert, F. Dealing at Arm's Length: Catalysis with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Anionic Tethers. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4206-4229.

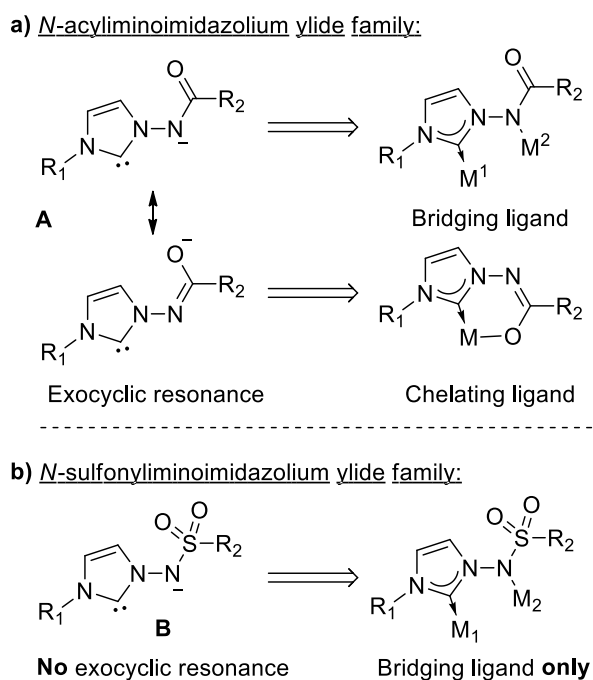
<sup>6</sup> (a) Wang, F.; Liu, L.; Wang, W.; Li, S.; Shi, M. Chiral NHC-metal-based asymmetric catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804-853. (b) Janssen-Müller, D.; Schlepphorst, C.; Glorius, F. Privileged chiral *N*-heterocyclic carbene ligands for asymmetric transition-metal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4845-4854.

<sup>7</sup> (a) Guernon, H.; Legault, C. Y. *N*-Acyliminoimidazolium Ylides as Precursors to Anionic *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Control of Topology and Reactivity. *Organometallics* **2013**, *32*, 1988-1994. (b) Legault, C. Y.; Kendall, C.; Charette, A. B. Structure and reactivity of a new anionic *N*-heterocyclic carbene silver(I) complex. *Chem. Commun.* **2005**, 3826-3828.

<sup>8</sup> Guérin, V.; Ménard, A.; Guernon, H.; Moutounet, O.; Legault, C. Y. From Chelating to Bridging Ligands: *N*-Sulfonyliminoimidazolium Ylides as Precursors to Anionic *N*-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2019**, *38*, 409-416.

<sup>9</sup> Elguero, J.; Goya, P.; Rozas, I.; Catalán, J.; DePaz, J. L. G. An Ab Initio Comparative Study of the Electronic Properties of Sulfonamides and Amides. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1989**, *184*, 115-129.

this tunable parameter to achieve topological control in metal complexes formation. Our goal is now to investigate the behaviors of these unique anionic groups in cooperative catalysis,<sup>10</sup> to ultimately develop synthetic methodologies with lower environmental impact.<sup>11</sup> In this context, we found the concept of borrowing hydrogen catalysis (BHC) especially appealing, as it allows for complex synthetic transformations with minimal steps and maximum atom economy.<sup>12</sup>



**Scheme 26.**

In this type of chemistry, the *N*-alkylation of amines using BHC is particularly important, as it provides fast access to useful intermediates for the pharmaceutical industry.<sup>13</sup> Complex *N*-alkylated amines can be formed from abundant and readily available alcohol substrates, with only water as a by-product. This approach thus greatly reduces the environmental impact of such transformation, compared to classical reductive amination.<sup>14</sup> This strategy calls for a cooperation of the metal center and the ligand and lays in

<sup>10</sup> (a) Grützmacher, H. Cooperating Ligands in Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814-1818. Khusnutdinova, J. R.; (b) Milstein, D. Metal-Ligand Cooperation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.

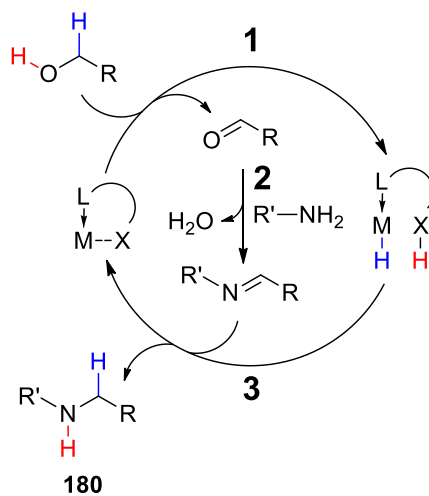
<sup>11</sup> Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.

<sup>12</sup> (a) Watson, A. J. A.; Williams, J. M. J. The Give and Take of Alcohol Activation. *Science* **2010**, *329*, 635-636. (b) Ma, X.; Su, C.; Xu, Q. *N*-Alkylation by Hydrogen Autotransfer Reactions. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 1-74. (c) Corma, A.; Navas, J.; Sabater, M. J. Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410-1459.

<sup>13</sup> (a) Chandy, A.; Thakur, A. S.; Panik, R.; Tiwari, P. Medicinal chemistry of amine prodrugs. *Medicinal Chemistry & Drug Discovery* **2013**, *4*, 108-126. (b) Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257-10274.

<sup>14</sup> Afanasyev, O. L.; Kuchuk, E.; Usanov, D. L.; Chusov, D. Reductive Amination in the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 23, 11857-11911.

three steps (scheme 27): **1**) oxidation of an alcohol moiety by the metal center; **2**) bond formation between the resulting carbonyl intermediate and a coupling partner (e.g. amine, enolate); and **3**) reduction of the coupling product by the hydrogenated complex, regenerating the active catalyst.



**Scheme 27.**

Numerous ligand scaffolds have been explored to achieve this transformation. They have relied on various elements, from heavier metals (Ir,<sup>15</sup> Ru<sup>16</sup>) to first row transition metals (Ni,<sup>17</sup> Co,<sup>18</sup> Fe,<sup>19</sup> Mn<sup>20</sup>). More recently, enantioselective,<sup>21</sup> solvent-free,<sup>22</sup> and aqueous reactions<sup>23</sup> variants have been developed. Two

---

<sup>15</sup> (a) Michlik, S.; Kempe, R. New Iridium Catalysts for the Efficient Alkylation of Anilines by Alcohols under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13193-13198. (b) Bartoszewicz, A.; Marcos, R.; Sahoo, S.; Inge, K. A.; Zou, X., Martín-Matute, B. A Highly Active Bifunctional Iridium Complex with an Alcohol/Alkoxide Tethered *N*-Heterocyclic Carbene for Alkylation of Amines with Alcohols. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14510-14519. (c) Bartoszewicz, A.; Miera, G. C.; Marcos, R. Norrby, P.; Martín-Matute, B. Mechanistic Studies on the Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by a Bifunctional Iridium Complex. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3704-3716. (d) Liu, P.; Liang, R.; Lu, L.; Yu, Z.; Li, F. Use of a Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing a N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N-Coordinating Terdentate Ligand as a Catalyst for the  $\alpha$ -Alkylation of Ketones and *N*-Alkylation of Amines with Alcohols. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1943-1950.

<sup>16</sup> (a) Hamid, M. H. S. A.; Allen, C. L.; Lamb, G. W.; Maxwell, A. C.; Maytum, H. C.; Watson, A. J. A.; Willaims, J. M. J. Ruthenium-Catalyzed *N*-Alkylation of Amines and Sulfonamides Using Borrowing Hydrogen Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766-1774. (b) Fernández, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Amine *N*-alkylation and Transfer Hydrogenation Reactions. *Organometallics* **2012**, *31*, 6868-6879. (c) Enyong, A. B.; Moasser, B. Ruthenium-Catalyzed *N*-Alkylation of Amines with Alcohols under Mild Conditions Using the Borrowing Hydrogen Methodology. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7553-7563. (d) Xie, X.; Huynh, H. V. Tunable Dehydrogenative Amidation versus Amination Using a Single Ruthenium-NHC Catalyst. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4143-4151. (e) Marichev, K. O.; Takacs, J. M. Ruthenium-Catalyzed Amination of Secondary Alcohols Using Borrowing Hydrogen Methodology. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2205-2210. (f) Celaje, J. J. A.; Zhang, X.; Zhang, F.; Kam, L.; Herron, J. R.; Williams, T. J. A Base and Solvent-Free Ruthenium-Catalyzed Alkylation of Amines. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1136-1142. (g) Das, K.; Nandi, P. G.; Islam, K.; Srivastava, H. K.; Kumar, A. *N*-Alkylation of Amines Catalyzed by a Ruthenium-Pincer Complex in the Presence of in situ Generated Sodium Alkoxide. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6855-6866. (h) Donthireddy, S. N. R.; Illam, P. M.; Rit, A. Ruthenium(II) Complexes of Heteroditopic *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Efficient Catalysts for C-N Bond Formation via a Borrowing Hydrogen Strategy under Solvent-Free Conditions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1835-1847.

<sup>17</sup> (a) Vellakkaran, M.; Singh, K.; Banerjee, D. An Efficient and Selective Nickel-Catalyzed Direct *N*-Alkylation of Anilines with Alcohols. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8152-8158. (b) Yang, P.; Zhang, C.; Ma, Y.; Zhang, C.; Li, A.; Tang, B.; Zhou, J. S. Nickel-Catalyzed *N*-Alkylation of Acylhydrazines and Arylamines Using Alcohols and Enantioselective Examples. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14702-14706. (c) Das, J.; Banerjee, D. Nickel-Catalyzed Phosphine Free Direct *N*-Alkylation of Amides with Alcohols. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3378-3384.

<sup>18</sup> (a) Rösler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15046-15050. (b) Zhang, G.; Yin, Z.; Zheng, S. Cobalt-Catalyzed *N*-Alkylation of Amines with Alcohols. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 300-303. (c) Mastalir, M.; Tomsu, G.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. Co(II) PCP Pincer Complexes as Catalysts for the Alkylation of Aromatic Amines with Primary Alcohols. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3462-3465.

<sup>19</sup> (a) Bala, M.; Verma, P. K.; Sharma, U.; Kumar, N.; Singh, B. Iron phthalocyanine as an efficient and versatile catalyst for *N*-alkylation of heterocyclic amines with alcohols: one-pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles, benzothiazoles and benzoxazoles. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1687-1693. (b) Pan, H.; Ng, T. W.; Zhao, Y. Iron-catalyzed amination of alcohols assisted by Lewis acid. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11907-11910. (c) Yan, T.; Feringa, B. L.; Barta, K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5602-5609. (d) Yan, T.; Feringa, B. L.; Barta, K. Benzylamines via Iron-Catalyzed Direct Amination of Benzyl Alcohols. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 381-388. (e) Reed-Berendt, B. G.; Polidano, K.; Morrill, L. C. Recent advances in homogeneous borrowing hydrogen catalysis using earth-abundant first row transition metals. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1595-1607.

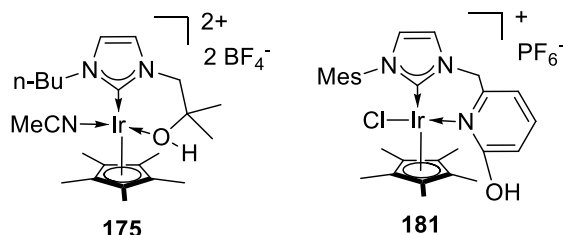
<sup>20</sup> (a) Elangovan, S.; Neumann, J.; Sortais, J.; Junge, K.; Darcel, C.; Beller, M. Efficient and selective *N*-alkylation of amines with alcohols catalysed by manganese pincer complexes. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12641-12948. (b) Bruneau-Voisine, A.; Wang, D.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Darcel, C.; Sortais, J. Mono-*N*-methylation of anilines with methanol catalyzed by a manganese pincer-complex. *Journal of Catalysis* **2017**, *347*, 57-62. (c) Huang, M.; Li, Y.; Li, J.; Liu, J.; Shu, S.; Liu, Y.; Ke, Z. Room temperature *N*-heterocyclic carbene manganese catalyzed selective *N*-alkylation of anilines with alcohols. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6213-6216. (d) Das, K.; Mondal, A.; Pal, D.; Srivastava, H. K.; Srimani, D. Phosphine-Free Well-Defined Mn(I) Complex-Catalyzed Synthesis of Amine, Imine, and 2,3-Dihydro-1H-perimidine via Hydrogen Autotransfer or Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Amine and Alcohol. *Organometallics* **2019**, *38*, 1815-1825.

<sup>21</sup> Xi, X.; Li, Y.; Wang, G.; Xu, G.; Shang, L.; Zhang, Y.; Xia, L. Iridium-catalyzed diastereoselective amination of alcohols with chiral tert-butanesulfinamide by the use of a borrowing hydrogen methodology. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7651-7654.

<sup>22</sup> (a) Li, J.; Andersson, P. Room temperature and solvent-free iridium-catalyzed selective alkylation of anilines with alcohols. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6131-6133 (b) Li, C.; Wan, K.; Guo, F.; Wu, Q.; Yuan, M.; Li, R.; Fu, H.; Zheng, X.; Chen, H. Iridium-Catalyzed Alkylation of Amine and Nitrobenzene with Alcohol to Tertiary Amine under Base- and Solvent-Free Conditions. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2158-2168.

<sup>23</sup> (a) Saidi, O.; Blacker, A. J.; Farah, M. M.; Marsden, S. P.; Williams, J. M. J. Iridium-catalysed amine alkylation with alcohols in water. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1541-1543. (b) Kawahara, R.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by a Water Soluble Cp\* Iridium Complex: An Efficient Method for the Synthesis of Amines in Aqueous Media. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1161-1168. (c) Fernandes, A.; Royo, B.; Water-Soluble Iridium *N*-Heterocyclic Carbene Complexes for the Alkylation of Amines with Alcohols. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3912-3917. (d) Huang, M.; Li, Y.; Liu, J.; Lan, X.; Liu, Y.; Zhao, C.; Ke, Z. A bifunctional strategy for *N*-heterocyclic carbene-stabilized iridium complex-catalyzed *N*-alkylation of amines with alcohols in aqueous media. *Green Chem.* **2019**, *21*, 219-224.

representative NHC-based iridium(III) complexes that were found to be efficient catalysts for the amine alkylation by BHC are presented in figure 38. Complex **175**, reported by Martín-Matute and co-workers,<sup>15b</sup> allows access to various alkylated amines in excellent yields, even at the low temperature of 50 °C. The water-soluble complex **181**, reported by Ke and co-workers,<sup>23d</sup> was found to promote amine alkylation in water.



**Figure 38.** Representative NHC-based iridium(III) catalysts.

As illustrated in scheme 27, a LX-type functional ligand is of particular interest for this type of cooperative catalysis. We envisioned that our ylide-derived anionic NHC ligands presented all the required characteristic to form complexes able to undertake this type of catalysis. We decided to focus on iridium-based complexes, as these types of catalysts are found to have a good diversity of applications.<sup>24,25</sup> Hence, we report herein the synthesis of a variety of new iridium(III) complexes based on the *N*-iminoimidazolium ylides, and the evaluation of their catalytic properties in face of their steric and electronic properties, as well as a selected scope study using the optimal catalyst.

## RESULTS AND DISCUSSION

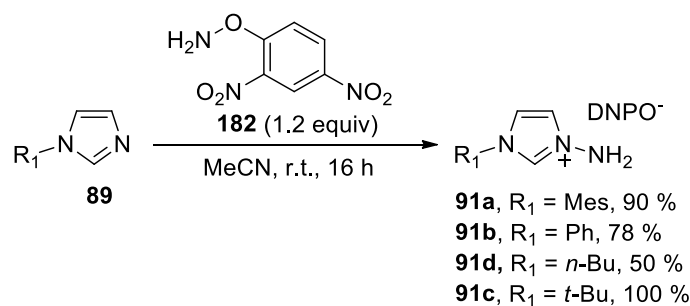
### Pro-ligands Synthesis

We focused on the formation of a small library of ylide pro-ligands that would provide a good exploration of the steric and electronic properties of both the NHC unit and the anionic tether, respectively. To explore

<sup>24</sup> (a) Black, P. J.; Cami-Kobeci, G.; Edwards, M. G.; Slatford, P. A.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. Borrowing hydrogen: iridium-catalysed reactions for the formation of C–C bonds from alcohols. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 116–125. (b) Wong, C. M.; McBurney, R. T.; Binding, S. C.; Peterson, M. B.; Gonçalves, V. R.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Iridium(III) homo- and heterogeneous catalysed hydrogen borrowing C–N bond formation. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3142–3151. (c) Lu, Z.; Cherepakhin, V.; Demianets, I.; Lauridsen, P. J.; Williams, T. Iridium-Based Hydride Transfer Catalysts: from Hydrogen Storage to Fine Chemicals. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7711–7724.

<sup>25</sup> (a) Iglesias, M.; Oro, L. A. A leap forward in iridium–NHC catalysis: new horizons and mechanistic insights. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2772–2808. (b) Sipos, G.; Dorta, R. Iridium complexes with monodentate *N*-heterocyclic carbene ligand. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 13–68.

the impact of delocalization on the exocyclic anionic group, we synthesized pro-ligands from both the *N*-acyl- and *N*-sulfonyl- iminoimidazolium ylide families. They are easily synthesized in two steps from the corresponding imidazoles. The synthesis of salts **91** is performed by electrophilic amination of the corresponding imidazoles, using the reagent *O*-(2,4-dinitrophenyl)hydroxylamine (H<sub>2</sub>NODNP) **182**.<sup>26</sup> The method provides high yields of the *N*-amino salts (DNPO<sup>-</sup> = 2,4-dinitrophenolate) for a variety of imidazoles (scheme 28). These salts were converted to the desired *N*-acyliminoimidazolium ylides by reaction with numerous electrophiles, the results are summarized in table 11.

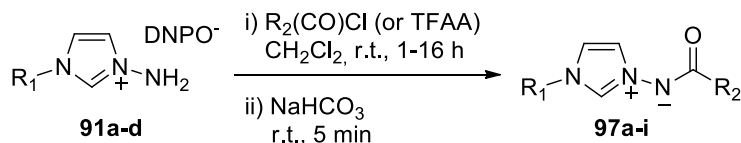


**Scheme 28.**

This convergent synthesis provides rapid access to a variety of pro-ligands in usually good yields. The reaction is portable to gram scale (table 11, entry 3). One exception was observed for the formation of the carbamate-derived ylide (**97g**). In this case, the usual reaction conditions proved to be unsatisfactory, as no desired ylide was isolated.

<sup>26</sup> Legault, C.; Charette, A. B. Highly Efficient Synthesis of *O*-(2,4-Dinitrophenyl)hydroxylamine. Application to the Synthesis of Substituted *N*-Benzoyliminopyridinium Ylides. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7119-712.

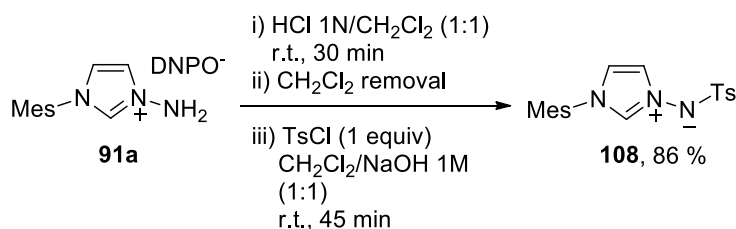


**Table 11.** Synthesis of *N*-acyliminoimidazolium ylides

entry	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	ylide	yield (%) <sup>a</sup>
1	Mes	CF <sub>3</sub>	97a	100 <sup>b</sup>
2	Mes	Ph	97b	95
3	Mes	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97f	94 <sup>c</sup>
4	Mes	OEt	97g	39 <sup>d</sup>
5	Ph	Ph	97h	100
6	<i>n</i> -Bu	Ph	97i	79
7	<i>t</i> -Bu	Ph	97d	84

<sup>a</sup> Isolated yield. <sup>b</sup> Reaction performed using TFAA as the electrophile. <sup>c</sup> Reaction performed on a 2.6 mmol (1 g) scale. <sup>d</sup> The electrophile (ethyl chloroformate) was used as the solvent.

Fortunately, conditions using ethyl chloroformate as the solvent and a reaction time of 16 hours gave the desired product with 39 % yield (table 11, entry 4). These ylides were selected to explore the steric effect of the imidazole R<sub>1</sub> group, as well as evaluate the influence of the basicity and binding mode of exocyclic anionic group on the catalytic activity of the resulting complexes in the borrowing hydrogen methodology. Four R<sub>1</sub> groups were selected (*n*-Bu(**97i**), *t*-Bu(**97d**), Ph(**97h**), and Mes(**97b**)) as they represent aromatic and aliphatic groups with widely different steric profiles. For these ylides, the benzoyl group (R<sub>2</sub> = Ph) was selected as a reference on the exocyclic anionic tether. To modulate the basicity of the anionic tether, four R<sub>2</sub> groups (CF<sub>3</sub>(**97a**), Ph(**97b**), 4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(**97f**), and OEt(**97g**)) were selected. For these ylides, 2,4,6-trimethylphenyl (Mes) was selected as a reference R<sub>1</sub> group, due to the ease of access and purification of the resulting ylides. Finally, we synthesized the *N*-sulfonyliminoimidazolium ylide **108a** [3.6], to evaluate the effect of charge localization of the negative charge on the exocyclic nitrogen.

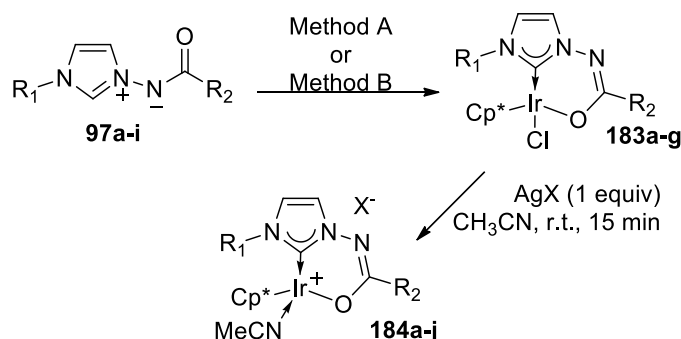
**[3.6]**

## Iridium Complexes Synthesis

We have previously reported that silver complexes from the corresponding *N*-iminoimidazolium ylides are efficient ligand transfer agents to halogenated transition metals.<sup>7,8</sup> Consequently, we investigated their use for the synthesis of the necessary iridium(III) complexes, the results are illustrated in table 12. Their characterization and purity were established by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and by HRMS. The silver complexes are fairly stable to light and moisture, but they tend to degrade slowly over time. For this reason, the crude silver complexes were used directly for the transmetallation step. Adding the commercially available pentamethylcyclopentadienyliridium(III) chloride dimer ([Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) to a solution of the crude silver complexes provided in most cases the desired NHC-iridium(III) complexes in high yields (table 12, entries 1, 2, 3, and 11). This method proved however problematic for the synthesis using ylides with less bulky R<sub>1</sub> groups (table 12, entries 9 and 10), as the resulting silver complexes were insoluble in most organic solvents. Furthermore, while functional for the other ylides, the formation of silver complexes took at least 48 hours of reaction time. Consequently, we investigated a more direct formation method of the iridium(III) complexes. We envisioned we could deprotonate the imidazolium ring of the ylides and form the iridium complexes in one-pot by addition of the resulting free carbene on the iridium source. Several bases were tested, such as inorganic bicarbonate and carbonate salts, NaH, and triethylamine. Unfortunately, they all resulted in only low conversions of the ylides to their iridium(III) complexes, making purification difficult. We were able however to achieve complete conversions using the slow addition of LiHMDS over the ylides at 0 °C. It is theorized that the NHC-Li complexes are formed, leading to stable species.<sup>27</sup> To these putative complexes were added [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, yielding the desired NHC-iridium(III) complexes in 2 to 12 hours.

---

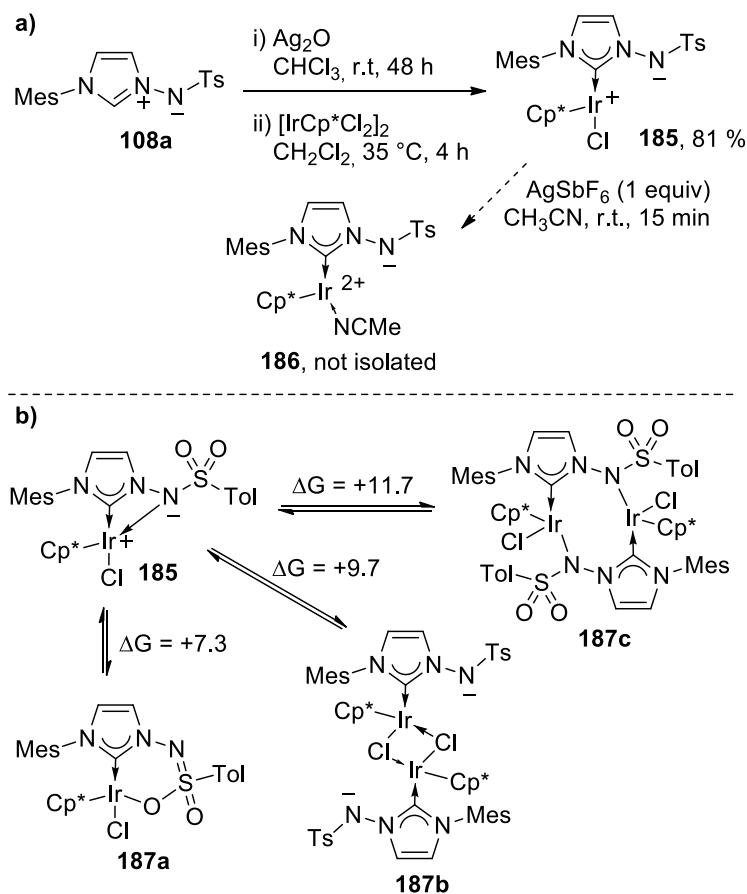
<sup>27</sup> Brendel, M.; Wenz, J.; Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Hofmann, P. Lithium Complexes of Neutral Bis-NHC Ligands. *Organometallics* **2015**, *34*, 669-672.

**Table 12.** Formation of the NHC-iridium(III) complexes from the *N*-acyliminoimidazolium ylides<sup>a</sup>

entry	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	[Ir]Cl (%) <sup>b</sup>	X	[Ir]X (%)
1	Mes	CF <sub>3</sub>	<b>183a</b> , 100	SbF <sub>6</sub>	<b>184a</b> , 90
2	Mes	Ph	<b>183b</b> , 100	SbF <sub>6</sub>	<b>184b</b> , 83
3	Mes	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>183c</b> , 74(81)	BF <sub>4</sub>	<b>184c</b> , 98
4	Mes	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		SbF <sub>6</sub>	<b>184d</b> , 93
5	Mes	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		PF <sub>6</sub>	<b>184e</b> , 98
6	Mes	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		TfO	<b>184f</b> , 97
7	Mes	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		BArF <sup>c</sup>	<b>184g</b> , 74
8	Mes	OEt	<b>183d</b> , 44	SbF <sub>6</sub>	<b>184h</b> , 72
9	Ph	Ph	<b>183e</b> , 38(88)	SbF <sub>6</sub>	<b>184i</b> , 89
10	<i>n</i> -Bu	Ph	<b>183f</b> , 26(99)	SbF <sub>6</sub>	<b>184j</b> , 92
11	<i>t</i> -Bu	Ph	<b>183g</b> , 81		

<sup>a</sup> **Method A:** i) Ylide **97a-i** (1 equiv), Ag<sub>2</sub>O (1 equiv), CHCl<sub>3</sub>, r.t., 48 h; ii) crude silver complex (1 equiv), [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.5 equiv), 35 °C, 4 h; **Method B:** 1) Ylide **97a-i** (1 equiv), LiHMDS 1M in THF (1.2 equiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 1 h; 2) [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.8 equiv), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 24 h  
<sup>b</sup> Yields obtained using **Method A**, yields in parentheses obtained using **Method B**, if applicable. <sup>c</sup> BArF = tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate.

The iridium(III) chloride complex **185**, derived from *N*-sulfonyliminoimidazolium ylide **108a**, was obtained in good yield using **Method A** described in table 2 (scheme 29a). Unfortunately, formation of the cationic analog **186** using silver hexafluoroantimonate proved problematic, as the reaction provided a complex mixture upon isolation, preventing proper characterization. Furthermore, we were not able to obtain crystals of **185** suitable X-ray analysis, we thus could not determine the precise mode of binding of the anionic tether. These issues with the isolation of **186** and the structural determination of **185** led us to focus on the investigation of catalytic activity of iridium(III) complexes derived from ylides **97a-i**.

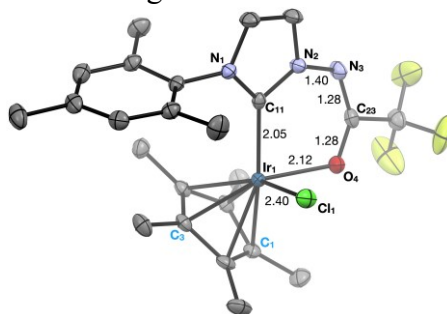


**Scheme 29.**

Due to the experimental challenges to confirm the nature of complex **185**, we resorted to computational chemistry to gain structural insights. We modeled the opened monomer (**185**), chelating monomer (**187a**), the chloride-bridging dimer (**187b**), and the exocyclic nitrogen-bridging dimer (**187c**) using DFT calculations,<sup>28</sup> the results are illustrated in scheme 29b. The opened form isomer **185** was found to be the thermodynamically most stable species, followed by the chelating monomeric form **187a**. This might seem surprising, but the optimized structure of **185** suggests that the exocyclic nitrogen is providing donation to the iridium center; its representation in Scheme 29 reflects this. While the solvation model does not have a major effect on the relative energies of **185** vs **187a** or **187b**, it strongly affects **187c** stability; gas phase calculations suggest this dimer is favored by 5.6 kcal/mol.

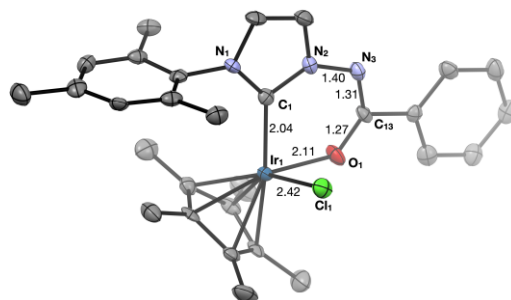
<sup>28</sup> Structures were optimized at the CPCM(CHCl<sub>3</sub>)/M06-D3/6-31+G(d,p)SDD(Pd)//B97D3/Def2SVP(W06) level. See supporting information for more details.

Most complexes are easily recrystallized, and crystals suitable for X-ray analysis were obtained for iridium(III) chloride complexes **183a-c** and **183e,f**. As expected, all complexes were monomeric in nature and displayed chelation of the anionic NHC ligands.



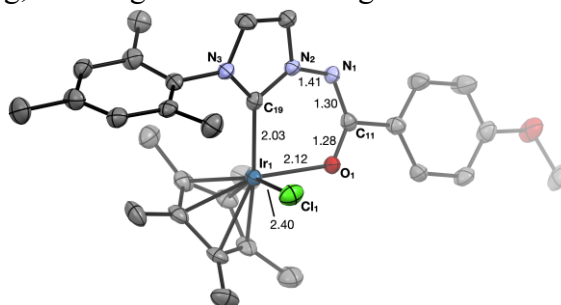
**Figure 39.** ORTEP plot of complex **183a**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>11</sub>-N<sub>1</sub>(1.367(3)), C<sub>11</sub>-N<sub>2</sub>(1.367(3)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>(1.401(3)), C<sub>23</sub>-N<sub>3</sub>(1.282(3)), C<sub>23</sub>-O<sub>4</sub>(1.276(3)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>4</sub>(2.1229(16)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.047(2)), Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2.4031(7)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>4</sub>(85.41(8)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>(118.16(9)), O<sub>4</sub>-Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(89.89(8)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(87.25(6)).

Interestingly, the geometrical features of all the complexes were very similar, despite the different steric properties of R<sub>1</sub> and electronic properties of R<sub>2</sub> group. In particular, almost identical bond lengths on the exocyclic anionic groups were observed between complex **183a** (figure 39) vs **183b-c** (figures 40 and 41), despite the different expected basicity profiles.



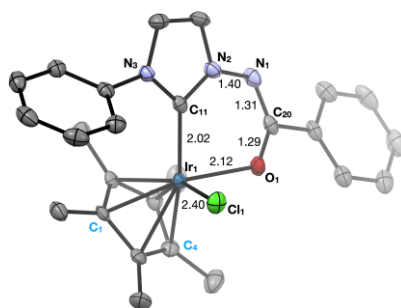
**Figure 40.** ORTEP plot of complex **183b**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>(1.376(11)), C<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>(1.376(10)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>(1.403(10)), C<sub>13</sub>-N<sub>3</sub>(1.309(11)), C<sub>13</sub>-O<sub>1</sub>(1.272(10)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(2.113(5)), C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.042(8)), Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2.421(2)), C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(85.7(3)).

The N-N bond lengths of 1.40-1.41 Å are characteristic of single bonds, suggesting mostly no endocyclic resonance in the imidazole ring, meaning the anionic charge is localized on the exocyclic tether.



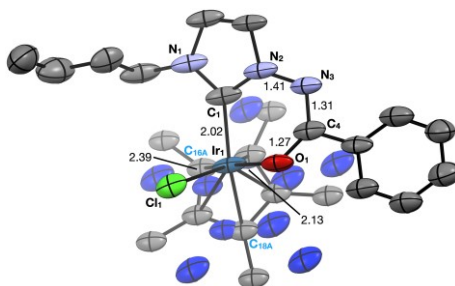
**Figure 41.** ORTEP plot of complex **183c**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>19</sub>-N<sub>3</sub>(1.379(6)), C<sub>19</sub>-N<sub>2</sub>(1.363(6)), N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>(1.406(5)), C<sub>11</sub>-N<sub>1</sub>(1.303(6)), C<sub>11</sub>-O<sub>1</sub>(1.282(6)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(2.123(3)), C<sub>19</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.031(5)), Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2.123(3)), C<sub>19</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(84.85(15)).

As could be expected, the presence of mesityl group on the NHC introduce steric repulsion with the Cp\* ligand. Accordingly, we noticed a fairly large C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> angle (118.2°) and a much smaller O<sub>4</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> angle (89.9°). The chloride atom is also influenced by the Cp\* ring, with an observed C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub> angle of 87.3°. Similar values were found in complexes **183b** and **183c**. The large steric repulsion between the mesityl group and Cp\* ligand is further supported by <sup>1</sup>H NMR, as the two *ortho*-methyl substituents on the mesityl group are found to be non-equivalents.



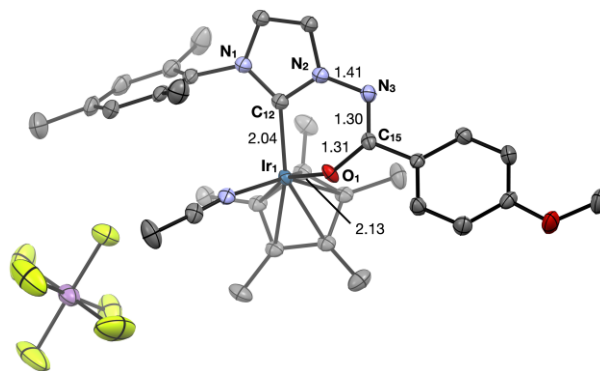
**Figure 42.** ORTEP plot of complex **183e**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>11</sub>-N<sub>3</sub>(1.368(4)), C<sub>11</sub>-N<sub>2</sub>(1.357(4)), N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>(1.400(4)), C<sub>20</sub>-N<sub>1</sub>(1.306(4)), C<sub>20</sub>-O<sub>1</sub>(1.288(4)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(2.122(2)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.018(3)), Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2.4001(8)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(82.88(10)), C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>(113.12(12)), O<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>(95.10(11)).

In contrast, when the R<sub>1</sub> group is replaced by a much less bulky *N*-substituent, such as a phenyl moiety in complex **183e** (figure 42) or a *n*-butyl chain in complex **183f** (figure 43), we notice numerous structural rearrangements. First there is a contraction of the C<sub>NHC</sub>-Ir bond length. We also see that the Cp\* ring reposition itself due to the lesser steric requirements of the *N*-group. This is clearly observed in complex **183e** by inspection at the C<sub>11</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> (113.1°) and O<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (95.1°) angles, compared to the values from complex **183a**. This is even more pronounced in complex **183f**, with a smaller C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>16A</sub> angle (103.6°) and larger O<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>18A</sub>(107.0°) angle. The lack of steric interactions between the *n*-butyl chain and Cp\* ligand in **183f** resulted in increased disorder in the position of the ligand in the crystal structure, as illustrated in figure 43.



**Figure 43.** ORTEP plot of complex **183f**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. The atoms in blue represent the alternative Cp\* conformation found in the crystal structure. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>1</sub>-N<sub>1</sub>(1.350(9)), C<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>(1.361(11)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>(1.406(9)), C<sub>4</sub>-N<sub>3</sub>(1.313(9)), C<sub>4</sub>-O<sub>1</sub>(1.288(9)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(2.130(6)), C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.019(7)), Ir<sub>1</sub>-Cl<sub>1</sub>(2.3867(18)), C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(81.0(3)), C<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>16A</sub>(103.6(4)), O<sub>1</sub>-Ir<sub>1</sub>-C<sub>18A</sub>(107.0(4)).

Crystals suitable for X-ray analysis of the cationic complex **184d** were obtained by a slow diffusion of pentane into an acetonitrile/MTBE solution of the complex. The structure is reported in figure 44. It confirms the formation of a cationic species where the iridium center accommodates one molecule of acetonitrile. Compared to the corresponding neutral complex **183c** the bond lengths are nearly identical, although a longer (1.31 Å (**184d**) vs 1.28 Å (**183c**)) C-O bond is observed, despite an identical Ir-O bond. This could be attributed to the increased ionic character of the Ir-O interaction, due to the cationic iridium center, resulting in a larger proportion of the localization of the negative charge on the oxygen atom.

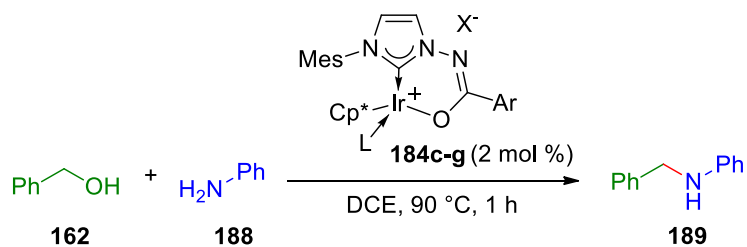


**Figure 44.** ORTEP plot of complex **184d**. Ellipsoids are drawn at the 30 % probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): C<sub>12</sub>-N<sub>1</sub>(1.367(9)), C<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>(1.371(9)), N<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>(1.407(8)), C<sub>15</sub>-N<sub>3</sub>(1.306(9)), C<sub>15</sub>-O<sub>1</sub>(1.311(8)), Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(2.125(5)), C<sub>12</sub>-Ir<sub>1</sub>(2.034(7)), C<sub>12</sub>-Ir<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>(79.6(3)).

### Evaluation of Catalytic Activity

With this selected set of cationic iridium(III) complexes in hand, we next proceeded to evaluate their catalytic activity in the amine alkylation of anilines. We elected as a model reaction for our optimization the use of an equimolar mixture of benzyl alcohol **162** and aniline **188** as substrates, using a 2 mol% catalyst loading, and 1,2-dichloroethane (DCE) as the reaction solvent. We investigated the effect of the counterion on catalytic activity using the cationic complexes **184c-g**, all derived from ylide **97f**, the results are summarized in table 3. All the reaction components were mixed in a sealed tube and stirred at 90 °C for one hour. At that point, the reaction mixture was cooled and filtered on Celite, solvent removed and yields determined by <sup>1</sup>H NMR. It is important to note that for this pair of substrates the reaction is extremely clean; the yields are thus an indication of conversions. The reactions conditions resulted in incomplete conversions that provided a good comparative ground for the different counterions. As a control experiment, we tested the neutral iridium(III) chloride complex **183c** and found it was completely inactive for the amine alkylation reaction, in line with numerous reports on similar types of catalysts.<sup>15</sup>

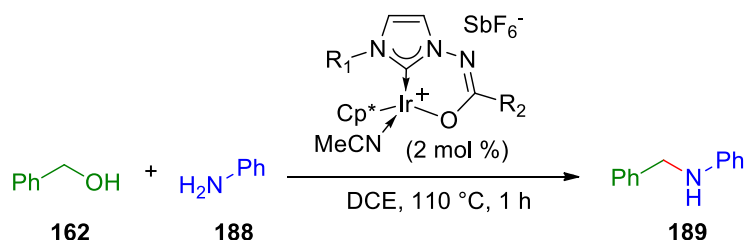


**Table 13.** Investigation of the counterion effect on catalytic activity<sup>a</sup>

entry	complex	X	yield (%) <sup>b</sup>
1	184f	TfO	16
2	184c	BF <sub>4</sub>	35
3	184e	PF <sub>6</sub>	36
4	184d	SbF <sub>6</sub>	66
5	184g	BArF	28

<sup>a</sup> Ar = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Yield of **189** determined by <sup>1</sup>H NMR of the crude product using an internal standard.

Iridium(III) triflate complex **184f** provided some catalytic activity (table 13, entry 1). More drastic improvements were measured using fully dissociated, non-nucleophilic counterions such as BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, with a distinct catalytic activity increase with the latter (table 13, entry 4). Post-reaction <sup>1</sup>H NMR spectra suggest that the optimal activity of complex **184d** could be attributed to an increase stability under the reaction conditions; analysis of <sup>1</sup>H NMR for the reaction using **184c** (X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) show noticeable signs of the complex degradation over the course of the reaction. In contrast, <sup>1</sup>H NMR analysis of the reaction using **184d** (X = SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) show no degradation of the complex throughout the reaction. We were surprised however to find that a fully dissociated BArF<sup>-</sup> counterion resulted in lower catalytic activity than for SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> (table 13, entry 5). We hypothesize that it could be attributed to the enhanced steric bulk from this counterion, reducing access to the key cationic iridium(III) center. The SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> counterion thus seem to provide the optimal balance of steric bulk, stability, and dissociation under these reaction conditions. Consequently, the SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> derived cationic complexes were used for the subsequent studies. We next investigated the effect of the nature of the R<sub>1</sub> group and of the basicity of anionic tether, through modification of the R<sub>2</sub> group, on catalytic activity. The results are summarized in table 14. For this set of reactions, we increased the default reaction temperature to 110 °C to improve conversions and yields. Nonetheless, when quantitative yields were reached under these standard conditions, the experiments were repeated at 90 °C for 1 hour to discriminate the effects on the conversions and yields.

**Table 14.** Investigation of ligand effect on catalytic activity

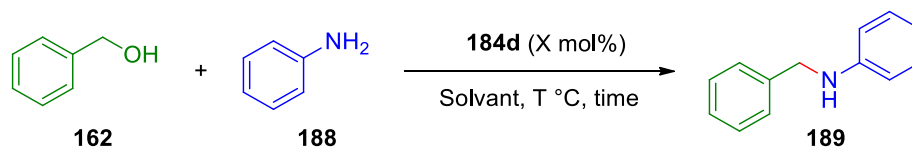
entry	complex	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	yield (%) <sup>a</sup>
1	184b	Mes	Ph	100 (18) <sup>b</sup>
2	184i	Ph	Ph	2
3	183g	<i>t</i> -Bu	Ph	2 <sup>c</sup>
4	184j	<i>n</i> -Bu	Ph	3
5	184d	Mes	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100 (66) <sup>b</sup>
6	183c	Mes	4-OMe-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96 <sup>c</sup>
7	184a	Mes	CF <sub>3</sub>	5
8	184h	Mes	OEt	99 (30) <sup>b</sup>
9	185	Mes	Ts	96 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Yield of **189** determined by <sup>1</sup>H NMR of the crude product using an internal standard. <sup>b</sup> Yield of the reaction performed at 90 °C for 1 hour. <sup>c</sup> Alternative method to form the cationic complex: AgSbF<sub>6</sub> and the neutral iridium(III) complex were dissolved in MeCN and stirred for 15 min. The AgCl formed was filtered and the solution of the cationic complex was added to the reaction flask and concentrated under vacuum. Reactants were added as the normal procedure for amine alkylation.

A first point to note is the source of the cationic catalyst. As reported in table 12, we were able to isolate pure cationic complexes for most ylide pro-ligands. However, in the case of ylides **97d** and **108a**, we were limited to the isolation and characterization of the iridium(III) chloride complexes. In order to test them in the amine alkylation methodology, we resorted to a rapid pre-formation of the cationic species (table 14, entries 3 and 9). The iridium(III) chloride complexes were treated in acetonitrile with an equimolar quantity of AgSbF<sub>6</sub>. After 15 minutes of stirring, the suspension was filtered over a Celite pad, and acetonitrile removed. The crude cationic complexes were then used as is for the amine alkylation. We evaluated this protocol (table 14, entry 6) to generate the most efficient catalyst **184d** (table 14, entry 5), and observed almost identical catalytic activity. We thus assumed that the results obtained with this alternative protocol for complexes **183g** and **185** are a realistic representation of their catalytic activity.

The evaluation of the effect of the *N*-group on the imidazolidene ring ( $R_1$ ) provided a very unique activity profile (table 14, entries 1 to 4). Indeed, we found that only a bulky aromatic  $R_1$  group would result in an active catalyst. This is particularly striking, as the most effective iridium(III) complexes bearing a conceptually similar ligand, reported by Martín-Matute and co-workers displays a *n*-butyl chain as the *N*-group on the imidazolidene ring.<sup>15b</sup> The analogous cationic complex **184j** did not provide any catalytic activity, despite being stable and well-characterized (table 14, entry 4). The same lack of catalytic activity was observed for the cationic derivative of complex **183g** (table 14, entry 3); in this case we hypothesize catalyst stability issues, as we observed decomposition while attempting isolation of the cationic complex. A non-bulky aromatic group ( $R_1 = \text{Ph}$ , **184i**, table 14, entry 2) resulted again in almost no catalytic activity. For this reason, the mesityl moiety was kept for the remainder of the study as the optimal  $R_1$  group. We next evaluated the effect of the  $R_2$  group on activity. We found that increased basicity of the anionic tether provided a corresponding increase in catalytic activity. A particularly striking example is complex **184a** (table 14, entry 7,  $R_2 = \text{CF}_3$ ), which is almost unactive. The three most active complexes (**184b**, **184d**, and **184h**) were tested at 90 °C to provide better discrimination of their activities, and **184d** was found to be optimal, in line with the increased basicity of the anionic group.

Finally, the crude cationic complex derived from **186** provided excellent catalytic activity, as 96% yield of the amine was obtained under the model conditions, in line with the optimal catalyst **184d**, derived for the *N*-acyliminoimidazolium ylide **97f**. This suggests that the nitrogen of the anionic group is the active ligand site for the borrowing hydrogen catalysis, as conjugation to the sulfonyl oxygen in catalyst **186** is not possible. Due to the instability and impossibility to isolate and characterize **186**, complex **184d** was selected to explore the potential of these new iridium(III) species as catalysts.

**Table 15.** Optimization of the reaction conditions

entry	X (mol %)	solvent	[ <b>162</b> ] (M)	T (°C)	yield (%) <sup>a</sup>
1	2	DCE	0.5	110	98
2	2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.5	110	91
3	2	MeCN	0.5	110	19
4	2	Toluene(Tol)	0.5	110	44-96 <sup>b</sup>
5	2	Tol/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1)	0.5	110	88
6	2	Tol/DCE(1:1)	0.5	110	90
7	2	PhCl	0.5	110	80(10) <sup>c</sup>
8	1	DCE	0.5	110	98
9	1	DCE	0.1	110	60
10	1	DCE	1	110	86
11	1	DCE	2	110	75

<sup>a</sup> Yield determined by <sup>1</sup>H NMR of the crude product using an internal standard. <sup>b</sup> Yields vary widely over numerous experiments. <sup>c</sup> Yield of imine by-product measured by <sup>1</sup>H NMR of the crude product using an internal standard.

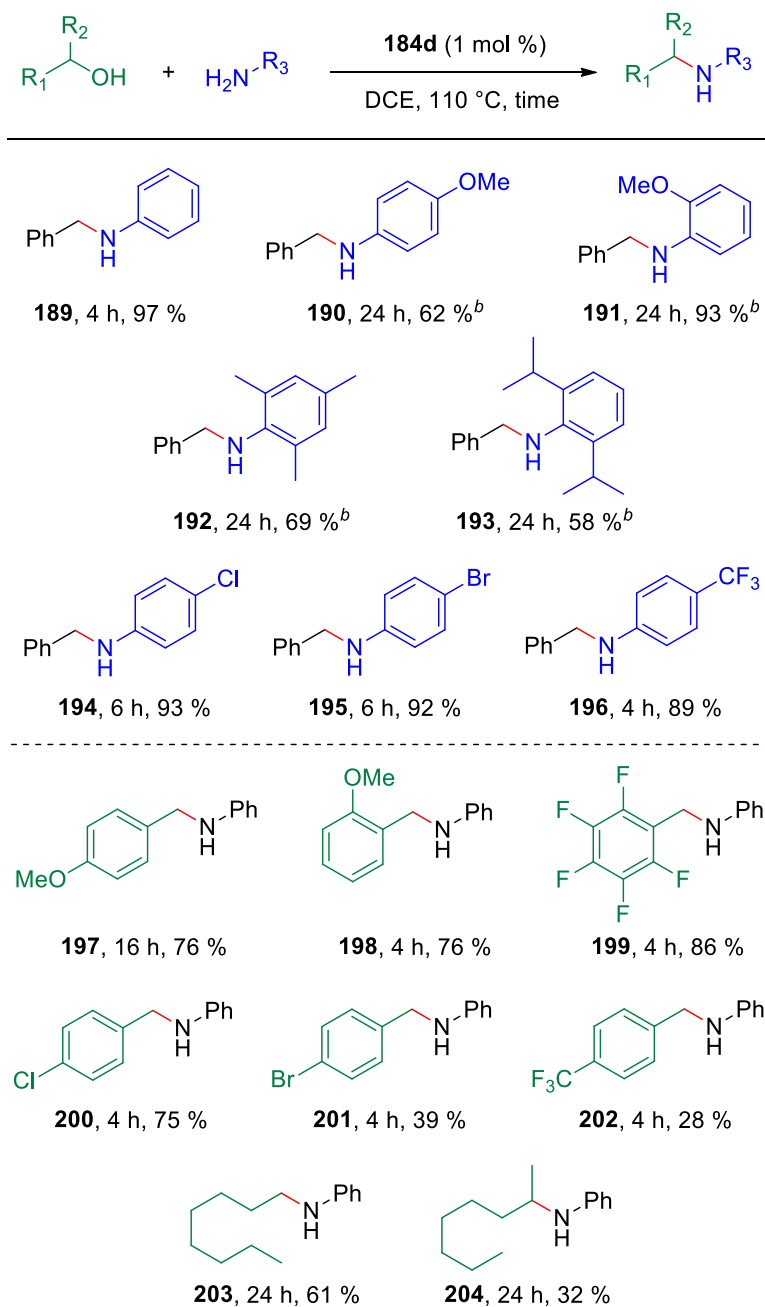
We next investigated the effect of a small set of modifications of the reaction conditions on the yields, the results are summarized in table 15. We first explored the impact of solvent. Compared to the optimal conditions (table 15, entry 1), the use of dichloromethane provided a similar reactivity profile and yield (table 15, entry 2). In contrast, the use of MeCN decreased drastically catalytic activity, and resulted in only 19% yield under the given conditions (110 °C, 1 h), this is most probably due to the complexing nature of this solvent. The use of toluene proved to be problematic, as yields over numerous experiments ranged from 44 to 96% (table 15, entry 4). We suspect the culprit to be the solubility of catalyst **184d**, as the latter was not soluble in toluene at room temperature. We found that the use of mixture of toluene and a halogenated solvent (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or DCE; table 15, entries 5 and 6) provided results equivalent to the optimal conditions. We also determined that chlorobenzene could be an acceptable solvent for the reaction,

although in this special case we discovered the presence of the imine by-product, indicative of a loss of dihydrogen in the process (table 15, entry 7). The decrease of the catalyst loading to 1 mol % provided identical results to the initial optimal conditions (table 15, entry 8). Using this lower catalyst loading, we finally evaluated the effect of concentration of the substrates (table 15, entries 9 to 11), and found that 0.5 M concentration was required to achieve optimal yield.

Using the optimized conditions determined in table 15 (entry 8), we next performed a selective scope study, both in terms of the alcohols and the anilines. Standard reaction times were increased between 4 to 24 hours to ensure complete conversion when possible. The results are summarized in scheme 35, and isolated yields are reported. For the synthesis of product **189**, catalyst **184d** is comparable to catalyst **175** from Martín-Matute (1 mol %, 2 h, 92%). We then investigated the effect of the modification of the steric and electronic properties of the aniline substrate on the reactivity. We found that more electron-rich anilines reacted more slowly than the reference aniline. The lower activity could be attributed to stronger binding ability of the aniline to the cationic iridium catalyst, leading to reversible inhibition, as reported by Martín-Matute and co-workers.<sup>15c</sup> This enhanced nucleophilicity of the aniline raised another synthetic challenge, as it reacted with 1,2-dichloroethane DCE to form the corresponding *N*-chloroethyl aniline. To circumvent these issues with these substrates, the reactions were conducted in PhCl for up to 24 h to obtain acceptable yields. As reported in table 15, entry 7, reaction performed in PhCl resulted in the presence of the imine by-product. This was even more pronounced for the electron-rich anilines, as we suspect the resulting imines to be even more difficult to reduce. For the sake of simplifying the isolation and report of yield of the desired products in these cases, the reaction medium was treated with a solution of NaBH<sub>4</sub> in acetic acid to reduce the remaining imine into the desired aniline. With this modified work-up, the products from electron-rich anilines were obtained with good yields (**190** and **191**). Sterically hindered anilines also required longer reaction times in chlorobenzene to achieve complete conversions (**192** and **193**). In contrast, electron poor anilines reacted swiftly and provided excellent yields of the desired substituted anilines products (**194-196**).

We next explored variations on the benzyl alcohol substrates. Electron rich derivatives were found to require longer reaction times to achieve complete amine alkylation (**197-198**). Interestingly, pentafluorobenzyl alcohol provided a very good yield of the desired product in short reaction time (**199**). The 4-chloro derivative also provided the alkylated product in good yield and short reaction time (**200**). Unfortunately, the 4-bromo and 4-trifluoromethyl were plagued with low yields, regardless of the reaction time. Finally, we investigated aliphatic alcohols as substrates. A very different reactivity profile was found

between 1- and 2- octanol, as the primary alcohol provided a fairly good yield of the desired product (**203**), but only a low yield was obtained with the secondary alcohol, even after 24 hours of reaction (**204**).

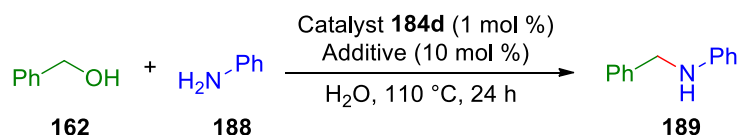


<sup>a</sup> Isolated yields reported. <sup>b</sup> Reaction performed in PhCl. Reductive work-up with NaBH<sub>4</sub> in AcOH used to reduce remaining imine byproduct prior to purification.

**Scheme 30.**

Interestingly, the secondary benzylic alcohol 1-phenylethanol was found to be completely unreactive under the reaction conditions. It seems that the low reactivity of secondary alcohols is thus mostly due to their increased steric hindrance. In contrast, Martín-Matute and co-workers reported the desired alkylation product from 1-phenylethanol and aniline, using catalyst **175** (2.5 mol %, 16 h, 110 °C, 87%). The increased sensitivity of catalyst **184d** to substrate size is most probably due to its own steric bulk around the NHC group, due to the mesityl group. As stated earlier, this amine alkylation method is a mass efficient process to access various substituted amine derivatives, with water as the sole by-product, with the exclusion of the solvent. Consequently, we investigated the ability of our optimal catalyst to promote the transformation in water, to further lower the environmental impact of the reaction conditions (table 16). Under the reaction conditions optimized for 1,2-dichloroethane the reaction did proceed, but resulted in a poor yield of the desired amine, and the presence of almost equal quantity of imine was observed by <sup>1</sup>H NMR (table 16, entry 1). To improve reduction of the imine and enhance yields, additives were tested, in sub-stoichiometric quantities.<sup>29</sup> Catechol and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> were found to be inefficient to improve the outcome of the reaction. Gratifyingly, the use of diphenyl phosphate resulted in a drastic improvement, yielding 86 % yield of the desired amine, with no trace of the imine (table 16, entry 4). This result is comparable to what is reported for catalyst **181** from Ke and co-workers (2 mol %, 24 h in water, 90%). Our catalyst is thus compatible with water as a solvent, at the cost of longer reaction time and the requirement to use a small quantity of an acidic additive.

**Table 16.** Reaction in water



entry	additive	yield (%) <sup>a</sup>
1	-	17(16)
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17(6)
3	Catechol	10(5)
4	(PhO) <sub>2</sub> P(O)OH	86

<sup>a</sup> Yield determined by <sup>1</sup>H NMR of the crude product using an internal standard, the values reported in parentheses are of the measured imine by-product.

<sup>29</sup> Afanasenko, A.; Yan, T.; Barta, K. Amination of β-hydroxyl acid esters via cooperative catalysis enables access to bio-based β-amino acid esters. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 127.

## CONCLUSIONS

In conclusion, we have developed two distinct synthetic procedures to access iridium(III) complexes with anionic NHC ligands derived *N*-iminoimidazolium ylides. Of particular interest, we have now optimized a protocol that allow access to transition-metal complexes by direct deprotonation of the corresponding ylides and subsequent halogen/anionic NHC exchange. A key advantage of these proligands is their ease of access through a convergent synthesis. By using readily available starting materials, we were able to develop a set of cationic complexes, with a wide range of steric and electronic properties on the anionic NHC ligand. The catalytic activities of these complexes were evaluated in the amine alkylation reaction of anilines relying on borrowing hydrogen catalysis. While the insight gained is still limited, the high catalytic activity of complex **185** strongly suggests that the exocyclic nitrogen of the anionic group is the ligand atom actively involved in catalysis. The optimal catalyst provided high yields of the desired alkylation products under simple reaction conditions. We found that a more basic anionic tether and a fully dissociated counter-anion provided increased catalytic activity. Finally, we found the optimal catalyst to remain efficient when performing the reaction in water, through the addition of diphenyl phosphate as an additive. Of particular interest, our catalysts require a bulky aromatic *N*-group on the imidazolidene ring, which could prove useful for the future design of chiral variants of such catalysts.

## ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, the Canada Foundation for Innovation (CFI), the FRQNT Centre in Green Chemistry and Catalysis (CGCC), and the Université de Sherbrooke. We thank Daniel Fortin for the X-ray analyses.

### 3.6 Conclusion

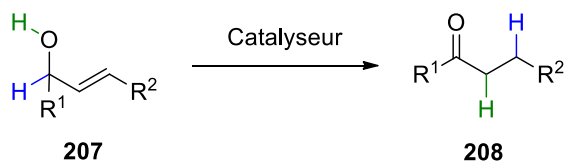
Des catalyseurs d'iridium(III) comportant des ligands NHC anioniques reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium ont été proposés. Ils catalysent efficacement l'alkylation d'amines par catalyse par emprunt d'hydrogène. Une méthodologie dans un solvant aqueux a été développé en utilisant un additif acide et délivre l'amine alkylée dans de bons rendements. Contrairement au reste de la littérature notre complexe le plus efficace impose une forte gêne stérique à son environnement. Nous souhaitons donc développer une variante chirale pour effectuer de la catalyse par emprunt d'hydrogène de manière énantioselective. Dans un premier temps une étude des diverse réaction exploitant la catalyse par emprunt d'hydrogène sera effectuée.



## CHAPITRE 4. APPLICATIONS POTENTIELLES DANS LE PIÉGEAGE D'ÉNOLATES D'IRIDIUM(III) À L'AIDE D'IODE HYPERVALENT

### 4.1. Introduction

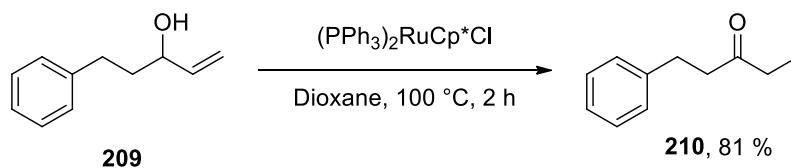
La catalyse par emprunt d'hydrogène est une stratégie puissante pour la synthèse de composés structurellement avancés. L'une des applications les plus populaires de cette stratégie, l'alkylation d'amines, a été exploitée et rapporte au chapitre 3. Une autre application qui ne cesse d'évoluer depuis les années 2000 est l'isomérisation d'alcools allyliques en dérivés carbonyle par emprunt d'hydrogène. Cette transformation permet l'interconversion de groupes fonctionnels où l'alcool allylique joue le rôle de carbonyle masqué. La facilité de synthèse et la disponibilité des alcools allyliques permettent donc l'accès à une large gamme de dérivés carbonylés de manière très sélective [4.1].



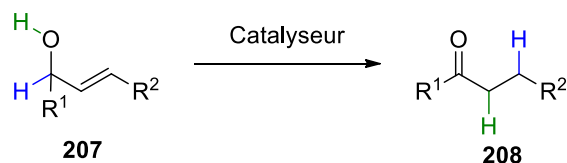
[4.1]

#### 4.1.1 Isomérisation d'alcools allyliques

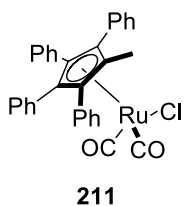
L'isomérisation d'alcools allyliques a été proposée par le groupe de Trost en 1993.<sup>99</sup> La réaction, catalysée par un complexe de ruthénium(II), permettait l'isomérisation à 100 °C dans le dioxane du composé **209** sans autre formation de produits secondaires. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées dans l'espoir de proposer un système catalytique efficace à basse température et supportant des conditions aqueuses. Diverses méthodologies utilisant des métaux de transition ont été proposées, dont certains sont présentés dans la figure 31.



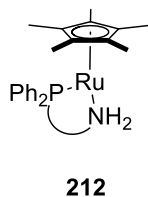
[4.2]



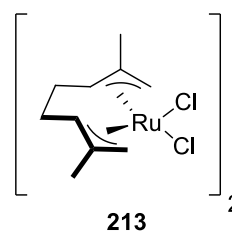
Martin-Matute 2005



Ikariya 2005



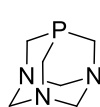
Cadierno, 2005



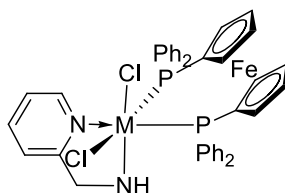
Martin Matute 2005

$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$

**214**

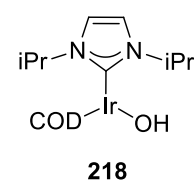


Baratta, 2012

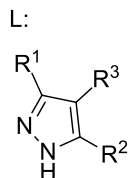
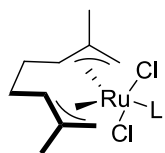


M = **216** Ru, **217**, Os

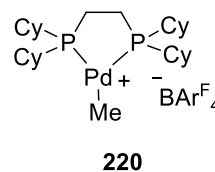
Nolan 2014



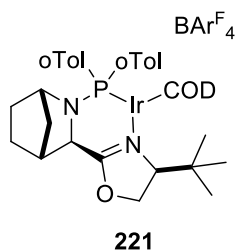
Variation par Lledòs en 2011



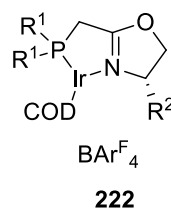
Mazet, 2014



Anderson



Mazet

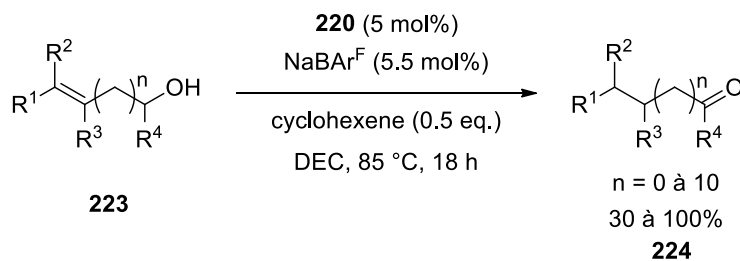


R<sup>1</sup> = Cy, R<sup>2</sup> = *i*Pr  
 R<sup>1</sup> = *t*Bu, R<sup>2</sup> = *i*Pr  
 R<sup>1</sup> = Cy, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Ph  
 R<sup>1</sup> = *t*Bu, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Ph  
 R<sup>1</sup> = Cy, R<sup>2</sup> = *i*Pr  
 R<sup>1</sup> = *t*Bu, R<sup>2</sup> = *i*Pr  
 R<sup>1</sup> = 1-Ad, R<sup>2</sup> = *i*Pr  
 R<sup>1</sup> = Cy, R<sup>2</sup> = *t*Bu  
 R<sup>1</sup> = *t*Bu, R<sup>2</sup> = *t*Bu  
 R<sup>1</sup> = 1-Ad, R<sup>2</sup> = *t*Bu

**Schéma 31.**

En 2005, le groupe de Martín-Matute a publié un catalyseur de ruthénium **211** capable d'isomériser les alcools secondaires avec d'excellents rendements, à température ambiante dans le toluène.<sup>100</sup> La même année, le groupe d'Ikariya a proposé des complexes **212** présentant des ligands « pincer » très efficaces.<sup>101</sup>

Une autre contribution intéressante, la même année, est celle du groupe de Cadierno.<sup>102</sup> Le dimère de ruthénium **213** proposé est capable de catalyser l'isomérisation d'alcools secondaires dans le THF et dans l'eau. Bien qu'un léger chauffage à 75 °C soit nécessaire, il est intéressant de noter que les rendements sont significativement meilleurs dans l'eau que dans le solvant organique. Une variation de ce système catalytique (**219**) a été proposée par Lledós en 2011.<sup>103</sup> L'introduction d'un ligand dérivé de la pyrazole permet une conversion complète d'alcools secondaires en une heure. On note en particulier d'excellents rendements pour la conversion d'alcools allyliques encombrés moyennant une augmentation de la charge catalytique à 5 mol%. L'année suivante, le groupe de Baratta a rapporté des complexes de ruthénium **216** et d'osmium **217** multitâches dans l'interconversion alcools – carbonyles.<sup>104</sup> Très efficaces dans l'hydrogénation par transfert d'hydrogène, ces catalyseurs se démarquent par leur réactivité dans l'isomérisation d'alcool allyliques secondaires dans le tert-butyl alcool. À noter que la variante ruthénium est bien plus efficace que la variante osmium, ne nécessitant qu'un léger chauffage et présentant des rendements quantitatifs. Très récemment, une variation présentant un ligand acétylacétone (acac) du complexe de Cadierno a permis l'isomérisation d'alcool dans d'excellents rendements dans un milieu cellulaire.<sup>105</sup> Les systèmes utilisant des complexes de ruthénium sont nombreux et variés, pourtant d'autres métaux ont été utilisés avec succès dans les tests d'isomérisation. Martín-Matute a présenté en 2005 un complexe de rhodium(I) **214** qui, couplé au ligand PTA (**215**), permet l'isomérisation dans l'eau à température ambiante.<sup>106</sup> Le groupe de Mazet, en 2014, a publié l'un des seuls catalyseurs de palladium (**220**) proposés pour cette transformation. Formé *in-situ*, ce palladium cationique est capable d'isomériser efficacement des alcools primaires et secondaires. De manière très intéressante, cette méthodologie permet l'isomérisation d'oléfines fonctionnalisés à distance [4.3].<sup>107</sup>

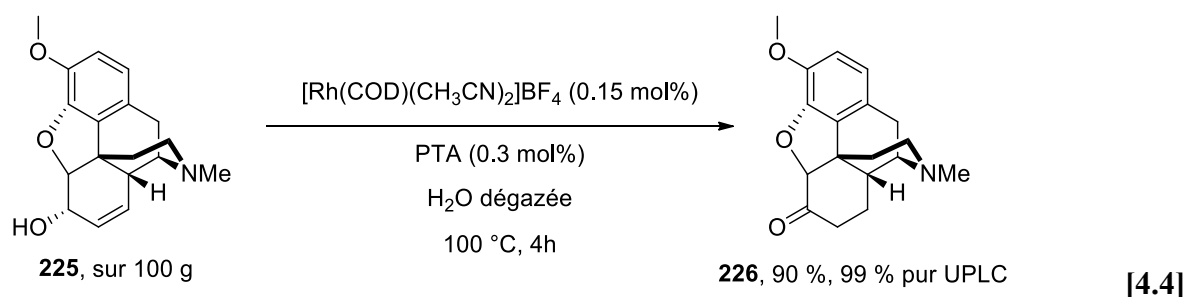


[4.3]

Des complexes d'iridium ont été testés avec succès. Nolan a présenté en 2014 un système NHC-Ir(I) efficace ne nécessitant que 0.1 mol% de charge catalytique et un chauffage dans un micro-onde à 140 °C.<sup>108</sup> En 2016, le groupe de Martín-Matute a publié l'utilisation du complexe commercial [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> pour l'isomérisation efficace d'alcool allylique dans un système biphasique.<sup>109</sup> Durant la dernière

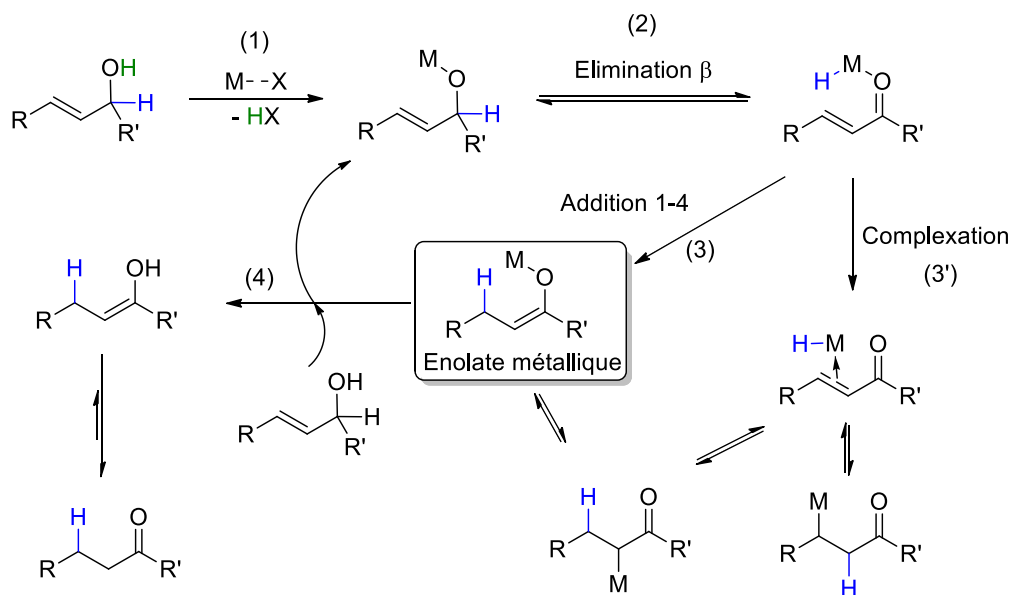
décennie, de nombreuses avancées proposant des complexes chiraux ont permis l'isomérisation énantiosélective d'alcools substitués. De nombreux exemples ont été publiés par le groupe de Mazet.<sup>110</sup> Le complexe dérivés de **222** possédant des groupements encombrés alkyles sur le phosphore ont permis l'isomérisation du 4-méthyl-3-phényl-pent-2-èn-1-ol avec d'excellents excès énantiomériques. Le groupe d'Anderson a publié le composé **221** qui, par ajout de H<sub>2</sub>, permet l'isomérisation avec de parfaits excès énantiomériques du 4-méthyl-3-phényl-pent-2-èn-1-ol.<sup>111</sup> Le groupe de Sowa Jr. a publié l'isomérisation de dérivés du géraniol utilisant le complexe Ru(COD)Cl<sub>2</sub> avec le ligand (*S*)-T-BINAP ou (*S,S*)-*t*-PrDuPhos avec d'excellents rendements et excès énantiomériques.<sup>112</sup>

D'un point de vue synthétique, il est possible de profiter de la différence de réactivité entre l'alcool allylique et le carbonyle correspondant pour planifier la synthèse de composés avancés. De plus, la possibilité d'apporter simplement de la chiralité à la molécule cible par isomérisation est un outil puissant pour les chimistes de synthèse. Ainsi, en 2015, Martín-Matute rapporte la synthèse de l'hydrocodone par isomérisation de la codéine en utilisant le complexe **214**. Le groupe rapporte la formation de l'hydrocodone [4.4] en quatre heures à partir de 100 g de l'alcool allylique correspondant avec un rendement de 90 % et une pureté déterminée par UPLC de 99 %.<sup>113</sup>



Le mécanisme de la transposition a longtemps été discuté et dépend de la substitution de l'alcool isomérisé, du milieu de la réaction et du ligand utilisé (schéma 32.). Les travaux de Martín-Matute en 2016 pointent vers la formation d'un énolate d'iridium.<sup>114</sup> La première étape du mécanisme est l'arrachement du proton de l'alcool par une espèce de type M-X, qui peut être la base ajoutée, une partie anionique sur le complexe ou bien un halogénure présent sur certains complexes (1). La prochaine étape est l'élimination de l'hydrure en beta de l'oxygène (2). L'énone obtenue peut subir deux transformations distinctes. La première est la réduction de l'énone par l'attaque 1-4 de l'hydrure métallique (3) menant à la formation d'un énolate métallique O-lié qui se verra protoner par une autre molécule d'alcool allylique (4). L'autre chemin mécanistique passe par la complexation de la double liaison de l'énone par l'hydrure métallique (3'). Une insertion de l'hydrure dans la double liaison forme un énolate métallique C-lié qui

se fera à son tour protoner par l'alcool de départ, formant ainsi la cétone correspondante. Le passage par un énolate suggère la possibilité de piéger cet énolate avec un électrophile permettant ainsi de former un carbonyle fonctionnalisé en alpha en partant d'un alcool allylique.

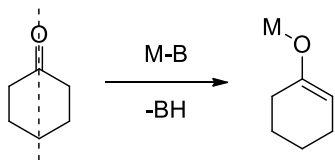


**Schéma 32.**

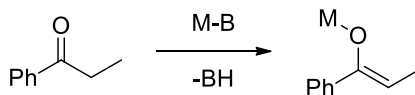
#### 4.1.2. Exploitation de l'énolate catalytique (latent) : formation de cétone $\alpha$ -substituée

L'addition d'un électrophile sur un intermédiaire énolate est une réaction connue depuis les premiers jours de la chimie organique. Il semble donc alambiqué d'utiliser un métal de transition pour effectuer une réaction d'apparence aussi triviale. Cependant, l'isomérisation-fonctionnalisation d'alcool allylique présente des avantages indéniables (figure 45). Historiquement, la fonctionnalisation en position alpha de cétones débute par la formation de l'énolate correspondant. Or, à moins de travailler avec des cétones symétriques (1), des cétones possédant un groupement non-énolisable (2) ou bien au contraire un groupement très facilement énolisable face à l'autre groupement (3), il n'est pas possible de contrôler efficacement la régiochimie de formation de l'énolate. L'étendue réactionnelle permettant de former des cétones substituées en position alpha à partir de cétones est donc limitée (4). La stratégie de piégeage de l'intermédiaire énolate au cours de l'isomérisation offre un contrôle total de la régiochimie (5). De plus, les alcools allyliques sont des composés disponibles ou bien aisément synthétisables.<sup>115</sup> L'étendue de réaction atteignable avec cette méthode est donc conséquente.

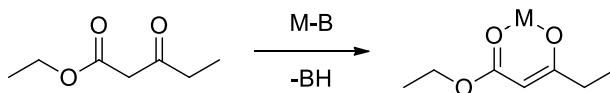
1) Symétrie



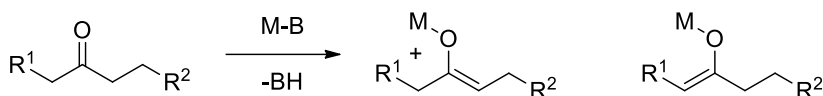
2) Groupement non énolisable



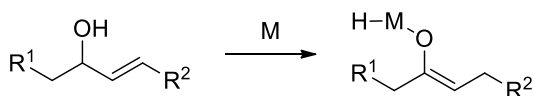
3) Régiochimie de déprotonation préférentielle



4) Mélange de régioisomère par déprotonation

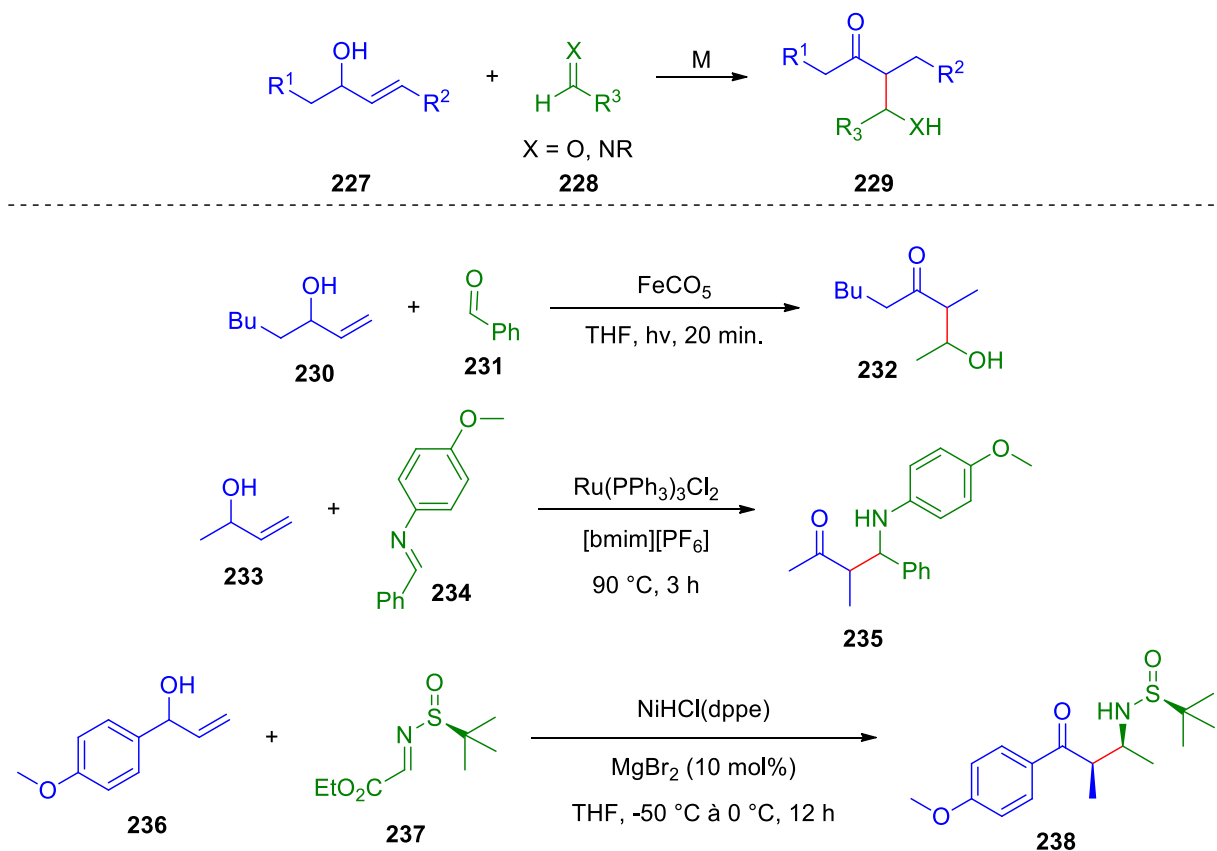


5) Régiochimie parfaitement contrôlée



**Figure 45.** Avantage de l'isomérisation face à la déprotonation

De nombreux groupes ont exploité la formation de l'énolate métallique pour former des cétones fonctionnalisées (schéma 33). Le premier type de réaction étudié a été la réaction de type aldol, donc réaction de l'énolate métallique sur un carbonyle. Le premier exemple dans la littérature est rapporté par le groupe de Grée.<sup>116</sup> Un complexe de fer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a été utilisé pour coupler des alcools allyliques aliphatiques avec une variété d'aldéhydes. Les produits d'Aldol ont été obtenus avec de bons rendements. Des traces de produits d'isomérisation ont aussi été détectées. Le groupe de Li a rapporté l'utilisation d'imine comme électrophile compatible.<sup>117</sup> Grâce à cette méthode, le groupe de Grée a rapporté la formation de produits de Mannich avec de très bons rendements par l'intermédiaire d'un catalyseur de ruthénium.<sup>118</sup>



Le groupe de Martín-Matute a rapporté de nombreux exemples de méthodologies d' $\alpha$ -halogénéation entre les années 2011 et 2018 (schéma 34), catalysée par le complexe  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ . Le premier en date est la fluoration de l'intermédiaire énolate en utilisant du SelectFluor.<sup>119</sup> D'autres sources de fluor tel que le NFSI et NFPY n'ont pas fourni de résultats satisfaisants. L'utilisation d'eau déionisée est recommandée pour obtenir des conversions satisfaisantes.

Les cétones  $\alpha$ -fluorées ont été obtenues avec de bons rendements malgré la formation de sous-produits d'isomérisation. En 2013, le groupe a rapporté la formation de carbonyles  $\alpha$ -chlorés par l'action conjointe de  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  et de NCS dans un mélange THF et eau.<sup>120</sup> Les rendements sont excellents, autant pour les alcools allyliques primaires que secondaires. Le groupe a aussi rapporté la formation d'aminothiazole par l'addition de thiourée sur les composés carbonyles  $\alpha$ -chlorés, permettant ainsi la formation rapide d'une large bibliothèque d'hétérocycles substitués. L'année suivante, le groupe a tenté la bromation par le NBS, hélas sans succès notable. Cependant le composé **242**, synthétisable par le NBS a permis la conversion d'alcools allyliques en cétones  $\alpha$ -bromées avec d'excellents rendements en seulement trois heures à température ambiante.<sup>121</sup> L'analogue iodé du composé **243** a permis au groupe de former efficacement les

composés carbonyles  $\alpha$ -iodés en 2017.<sup>122</sup> Dans un souci d'économie d'atome, le groupe rapporte l'année suivante l'utilisation de  $I_2$  comme agent iodant.<sup>123</sup> La réussite de cette méthodologie vient de l'addition d'un faible oxydant tel que le  $NaNO_2$  en quantité catalytique et d'oxygène atmosphérique. L'oxydant ajouté va régénérer le  $I_2$  en quantités sous-stœchiométriques, nécessaires à la réaction, tandis que l'oxygène ambiant va régénérer l'oxydant catalytique. Devant la grande instabilité de certains produits finaux, le groupe a opté pour un parachèvement à base d'amine, menant à la formation par substitution nucléophile de composés carbonyles  $\alpha$ -aminés. Ce système représente donc une méthodologie efficace de formation de lien C-N.

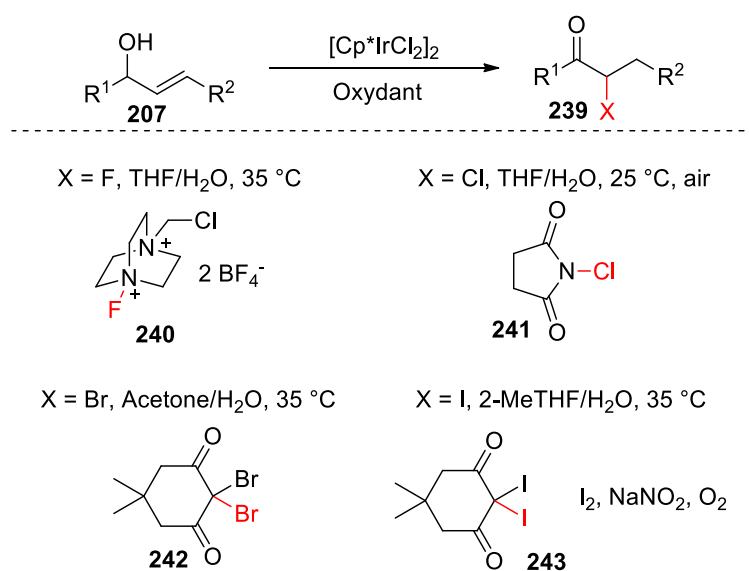


Schéma 34.

En 2018, le groupe de Martín-Matute publie la synthèse de dérivés acyloïne non symétriques par oxydation de l'intermédiaire énolate d'iridium (schéma 35).<sup>124</sup> Le 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxoammonium a permis la formation de l'acyloïne-**246** avec des rendements corrects dans un mélange THF/eau à 35 °C. Un parachèvement au zinc dans l'acide acétique à température ambiante permet l'obtention rapide, dans des rendements acceptables en 2 étapes, d' $\alpha$ -hydroxy cétones non symétriques avec une régiochimie parfaitement contrôlée.

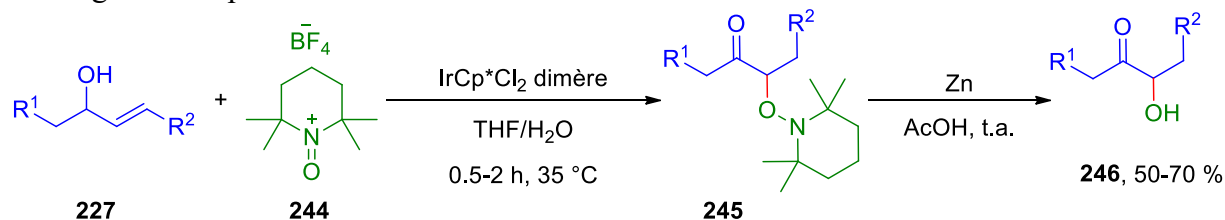
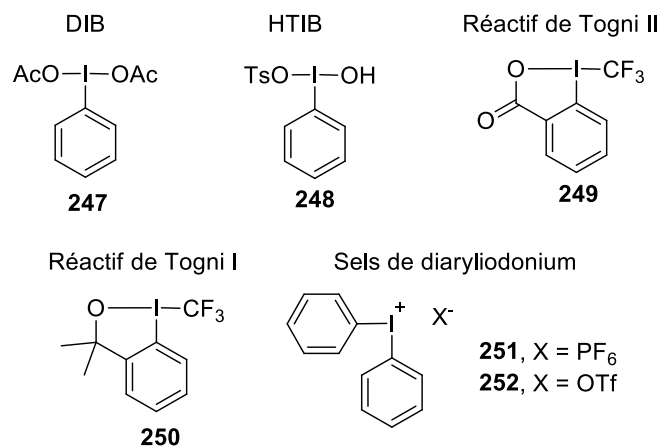


Schéma 35.



### 4.1.3. $\lambda^3$ -iodanes

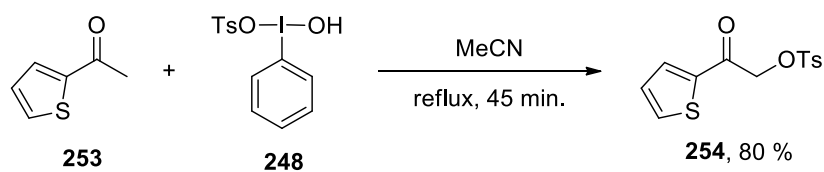
Comme nous l'avons présenté précédemment, il est possible de piéger l'énolate métallique formé durant l'isomérisation d'alcool allylique. L'énolate peut être piégé par divers composés électrophiles et/ou oxydants et ne présente pas une basicité aussi importante que celle attendue pour des énolates alcalins. Dans un souci d'offrir une méthode permettant d'atteindre de nombreuses structures avancées par piégeage d'un énolate faiblement basique, il est intéressant de considérer une classe d'électrophiles et oxydants très versatile que sont les composés d'iode hypervalents, notamment les  $\lambda^3$ -iodanes.<sup>125</sup> Communément de degré d'oxydation +1, l'iode peut atteindre les états d'oxydation de +III, +V et +VII. Le périodinanane de Dess-Martin, couramment utilisé dans les réactions d'oxydation d'alcools, est un exemple classique de composé d'iode hypervalent +V. L'iode +VII est représenté par le périodate de sodium permettant le bris oxydatif de lien C-C des diols vicinaux. Dans ce document, nous allons nous concentrer sur les espèces d'iode(+III), autrement nommées  $\lambda^3$ -iodanes et plus particulièrement sur le diacétoxyiodobenzène (DIB), l'hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene (HTIB), les réactifs de Togni I et II ainsi que les sels de diaryliodonium (figure 46).



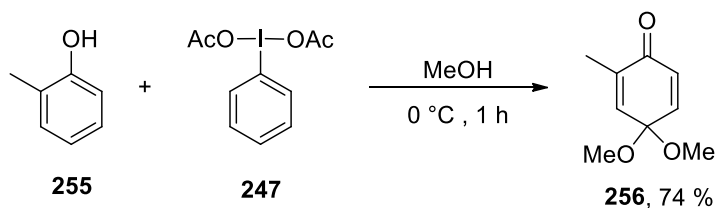
**Figure 46.** I-iodanes utilisés dans nos recherches

Les  $\lambda^3$ -iodanes démontrent une vaste gamme de réactivité. Ils sont connus pour être des oxydants efficaces, notamment pour les alcools. Ce sont aussi des composés de choix pour la fonctionnalisation en position alpha de composés carbonylés [4.5] comme l'a présenté le groupe de Koser en 1982.<sup>126</sup> Ils sont aussi très utilisés dans les réactions de désaromatation phénoliques [4.6].<sup>127</sup> Les composés de Togni sont principalement utilisés dans les réactions de trifluorométhylation de nucléophile [4.7].<sup>128</sup> Les diaryliodonium sont utilisés comme agents arylants [4.8],<sup>129</sup> mais peuvent aussi être vus comme acides de

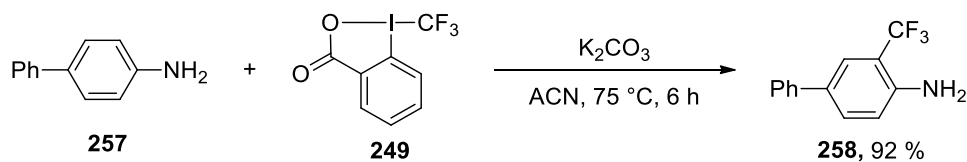
Lewis<sup>130</sup> ou bien donneurs de lien halogène<sup>131</sup>. Finalement, les  $\lambda^3$ -iodanes sont connus pour réagir efficacement avec des nucléophiles. Dans le cadre de ce chapitre, un nucléophile intéressant à considérer est l'éther d'énol silylé [4.9] de par sa similarité avec l'énolate d'iridium à piéger.<sup>132</sup>



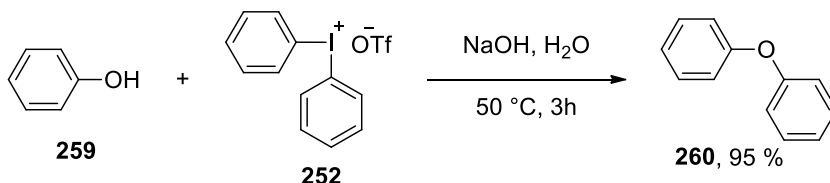
[4.5]



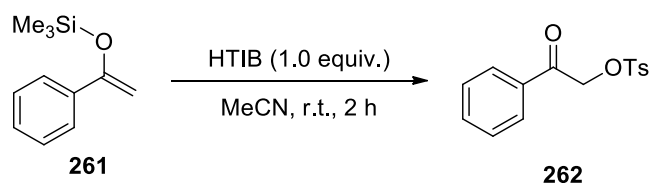
[4.6]



[4.7]

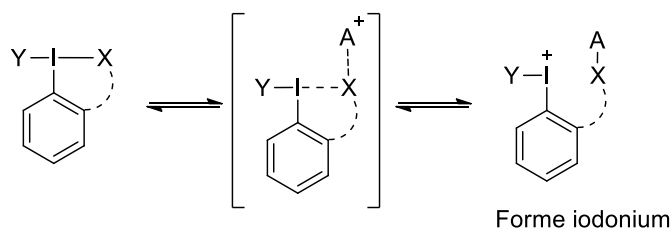


[4.8]



[4.9]

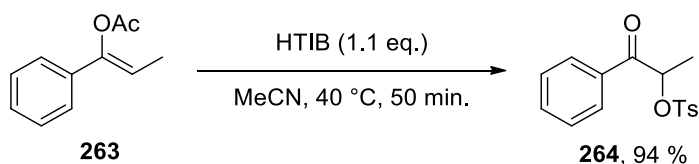
Il a été démontré que l'espèce active lors d'une réaction avec les  $\lambda^3$ -iodanes était l'iodonium formé (schéma 36.) par perte d'un ligand sur l'iode.<sup>133</sup> C'est pourquoi il est parfois nécessaire d'utiliser des activateurs permettant la formation de l'espèce iodonium. Les activateurs classiques pour les espèces d'iode hypervalente sont les acides de Brønsted (APTS, acide acétique,  $\text{HBF}_4$ ), les acides de Lewis ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) et les ponts hydrogènes formés avec le solvant (eau, phénol, TFE, HTIB).



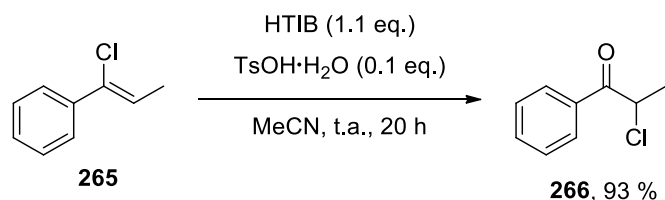
**Schéma 36.**

## 4.2. Objectifs de recherche

Notre groupe de recherche a développé une certaine expertise dans le développement de procédés d'oxydation de dérivés d'énols en utilisant des composés d'iode(III) ([4.10] et [4.11]).<sup>134</sup>



[4.10]



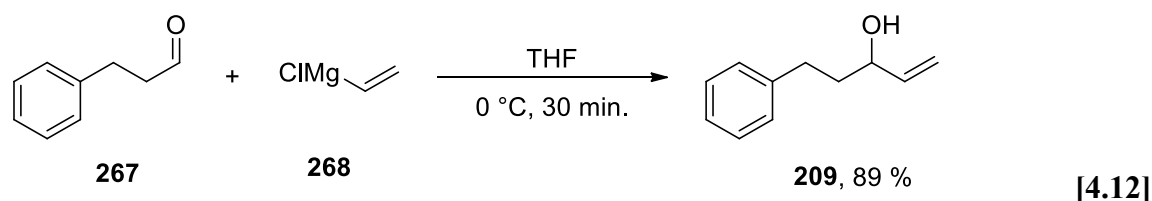
[4.11]

Dans cette optique, et au vu de la possibilité de piéger l'énolate d'iridium formé lors de l'isomérisation d'un alcool allylique par un électrophile ou un oxydant, nous avons envisagé utiliser des  $\lambda^3$ -iodanes comme nouveaux pièges pour les énolates d'Ir(III). La conception d'une méthode générale de piégeage de l'énolate par les différents types  $\lambda^3$ -iodanes permettrait la fonctionnalisation en position alpha de cétones par un large éventail de réactifs. Le réactif de Koser et le DIB nous permettrait de former efficacement et de manière parfaitement contrôlée des acyloïnes. Les réactifs de Togni permettraient l'introduction d'un groupement  $\text{CF}_3$ . Ces deux propositions sont très importantes en chimie médicinale vu la récurrence de tels groupements.<sup>135</sup> L'utilisation de sels de diaryliodonium permettrait l'introduction de groupements aromatiques en position alpha de cétones. L'objectif de recherche sera donc de piéger l'énolate d'iridium par des réactifs  $\lambda^3$ -iodane (HTIB, DIB, réactifs de Togni type I et type II et sels de diaryliodonium). Pour cela, une réaction modèle sera sélectionnée et les conditions de réactions (température, temps et solvant) ainsi que différents activateurs seront considérés.

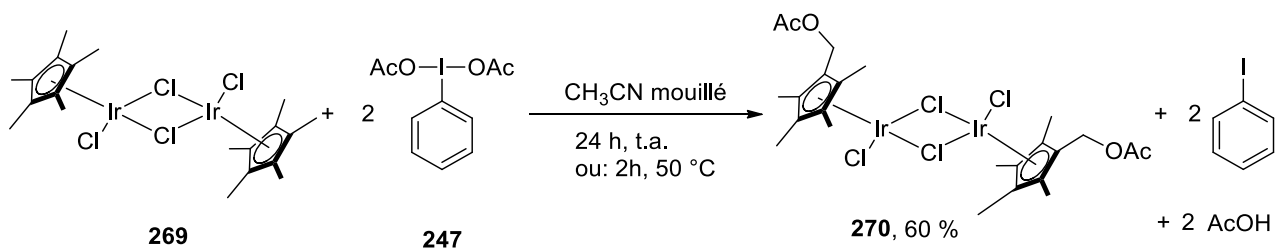
### 4.3. Piégeage d'énolate d'iridium

#### 4.3.1. Paramétrisation de la réaction

Le substrat considéré est l'alcool allylique **209** au vu de sa représentation dans la littérature. Il est suffisamment lourd pour ne pas être volatile et donc présenter des problèmes d'isolation. Il est résistant face à l'oxydation à l'air et peut donc être manipulé sans précaution particulière. De plus, il est facilement synthétisable par l'attaque d'un réactif de Grignard allylique sur l'aldéhyde correspondant, tous deux étant commerciaux et peu dispendieux.

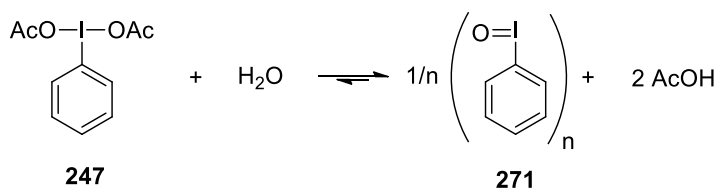


Le catalyseur choisi est le complexe d'iridium commercial  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ . Bien que dispendieux, il s'agit d'une source d'Ir(III) proche des NHC-Ir(III) anioniques caractérisés dans le chapitre précédent et sert donc de bonne base de comparaison. Il s'agit aussi du catalyseur utilisé par le groupe de Martín-Matute dans la réaction d'isomérisation d'alcools allyliques en cétones, sa réactivité est donc extensivement connue. Comme décrit dans l'objectif de recherche, différents types de  $\lambda^3$ -iodane seront considérés indépendamment les uns des autres. De ce fait, les conditions de réaction ainsi que les activateurs utilisés seront spécifiques à chaque  $\lambda^3$ -iodane présentés. Il est néanmoins nécessaire de tenir compte de certaines réactions parallèles pouvant avoir lieu. En effet, la présence dans le même milieu d'un métal de transition de degré d'oxydation +III et d'un iode hypervalent lui aussi +III soulève des difficultés particulières de compatibilité, du a des transferts monoélectroniques, qu'il a été nécessaire de résoudre. Un exemple connu de chemin de dégradation de l' $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  avec un composé  $\lambda^3$ -iodane est la fonctionnalisation des méthyles du ligand pentaméthylcyclopentadiényle par le réactif DIB.<sup>136</sup> Le composé **270**, ainsi que les deux équivalents d'acide acétique ont été détectés par RMN dans le  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



[4.13]

Fait intéressant, aucune réaction entre le Ir(III) et le DIB n'a été observé dans des conditions complètement anhydre. Il est supposé que le DIB dégrade en milieux aqueux en iodosobenzène et en acide acétique. Pour confirmer cette hypothèse **270** a été formé à partir de **269** et de l'iodosobenzène commercial dans un excès d'acide acétique. Des ajouts subséquents de DIB sur **270** mène à une nouvelle oxydation d'un autre méthyl du ligand Cp\*<sup>OAc</sup>. Il sera intéressant de constater si les  $\lambda^3$ -iodanes considérés auront la même réactivité avec l'énolate d'iridium que l'on cherche à oxyder.



[4.14]

Afin de déterminer efficacement la conversion et le rendement des différents tests, nous avons effectué de la RMN <sup>1</sup>H quantitative par l'ajout d'un étalon interne, le 1,3,5-triméthoxybenzène. Cet étalon interne a l'avantage d'être commercialement disponible, peu coûteux et d'avoir une intensité remarquable en RMN de deux singulets intégrant respectivement pour 3 et 9 protons. Afin d'éloigner tout doute quant aux possibles réactions de désaromatisation envisageables entre l'étalon et les  $\lambda^3$ -iodanes, nous avons testé sa comptabilité avec chaque iode hypervalent considéré. Dans tous les cas, aucune dégradation n'a été observée en 48 heures de co-habitation. Mécanistiquement, nous supposons que le catalyseur d'iridium réagit avec l'alcool de la même manière que dans les réactions d'isomérisation (schéma 37), c'est-à-dire : complexation à l'insaturation de l'alcool allylique, (1) oxydation de l'alcool, (2) attaque 1-4 de l'hydrure sur l'énone formé et obtention de l'énolate d'iridium. Cet énolate devrait effectuer une attaque nucléophile (3) sur le  $\lambda^3$ -iodanes préalablement activé pour former l'intermédiaire **279** qui, après élimination réductrice (4), mènera au produit voulu.

De nombreux produits secondaires ont été détectés au cours des réactions. Étant communs à tous les  $\lambda^3$ -iodanes, ils seront présentés et rationalisés ici. Le sous-produit le plus fréquemment rencontré est le

produit d'isomérisation, la cétone **278** obtenue par protonation de l'énolate (6). Suivant l'oxydation de l'alcool, il est possible d'obtenir l'énone **274** correspondante par dé-complexation de l'iridium (5). Cette réaction parasite est particulièrement présente dans les solvants complexant (THF, ACN). Un autre sous-produit qui semble présent par RMN  $^1\text{H}$  est la cétone  $\alpha$ -chlorée **280**.<sup>137</sup> Sa caractérisation n'a pas été rapportée dans la littérature, mais les signaux observés par RMN  $^1\text{H}$  sont en accord avec les signaux prédits par calculs pour **280**, ainsi qu'avec les signaux de la 3-chloro-1-phényl-butan-2-one, qui est structurellement très proche de **280**. Sa formation peut être rationalisée par l'attaque d'un ligand chlorure du catalyseur d'iridium sur l'intermédiaire très électrophile **279**. De plus, ce produit se forme à hauteur de 5 %, ce qui représente exactement le chargement en iridium utilisée. Pour finir, les spectre RMN présentent de signaux larges attribuables à des produits de polymérisation de l'alcool allylique catalysée par le  $\lambda^3$ -iodanes et l'iridium(III). Ceci explique les faibles rendements dans les produits voulus, malgré les hautes conversions mesurées. La formation de ces polymères est expliquée par les réactions d'aldol et de Michaël possibles entre les différents intermédiaires de réactions.

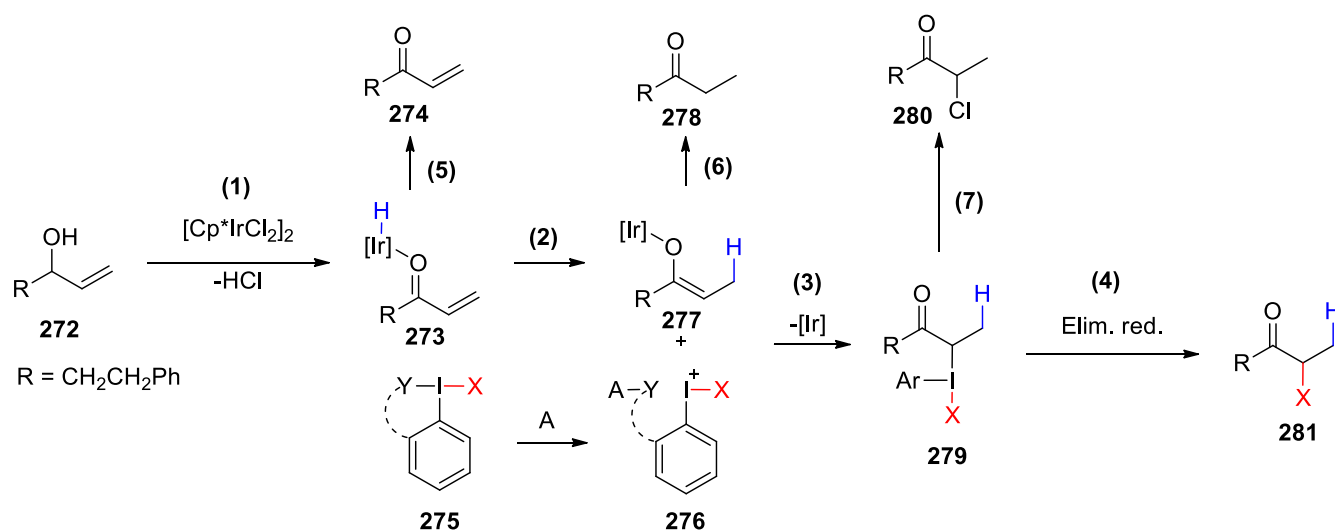
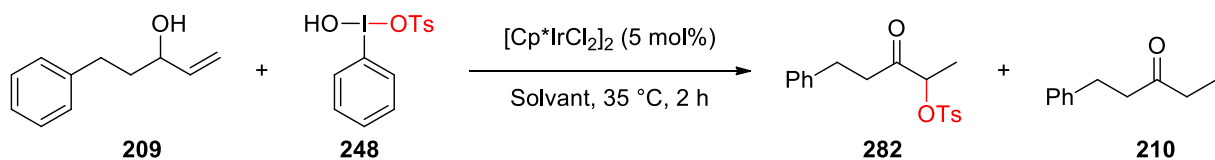


Schéma 37.

#### 4.3.2. [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzène

L'[hydroxy(tosyloxy)iodo]benzène, ou HTIB, est un réactif de choix dans les réactions d' $\alpha$ -tosyloxysation de cétones et permettrait la formation facile et régiocontrôlée d'acyloïnes à partir d'un alcool allylique.

**Tableau 17.** Résultats des tests de piégeage par le HTIB



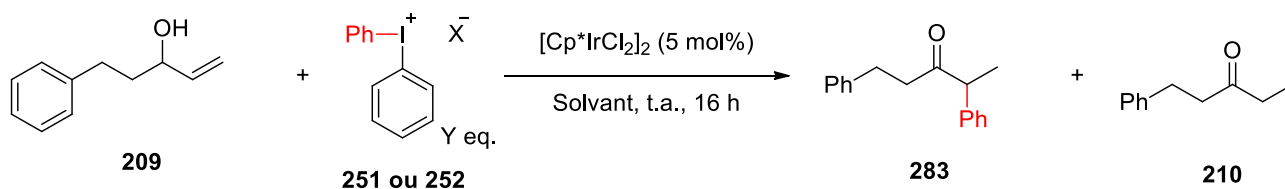
Entrée	Solvant	Conversion (%)	<b>282</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	THF	100	0	100
3	DCM	100	0	15

Deux tests ont été effectués avec le réactif de Koser, à 35 °C pendant 2 heures dans le DCM et le THF. Les deux tests sont revenus négatifs. Seule la cétone a été observée en plus de la polymérisation. Au vu de ce résultat, le HTIB a été abandonné.

#### 4.3.3. Sels de diaryliodonium

Les sels de diaryliodonium sont des réactifs particuliers de la famille des  $\lambda^3$ -iodanes. Disponibles sous forme de sels, ces composés ne requièrent donc pas d'activation préalable pour atteindre la forme active iodonium. Ces réactifs sont particulièrement utilisés en tant qu'agents d'arylation électrophile. Ainsi, utiliser des sels de diaryliodonium nous permettrait de fabriquer facilement des  $\alpha$ -aryl cétones de manière régiosélective.

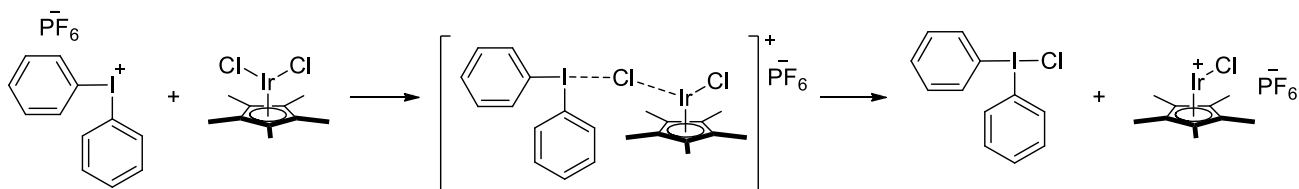
**Tableau 18.** Résultats des tests de piégeage par des sels de diaryliodonium



Entrée	Sel	Y (eq.)	Solvant	Conversion (%)	<b>283</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	Aucun	Aucun	DCM	57	0	26
2	$\text{Ph}_2\text{IPF}_6$	1	DCM	100	0	62
3	$\text{Ph}_2\text{ICl}$	1	DCM	7	0	0
4	$\text{Ph}_2\text{IPF}_6$	1	ACN	100	0	63
5	$\text{Ph}_2\text{IPF}_6$	0.3	ACN	100	0	70
6	$\text{AgPF}_6$	0.3	DCM	100	0	12

Malgré toutes nos tentatives, aucun produit d'arylation n'a été obtenu, que ce soit avec le sel de diaryliodonium **251** ou **252**. Cependant, ces tests ont mis à jour une réactivité intéressante des sels de diaryliodonium dont l'étude est présente au tableau 18 avec le sel **251**. En effet, quand aucun sel n'a été placé dans le milieu réactionnel, la cétone correspondante a été obtenue avec un rendement de 26 %, et une faible conversion est observée (entrée 1). L'addition d'un sel de diaryliodonium a grandement amélioré la conversion et a permis l'obtention de la cétone avec un rendement de 62 % dans le DCM et 63 % dans l'ACN (entrée 2 et 4). Notre hypothèse est que le sel de diaryliodonium sert d'activateur à  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  par formation de ponts halogènes (schéma 38). L'augmentation du caractère  $\delta^+$  de l'espèce d'iridium(III) faciliterait l'emprunt d'hydrogène et donc la conversion de l'alcool allylique en cétone correspondante. Cette activation peut être réalisée par un ajout catalytique de sels de diaryliodonium (entrée 5). Un test utilisant le sel de diaryliodonium  $\text{Ph}_2\text{ICl}$ , où il n'y aurait aucune augmentation du caractère  $\delta^+$  de l'iridium, n'a donné que 7 % de conversion, ce qui conforte notre hypothèse (entrée 3). De manière très intéressante, l'utilisation d'un sel d'argent pour pré-former le catalyseur cationique afin de le rendre plus réactif a permis la conversion de l'alcool allylique en cétone mais avec un bas rendement et de nombreux sous produits non-identifiés ont été détectés par RMN (entrée 5).





**Schéma 38.**

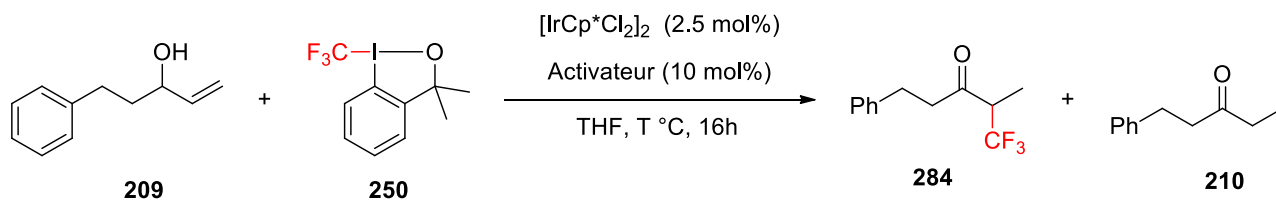
Ainsi les sels de diaryliodonium ne semblent pas être de bons partenaires de réactions, mais ils peuvent être utilisés pour activer le complexe d'iridium par formation de ponts halogènes. Leur faible propriété d'acide de Lewis nous permettrait de les utiliser aussi comme activateurs de  $\lambda^3$ -iodanes.

Cette particularité des sels diaryliodonium d'activer des liaisons métal-halogène a été exploré en collaboration avec le groupe de Huber. Ainsi une étude sur l'activation de lien halogène métal par lien halogène a été publié durant l'année 2020.<sup>138</sup>

#### 4.3.4. Réactifs de Togni

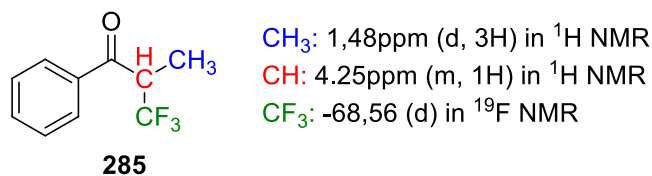
Les prochains  $\lambda^3$ -iodanes considérés sont les réactifs de type Togni. Ces composés permettent la trifluorométhylation de composés nucléophiles, ce qui est un avantage considérable dans la synthèse de molécules d'intérêt en chimie médicinale. Les iodanes de type Togni nécessitent généralement une activation pour être réactifs. Il est possible d'utiliser plusieurs activateurs, mais les plus communément utilisés sont les acides de Lewis et de Brønsted ainsi que les réseaux de ponts H offerts par certains solvants comme présenté dans l'introduction.

**Tableau 19.** Résultats des tests de piégeage par un réactif de Togni I



Entrée	T (C)	Activateur	Conversion (%)	<b>284</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	t.a.	Aucun	96	0	7
2	35	Aucun	43	0	28
3	35	Acide acétique	70	0	70
4	35	Phénol	38	0	38
5	35	HFIP	46	0	24
6	35	Cui	0	0	0
7	35	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	71	0	58
8	t.a.	LED 400	75	0	31
9	t.a.	LED 450	64	0	12

Le produit voulu **284** n'a jamais été rapporté et complètement caractérisé. Afin de suivre la réaction par RMN  $^1\text{H}$  nous nous sommes reposés sur les signaux de la 1-phényl-2-trifluorométhylpropan-1-one au vu de sa proximité structurale avec le produit voulu **284**.<sup>139</sup> Les signaux d'intérêts sont présenté figure 47.



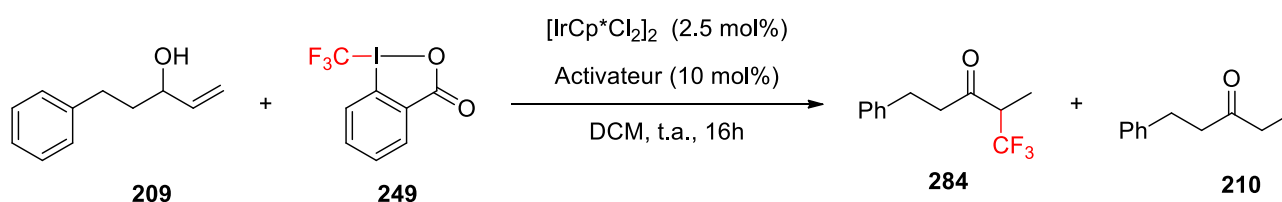
**Figure 47.** Molécule de référence et signaux d'intérêt en RMN

Les premiers tests ont été effectués avec le Togni type I dans le THF à température ambiante. Malgré une bonne conversion, seule de la polymérisation a été obtenue. L'utilisation d'acide acétique ou bien de

phénol comme acide de Brønsted et donneurs-accepteurs de ponts H n'ont fourni aucune conversion. L'utilisation de source de lumière comme activateur n'a fourni aucune trace du produit voulu et uniquement de la dégradation. Dans le cas d'un léger chauffage, de l'utilisation d'un solvant fluoré comme l'HFIP et de l'ajout de Cu(II) un produit présentant des signaux proches en RMN  $^1\text{H}$  du composé **285** ont été observés. Cependant, aucune trace des pics caractéristiques en RMN  $^{19}\text{F}$  et aucune isolation du produit en question n'a été possible malgré les diverses tentatives. Il n'est donc pas possible de conclure quant à la formation du produit voulu dans ces conditions.

Nous avons ensuite testé différents activateurs avec le réactif de Togni de type II. Afin d'homogénéiser les résultats et de travailler dans des conditions compatibles avec les activateurs, nous avons décidé d'utiliser le DCM plutôt que le THF (pour éviter les problèmes de polymérisation avec le THF), à température ambiante mais avec 16 heures de temps de réaction.

**Tableau 20.** Résultats des tests de piégeage par un réactif de Togni II



Entrée	Activateur	Conversion (%)	<b>284</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	HFIP	100	0	26
2	HBF <sub>4</sub>	100	0	24
3	Pyr•HBF <sub>4</sub>	44	0	0
4	Ph <sub>2</sub> IPF <sub>6</sub>	100	0	17
5	BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub>	100	0	30
6	TMSOTf	100	0	12
7	Zn(OTf) <sub>2</sub>	100	7	13
8	Zn(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100	7	19

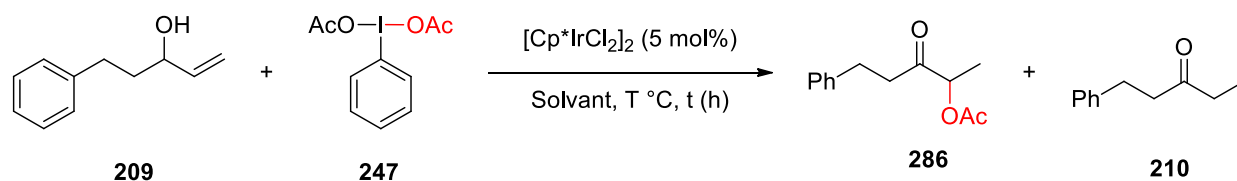
A l'instar du réactif de Togni de type I, un composé non-isolable présentant de signaux similaires en RMN  $^1\text{H}$  aux signaux du composé **285** de référence a été observé mais aucune isolation n'a été fructueuse. Le BF<sub>3</sub> étherate a fourni 5 % du produit inconnu mais en majorité des sous-produits de polymérisation. Les

acides forts tels que  $\text{HBF}_4$  et  $\text{Pyr}\cdot\text{HBF}_4$  ont aussi principalement donné de la polymérisation. Les trois dernières entrées sont des tests de transmétallation de l'énolate d'iridium vers le silicium (entrée 6) ou le zinc (entrées 7 et 8). En effet, il est possible d'oxyder un énolate de Zinc ou un éther d'énol silylé grâce à un iode hypervalent.<sup>140</sup> Cependant, ces tests n'ont pas donné de résultats positifs.

#### 4.3.5. Diacétoxyiodobenzène

Le dernier  $\lambda^3$ -iodane considéré est le diacétoxyiodobenzène (DIB ou PIDA). Il permet la formation d'acyloïnes à partir de cétones. Piéger un énolate d'iridium avec le DIB permettrait de former des cétones  $\alpha$ -substituées aisément de manière régiosélective. Les acyloïnes sont des motifs importants dans la conception de biomolécules.

**Tableau 21.** Résultats des tests de piégeage par le DIB et effet des conditions de réactions

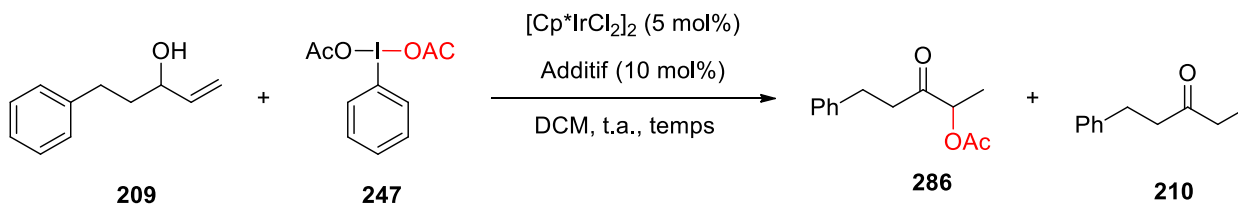


Entrée	Solvant	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	<b>286</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	THF	35	2	59	0	0
2	DCM	35	2	21	3	9
3	DCM	50	2	60	5	4
4	DCM	t.a.	2	59	3	4
5	DCM	t.a.	16	63	6	5

Nous avons d'abord voulu tester l'impact du solvant, de la température et du temps de réaction sur la conversion et sur le rendement global. Avec le DIB, la réaction ne donne aucune conversion en produit voulu à 35 °C dans le THF et 3 % dans le DCM. Une augmentation de température à 50 °C améliore la conversion globale mais le rendement en produit voulu reste de seulement 5 %. La température semble donc avoir un effet très minime sur la conversion de l'alcool en produit voulu. Ainsi, pour les tests

d'activation, nous nous sommes concentrés sur des tests à température ambiante mais en 16 heures de temps de réaction.

**Tableau 22.** Résultats des tests de piégeage par le DIB et effet des activateurs



Entrée	t (h)	Additif	Conversion (%)	<b>286</b> (%)	<b>210</b> (%)
1	16	HFIP	96	15	15
2	2	KHCO <sub>3</sub>	34	2	2
3	2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36	0	0
4	16	HBF <sub>4</sub>	84	3	6
5	16	Pyr•HBF <sub>4</sub>	100	4	23
6	16	Ph <sub>2</sub> IPF <sub>6</sub>	93	14	11
7	16	BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub>	88	0	4
8	16	TiCl <sub>4</sub>	100	0	0
9	16	Cu(OTf) <sub>2</sub>	100	0	0
10	16	TMSOTf	100	0	0
11	16	Zn(OTf) <sub>2</sub>	60	0	0
12	16	Zn(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	90	0	9

Une nouvelle fois, le HFIP a donné le produit voulu avec 15 % de rendement. Les acides forts, de Lewis ou de Brønsted, ont encore une fois donné beaucoup de polymérisation, tandis que le Ph<sub>2</sub>IPF<sub>6</sub> a donné 14 % de rendement. Les tentatives de former des énolates de zinc ou de cuivre ou bien des éthers d'énols silylés n'ont une nouvelle fois pas abouti.

#### 4.4. Conclusion et ouverture

La réaction d'isomérisation d'alcool allylique par emprunt d'hydrogène catalysée par un complexe d'iridium(III) passe par un intermédiaire énolate d'iridium relativement stable. Cet intermédiaire a été piégé avec succès par des composés super-électrophiles ou oxydants. Dans l'optique d'agrandir les structures atteignables par cette méthode de piégeage, nous avons tenté d'utiliser différents réactifs de  $\lambda^3$ -iodane comme pièges électrophiles. Malgré de nombreuses tentatives d'activation sur quatre réactifs d'iode hypervalent différents, aucun test n'a donné de résultats supérieurs à 20 % de rendement. Les réactions secondaires, telles que les transferts d'électrons entre l'iode et l'iridium ou bien les réactions de polymérisation, semblent prévaloir sur le piégeage de l'énolate. L'utilisation d'un solvant réalisant des ponts H, tel que l'eau et le HFIP et l'utilisation d'un activateur doux tel que le sel de diaryliodonium  $\text{Ph}_2\text{IPF}_6$  ont fourni les meilleurs rendements de tous les tests effectués. Le 20 novembre 2019, le groupe de Martín-Matute publiait la réaction détaillée dans le schéma 39. Assez proche de nos recherches, le groupe n'obtenait lui aussi aucun résultat avec les quatre iodures hypervalents testés dans notre groupe. Ironiquement, le réactif d'iode efficace pour la transformation rapportée est un composé développé par notre groupe. Ce papier donne des informations intéressantes sur le comportement des espèces d'iridium(III) et sur l'emprunt d'hydrogène que l'on pourra exploiter dans le futur pour tenter d'augmenter les rendements obtenus dans nos recherches. Enfin, tester des composés moins onéreux de ruthénium(II) ainsi que des isomérisations d'alcool propargylique serait à considérer comme futur lointain du projet.

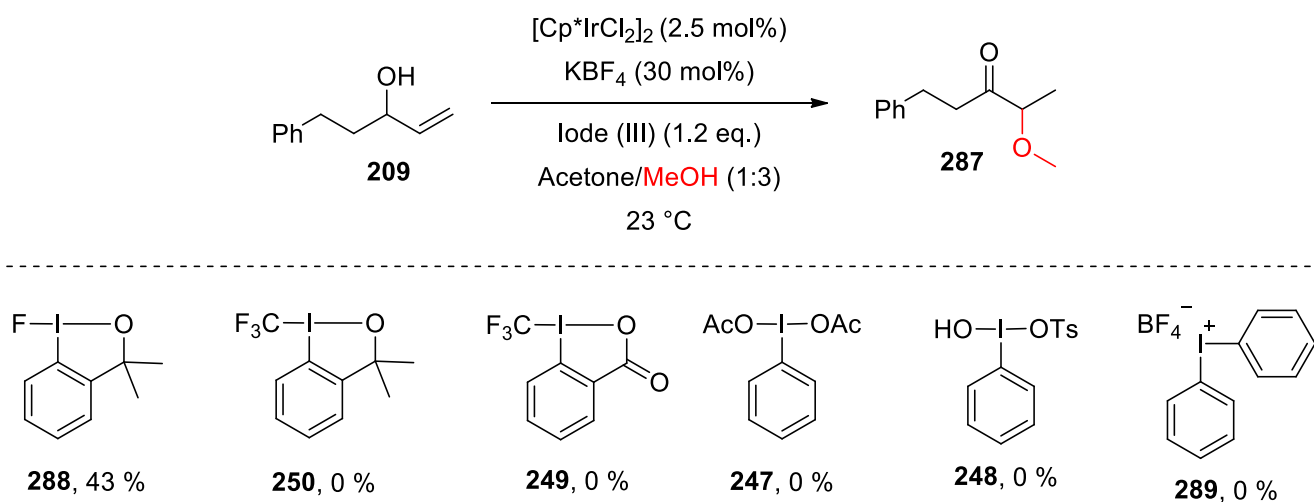


Schéma 39.

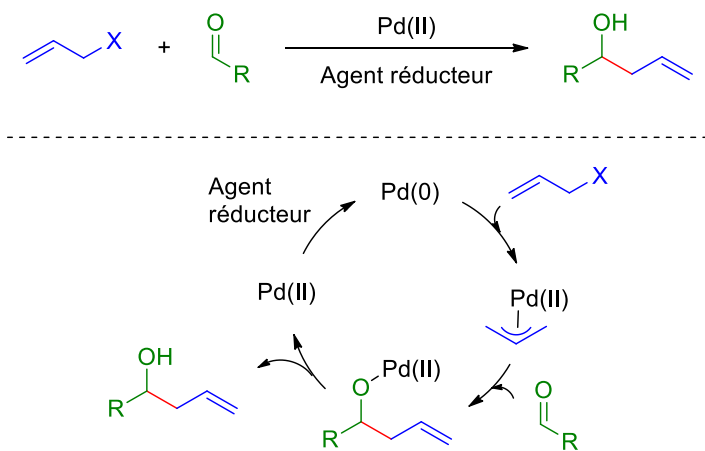
## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de cet ouvrage était la présentation des applications en organometallique de pro-ligand anionique bidentate NHC reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium.

Deux familles d'ylures ont été proposées. La famille des ylures de *N*-acyliminoimidazolium présente une délocalisation de sa charge anionique qui permet aux ligands de cette famille d'atteindre des modes de liaisons distincts dépendamment de la nature du métal considéré. Afin d'étudier l'impact de cette délocalisation et des différents modes de liaison, une nouvelle famille d'ylure de *N*-sulfonyliminoimidazolium, présentant une délocalisation restreinte, a vu le jour. Des complexes d'allylpalladium (II) ont été formés à partir de ligands des deux familles étudiées. La famille des acyles a mené vers la formation de complexes présentant un chélate à 6 membres robustes, tandis que la famille des sulfonyles a mené vers des complexes oligomériques capable de supporter plus d'un centre métallique par unité de ligand. Ainsi des espèces bimétalliques et trimétalliques portant des ligands de la famille des sulfonyles ont pu être rapportés. La famille des sulfonyles ouvre la possibilité de former des complexes polymétalliques. Bien qu'aucuns tests catalytiques n'aient été présentés dans cet ouvrage, un plan futur est de former des complexes bimétalliques de la famille des sulfonyles afin de les exploiter dans des réactions de réactions multi-métalliques.

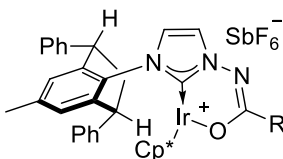
La réactivité de tels complexes de palladium a été testée dans les réactions de Suzuki-Miyaura par activation d'amide et de Tsuji-Trost. Les complexes de Pd de la famille des acyles ont démontré une trop grande stabilité pour participer efficacement à la catalyse et ainsi aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu avec ces complexes. La famille des sulfonyles a démontré une réactivité intéressante avec l'usage de composé bimétallique Pd/Pd. Ce type de composé, dans des conditions de température proche des 50 °C, libère un des centres métalliques qui, formant du palladium particulaire, catalyse efficacement les deux réactions considérées. Bien qu'une étude de la capacité de formation de palladium particulaire soit à considérer cela s'éloigne du but de cet ouvrage. À ce jour, ces complexes de palladium sont présentement étudiés comme catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène. À l'avenir, leur utilisation dans des réactions de substitution allylique via « Umpolung » serait intéressante à explorer. En effet, les complexes présentés sont particulièrement riches en électrons, il serait donc envisageable d'exploiter cette propriété pour inverser la réactivité du groupement allyle sur le palladium : d'électrophile à nucléophile. Il est alors

possible de piéger le ligand allyle par des électrophiles comme des accepteurs de Michael ou des aldéhydes. Pour promouvoir la conversion de l'espèce palladium(II) en palladium(0), l'ajout d'agents réducteurs ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ,  $\text{Et}_3\text{B}$ ) serait à étudier (schéma 28).



Afin d'étudier la réactivité de ces complexes une autre approche a été considérée. Les ligands présentant une partie anionique basique et un NHC capable de fortement lier un métal a permis leur application dans la catalyse à Emprunt d'hydrogène, notamment l'alkylation d'amines par des alcools. Ainsi des complexes d'iridium (III) cationique supportant des ligands de la famille des acyles et des sulfonyles ont été rapportés. Des optimisations ont permis le développement d'un catalyseur actif présentant un ligand de la famille des acyles. Ce catalyseur a permis l'alkylation de l'aniline avec le benzylalcool dans des rendements quantitatifs en une heure. Une table d'étendu a été rapportée démontrant la polyvalence de la méthode. Les seuls exemples demandant des conditions particulières restent encore les amines riches au vu de leur grande difficulté à réduire les imines correspondantes. Enfin, un protocole permettant l'alkylation d'amines dans un milieu aqueux a été rapportée dans de bon rendement. Il est bon aussi de rappeler que notre catalyseur le plus actif permet une alkylation d'amines efficace tout en présentant une gêne stérique importante comparée aux complexes communément décrits dans la littérature pour des réactions de catalyse par emprunt d'hydrogène. Ainsi il serait intéressant dans le futur de proposer une version chirale de nos catalyseurs (figure 48) afin de réaliser de la catalyse par emprunt d'hydrogène énantiosélective.





290

**Figure 48.** Exemple de complexe chiral considéré

Enfin, des tests de réactivités utilisant la méthode de catalyse par emprunt d'hydrogène a mené vers la formation d'énolate d'iridium. Dans le but de proposer une méthode de synthèse efficace et polyvalente de cétones  $\alpha$ -fonctionnalisées, des tests de piégeage de l'énolate d'iridium avec divers composés de I<sup>3</sup>-iodane ont été rapportés. Malheureusement aucun test n'a permis l'obtention de composés désirés dans des rendements supérieurs à 15 %. Cependant les différentes études de cette réaction ont permis la découverte d'une nouvelle méthode d'activation de lien halogène-métal par lien halogène par l'intermédiaire de sel de diaryliodonium. Ainsi, une collaboration avec le groupe de Huber a mené à une publication ouvrant la voie vers de nouveau mode d'activation en catalyse.

Les propriétés des complexes comportant des ligands NHC anioniques reposant sur des ylures de *N*-iminoimidazolium sont toujours en étude notre groupe.

## RÉFÉRENCES ET NOTES

- <sup>1</sup> IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford **1997**, Online version **2019**, created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- <sup>2</sup> Huynh, H. V. General Introduction, *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic carbenes*, Wiley, 2019, 1-15.
- <sup>3</sup> Dumas, J. B.; Péligot, E. *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 58, 5.
- <sup>4</sup> a) Nef, J. U.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 287, 265. b) Nef, J. U. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, 289, 202.
- <sup>5</sup> Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- <sup>6</sup> a) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645. b) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
- <sup>7</sup> a) Wanzlick, H., W.; Schönherr, H. *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154. b) Wanzlick, H., W.; Schönherr, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.
- <sup>8</sup> Öfele, K.; *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.
- <sup>9</sup> Arduengo, III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- <sup>10</sup> Suzuki U, S. *Tokyo Kagaku Kaishi*. 32: 4–7, 144–146, 335.
- <sup>11</sup> a) Funk, C. *The Journal of Physiology* **1911**, 43, 395. b) Funk, C. *Journal of State Medicine* **1912**, 20, 341.
- <sup>12</sup> Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
- <sup>13</sup> Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485.
- <sup>14</sup> a) Garrison J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev. Soc.* **2005**, 105, 3978. b) Strassner, T. *Topics Organomet. Chem.* **2004**, 13, 1.
- <sup>15</sup> a) Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796. (b) Guggenberger, L. J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6578. (c) Guggenberger, L. J.; Lloyd, J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2935.
- <sup>16</sup> Biju, A. T. *N-Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis*, Wiley, **2019**, 2-7.
- <sup>17</sup> Arnold, P. L.; Edworthy, I. S.; Liddle, S. T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1732.
- <sup>18</sup> Heinemann, C.; Thiel, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11.

- 
- <sup>19</sup> a) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3024. b) Wanzlick, H. W.; Esser, F.; Kleiner, H. J. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1208. c) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129. d) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493. e) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2389.
- <sup>20</sup> a) Lehmann, J. F.; Urquhart, S. G.; Ennis, L. E.; Hitchcock, A. P.; Hatano, K.; Gupta, S.; Denk, M. K. *Organometallics* **1999**, 18, 1862. b) Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039. c) Boehme, C.; Frenking, G. *Organometallics* **1998**, 17, 5801. d) Heinemann, C.; Mueller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.
- <sup>21</sup> a) Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Ofele, K.; Kiprof, P.; Belmedjahed, F. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1795. b) Ofele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177. c) Herrmann, W. A.; Ofele, K.; Elison, M.; Kuhn, F. E.; Roesky, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, C7-C9.
- <sup>22</sup> a) Herrmann, W. A.; Ofele, K.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 229. b) Cavell, K. J.; McGuinness, D. S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 671.
- <sup>23</sup> Valente, C.; Calimsiz, S.; Hoi, K. H.; Malik, D.; Sayah, M.; Organ M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3314.
- <sup>24</sup> a) Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1751. b) Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783. c) Tenka, T.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- <sup>25</sup> Hong, S. H.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3508.
- <sup>26</sup> Hegg, E. L. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 775.
- <sup>27</sup> Stetter, H.; Schreckenber, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 81.
- <sup>28</sup> Gardinier, M. G.; Ho, C. C. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 375, 373.
- <sup>29</sup> Pape, F.; Teichert, J. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4206.
- <sup>30</sup> a) Arnold, P. L.; Liddle, S. T. *Chem. Commun.* **2005**, 5638. b) Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; McMaster, J. *Organometallics* **2006**, 25, 1861. c) Liddle, S. T.; Arnold, P. L. *Organometallics*. **2005**, 24, 11, 2597. d) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C. *Organometallics*. **2004**, 23, 2519. e) Arnold, P. L.; Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5981. f) Arnold, P. L.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6095.
- <sup>31</sup> Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2001**, 22, 2340.
- <sup>32</sup> Arnold, P. L.; Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5981.
- <sup>33</sup> a) Arnold, P. L.; Rodden, M.; Davis, K. M.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1612. b) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2001**, 2340.

- 
- <sup>34</sup> Arnold, P. L.; Marr, I. A.; Zlatogorsky, S.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P. *Dalton Trans.* **2014**, 43.
- <sup>35</sup> Patel, D.; Liddle, S. T.; Mungur, S. A.; Rodden, M.; Blake, A. J.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2006**, 1124.
- <sup>36</sup> a) Ketz, B. E.; Ottenwaelder, X. G.; Waymouth, R. M. *Chem. Commun.* **2005**, 5693. b) Benson, S.; Payne, B.; Waymouth, R. M. *Journal of Polymer Sciences : Part A : Polymer Chemistry.* **2007**, 45, 3637.
- <sup>37</sup> a) Wang, Z.; Sun, H.; Yao, H.; Yao, Y.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3383. b) Wang, Z.; Sun, H.; Yao, H.; Shen, Q.; Zhang, Y. *Organometallics* **2006**, 25, 4436. c) Evans, W. J.; Rabe, G. W.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1994**, 13, 1641. d) Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Lewis, A. K. de K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5824.
- <sup>38</sup> a) Zhang, D.; Aihara, H.; Watanabe, T.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Org. Chem.* **2007**, 692, 234. b) Zhang, D.; Kawaguchi, H. *Organometallics* **2006**, 25, 5506. c) Watanabe, T.; Matsu, T.; Kawaguchi, H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 17, 6580. d) Aihara, H.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Chem. Commun.* **2003**, 2204.
- <sup>39</sup> Spencer, L. P.; Winston, S.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2004**, 23, 3372. b) Spencer, L. P.; Beddie, C.; Hall, M. B.; Fryzuk, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12531. c) Spencer, L. P.; Fryzuk, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5788.
- <sup>40</sup> a) Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954. b) Ketz, B. E.; Ottenwaelder, X. G.; Waymouth, R. M. *Chem. Commun.* **2005**, 5693. c) Benson, S.; Payne, B.; Waymouth, R. M. *Journal of Polymer Sciences: Part A: Polymer Chemistry.* **2007**, 45, 3637.
- <sup>41</sup> Clavier, H.; Coutable, L.; Toupet, L.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5237.
- <sup>42</sup> a) Germain, N.; Guenee, L.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 118. b) Germain, N.; Alexakis, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8597.
- <sup>43</sup> a) Alexakis, A.; Winn, C. L.; Guillen, F.; Pytkowicz, J.; Roland, S.; Mangeney, P. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 345. b) F. Guillen, F.; C. L. Winn, C. L.; A. Alexakis, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2083. c) J. Pytkowicz, J.; S. Roland, S.; P. Mangeney, P.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2087.
- <sup>44</sup> a) Hénon, H.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9122. b) Hénon, H.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9262. b) Tissot, M.; Perez Hernandez, A.; Müller, D.; Mauduit, M.; Alexakis, A.; *Org. Lett.* **2011**, 13, 1524. c) Tissot, M.; Poggiali, D.; Henon, H.; Müller, D.; Guenee, L.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8731.
- <sup>45</sup> Uchida, T.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4741.

- 
- <sup>46</sup> a) Shintani, R.; Takatsu, K.; Takeda, M.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8656. b) Takeda, M.; Takatsu, K.; Shintani, R.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2354.
- <sup>47</sup> a) Lee, Y.; Hoveyda, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3160. b) Corberán, R.; Mszar, N. W.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7079. c) Laitar, D. S.; Müller, P.; Sadighi, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17196. d) Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2006**, 25, 2405.
- <sup>48</sup> Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2004**, 23, 3105.
- <sup>49</sup> a) Chiyojima, H.; Sakaguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6788. b) Kawabata, S.; Tokura, H.; Chiyojima, H.; Okamoto, M.; Sakaguchi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 807. c) Shinohara, K.; Kawabata, S.; Nakamura, H.; Manabe, Y.; Sakaguchi, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5532.
- <sup>50</sup> Yuan, D.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2010**, 29, 6020.
- <sup>51</sup> a) Ray, S.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1932. b) Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Organometallics* **2009**, 28, 2267. c) Kumar, S.; Narayanan, A.; Rao, M. N.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 696, 4159. d) Katari, M.; Rajaraman, G.; Ghosh, P.; *J. Organomet. Chem.* **2015**, 775, 109.
- <sup>52</sup> Charette, A. B.; Legault, C. Y.; Kendall, C. *Chem. Commun.* **2005**, 3826.
- <sup>53</sup> Guernon, H.; Legault, C. Y. *Organometallics* **2013**, 32, 1988.
- <sup>54</sup> Elguero, J.; Goya, P.; Rozas, I.; Catalan, J.; De Paz, J. L. G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1989**, 184 (1–2), 115.
- <sup>55</sup> Ketz, B. E.; Cole, A. P.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **2004**, 23, 2835.
- <sup>56</sup> Seechurn, C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062.
- <sup>57</sup> a) Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, 27, 345. b) de Meijere, A.; Meyer Jr, F. E. *Angew. Chem.* **1994**, 33, 2379.
- <sup>58</sup> King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 19, 683.
- <sup>59</sup> a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437. b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Comm.* 1979, 19, 866. c) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 7, 2457.
- <sup>60</sup> Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 918.
- <sup>61</sup> Milstein, D.; Stille; J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636.
- <sup>62</sup> Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- <sup>63</sup> Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46.
- <sup>64</sup> a) Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M. *Tetrahedron Letters* **1965**, 6, 4387. b) Trost, B. M.; Fullerton, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 292.
- <sup>65</sup> Fortman, G. F.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151.

- 
- <sup>66</sup> Melvin, P. R.; Balcells, D.; Hazari, N.; Nova, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5596.
- <sup>67</sup> Lima, C. F. R. A. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1291.
- <sup>68</sup> O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; Hopkinson, A. C. Organ, M. G. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- <sup>69</sup> Nun, P.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Synlett* **2009**, 1761.
- <sup>70</sup> a) Navarro, O.; Kaur, H.; Mahjoor, P.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3173. b) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- <sup>71</sup> Lei, P.; Meng, G.; Shi, S.; Ling, Y.; An, J.; Szostak, R.; Szostak, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6525.
- <sup>72</sup> Sato, Y.; Yoshino, T.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *69*, 5753.
- <sup>73</sup> Harada, K.; Imai, A.; Uto, K.; Carter, R. G.; Kubo, M.; Hioki, H.; Fukuyama, Y. *Tetrahedron* **2005**, *71*, 2199.
- <sup>74</sup> Trost, B. M.; Zhang, T.; Sieber, J. D. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 427.
- <sup>75</sup> a) Trost, B. M.; Thaisrivongs, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14092. b) Luparia, M.; Oliverira, M. T.; Audisio, D.; Frebault, F.; Goddard, R.; Maulide, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12631.
- <sup>76</sup> Zhang, J.; Stanciu, C.; Wang, B.; Hussain, M. M.; Da, C.-S.; Carroll, P. J.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20552.
- <sup>77</sup> a) Trost, B. M.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4545. b) Trost, B. M.; Machacek, M. R.; Aponick, A. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 747.
- <sup>78</sup> Shirasaki, H.; Kawakami, M.; Yamada, H.; Arakawa, R.; Sakaguchi, S. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *726*, 46.
- <sup>79</sup> Bai, D.; Yu, F.; Wang, W.; Chen, D.; Li, H.; Liu, Q.; Ding, C.; Chen, B.; Hou, X. *Nat. Comms.* **2016**, *7*, 11806.
- <sup>80</sup> Corma, A.; Navas, J.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410.
- <sup>81</sup> a) Bailey, B. C.; Schrock, R. R.; Kundu, S.; Goldman, A. S.; Huang, Z.; Brookhart, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 355. b) Lewin, J. L.; Woodrum, N. L.; Cramer, C. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 5906.
- <sup>82</sup> a) Yin, Z.; Zeng, H.; Wu, J.; Zheng, S.; Zhang, G. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6546. b) Cho, C. S.; Kim, D. T.; Kim, T. J.; Shim, S. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1026.
- <sup>83</sup> a) Borodin, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1873**, *6*, 982. b) Wurtz, C. A. *Bulletin de la Société Chimique de Paris. 2nd series* **1872**, *17*, 436.
- <sup>84</sup> Knoevenagel, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 3, 2596.

- 
- <sup>85</sup> a) Rueping, M.; Phapale, V. B. *Green Chem.* **2012**, 14, 55. b) Quan, X.; Kerdphon, S.; Andersson, P. G. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3576. c) Ogawa, S.; Obora, Y. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2491. d) Taguchi, K.; Nakagawa, H.; Hirabayashi, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 72. e) Shen, D.; Poole, D. L.; Shotton, C. C.; Kornahrens, A. F.; Healy, M. P.; Donohoe, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1642. f) Wang, D.; Zhao, K.; Ma, P.; Xu, C.; Ding, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 7233. g) Iuchi, Y.; Obora, Y.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2536. h) Guo, L.; Ma, X.; Fang, H.; Jia, X.; Huang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4023.
- <sup>86</sup> a) Yan, F.-X.; Zhang, M.; Wang, X.-T.; Xie, F.; Chen, M.-M.; Jiang, H. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1193. b) Kovalenko, O. O.; Lundberg, H.; Huebner, D.; Adolfsson, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 6639. c) Martinez, R.; Ramon, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron* **2006**, 62, 8988. d) Martinez, R.; Brand, G. J.; Ramon, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3683. e) Cho, C. S.; Kim, B. T.; Kim, T. J.; Shim, S. C. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 9020. f) Kuwahara, T.; Fukuyama, T.; Ryu, I. *RSC Adv.* **2013**, 3, 13702.
- <sup>87</sup> a) Chan, L. K. M.; Poole, D. L.; Shen, D.; Healy, M. P.; Donohoe, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 761. b) Satyanarayana, P.; Reddy, G. M.; Maheswaran, H.; Kantam, M. L. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1859.
- <sup>88</sup> Elangovan, S.; Sortais, J.-B.; Beller, M.; Darcel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 14483.
- <sup>89</sup> Putra, A. E.; Oe, Y.; Ohta, T. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1098.
- <sup>90</sup> Chen, S.-J.; Lu, G.-P.; Cai, C. *RSC Adv.* **2015**, 5, 70329.
- <sup>91</sup> Edwards, M. G.; Williams, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4740.
- <sup>92</sup> Black, P. J.; Edwards, M. G.; Williams, J. M. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4367.
- <sup>93</sup> a) Ramachandran, R.; Prakash, G.; Selvamurugan, S.; Viswanathamurthi, P.; Malecki, J. G.; Linert, W.; Gusev, A. *RSC Adv.* **2015**, 5, 11405. b) Cui, X.; Shi, F.; Zhang, Y.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2048. c) Cui, X.; Shi, F.; Tse, M. K.; Gördes, D.; Thurow, K.; Beller, M.; Deng, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2949. c) Qu, P.; Sun, C.; Ma, J.; Li, F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 447.
- <sup>94</sup> a) Yu, X.; Jiang, L.; Li, Q.; Xie, Y.; Xu, Q. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 2322. b) Liu, C.; Liao, S.; Li, Q.; Feng, S.; Sun, Q.; Yu, X.; Xu, Q. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 5759. c) Watanabe, Y.; Ohta, T.; Tsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2647.
- <sup>95</sup> Ma, X.; Su, C.; Xu, Q. *Top. Curr. Chem.* **2016**, 374, 1.
- <sup>96</sup> Bartoszewicz, A.; Marcos, R.; Sahoo, S.; Inge, K. A.; Zou, X.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14510.
- <sup>97</sup> Bartoszewicz, A.; Miera, G. C.; Marcos, R. Norrby, P. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3704.
- <sup>98</sup> Afanassenko, A.; Yan, T.; Barta, K. *Commun. Chem.* **2019**, 2, 127.

- 
- <sup>99</sup> Trost, B. M.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027.
- <sup>100</sup> Martín-Matute, B.; Bogár, K.; Edin, M.; Kaynak, F. B.; Bäckvall, Jan-E. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5832.
- <sup>101</sup> Ito, M.; Kitahara, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6172.
- <sup>102</sup> Cadierno, V.; Garcia-Garrido, S. E.; Gimeno, J.; Varela-Alvarez, A.; Sordo, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1360.
- <sup>103</sup> Bellarosa, L.; Díez, J.; Gimeno, J.; Lledós, A.; Suárez, Ujaque, G.; Vicent, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 7749.
- <sup>104</sup> Putignano, E.; Bossi, G.; Rigo, P.; Baratta, W. *Organometallics* **2012**, 31, 1133.
- <sup>105</sup> Vidal, C.; Tomás-Gamasa, M.; Gutiérrez-González, A.; Mascareñas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5125.
- <sup>106</sup> Ahlsten, N.; Lundberg, H.; Martín-Matute, B. *Green Chem.* **2010**, 12, 1628.
- <sup>107</sup> Larionov, E.; Lin, L.; Guénée, L.; Mazet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16882.
- <sup>108</sup> Nelson, D. J.; Fernandez-Salas, B. J.; Truscott, B. J.; Nolan, S. P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 6672.
- <sup>109</sup> Erbing, E.; Vásquez-Romero, A.; Gómez, A. B.; Platero-Prats, A. E.; Carson, F.; Zou, X.; Tolstoy, P.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15659.
- <sup>110</sup> a) Mantilli, L.; Mazet, C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 445. b) Mantilli, L.; Gérard, C.; Torche, S.; Besnard, C.; Mazet, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5143. c) Mantilli, L.; Gérard, C.; Torche, S.; Besnard, C.; Mazet, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12736.
- <sup>111</sup> Li, J-Q.; Peters, B.; Andersson, P. G. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11143.
- <sup>112</sup> Wu, R.; Beauchamps, M. G.; Laquidira, J. M.; Sowa Jr, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2106.
- <sup>113</sup> Gómez, A. B.; Holmberg P.; Bäckwall, J.-E.; Martín-Matute, B. *RSC Adv.* **2014**, 4, 39519.
- <sup>114</sup> Erbing, E.; Vásquez-Romero, A.; Gómez, A. B.; Platero-Prats, A. E.; Carson, F.; Zou, X.; Tolstoy, P.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15659.
- <sup>115</sup> Zhang, J.; Liao, J.; Wei, Y.-F.; Cheng, G.; Luo, R. *Mini Rev. Org. Chem.* **2018**, 15, 6, 476.
- <sup>116</sup> a) Crevisy, C.; Wietrich, M.; Le Boulaire, V.; Uma, R.; Grée, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 395. b) Uma, R.; Gouault, N.; Crevisy C.; Grée, R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6187. c) Cuperly, D.; Crevisy, C.; Grée, R. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6392. d) Petrignet, J.; Roisnel, T.; Grée, R. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7374.
- <sup>117</sup> a) Wang, M.; Li, C.-J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3589. b) Wang, M.; Yang, X.-F.; Li, C.-J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 998. c) Yang, X.-F.; Wang, M.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *Org. Lett.* **2003**, 5, 657. d) Yang, X.-F.; Wang, M.; Varma, R. S.; Li, C.-J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, 147.
- <sup>118</sup> Cao, H. T.; Roisnel, T.; Grée, R. *Lett. Org. Chem.* **2009**, 6, 507.



- 
- <sup>119</sup> Ahlsten, N.; Martín-Matute, B.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8331.
- <sup>120</sup> Ahlsten, N.; Gómez, A. B.; Martín-Matute, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6273.
- <sup>121</sup> Gómez, A. B.; Erbing, E.; Batuecas, M.; Vázquez-Romero, A.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10703.
- <sup>122</sup> Erro, S.; Gómez, A. B.; Vázquez-Romero, A.; Erbing, E.; Martín-Matute, B. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9842.
- <sup>123</sup> Sanz-Marco, A.; Možina, Š.; Martínez-Erro, S.; Iskra, J.; Martín-Matute, B. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3884.
- <sup>124</sup> Sanz-Marco, A.; Martínez-Erro, S.; Martín-Matute, B. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 11564.
- <sup>125</sup> Yoshimura, A.; Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3328.
- <sup>126</sup> Koser, G. F.; Relenyi, A. G.; Kalos, A. N.; Rebrovic, L.; Wettach, R. H. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2487.
- <sup>127</sup> Mal, D.; Pahari, P.; Senapati, B. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 12, 2097.
- <sup>128</sup> Chen, X.; Ding, L.; Li, L.; Li, J.; Zou, D.; Wu, Y.; Wu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151538.
- <sup>129</sup> Lindstedt, E.; Ghosh, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6070.
- <sup>130</sup> Mayer, R. J.; Ofial, A. R.; Mayr, H.; Legault, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5221.
- <sup>131</sup> Heinen, F.; Engelage, E.; Dreger, A.; Weiss, R.; Huber, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3830.
- <sup>132</sup> Moriarty, R. M.; Penmasta, R.; Awasthi, A. K.; Epa, W. R.; Prakash, I. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1101.
- <sup>133</sup> Ochiai, M. *Reactivities, Properties and Structures. In Hypervalent Iodine Chemistry: Topics in Current Chemistry*; Wirth, T. (Ed.); Springer: Berlin, **2003**; Vol. 224, pp 5-68.
- <sup>134</sup> a) Basdevant, B.; Legault, C. Y. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6897. b) Jobin-Des Lauriers, A.; Legault, C. Y. *Org. Lett.* **2016**, 18, 108,
- <sup>135</sup> Wermuth, C. G.; Aldous, D.; Rognan, D. *The Practice of Medicinal Chemistry* **2015**, Elsevier Ltd. Section IV: Substituents and Functions, 429-486.
- <sup>136</sup> Park-Gehrke, L. S. *Studies of the reactivity of Iridium(III) coordination complexes with two electron chemical oxydants* **2010**, University of Washington, Chapter 2, 27-57.
- <sup>137</sup> a) Predicted NMR data calculated using Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs) Software V11.01 (© 1994-2020 ACD/Labs). b) Kohda, A.; Ueda, K.; Sato, T. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3, 509.
- <sup>138</sup> Wolf, J.; Huber, F.; Erochokm N.; Heinenm F.; Guérin, V.; Legault, C. Y.; Kirsh, S. F.; Huber, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16496.
- <sup>139</sup> Malpani, Y. R.; Biswas, B. K.; Han, H. S.; Jung, Y.-S.; Han, S. B. *Org. Lett.* **2018**, 20, 1693.

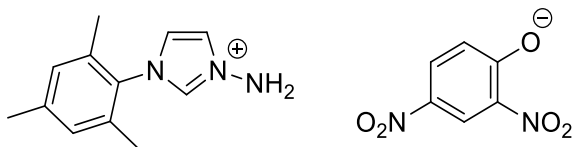
---

<sup>140</sup> Moriarty, R. M.; Prakash, O.; *Organic Reactions* **1999**, 54, Edited by Leo A. Paquette, Published by John Wiley and Sons, Inc., 273.

ANNEXE 1 : PARTIE EXPÉRIMENTALE CLASSÉE PAR CHAPITRE

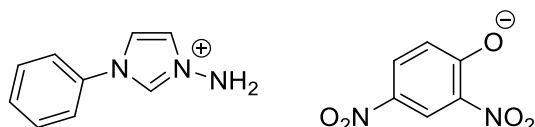
## Experimental section : Chapter 1

### 3-Amino-1-mesityl-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91a)



**General imidazole amination procedure.** A solution of 1-Mesityl-1*H*-imidazole (3.00 g, 16.1 mmol) and *O*-(2,4-dinitrophenyl) hydroxylamine (3.85 g, 19.3 mmol) in 16 mL of undistilled acetonitrile was stirred at room temperature for 16 hours. Diethyl ether was added and the mixture was cooled in an ice bath for 30 minutes. The solid was then filtered on a Buchner funnel, rinsed with Et<sub>2</sub>O and dried in vacuo to afford the *N*-amino salt as a mustard yellow solid (5.57 g, 90%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.43 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.94 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.84 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 9.8, 3.2 Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 6.31 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.00 (s, 6H).<sup>1</sup>

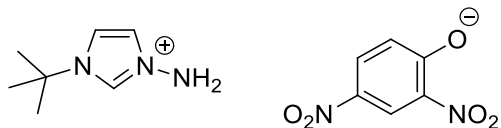
### 3-Amino-1-phenyl-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91b)



The title compound was obtained using the **general imidazole amination procedure**. A yellow solid was obtained (125 mg, 73%) mp 102-104 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.80 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 8.25 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.90 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.80-7.76 (m, 3H), 7.73-7.46 (m, 3H), 7.05 (s, 2H), 6.33 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO) δ (ppm) 170.1, 136.1, 134.8, 134.5, 130.1, 129.7, 127.5, 126.4, 125.0, 124.8, 121.9, 119.9; IR (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3105, 3061, 1604, 1565, 1534, 1468, 1432, 1376, 1329, 1248, 1135, 823, 750, 685; HRMS (ESI) (m/z) calcd for C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub> [M - ODNP]<sup>+</sup>: 160.0869, found: 160.0871.

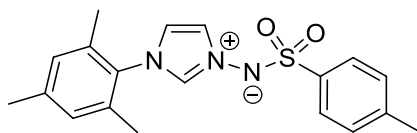
<sup>1</sup> Legault, C.Y.; Kendall, C.; Charette, A.B. *Chem. Commun.* **2005**, 3826.

### 3-Amino-1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91c)



The title compound was obtained using the **general imidazole amination procedure**. A brown-orange solid was obtained (2.73 g, 100%) **mp** 72-76 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) 9.23 (s, 1H), 8.59 (d,  $J$  = 3.1 Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (dd,  $J$  = 9.6, 3.1 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 6.42 (d,  $J$  = 9.7 Hz, 1H), 1.55 (s, 9H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) 170.2, 137.4, 135.2, 129.8, 128.9, 127.0, 125.9, 125.3, 120.0, 60.8, 30.2; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3323 (bs), 3149 (bs), 2986, 1601, 1559, 1529, 1319, 1260, 1131; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup>: 184.0120, found: 184.0119, calcd for C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub> [M - ODNP]<sup>+</sup>: 140.1188, found: 140.1180.

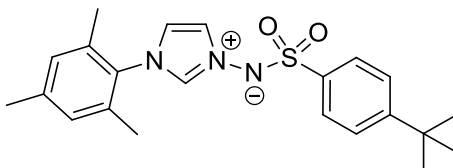
### 3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108a)



**General ylide formation procedure A.** To a suspension of the *N*-aminosalt **6a** (60 mg, 0.16 mmol) in dichloromethane (1.6 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.78 mL, 0.78 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 3 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, *p*-toluenesulfonyl chloride (30 mg, 0.16 mmol) and dichloromethane (2 mL) solution were added, followed by the addition of aqueous 1M sodium hydroxide (1.6 mL), the biphasic mixture was then stirred for 45 minutes. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 5 mL). The combined organic phase was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (100% EtOAc to 10% MeOH/EtOAc) as the eluent. The ylide was obtained as a white crystalline solid (46 mg, 84%); **mp** 180-182 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.91 (s, 1H), 7.66 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.14 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.82 (s, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.92 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 141.3, 141.2, 139.6, 134.7, 134.5, 131.1, 129.9, 129.2, 127.4, 126.0, 119.8, 21.5, 21.24, 17.3; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3123,

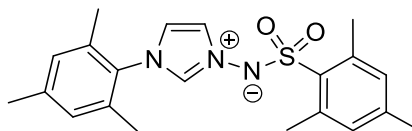
3063, 3010, 2954, 2864, 1599, 1544, 1529, 1484, 1452, 1276, 1241, 1029, 907, 855, 708, 658; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup>: 356.1427, found: 356.1428.

### 3-(*p*-(*tert*-butyl)benzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108b)



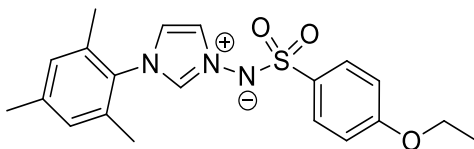
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (45 mg, 86%); **mp** 200-204 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.89 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H) 7.37 (s, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.85 (s, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.88 (s, 6H), 1.26 (s, 9H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 154.2, 141.1, 139.2, 134.4, 131.0, 129.6, 127.1, 125.7, 125.3, 119.9, 34.8, 31.1, 21.0, 17.1; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3171, 3118, 3104, 2966, 2920, 1263, 1244, 1139, 907; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 420.1716, found: 420.1727.

### 3-(mesitylsulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108c)



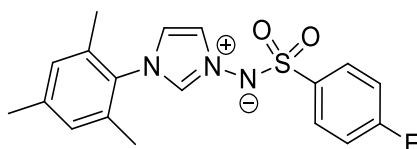
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A beige solid was obtained (43 mg, 86%); **mp** 246-248 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.70 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.89 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 141.4, 140.0, 139.3, 136.3, 134.8, 134.7, 131.4, 131.2, 129.9, 126.3, 120.0, 23.4, 21.3, 21.1, 17.3; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3181, 3141, 3099, 2977, 2923, 2850, 1281, 1131; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 406.1560, found: 406.1563.

### 3-(*p*-ethoxybenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108d)



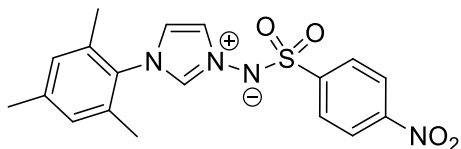
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A pale yellow solid was obtained (44 mg, 88%); **mp** 214-220 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.87 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.25 (s, 1H), 6.92 (s, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.97 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.88 (s, 6H), 1.35 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 160.8, 141.0, 134.4, 134.2, 134.0, 131.0, 129.6, 129.1, 125.7, 120.0, 113.9, 63.6, 21.0, 17.1, 14.6; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3153, 3129, 3097, 3029, 2973, 2917, 1268, 1133, 1092, 1029, 913; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S [M + H]<sup>+</sup>: 386.1533, found: 386.1544

### 3-(*p*-fluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108e)



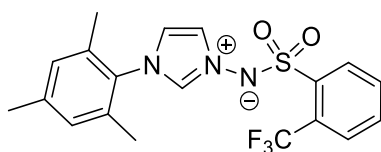
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (42 mg, 89%) **mp** 192-196 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.97 (s, 1H), 7.77 (dd, *J* = 8.6, 5.4 Hz, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.01 (t, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.92 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 164.0 (d, *J* = 331 Hz), 141.2, 138.6, 134.4, 134.3, 130.9, 129.7, 129.6, 125.5, 120.1, 115.5 (d, *J* = 22.5 Hz), 21.0, 17.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) -109.99 to -110.06 (m); **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3171, 3118, 2980, 2964, 2920, 1586, 1487, 1259, 1134, 907; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 382.0966, found: 382.1009.

### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108f)



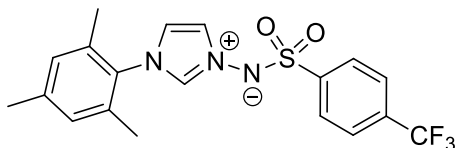
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (44 mg, 88%); **mp** 182-184 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 6.94 (s, 2H), 6.92 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.92 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 149.0, 148.8, 141.1, 134.5, 134.3, 130.9, 129.7, 128.1, 125.1, 123.7, 120.6, 21.0, 17.1; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3173, 3152, 3098, 3031, 2923, 1520, 1341, 1263, 1142, 915; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 409.0941, found: 409.0949.

### 3-(2-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108g)



The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (46 mg, 87%) **mp** 220-226 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.16-8.13 (m, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.76-7.73 (m, 1H), 7.55-7.50 (m, 2H), 7.27 (s, 1H), 6.95 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.92 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 142.2, 141.1, 134.5, 134.2, 131.7, 131.4, 130.9, 130.7, 129.7, 128.0, 127.6 (q, *J* = 6.0 Hz), 125.3, 123.0 (q, *J* = 273 Hz), 120.1, 21.0, 17.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) -58.51; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3148, 3123, 3029, 2922, 2856, 1523, 1308, 1283, 1138, 1137, 915; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 432.0964, found: 432.0975.

### 3-(*p*-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108h)

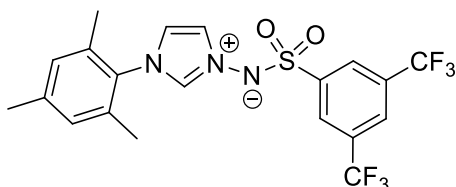


The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (46 mg, 87%) **mp** 180-184 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.97 (s, 1H), 7.94 (d, *J* =



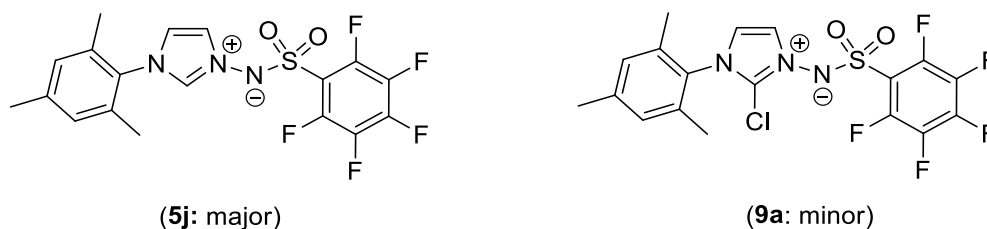
8.1 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H) 7.27 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.96 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 178.4, 146.3, 141.2, 134.0, 132.4 (q,  $J = 32.3$  Hz), 130.8, 129.7, 127.6, 125.5, 125.3, 123.5, (q,  $J = 271$  Hz), 120.3, 21.0, 17.0;  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -63.79; IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3138, 3109, 3041, 2975, 2926, 1325, 1280, 1167, 1137, 1060, 907; HRMS (ESI) ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{SNa}$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ : 432.0964, found: 432.0965.

### 3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1H-imidazolium ylide (108i)



The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure A**. A white solid was obtained (52 mg, 84%); mp 138-140 °C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.21 (s, 2H), 8.13 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.00 (s, 2H), 6.92 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.97 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 145.8, 141.6, 134.5, 134.5, 132.2 (q,  $J = 34$  Hz), 130.9, 130.0, 127.5, 125.1, 124.4, 122.9 (q,  $J = 271$  Hz), 120.4, 21.2, 17.2;  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -63.84, -63.85; IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3185, 3127, 2971, 2920, 1740, 1358, 1275, 1136, 898; HRMS (ESI) ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{SNa}$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ : 500.0838, found: 500.0850.

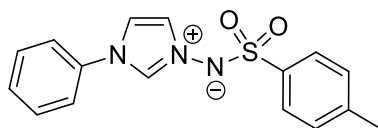
### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1H-imidazolium ylide (108j + 111a)



To a suspension of the *N*-aminosalt **6a** (50 mg, 0.13 mmol) in dichloromethane (1.3 mL) was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.65 mL, 0.65 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 1.3 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, pentafluorobenzenesulfonyl chloride (19  $\mu\text{L}$ , 0.13 mmol) and dichloromethane (1.3 mL) were added, followed by the addition of an aqueous 1M sodium hydroxide solution (1.3 mL), the biphasic mixture was stirred for 15 minutes. The two phases were

separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 1.3 mL). The combined organic phases were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (40% EtOAc/Hexanes to 100% EtOAc). A yellow solid was obtained (49 mg, 88%); **mp** 128-130 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) (Mixture of two species: major specie α and minor specie β (100:13)) 8.23 (s, 1H [α]), 7.75 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H [β]), 7.52 (s, 1H [β]), 7.38 (s, 1H [α]), 7.08-7.02 (m, 2H [α], 2H [β]), 6.97 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H [α]), 2.37 (s, 6H [α]), 2.10 (s, 6H [β]), 2.06 (s, 9H [α]), 1.99 (s, 9H [β]); **<sup>13</sup>C NMR** (Mixture of two species: major specie α and minor specie β) (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 145.6-145.2 (m, [α]), 143.9-143.4 (m, [α]), 143.6-143.2 (m, [α]), 142.0 [β], 141.3 [α], 141.0 [α], 139.2-138.6 (m, [α]), 136.6-136.1 (m, [α]), 134.9 [β], 134.6 [α], 134.3 [α], 131.0 [α], 130.0 [β], 129.8 [α], 126.6 [β], 124.8 [α], 120.7 [α], 120.3 [β], 118.9-118.4 (m, [α]), 21.2 [β], 21.1 [α], 17.1 [β], 17.0 [α]; **<sup>19</sup>F NMR** (Mixture of two species: major specie α and minor specie β) (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) - 136.92 to -136.98 (m, [β]), -137.12 to -137.17 (m, [α]), -151.26 to -151.38 (m, [β]), -151.49 to -151.61 (m, [α]), -161.19 to -161.29 (m, [α]); **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3156, 3137, 3112, 3030, 2929, 2854, 1516, 1487, 1313, 1152, 1091, 984; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 454.0619, found: 454.0631 and C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClF<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 488.0229, found: 488.0238.

### 3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108k)<sup>2</sup>

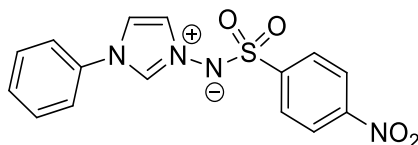


**General ylide formation procedure B.** To a suspension of the *N*-aminosalt **6b** (50 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane (1.5 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.73 mL, 0.73 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 1.5 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, dichloromethane (1.5 mL) and *p*-toluenesulfonyl chloride (28 mg, 0.15 mmol) were added, followed by the addition of aqueous 1M sodium hydroxide (1.5 mL), the biphasic mixture was stirred for one hour. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 1.5 mL). The combined organic phases were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (100% EtOAc to 10% MeOH/EtOAc) as the eluent. A white

<sup>2</sup> He, L.; Chan, P. W. H.; Tsui, W.-M.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2405.

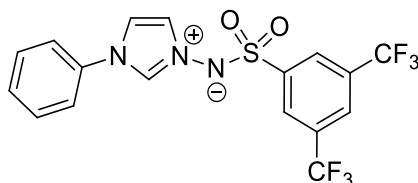
solid was obtained (12 mg, 26%); **mp** 176-180 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.66 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.57-7.50 (m, 3H), 7.44 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.18-7.16 (m, 3H), 2.35 (s, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 141.3, 139.9, 135.1, 133.0, 130.7, 130.1, 129.3, 127.3, 125.8, 121.9, 117.7, 21.5; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3131, 3087, 2982, 2923, 1279, 1134, 913; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 336.0777, found: 336.0789.

### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108l)



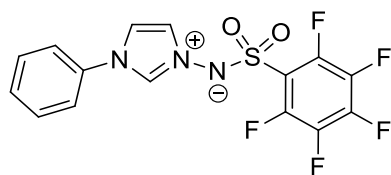
The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure B**. A beige solid was obtained (27 mg, 54%); **mp** 170-174 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.49 (s, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.60-7.55 (m, 4H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.16 (s, 1H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 149.4, 149.2, 134.9, 132.9, 130.9, 130.6, 128.3, 125.5, 124.0, 122.0, 118.1; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3138, 3089, 2998, 2918, 2850, 1523, 1287, 1141; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 367.0471, found: 367.0482.

### 3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108m)

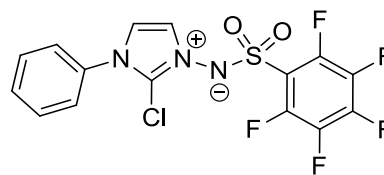


The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure B**. A beige solid was obtained (55 mg, 48%); **mp** 182-184 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.52 (s, 1H), 8.28 (s, 2H), 7.93 (s, 1H), 7.62-7.58 (m, 3H), 7.43 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.16 (s, 1H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 146.0, 134.9, 133.3, 132.2 (q, *J* = 34 Hz), 130.8, 130.5, 127.4 (d, *J* = 3 Hz), 125.1, 124.5-124.4 (m), 122.9 (q, *J* = 271 Hz), 122.1, 118.3; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) -63.60; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3134, 3089, 2923, 2855, 1299, 1280, 1132; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 458.0368, found: 458.0378.

### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108n + 111b)



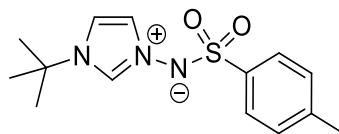
(5n: major)



(9b: minor)

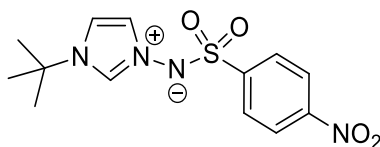
To a suspension of the *N*-aminosalt **6b** (50 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane (1.5 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.73 mL, 0.73 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 1.5 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, pentafluorobenzenesulfonyl chloride (21  $\mu$ L, 0.15 mmol) and dichloromethane (1.5 mL) were added, followed by the addition of an aqueous 1M sodium hydroxide solution (1.5 mL), the biphasic mixture was stirred for 20 minutes. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 1.5 mL). The combined organic phases were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (40% EtOAc/Hexanes to 100% EtOAc). A yellow solid was obtained (26 mg, 46%); **mp** 162-164 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) (Mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$  (100:8)) 9.56 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 8.17 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 8.06 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H [ $\beta$ ]), 7.81 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H [ $\beta$ ]), 7.76-7.74 (m, 2H [ $\alpha$ ]), 7.67-7.59 (m, 3H [ $\alpha$ ]), 7.56-7.51 (m, 1H [ $\alpha$ ]); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) (Mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 145.5-145.1 (m, [ $\alpha$ ]), 143.6-143.2 (m, [ $\alpha$ ]), 142.1-141.8 (m, [ $\alpha$ ]), 140.2-139.8 (m, [ $\alpha$ ]), 139.2-138.7 (m, [ $\alpha$ ]), 135.8-135.4 (m, [ $\alpha$ ]), 134.9 [ $\alpha$ ], 133.6 [ $\alpha$ ], 130.1 [ $\alpha$ ], 130.0 [ $\beta$ ], 129.3 [ $\alpha$ ], 126.0 [ $\beta$ ], 125.1 [ $\alpha$ ], 124.9 [ $\beta$ ], 121.5 [ $\alpha$ ], 119.0 [ $\alpha$ ], 118.6-118.2 (m, [ $\alpha$ ]); **<sup>19</sup>F NMR** (Mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) - 137.17 to -137.27 (m, [ $\beta$ ]), -137.42 to -137.54 (m, [ $\alpha$ ]), -151.25 to -151.28 (m, [ $\beta$ ]), -151.27 to -151.48 (m, [ $\alpha$ ]), -161.02 to -161.20 (m, [ $\alpha$ ]), -161.26 [ $\beta$ ]; **IR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3157, 3125, 3075, 2925, 1515, 1486, 1317, 1152, 1091, 984; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 412.0150, found: 412.0159 and C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>ClF<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 445.9760, found: 445.9770.

### 3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108o)



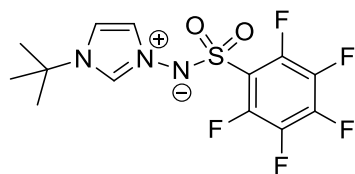
**General ylide formation procedure C.** To a suspension of the *N*-aminosalt **6c** (50 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane (1.5 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.77 mL, 0.77 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 1.5 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, dichloromethane (1.5 mL) and *p*-toluenesulfonyl chloride (29 mg, 0.15 mmol) were added, followed by the addition of an aqueous 1M sodium hydroxide solution (1.5 mL), the biphasic mixture was stirred for 1h15. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 1.5 mL). The combined organic phases were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (100% EtOAc to 10%MeOH/EtOAc). A white solid was obtained (25 mg, 57%); **mp** 144-150 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.04 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.95 (s, 1H), 6.94 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.57 (s, 9H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 141.0, 139.9, 132.4, 129.0, 127.1, 124.8, 115.8, 59.1, 29.9, 21.4; **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3183, 3164, 3127, 2974, 2920, 2850, 1265, 1134, 1081, 913; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 316.1090, found: 316.1102.

### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108p)

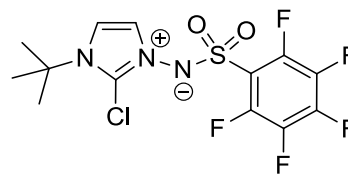


The title compound was obtained using the **general ylide formation procedure C**. A beige solid was obtained (8.0 mg, 16%); **mp** 216-220 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.17 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.01 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 1.63 (s, 9H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 149.7, 149.1, 132.4, 128.2, 124.5, 123.9, 116.0, 59.6, 30.1 **IR** ν (cm<sup>-1</sup>) 3181, 3135, 2992, 2920, 2853, 1530, 1356, 1275, 1136, 910; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 347.0784, found: 347.0791.

### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108q + 111c)



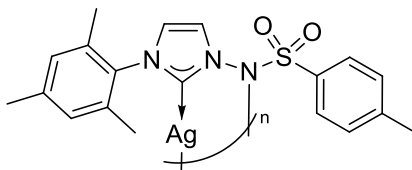
(5q: major)



(9c: minor)

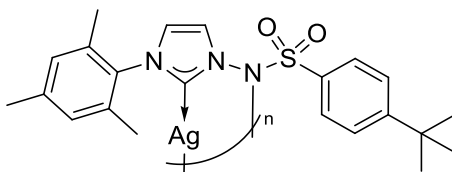
To a suspension of the *N*-aminosalt **6c** (50 mg, 0.15 mmol) in dichloromethane (1.5 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.77 mL, 0.77 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25 °C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 1.5 mL). The organic phase was discarded. To the aqueous layer, a pentafluorobenzenesulfonyl chloride (23  $\mu$ L, 0.15 mmol) in dichloromethane (1.5 mL) was added, followed by the addition of an aqueous 1M sodium hydroxide solution (1.5 ml), the biphasic mixture was stirred for 20 minutes. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3 x 1.5 mL). The combined organic phases were dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (100% EtOAc to 10%MeOH/EtOAc). A yellow solid was obtained (16 mg, 28%); **mp** 146-148 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) (Mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 8.56 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.17 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.11 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 1.73 (s, 9H [ $\beta$ ]), 1.66 (s, 9H [ $\alpha$ ]); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) (Mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 146.2-145.8 (m, [ $\alpha$ ]), 144.9-144.2 (m, [ $\alpha$ ]), 142.8-142.4 (m, [ $\alpha$ ]), 140.9-140.6 (m, [ $\alpha$ ]), 139.7-139.2 (m, [ $\alpha$ ]), 136.30-135.8 (m, [ $\alpha$ ]), 132.7 [ $\alpha$ ], 124.1 [ $\alpha$ ], 119.0-118.6 (m, [ $\alpha$ ]), 116.2 [ $\alpha$ ], 59.9 [ $\alpha$ ], 30.0 [ $\alpha$ ], 28.8 [ $\beta$ ]; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) -137.59 to -137.65 (m), -151.68 to -151.82 (m), -161.29 to -161.45 (m); **IR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3157, 3125, 3075, 2925, 1515, 1486, 1317, 1152, 1091, 984; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>F<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SNa [M + Na]<sup>+</sup>: 392.0463, found: 392.0469.

### Silver complex (112a)



**General silver complex formation procedure A.** A suspension of Ag<sub>2</sub>O (9.8 mg, 0.042 mmol) and the ylide **5a** (25 mg, 0.07 mmol) in chloroform (700  $\mu$ L) was stirred at room temperature in the dark for 18 hours. The mixture was then filtered through Celite and concentrated to dryness. The crude obtained was dissolved in toluene and filtered through Celite again and evaporated to afford the complex as a white solid (33 mg, 100%); **<sup>1</sup>H NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.69 (s, [ $\beta$ ]), 7.46 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.32 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 7.21 (s, [ $\beta$ ]), 6.97 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 6.91 (s, [ $\beta$ ]), 6.89 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.76 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.76 (s, [ $\beta$ ]), 2.37 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 2.31 (s, [ $\beta$ ]), 2.25 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.87 (s, 6H [ $\alpha$ ]); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 179.4 (dd,  $J_{\text{Ag}107}$  = 239.3 Hz,  $J_{\text{Ag}109}$  = 278.1 Hz), 142.4, 139.2, 136.9, 135.6, 134.7, 129.3, 128.0, 124.2, 120.3, 120.2, 21.8, 21.2, 18.0; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3165, 3133, 3022, 2950, 2920, 2862, 1597, 1490, 1442, 1402, 1257, 1138, 1035, 912; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for Ag<sub>2</sub>C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 925.0725, found: 925.0736 and Ag<sub>3</sub>C<sub>57</sub>H<sub>61</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 1388.1049, found: 1388.1063.

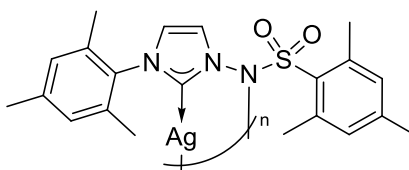
### Silver complex (112b)



The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure A**. A white solid was obtained (32.0 mg, 100%); **mp** 164 °C (dec.); **<sup>1</sup>H NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.75 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.54 (s, 1H [ $\beta$ ]), 7.44 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.44 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 7.36 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.27 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 6.92 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.86 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.72 (s, 1H [ $\beta$ ]), 6.68 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 2.31 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 2.24 (s, 3H [ $\beta$ ]), 1.85 (s, 6H [ $\alpha$ ]), 1.81 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.33 (s, 9H [ $\beta$ ]), 1.31 (s, 9H [ $\alpha$ ]); **RMN <sup>1</sup>H** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.76 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.51 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.41 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\alpha$ ], 2H [ $\beta$ ]), 7.28 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 6.97 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.90 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.78

(s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.74 (s, 1H [ $\beta$ ]), 2.33 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.27 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.86 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.81 (s, 6H [ $\alpha$ ]), 1.32 (s, 9H [ $\alpha$ ]), 1.30 (s, 9H [ $\beta$ ]);  $^{13}\text{C}$  NMR (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 179.9 (d,  $J = 275$  Hz, [ $\alpha$ ]), 179.9 (d,  $J = 240$  Hz, [ $\alpha$ ]), 155.4 [ $\beta$ ], 155.2 [ $\alpha$ ], 139.3 [ $\beta$ ], 139.1 [ $\alpha$ ], 137.3 [ $\beta$ ], 136.8 [ $\alpha$ ], 135.8 [ $\beta$ ], 135.6 [ $\alpha$ ], 134.9 [ $\beta$ ], 134.7 [ $\alpha$ ], 129.3 [ $\alpha$ ], 128.2 [ $\alpha$ ], 125.9 [ $\alpha$ ], 123.8 [ $\alpha$ ], 123.1 [ $\beta$ ], 120.6 [ $\beta$ ], 120.3 (d,  $J = 7$  Hz, [ $\alpha$ ]), 35.1 [ $\alpha$ ], 31.4 [ $\alpha$ ], 21.1 [ $\alpha$ ], 18.0 [ $\alpha$ ], 17.8 [ $\beta$ ]; IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) 3134, 2960, 2869, 1594, 1488, 1303, 1151, 1034, 892; HRMS (ESI) ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1009.1665, found: 1009.1648 and  $\text{C}_{66}\text{H}_{79}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1514.2458, found: 1514.2437 and  $\text{C}_{88}\text{H}_{105}\text{Ag}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 2017.3266, found 2017.3243.

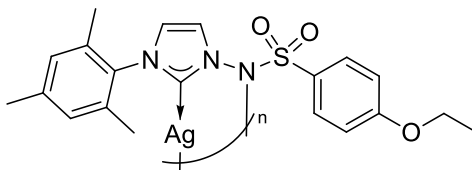
### Silver complex (112c)



**General silver complex formation procedure B.** A suspension of  $\text{Ag}_2\text{O}$  (9.1 mg, 0.039 mmol) and the ylide **5c** (25 mg, 0.065 mmol) in chloroform (700  $\mu\text{L}$ ) was stirred at room temperature in the dark for 18 hours. The mixture was then filtered through Celite and concentrated to dryness. The crude obtained was dissolved in a (1:1) Toluene/DCM solution and filtered through Celite again and evaporated to afford a white solid (31.0 mg, 97%); mp 154  $^\circ\text{C}$  (dec.);  $^1\text{H}$  NMR (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.24 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.87 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.77 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.67 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 2.57 (s, 6H [ $\beta$ ]), 2.35 (s, 6H [ $\alpha$ ]), 2.33 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.27 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 2.25 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.96 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.85 (s, 6H [ $\alpha$ ]);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 181.3 (d,  $J = 279$  Hz), 178.7 (d,  $J = 241$  Hz), 140.7, 139.5, 138.9, 135.8, 134.9, 134.2, 131.7, 129.2, 123.7 (d,  $J = 6$  Hz), 120.0 (d,  $J = 8$  Hz), 24.3, 21.2, 21.1, 17.9; IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) 3169, 3135, 2922, 2857, 1603, 1307, 1145, 1055, 908; HRMS (ESI) ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 981.1352, found: 981.1339 and  $\text{C}_{63}\text{H}_{73}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1472.1989, found: 1472.1978.

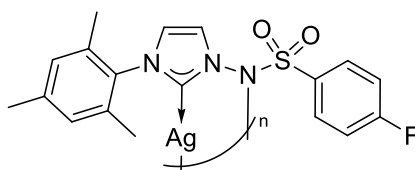


### Silver complex (112d)



The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure B**. A white solid was obtained (31.0 mg, 97%); **mp** 160 °C (dec.); **<sup>1</sup>H NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.46 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.34 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 6.92 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.89 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.74 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.65 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 4.11-4.02 (m, 2H [ $\beta$ ]), 4.07 (q,  $J = 7.0$  Hz, 3H [ $\alpha$ ]), 2.32 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.25 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.89 (s, 6H [ $\alpha$ ]), 1.87 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.46 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H [ $\alpha$ ]), 1.41 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H [ $\beta$ ]); **<sup>13</sup>C NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 179.4 (d,  $J = 275$  MHz, [ $\alpha$ ]), 179.4 (d,  $J = 239$  MHz, [ $\alpha$ ]), 161.7 [ $\beta$ ], 161.6 [ $\alpha$ ], 139.2 [ $\beta$ ], 139.1 [ $\alpha$ ], 135.8 [ $\beta$ ], 135.6 [ $\alpha$ ], 134.9 [ $\beta$ ], 134.7 [ $\alpha$ ], 131.4 [ $\alpha$ ], 130.1 [ $\beta$ ], 129.9 [ $\alpha$ ], 129.3 [ $\alpha$ ], 124.5 (d,  $J = 4$  Hz, [ $\alpha$ ]), 120.5 [ $\beta$ ], 120.3 (d,  $J = 8$  Hz, [ $\alpha$ ]), 114.6 [ $\beta$ ], 114.3 [ $\alpha$ ], 64.0 [ $\alpha$ ], 21.1 [ $\alpha$ ], 18.0 [ $\alpha$ ], 17.8 [ $\beta$ ], 14.9 [ $\alpha$ ]; **IR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) (KBr) 3170, 3136, 2979, 2925, 1518, 1491, 1293, 1164, 1095, 988; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>45</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 985.0937, found: 985.0954.

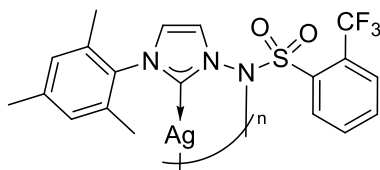
### Silver complex (112e)



The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure B**. A white solid was obtained (26.0 mg, 81%); **mp** 272-274 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 7.48 (dd,  $J = 8.6, 3.5$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 7.44 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.95 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.90 (t,  $J = 8.6$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 6.84 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 2.33 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.29 (s, 3H [ $\alpha$ ]) 1.95 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.90 (s, 6H [ $\alpha$ ]); **<sup>13</sup>C NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 179.5 (d, 272 Hz, [ $\alpha$ ]), 164.9 (d, 251 Hz, [ $\alpha$ ]), 139.8 [ $\alpha$ ], 136.6 [ $\alpha$ ], 135.9 [ $\alpha$ ], 131.0 (d, 9 Hz, [ $\alpha$ ]), 129.6 [ $\alpha$ ], 129.4 [ $\beta$ ], 128.6 [ $\beta$ ], 125.7 [ $\beta$ ], 121.3 [ $\alpha$ ], 116.2 (d, 23 Hz, [ $\alpha$ ]), 21.2 [ $\alpha$ ], 18.1 [ $\alpha$ ]; **<sup>19</sup>F NMR** (two species indistinguishable in equilibrium) (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) -107.59, -108.03; **IR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) (KBr) 3141, 3019, 2924, 2857, 1589, 1493, 1310, 1288, 1149, 1085, 888; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd

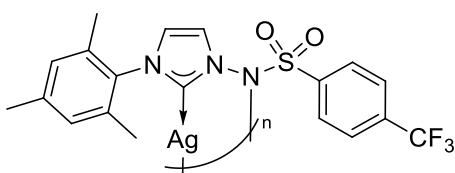
for  $C_{36}H_{35}Ag_2F_2N_6O_4S_2$   $[M + H]^+$ : 933.0223, found: 933.0222 and  $C_{54}H_{52}Ag_3F_3N_9O_6S_3$   $[M + H]^+$ : 1400.0297, found: 1400.0301.

### Silver complex (112f)



The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure B**. A white solid was obtained (30.0 mg, 94%); **mp** 258-260 °C;  **$^1H$  NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  (ppm) 7.74 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H [ $\alpha$ ]), 7.72 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H [ $\alpha$ ]), 7.57 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H [ $\alpha$ ]), 7.39 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H [ $\alpha$ ]), 7.20 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.92 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.77 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 2.32 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.26 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.95 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.91 (s, 6H [ $\alpha$ ]);  **$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  (ppm) 179.3 (d,  $J = 262$  Hz), 140.3, 139.6, 136.1, 135.4, 132.9, 132.8, 132.0, 129.5, 128.5, 127.9 (q,  $J = 7.0$  Hz), 124.0, 123.2 (q,  $J = 273$  Hz), 121.0, 21.1, 18.1;  **$^{19}F$  NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) -57.90 [ $\beta$ ], -58.15 [ $\alpha$ ]; **IR**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) (KBr) 3159, 2922, 2857, 1594, 1488, 1325, 1155, 1034, 922; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for  $C_{38}H_{35}Ag_2F_6N_6O_4S_2$   $[M + H]^+$ : 1033.0160, found: 1033.0149 and  $C_{57}H_{52}Ag_3F_9N_9O_6S_3$   $[M + H]^+$ : 1550.0201, found: 1550.0190.

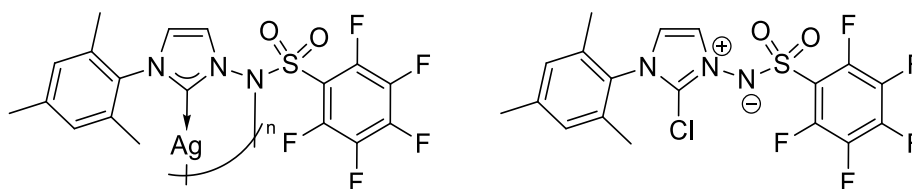
### Silver complex (112g)



The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure B**. A beige solid was obtained (30.0 mg, 94%); **mp** 260-262 °C;  **$^1H$  NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.01 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.73 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H [ $\beta$ ]), 7.64 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 7.51 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H [ $\alpha$ ]), 7.31 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 7.15 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.94 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.91 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.75 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 6.70 (s, 1H [ $\beta$ ]), 2.33 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.27 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.87 (s, 6H [ $\alpha$ ]), 6H [ $\beta$ ]);  **$^{13}C$  NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) 179.2 (d,  $J = 257$  Hz, [ $\alpha$ ]), 143.9 [ $\alpha$ ], 139.5 [ $\beta$ ], 139.4 [ $\alpha$ ], 135.5 [ $\beta$ ], 135.4 [ $\alpha$ ], 134.8 [ $\beta$ ], 134.5

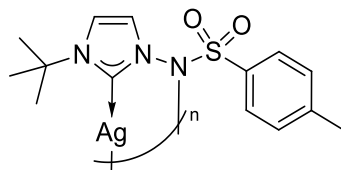
[ $\alpha$ ], 133.4 (q,  $J = 33$  Hz, [ $\alpha$ ]), 129.4 [ $\alpha$ ], 128.8 [ $\beta$ ], 128.6 [ $\alpha$ ], 126.3 [ $\beta$ ], 125.8 [ $\alpha$ ], 123.8 [ $\alpha$ ], 123.6 (q,  $J = 271$  MHz, [ $\alpha$ ]), 119.5 [ $\alpha$ ], 21.2 [ $\alpha$ ], 18.9 [ $\alpha$ ];  **$^{19}\text{F}$  NMR** (two species in equilibrium: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -63.67 [ $\alpha$ ], -63.91 [ $\beta$ ]; **IR**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) 3177, 3148, 2925, 2859, 1487, 1322, 1153, 1061; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{Ag}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1033.0160, found: 1033.0134 and  $\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{Ag}_3\text{F}_9\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1550.0201, found: 1550.0170.

### Silver complex (112h + 111a)



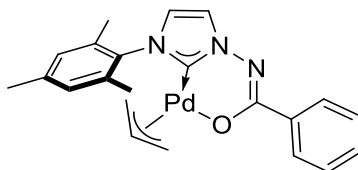
The title compound was obtained using the **general silver complex formation procedure A**. A white solid was obtained (29.0 mg, 94%); **mp** 118-120  $^{\circ}\text{C}$ ;  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) (mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 7.75 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H [ $\beta$ ]), 7.29 (s, 1H [ $\alpha$ ]), 7.08 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H [ $\beta$ ]), 7.05 (s, 2H [ $\beta$ ]), 6.94 (s, 2H [ $\alpha$ ]), 6.82 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H [ $\alpha$ ]), 2.37 (s, 3H [ $\beta$ ]), 2.30 (s, 3H [ $\alpha$ ]), 1.99 (s, 6H [ $\beta$ ]), 1.97 (s, 6H [ $\alpha$ ]);  **$^{13}\text{C}$  NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) (mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) 177.5 (d,  $J = 281$  Hz [ $\alpha$ ]), 177.5 (d,  $J = 242$  Hz [ $\alpha$ ]), 145.9-145.8 (m [ $\alpha$ ]), 144.7-144.4 (m [ $\alpha$ ]), 143.4-143.2 (m [ $\alpha$ ]), 142.2 [ $\beta$ ], 142.1-141.9 (m [ $\alpha$ ]), 139.5 [ $\alpha$ ], 139.2-138.9 (m [ $\alpha$ ]), 136.7-136.4 (m [ $\alpha$ ]), 135.4 [ $\alpha$ ], 135.0 [ $\beta$ ], 134.9 [ $\alpha$ ], 131.4 [ $\beta$ ], 130.1 [ $\beta$ ], 129.7 [ $\beta$ ], 129.4 [ $\alpha$ ], 126.7 [ $\beta$ ], 123.8 [ $\alpha$ ], 121.3 [ $\alpha$ ], 119.9 [ $\beta$ ], 115.9-115.6 (m [ $\alpha$ ]), 21.3, 21.2 [ $\alpha$ ], 17.5 [ $\alpha$ ], 17.2;  **$^{19}\text{F}$  NMR** (376MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) (mixture of two species: major specie  $\alpha$  and minor specie  $\beta$ ) -135.46 (d,  $J = 18.8$  Hz [ $\alpha$ ]), -136.96 (d,  $J = 18.8$  Hz [ $\beta$ ]), -148.57 to -148.78 (m [ $\alpha$ ]), -159.73 to -159.96 (m [ $\beta$ ]), -160.45 to -160.56 (m [ $\alpha$ ]), -161.17 to -161.39 (m [ $\beta$ ]); **IR**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) 3172, 3143, 2925, 2857, 1594, 1493, 1313, 1145, 1038, 920; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{Ag}_2\text{F}_{10}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1076.9470, found: 1076.9461 and  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{Ag}_3\text{F}_{15}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 1615.9166, found: 1615.9161.

### Silver complex (112j)



A suspension of  $\text{Ag}_2\text{O}$  (9.5 mg, 0.041 mmol) and the ylide **5o** (20 mg, 0.068 mmol) in chloroform (700  $\mu\text{L}$ ) was stirred at room temperature in the dark for 48 hours. The mixture was then filtered through Celite and concentrated to dryness. The crude obtained was dissolved in a (1:1) Toluene/DCM solution and filtered through Celite again to afford a white solid (26.0 mg, 96%); **mp** 264-268  $^\circ\text{C}$  (dec.);  **$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.40 (s, 1H), 7.24 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.04 (s, 1H), 6.93 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.53 (s, 9H);  **$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 177.2 (q,  $J = 275$  Hz), 177.2 (q,  $J = 239$  Hz), 141.8, 136.9, 129.3, 127.5, 122.5 (d,  $J = 5.0$  Hz), 116.3 (d,  $J = 8.0$  Hz), 57.6, 31.5, 21.7; **IR**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr) 3177, 3154, 2970, 2871, 1598, 1298, 1148, 1088, 914; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 801.0411, found: 801.0407 and  $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 1202.0579, found: 1202.0573.

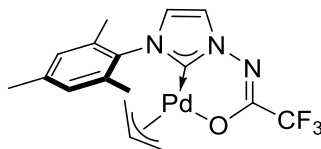
### Palladium complex (114a)



In a dried flask under Argon atmosphere was added Allyl Palladium Chloride Dimer (9.2 mg, 0.025 mmol) in solution in 250  $\mu\text{L}$  dichloromethane and  $\text{Ag}(3\text{-mesityl-1-(1-}p\text{-tolylamidate)-imidazolin-2-ylidene}$  (20.6 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in solution in 250  $\mu\text{L}$  dichloromethane was added dropwise. The mixture was stirred in the dark at room temperature for 16 hours under Argon atmosphere. The mixture was then filtered through Celite, and the solvent evaporated under vacuum. The crude product, a yellowish powder, was recrystallized using benzene and pentane to yield yellow crystals (21.9 mg, 97%); **mp** 193-194  $^\circ\text{C}$ ;  **$^1\text{H NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) 8.80 (dd,  $J = 7.6, 1.3$  Hz, 1H, *o*-Ph), 7.37-7.32 (m, 3H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.27-7.21 (m, 1H, MesN-C=CH), 6.62 (s, 2H, *m*-Mes), 6.03 (s, 1H, MesN-CH=C), 4.85-4.71 (m, 1H, central allyl), 3.99 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to O), 3.17 (d,  $J = 13.6$  Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to O), 2.1 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.78 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to carbene), 1.75 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.58 (dd,  $J = 11.8, 2.2$  Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to carbene);  **$^{13}\text{C NMR}$**  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) 167.0

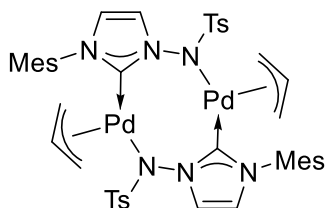
(Carbene), 160.6 (N=C-O), 139.1, 138.4, 137.9, 135.9, 135.6, 129.0, 128.6, 128.4, 128.2, 121.7 (Mes-C=C), 117.8 (Mes-C=C), 115.2 (central allyl), 71.2 (allyl *cis* to O), 40.6 (allyl *cis* to carbene), 20.6 (*p*-CH<sub>3</sub>), 17.2 (*o*-CH<sub>3</sub>), 17.1 (*o*-CH<sub>3</sub>); **IR** (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3128, 3107, 3070, 2916, 1738, 1587, 1555, 1543, 1488, 1401, 1364, 1353, 1341, 1278, 1103; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OPd [M + H]<sup>+</sup>: 452.1000, found: 452.0957.

### Palladium complex (114b)



In a dried flask under Argon atmosphere was added Allyl Palladium Chloride Dimer (9.15 mg, 0.025 mmol) in solution in 250  $\mu$ L dichloromethane and Ag(3-mesityl-1-(1-trifluoromethylamidate)-imidazolin-2-ylidene) (20.2 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.) in solution in 250  $\mu$ L dichloromethane was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 16 hours under Argon atmosphere. The mixture was then filtered through Celite, and the solvent evaporated under vacuum. The crude product, a yellowish powder, was recrystallized using benzene and pentane yielding orange crystals (18.8 mg, 81%) **mp** 210-212 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.07 (s, 1H, Mes-C=CH), 6.56 (s, 2H, *m*-Mes), 5.86 (s, 1H, Mes-CH=C), 4.64-4.51 (m, 1H, central allyl), 3.88 (dd, *J* = 2.1, 7.4 Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to O), 3.00 (d, *J* = 13.7 Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to O), 2.02 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.68 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to carbene), 1.62 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.46-1.45 (m, 1H, *anti* allyl *cis* to carbene); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 168.5 (carbene), 152.8 (q, *J* = 31.5 Hz, N=C-CF<sub>3</sub>), 138.8 (*ipso*-Mes), 137.4 (*p*-Mes), 135.5 (*o*-Mes), 135.3 (*o*-Mes), 128.0 (*m*-Mes), 127.7 (*m*-Mes), 121.8 (Mes-C=C), 119.9 (q, *J* = 285 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.4 (Mes-C=C), 115.5 (central allyl), 73.0 (allyl *trans* to carbene), 41.9 (allyl *cis* to carbene), 20.6 (*p*-Mes), 17.0 (*o*-Mes), 16.9 (*o*-Mes); **<sup>19</sup>F NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 71.7; **IR** (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3170, 3129, 3099, 2921, 1737, 1626, 1489, 1386, 1344, 1232, 1189, 1173, 1161, 1134, 1108, 745; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>OPd [M + Na]<sup>+</sup>: 443.0500, found: 443.0405.

## Palladium complex (115)

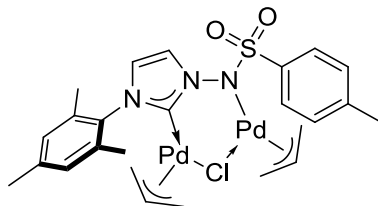


In a dried flask under Argon atmosphere was added Allyl Palladium Chloride Dimer (21.95 mg, 0.06 mmol) in solution in 500  $\mu$ L dichloromethane and silver complex **10a** (55.2 mg, 0.12 mmol) in solution in 500  $\mu$ L dichloromethane was added dropwise. The mixture was stirred in the dark at room temperature for 16 hours under Argon atmosphere. The mixture was then filtered through Celite and the solvent evaporated under vacuum. The crude product, a white powder, was recrystallized using benzene and pentane yielding white crystals (60.2 mg, 84%); **mp** 205-207  $^{\circ}$ C;  **$^1$ H NMR\*** (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm). 8.53 (dd,  $J = 10.4, 8.1$  Hz, 2H,  $o$ -Tol<sup>A</sup>), 8.30 (dd,  $J = 20.8, 8.1$  Hz, 2H,  $o$ -Tol<sup>B</sup>), 7.52 (d, 1H,  $J = 1.9$  Hz, 1H, MesN-C=CH<sup>A</sup>), 7.43-7.41 (m, 1H, MesN-C=CH<sup>B</sup>), 6.96-6.89 (m, 4H, m-Tol<sup>A and B</sup>), 6.67-6.64 (m, 2H, m-Mes<sup>A</sup>), 6.55 (m, 2H, m-Mes<sup>B</sup>), 5.88-5.87 (m, 1H, MesN-CH=C<sup>A</sup>), 5.79 (s, 1H, MesN-CH=C<sup>B</sup>), 5.39 (dd,  $J = 31.7, 6.05$  Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to N<sup>A</sup>), 4.87 (s, 1H, *syn* allyl *cis* to N<sup>B</sup>), 4.83-4.62 (m, 1H, central allyl<sup>A</sup>), 4.61-4.45 (m, 1H, central allyl<sup>B</sup>), 3.65-3.54 (m, 1H, *anti* allyl *cis* to N<sup>B</sup>), 3.24 (d,  $J = 12.5$  Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to N<sup>A</sup>), 2.04 (dd,  $J = 6.2, 2.1$  Hz, 6H,  $p$ -CH<sub>3</sub>), 1.98 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to carbene<sup>A</sup>), 1.91 (s, 3H,  $o$ -CH<sub>3</sub>), 1.83-1.81 (m, 6H,  $p$ -CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 1H, *syn* allyl *cis* to carbene<sup>B</sup>), 1.65 (s, 3H,  $o$ -CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H,  $o$ -CH<sub>3</sub>), 1.59 (d,  $J = 2.9$  Hz, 3H,  $o$ -CH<sub>3</sub>), 1.11 (t,  $J = 12.5$  Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to carbene<sup>B</sup>), 0.79-0.69 (m, 1H, *anti* allyl *cis* to carbene<sup>A</sup>); **IR** (neat)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 3127, 3023, 2923, 1598, 1558, 1491, 1455, 1395, 1280, 1140, 1088, 103; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $C_{44}H_{50}N_6O_5Pd_2SNa$  [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>: 1025.1291, found: 1025.1410.

**\*Note:** The X-ray and HRMS do confirm a dimer, but alternative multimeric 1:1 Pd:Ligand species in solution are possible. NMR characterization data for **115** was limited in part by the behavior of the complex. As can be seen from the  $^1$ H NMR data, the spectrum is quite intricate, which would require long acquisition time and/or concentrated tube for  $^{13}C$  NMR. Unfortunately, when attempting to perform multi-hour NMR in  $CD_2Cl_2$  or  $CDCl_3$ , we observed slow conversion toward complex **116**. Using  $C_6D_6$  for the acquisition resolved the degradation problem, but the complex slowly formed a filamentous precipitate at the bottom of the tube, which we attributed to possible oligomeric forms of the complex. Consequently, the effective concentration of **115** was quite low, explaining the reported  $^1$ H NMR, and impossibility to

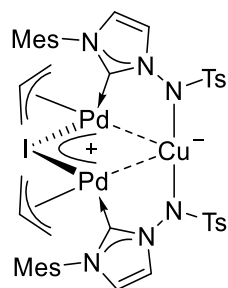
obtain a suitable  $^{13}\text{C}$  NMR. At the moment we cannot completely rule out the presence of multiple species in solution. However, the fact that there are two sets of signals for both the ligands and pi-allyls, and the fact that these two sets of  $^1\text{H}$  signals almost perfectly integrate for 1:1, both in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{C}_6\text{D}_6$ , suggest that they are part of a single species. A COSY experiment did not show exchange between both ligands and pi-allyls signal sets.

### Palladium complex (116)



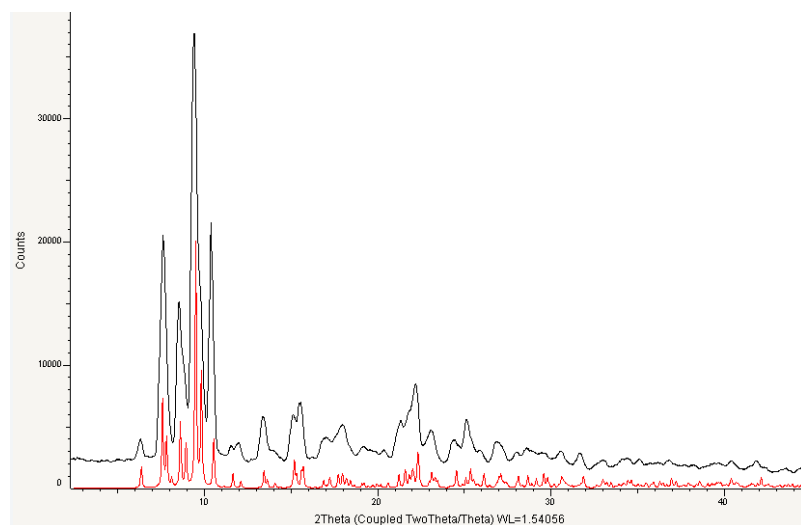
In a dried flask under Argon atmosphere was added Allyl Palladium Chloride Dimer (16.1 mg, 0.044 mmol) in solution in 500  $\mu\text{L}$  dichloromethane and Ag(3-mesityl-1-(1-p-methylsulfonylamidate)-imidazolin-2-ylidene) (20.0 mg, 0.044 mmol) in 500  $\mu\text{L}$  solution in distilled dichloromethane was added dropwise. The mixture was stirred in the dark at room temperature for 16 hours under Argon atmosphere. The mixture was then filtered through Celite and the solvent evaporated under vacuum. The crude product, a yellow powder, was recrystallized using benzene and pentane yielding bright yellow crystals (31.2 mg, 100%); mp 218  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm). 7.96 (dd,  $J = 8.07, 4.7$  Hz, 2H, *o*-Tol), 7.63 (s, 1H, MesN-C=CH), 6.68 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, *m*-Ph), 6.56 (s, 2H, *m*-Mes), 5.94 (s, 1H, MesN-CH=C), 4.91-4.75 (m, 2H, central allyl<sup>A</sup> and *syn* allyl *cis* N<sup>A</sup>), 4.31-4.26 (m, 1H, central allyl<sup>B</sup>), 3.82 (t,  $J = 6.4$  Hz, 1H, *syn* allyl *cis* to N<sup>B</sup>), 3.65 (d,  $J = 6.7$  Hz, 1H, *anti* allyl *cis* to N<sup>A</sup>), 3.27 (dd,  $J = 17.9, 11.9$  Hz, *syn* allyl *cis* to carbene<sup>A</sup>), 2.66 (dd,  $J = 13.6, 8.5$  Hz, *anti* allyl *cis* to N<sup>B</sup>), 2.52 (s, 1H, *anti* allyl *cis* to carbene<sup>A</sup>), 2.35 (s, 1H, *syn* allyl *cis* to carbene<sup>B</sup>) 1.98 (d,  $J = 8.2$  Hz, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.83-1.80 (m, 1H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $J = 11.9$  Hz, *anti* allyl *cis* to carbene<sup>B</sup>);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) 178.3, 140.1, 138.3, 137.1, 135.8, 135.5, 135.3, 128.6, 128.4, 128.3, 126.4, 126.3, 118.6, 114.7(2), 111.6, 111.2, 71.2, 64.0, 63.8, 59.0, 58.6, 47.5, 47.4, 20.6, 17.8, 17.7, 17.5; IR (neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3148, 3108, 3070, 3023, 2915, 1738, 1586, 1555, 1542, 1488, 1362, 1277.

## Heterotrimetallic complex (**117**)



In a dried flask was added complex **115** (144 mg, 0.143 mmol) and Copper(I) iodide (27.3 mg, 0.143 mmol) with distilled dichloromethane (2.2 mL). The mixture was agitated overnight at room temperature. The resulting solution was filtered on Celite, and the solvent removed under vacuum. The crude product, a yellow solid, was recrystallized by diffusing pentane in a dichloromethane solution, yielding white crystals (112 mg, 65%, 60% corrected for solvents present in the crystals). The X-Ray powder diffraction diagram (in black) is in good agreement with the predicted diagram from the single crystal analysis (in red).

**Figure S2.** Stack of powder diffraction diagram of **117**





## Computational section

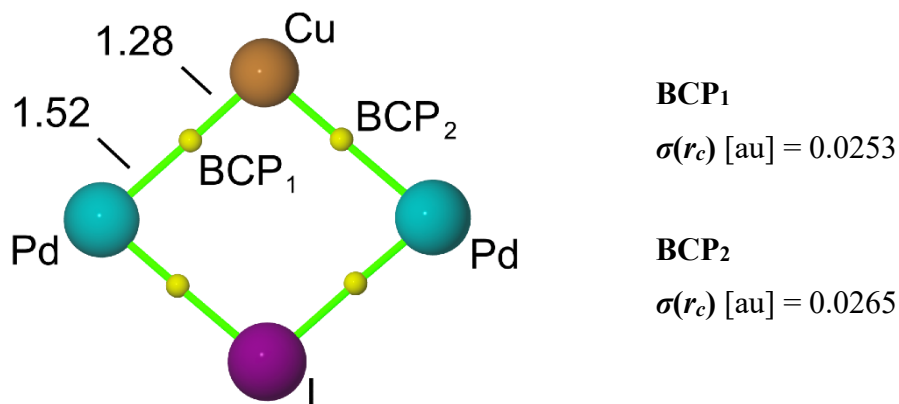
**Table S1.** Compiled values used for Scheme 12

<b>corr <math>G_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31G(d) – (Ha)</b>	0.625891
<b><math>E_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) – (Ha)</b>	-3187.96404353
<b><math>G_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) – (Ha)</b>	-3,187.33815253
<b>corr <math>G_{\text{trimer}}</math> (M06/6-31G(d) – (Ha)</b>	0.952516
<b><math>E_{\text{trimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) – (Ha)</b>	-4781.96132629
<b><math>G_{\text{trimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) – (Ha)</b>	-4,781.00881029
<b><math>3 \cdot (G_{\text{dimer}}) - (Ha)</math></b>	-9,562.01445759
<b><math>2 \cdot (G_{\text{trimer}}) - (Ha)</math></b>	-9,562.01762058
<b><math>\Delta G_{\text{di-tri}} - (Ha)</math></b>	-0.00316299
<b><math>\Delta G_{\text{di-tri}} - (\text{kcal/mol})</math></b>	<b>-2.0</b>

**Table S2.** Compiled values for Table 4

Table 3 entries	1	2	3
X	C	C	S=O
R	Ph	CF <sub>3</sub>	Tolyl
<b>corr <math>G_{\text{monomer}}</math> (M06/6-31G(d) – (Ha)</b>	0.344551	0.269167	0.365329
<b><math>E_{\text{monomer}}</math> (M06/6-31+G(d,p)/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) – (Ha)</b>	-1217.69003284	-1323.75246379	-1692.17288703
<b><math>G_{\text{monomer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) /SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) – (Ha)</b>	-1217.34548184	-1323.48329679	-1691.80755803
<b>corr <math>G_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31G(d) – (Ha)</b>	0.714454	0.568013	0.765109
<b><math>E_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) /SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) – (Ha)</b>	-2435.39585941	-2647.50980687	-3384.39935044
<b><math>G_{\text{dimer}}</math> (M06/6-31+G(d,p) /SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) – (Ha)</b>	-2434.68140541	-2646.94179387	-3383.63424144
<b><math>2 \cdot (G_{\text{monomer}}) - (Ha)</math></b>	-2434.69096368	-2646.96659358	-3383.61511606
<b><math>\Delta G_{\text{dimer}} - (Ha)</math></b>	0.00955827	0.02479971	-0.01912538
<b><math>\Delta G_{\text{dimer}} - (\text{kcal/mol})</math></b>	<b>+6.0</b>	<b>+15.6</b>	<b>-12.0</b>

**Figure S1.** Bond critical points analysis of Pd···Cu interactions in complex **117**



**Only the Pd-Cu-Pd-I cluster is shown for clarity**

QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) is a powerful tool to study the nature of atomic interactions. The analysis of the QTAIM results from software such as AIMAll can seem daunting at first, but a focus on specific characteristics of the calculations brings fairly simple insights on the nature of bonding.

We will limit the analysis to the bond critical points (BCPs) between the Pd···Cu pairs, represented by yellow spheres in Figure S1. With respect to the coordinate axis bridging the atoms, this is where the variation of electron density ( $\nabla\rho(r_c)$ ) is null. The Laplacian ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) at this point in space indicates if it is either a maximum ( $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ ) or a minimum ( $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ ). The latter case represents a depletion of the electron charge between the atoms, typical of an interaction in a closed-shell system, such as ionic or vdW interactions. The low density value ( $\sigma(r_c)$ ) and positive Laplacians for all the computed structures thus support the Pd···Cu interactions are mostly non-covalent, ionic in nature.

## Crystallographic data

**Table S3.** Crystallographic data of complexes **108a**, **112a-c**.

Compound	108a	112a	112b	112c
Formula	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>57</sub> H <sub>60</sub> Ag <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>124</sub> Ag <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub> S	C <sub>68</sub> H <sub>78</sub> Ag <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>
Fw	710.90	1386.97	2165.79	1537.18
Crystal dimensions (mm <sup>3</sup> )	0.03 x 0.12 x 0.28	0.11 x 0.20 x 0.30	0.11 x 0.19 x 0.26	0.24 x 0.25 x 0.42
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Space group	C12/c1	P 1 21/n 1	Pbcn	P 1 21/n 1
<i>a</i> (Å)	21.7039(14)	10.673(2)	16.44400(10)	20.017(4)
<i>b</i> (Å)	9.1773(6)	34.406(7)	19.36770(10)	15.387(3)
<i>c</i> (Å)	38.162(2)	15.827(3)	32.0020(3)	22.310(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7393.1(8)	5675.(2)	10192.08(13)	6773.(2)
<i>α</i> (deg)	90	90	90	90
<i>β</i> (deg)	103.440(4)	102.45(3)	90	99.721(7)
<i>γ</i> (deg)	90	90	90	90
<i>Z</i>	8	4	4	4
<i>T</i> (K)	293(2)	130(2)	173(2)	173(2)
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.277	1.623	1.411	1.508
<i>θ</i> range (deg)	2.38 -73.15	2.57-71.52	2.76-71.69	1.62-24.59
R1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0612	0.0431	0.0699	0.1040
R1 (all data)	0.1446	0.0693	0.0876	0.1234
wR2 ( <i>I</i> > 2 σ( <i>I</i> ))	0.1426	0.0953	0.1740	0.2538
wR2 (all data)	0.1869	0.1056	0.1911	0.2675
GOF (on <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.033	0.965	1.109	1.103

**Table S4.** Crystallographic data of complexes **112f**, **114a-b**.

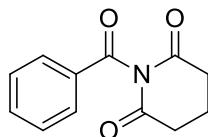
<b>Compound</b>	<b>112f</b>	<b>114a</b>	<b>114b</b>
Formula	C <sub>57</sub> H <sub>51</sub> Ag <sub>3</sub> F <sub>9</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> 0.28(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OPd	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> OPd
Fw	1570.09	451.83	443.74
Crystal dimensions (mm <sup>3</sup> )	0.35 x 0.45 x 0.46	0.06 x 0.20 x 0.20	0.15 x 0.26 x 0.48
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P121/n1	P121/n1	P121/n1
<i>a</i> (Å)	12.9195(14)	10.8805(2)	20.1679(5)
<i>b</i> (Å)	20.952(2)	9.8031(2)	8.9538(2)
<i>c</i> (Å)	24.044(3)	18.4761(4)	40.6753(11)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6364.7(12)	1957.62(7)	7300.6(3)
<i>α</i> (deg)	90	90	90
<i>β</i> (deg)	102.063(2)	96.6070(10)	96.3140(10)
<i>γ</i> (deg)	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	16
<i>T</i> (K)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.639	1.533	1.615
<i>θ</i> range (deg)	1.93-26.19	4.82-70.87	2.19-71.14
R1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0428	0.0373	0.0794
R1 (all data)	0.0586	0.0400	0.0915
wR2 ( <i>I</i> > 2 σ( <i>I</i> ))	0.0957	0.0976	0.1773
wR2 (all data)	0.1092	0.0992	0.1845
GOF (on <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.088	1.053	1.161

**Table S5.** Crystallographic data of complexes **115-117**.

<b>Compound</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>117</b>
Formula	C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 2(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S	C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> CuIN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> •0.23(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Fw	1168.61	684.83	1285.99
Crystal dimensions (mm <sup>3</sup> )	0.07 x 0.25 x 0.80	0.13 x 0.18 x 0.27	0.03 x 0.18 x 0.25
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1
<i>a</i> (Å)	19.316(3)	14.2416(4)	13.3605(8)
<i>b</i> (Å)	9.1443(15)	11.6115(3)	21.6801(14)
<i>c</i> (Å)	17.807(3)	17.0026(5)	18.2102(11)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2839.6(8)	2701.00(13)	5198.3(6)
$\alpha$ (deg)	90	90	90
$\beta$ (deg)	115.468(3)	106.1280(10)	99.762(2)
$\gamma$ (deg)	90	90	90
<i>Z</i>	2	4	4
<i>T</i> (K)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.367	1.684	1.643
$\theta$ range (deg)	2.29-26.41	4.67-71.27	1.76-26.43
R1 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0618	0.0436	0.0613
R1 (all data)	0.0730	0.0497	0.1002
wR2 ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1392	0.1299	0.1583
wR2 (all data)	0.1445	0.1410	0.1802
GOF (on <i>F</i> <sup>2</sup> )	1.175	1.087	1.041

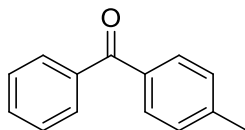
## Experimental section: Chapter 2.

### 1-benzoylpiperidine-2,6-dione (132)



Compound synthesized following described procedure (1.79 g, 93%);  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.89 ( $\delta$  7.89 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.67 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.52 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.80 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 2.17 (q,  $J = 6.5$  Hz, 2H).

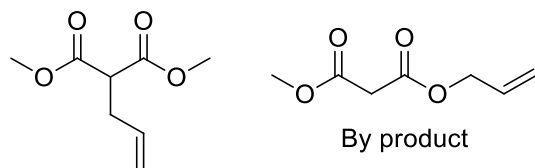
### Phenyl(*p*-tolyl)methanone (133b)



**General procedure for the direct method:** A purged sealed tube equipped with a stir bar was charged with 1-benzoylpiperidine-2,6-dione (0.46 mmol, 100 mg, 1.0 equiv), potassium carbonate (1.38 mmol, 191 mg, 3.0 equiv), phenylboronic acid (0.96 mmol, 125 mg, 2.0 equiv), catalyst (3 mol%), placed under a positive pressure of argon, and subjected to three evacuation/backfilling cycles under high vacuum. THF (0.25 M) was added with vigorous stirring at room temperature, the reaction mixture was placed in a preheated oil bath at 60 °C and stirred for 16 h at 60 °C. After the indicated time, the reaction mixture was cooled down to room temperature, diluted with dichloromethane (5 mL), filtered, and concentrated. Purification by chromatography on silica gel (EtOAc : hexanes, 2 : 8) afforded the title product as a white solid. **General procedure for the *in-situ* method:** A purged sealed tube equipped with a stir bar was charged with the Silver complex (3 mol%), the palladium precursor (1,35 mol%) and THF (0,10 M). The solution was stirred for 1 h, then 1-benzoylpiperidine-2,6-dione (0.46 mmol, 100 mg, 1.0 equiv), potassium carbonate (1.38 mmol, 191 mg, 3.0 equiv), phenylboronic acid (0.96 mmol, 125 mg, 2.0 equiv) were added to the solution. The tube was place under a positive pressure of argon and subjected to three evacuation/backfilling cycles under high vacuum. THF (0.15 M) was added with vigorous stirring at room temperature, the reaction mixture was placed in a preheated oil bath at 60 °C and stirred for 16 h at 60 °C. After the indicated time, the reaction mixture was cooled down to room temperature, diluted with dichloromethane (5 mL), filtered, and concentrated;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 (d,  $J = 7.5$  Hz,

2H), 7.75 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.60 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.50 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.31 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 2.47 (s, 3 H).

### Dimethyl allylmalonate (155) + by-product (157)



In a flame-dried flask A under argon is added the palladium complex (30 mmol, 1 mol%), the allyl acetate (300 mg, 3 mmol) and distilled THF (4 mL). The mixture is stirred for twenty minutes. In a flame-dried flask B under argon at  $-40$  °C is added the dimethyl malonate (793 mg, 6 mmol, 2 equiv.), the desired base (4.5 mmol, 1.5 equiv.) and distilled THF (4 mL). The mixture is stirred for twenty minutes. The mixture of flask B was added to the flask A. The resulting bulk was stirred overnight at the desired temperature. The bulk was quenched with water. The organic phase was washed with water, dried and the solvent was evaporated on reduced pressure. The sample was analyzed by  $^1\text{H}$  NMR. The by-product observed with  $n\text{BuLi}$  is the product of transesterification;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 5.76 (ddt,  $J = 17.0, 10.2, 6.8$  Hz, 1H), 5.21-4.96 (m, 2H), 3.73 (s, 6H), 3.46 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 2.64 (ddt,  $J = 8.0, 6.9, 1.3$  Hz, 2H);

## Experimental section: Chapter 3.

### COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations were performed using the Gaussian 16 software package.<sup>3</sup> The geometry optimizations were performed in the gas phase with the density fitting approximation<sup>4</sup> of the pure B97D3 functional,<sup>5</sup> including the empirical dispersion correction of Grimme.<sup>6</sup> The Def2SVP basis, including the W06 fitting set,<sup>7</sup> was used for all atoms. Unless otherwise stated, a fine grid density was used for numerical integration in the calculations. Harmonic vibrational frequencies were computed for all optimized structures to verify that they were minima, possessing zero imaginary frequency. Single-point calculations were performed with the M06 density functional,<sup>8</sup> in combination with the 6-31+G(d,p) basis set<sup>9</sup> for all atoms except iridium, for which SDD<sup>10</sup> and corresponding ECP were used. The D3 empirical dispersion was also applied for these calculations. The CPCM implicit solvation model for chloroform was used in for these single points.<sup>11</sup> All the free energies (CPCM(CHCl<sub>3</sub>)/M06-D3/6-31+G(d,p)SDD(Pd)//B97D3/Def2SVP(W06)) are reported in kcal/mol, incorporate unscaled thermodynamic corrections based on the vibrational analyses and temperature of 298.15 K, using the correction to vibrational entropy reported by Grimme.<sup>12</sup> Additionally, the free energies at 1 atm concentration were corrected to a 1M standard state using a +1.89 kcal/mol correction.

---

<sup>3</sup> Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

<sup>4</sup> Dunlap, B. I. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, 529, 37.

<sup>5</sup> Grimme, S. *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 1787.

<sup>6</sup> Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comp. Chem.* **2011**, 32, 1456.

<sup>7</sup> Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.

<sup>8</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, 120, 215.

<sup>9</sup> Rassolov, V.; Ratner, M.; Pople, J.; Redfern, P.; Curtiss, L. *J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 976.

<sup>10</sup> Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866.

<sup>11</sup> Cossi, M.; Rega, G.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comp. Chem.* **2003**, 24, 669.

<sup>12</sup> Grimme, S. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9955.



## COMPUTATIONAL SECTION

### Compiled values for Scheme 4

Species	185	187a	187b
<b>corr G (Model1) – (Ha)</b>	0.503554	0.504239	1.048298
<b>E (Model2) – (Ha)</b>	-2402.612929	-2402.601342	-4805.245332
<b>E (Model3) – (Ha)</b>	-2402.589802	-2402.581434	-4805.226670
<b>G(Model2//Model1) converted to 1M – (Ha)</b>	-2402.106363	-2402.094091	-4804.194022
<b>G(Model3//Model1) converted to 1M – (Ha)</b>	-2402.083236	-2402.074183	-4804.175360
<b><math>\Delta G(\text{Model2//Model1})</math> with respect to 10 – (Ha)</b>	0.000000	0.012272	0.018704
<b><math>\Delta G(\text{Model3//Model1})</math> with respect to 10 – (Ha)</b>	0.000000	0.009053	-0.008888
<b>Rel. Free energy (Model2//Model1) – (kcal/mol)</b>	<b>0.0</b>	<b>+7.3</b>	<b>+11.7</b>
<b>Rel. Free energy (Model3//Model1) – (kcal/mol)</b>	<b>0.0</b>	<b>+5.7</b>	<b>-5.6</b>

**Model1** : B97D3/Def2SVP(W06) (Gas Phase)

**Model2** : M06-D3/6-31+G(d,p)SDD(Pd) (CPCM(CHCl<sub>3</sub>))

**Model3** : M06-D3/6-31+G(d,p)SDD(Pd) (Gas Phase)

## Cartesian Coordinates of Computed Structures

### Open-formed monomer – 185

C	-2.5405060	1.4250750	0.2032360	H	-5.8742390	3.3957170	-5.4998030
C	-3.2502680	3.2285710	1.4011340	C	-7.8457040	1.9030000	-4.2866960
H	-3.4245430	4.2852190	1.5912810	H	-7.7428300	0.8018290	-4.3417270
C	-3.5639750	2.0848540	2.1049330	H	-8.0120210	2.2740310	-5.3120060
H	-4.0779250	1.9478790	3.0553790	H	-8.7540620	2.1116210	-3.6928720
C	-0.9703970	0.9649710	-3.6267550	Cl	0.5010290	1.7520700	0.1541150
C	-2.1929790	0.2913030	-3.1797450				
C	-1.8017480	-0.7321210	-2.2248170				
C	-0.3693750	-0.6420250	-2.0338980				
C	0.1423460	0.3939690	-2.9444670				
C	-0.9473820	2.0848770	-4.6199640				
H	0.0775790	2.4432410	-4.8005390				
H	-1.5344990	2.9465580	-4.2595840				
H	-1.3744490	1.7502310	-5.5836210				
C	-3.5452440	0.4362660	-3.8008380				
H	-3.6748840	1.4313600	-4.2463500				
H	-4.3518490	0.3004240	-3.0632610				
H	-3.6854120	-0.3169440	-4.6019280				
C	-2.7050730	-1.7614320	-1.6194910				
H	-2.3918270	-2.0310500	-0.5991940				
H	-3.7438740	-1.4025000	-1.5679310				
H	-2.6948800	-2.6810330	-2.2361910				
C	0.4780580	-1.5207930	-1.1684630				
H	-0.1273850	-2.0121250	-0.3896960				
H	1.2562570	-0.9260260	-0.6634540				
H	0.9698910	-2.3074170	-1.7733230				
C	1.5849540	0.7733520	-3.0511290				
H	2.1833390	-0.0785910	-3.4251940				
H	1.9749440	1.0600180	-2.0577770				
H	1.7316660	1.6268870	-3.7311550				
N	-3.1081670	0.9827630	1.3589810				
N	-2.6625960	2.7673990	0.2321800				
N	-1.9551220	3.2886650	-0.8625120				
Ir	-1.3117030	1.1826730	-1.3860680				
C	-3.2784830	-0.4053150	1.6828180				
C	-3.5732720	-3.1534400	2.1495210				
C	-4.4764980	-1.0382310	1.2913800				
C	-2.2207270	-1.1012290	2.3048380				
C	-2.3948040	-2.4805300	2.5213120				
C	-4.6045780	-2.4146490	1.5410420				
H	-1.5819900	-3.0435260	2.9972200				
H	-5.5265440	-2.9256140	1.2361540				
C	-0.9554870	-0.3905110	2.7054320				
H	-0.2645940	-1.0754900	3.2233300				
H	-1.1744440	0.4571650	3.3801640				
H	-0.4350200	0.0487120	1.8332800				
C	-5.5581320	-0.2612890	0.5815440				
H	-6.4065160	-0.9121950	0.3147950				
H	-5.1696430	0.2012480	-0.3438050				
H	-5.9417760	0.5670930	1.2046770				
C	-3.7381280	-4.6292500	2.4262180				
H	-2.7738750	-5.1632620	2.3652780				
H	-4.4412510	-5.1001900	1.7176470				
H	-4.1385900	-4.7951320	3.4453610				
S	-2.8467660	4.4077330	-1.7421340				
O	-3.3788110	5.3942980	-0.7750890				
O	-1.9692540	4.8169660	-2.8550590				
C	-4.3074070	3.6274830	-2.4759270				
C	-6.6225020	2.5265360	-3.6592560				
C	-4.5385340	3.7973750	-3.8469970				
C	-5.2391510	2.9403520	-1.6785470				
C	-6.3739330	2.3832910	-2.2769730				
C	-5.6940710	3.2545120	-4.4267870				
H	-3.8117650	4.3559410	-4.4449750				
H	-5.0899550	2.8499390	-0.5999160				
H	-7.0935420	1.8362420	-1.6544990				

### Chelating Monomer – 187a

C	-0.2918850	1.5742210	1.7161150
C	-1.0001100	3.6331960	2.4343030
H	-1.5871810	4.5462530	2.3648490
C	-0.1041540	3.1709490	3.3535460
H	0.2656570	3.5945100	4.2853870
C	1.2659740	1.1806640	3.6944920
C	0.7827630	0.2101090	4.6016500
C	1.7180660	-0.4220810	5.4379520
H	1.3606170	-1.1829750	6.1431950
C	3.0905210	-0.1149530	5.3941870
C	3.5212590	0.8895340	4.5106230
H	4.5828550	1.1664750	4.4841980
C	2.6217730	1.5687730	3.6677380
C	-0.6827670	-0.1139850	4.6823620
H	-1.2821570	0.8013550	4.8387610
H	-0.8882850	-0.8113100	5.5109130
H	-1.0623230	-0.5519510	3.7405860
C	4.0718100	-0.8596380	6.2681600
H	5.0247110	-0.3129730	6.3710810
H	4.3038640	-1.8537700	5.8389050
H	3.6609720	-1.0335130	7.2786200
C	3.0894130	2.7204920	2.8102820
H	2.9898760	3.6760030	3.3597970
H	2.4935240	2.8186590	1.8896980
H	4.1518260	2.6075360	2.5366230
C	0.2513580	-2.3296910	0.3266940
C	1.2265030	-1.6256920	1.1677100
C	1.8786150	-0.6245840	0.3269410
C	1.2222750	-0.6328000	-0.9546790
C	0.2370370	-1.7243960	-0.9586700
C	-0.5972380	-3.4609930	0.8120040
H	-1.2680230	-3.8337930	0.0229950
H	-1.2285680	-3.1285750	1.6545980
H	0.0413400	-4.2959820	1.1551070
C	1.7081120	-2.1366530	2.4871980
H	0.8664550	-2.3947220	3.1488570
H	2.3325210	-1.3986700	3.0079770
H	2.3129150	-3.0540150	2.3385940
C	3.1202880	0.1411100	0.6498580
H	3.9928190	-0.3643330	0.1916890
H	3.2906160	0.1930010	1.7331880
H	3.0800440	1.1660610	0.2504570
C	1.5538090	0.2117340	-2.1428200
H	2.1302180	1.1035780	-1.8544300
H	0.6353380	0.5644670	-2.6363300
H	2.1463760	-0.3727800	-2.8737590
C	-0.6465280	-2.0459170	-2.1215070
H	-0.0509490	-2.4433300	-2.9650140
H	-1.1624470	-1.1330550	-2.4655440
H	-1.4140820	-2.7890050	-1.8550880
N	0.3297040	1.9264720	2.9039210
N	-1.1099450	2.6541900	1.4581200
N	-2.0522710	2.8243010	0.4627870
O	-1.4691030	0.7767740	-1.0281400
Cl	-2.3868470	-0.6261950	1.6153640
Ir	-0.2371530	-0.1401780	0.5736600
S	-1.5452510	2.3267700	-0.9794730
C	-2.9983770	2.6844820	-1.9452380
C	-5.2686440	3.2229750	-3.4968400
C	-2.8890130	3.5563500	-3.0318890
C	-4.2129510	2.0622660	-1.6149540
C	-5.3390880	2.3433800	-2.3929410
C	-4.0303910	3.8189040	-3.8034320
H	-1.9211710	4.0156460	-3.2576050
H	-4.2555390	1.3741260	-0.7645620
H	-6.2964330	1.8681980	-2.1442400
H	-3.9573020	4.5021550	-4.6585980
C	-6.5018360	3.5080410	-4.3202520
H	-6.2847130	4.1896600	-5.1597430

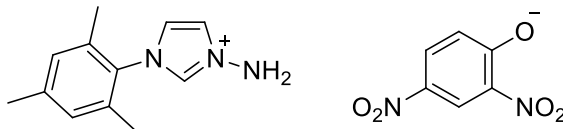
H	-7.2934710	3.9708360	-3.7012810
H	-6.9262790	2.5756730	-4.7373860
O	-0.3405490	2.9692260	-1.5723280



## Experimental Procedures

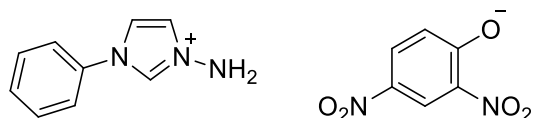
### N-Aminoimidazolium Salts

#### 3-amino-1-mesityl-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91a)



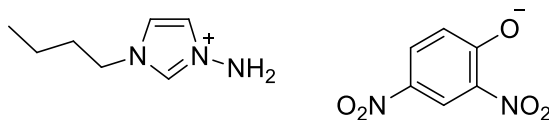
**General imidazole amination procedure.** A solution of 1-mesityl-1*H*-imidazole (3.00 g, 16.1 mmol) and *O*-(2,4-dinitrophenyl) hydroxylamine (3.85 g, 19.3 mmol) in 16 mL of undistilled acetonitrile was stirred at room temperature for 16 hours. Diethyl ether was added and the mixture was cooled in an ice bath for 30 minutes. The solid was then filtered on a Buchner funnel, rinsed with Et<sub>2</sub>O and dried in vacuo to afford the *N*-amino salt as a mustard yellow solid (5.57 g, 90 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.44 (s, 1H), 8.59 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.95 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.85 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 9.8, 3.2 Hz, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.30 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.02 (s, 6H).<sup>13</sup>

#### 3-amino-1-(phenyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91b)



**General procedure for amination of imidazole** was followed: 1-phenyl-1*H*-imidazole (72.0 mg, 0.50 mmol), *O*-(2,4-dinitrophenyl) hydroxylamine (120 mg, 0.60 mmol), 0.5 mL of undistilled acetonitrile. A yellow solid was obtained (125 mg, 73 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.80 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 8.25 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.90 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.80-7.76 (m, 3H), 7.73-7.46 (m, 3H), 7.05 (s, 2H), 6.33 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H).<sup>14</sup>

#### 3-amino-1-(*n*-butyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91d)



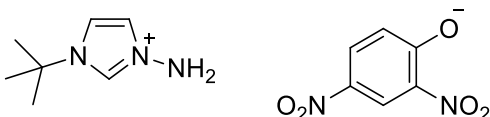
**General procedure for amination of imidazole** was followed: 1-(*n*-butyl)-1*H*-imidazole (1.00 g, 8.05 mmol), *O*-(2,4-dinitrophenyl) hydroxylamine (1.92 g, 9.66 mmol), 11.5 mL of undistilled acetonitrile. Brown-yellow oil was obtained (1.29 g, 50 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 9.13 (s, 1H), 8.61

<sup>13</sup> Legault, C. Y.; Kendall, C.; Charette, A. B. *Chem. Commun.* **2005**, 3826.

<sup>14</sup> Guérin, V.; Ménard, A.; Guernon, H.; Moutounet, O.; Legault, C. Y. *Organometallics* **2019**, 38, 2, 409.

(d,  $J = 3.1$  Hz, 1H), 7.84 (dd,  $J = 9.7, 3.2$  Hz, 1H), 7.65 (dt,  $J = 19.6, 1.9$  Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 6.42 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 4.13 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.76 (p,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.24 (h,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 0.89 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) 170.3, 136.5, 138.8, 128.5, 128.1, 126.6, 125.3, 124.3, 121.4, 49.2, 31.8, 19.2, 13.7; IR (Neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3021, 2970, 2357, 2328, 1739, 1739, 1366, 1229, 1217; HRMS (ESI) ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_3$  [ $\text{M} - \text{ODNP}$ ] $^+$ : 140.1182, found: 140.1182.

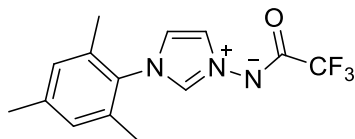
### 3-amino-1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91c)



**General procedure for amination of imidazole** was followed: 1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazole (1.00 g, 8.05 mmol), *O*-(2,4-dinitrophenyl) hydroxylamine (1.92 g, 9.66 mmol), 4 mL of undistilled acetonitrile. Brown-orange solid was obtained (2.60 g, 100 %);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) 9.23 (s, 1H), 8.59 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (dd,  $J = 9.6, 3.1$  Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 6.42 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 1.55 (s, 9H).<sup>15</sup>

### *N*-iminoimidazolium Ylides

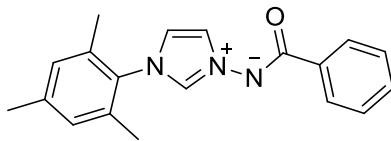
#### 3-(trifluoromethylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97a)



To a suspension of the *N*-aminosalt **5a** (100 mg, 0.26 mmol) in dichloromethane (2 mL) at 0 °C, was added dropwise trifluoroacetic anhydride (55  $\mu\text{L}$ , 0.39 mmol) and stirred for three hours at 25 °C. To the clear yellow solution was added a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate (2 mL) and stirred for 10 min. The two phases were separated and the organic layer was extracted with ethyl acetate (6 x 10 mL), dried with  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on neutral alumina pad using ethyl acetate as the eluant. A white crystalline solid was obtained (77 mg, 100 %);  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 9.68 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.01 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.04 (s, 6H);  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -74.38.<sup>5</sup>

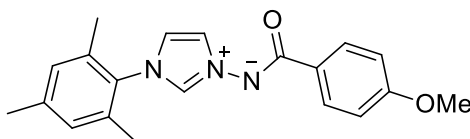
<sup>15</sup> Guernon, H.; Legault, C. Y. *Organometallics* **2013**, 32, 6, 1988.

### 3-(benzoylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97b)



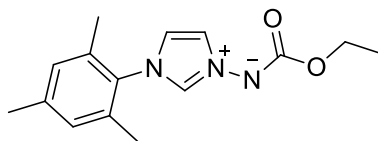
**General procedure for synthesis of ylide.** To a suspension of the *N*-aminosalt **5a** (400 mg, 1.04 mmol) in dichloromethane (8 mL), was added dropwise benzoyl chloride (241  $\mu$ L, 2.08 mmol) and stirred for one hour at 25 °C. To the clear yellow solution was added a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate (8 mL) and stirred for 5 minutes. The two phases were separated and the organic layer was extracted with ethyl acetate (6 x 5 mL), dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica using ethyl acetate as the eluant. The ylide was obtained as a white crystalline solid (301 mg, 95 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.89 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.15-8.11 (m, 2H), 7.69 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.01 (s, 2H), 6.93 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 6H).<sup>5</sup>

### 3-(anisoylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97f)



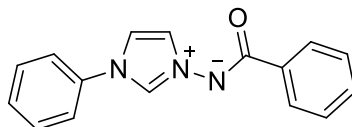
**General procedure for synthesis of ylide** was followed: *N*-aminosalt **5a** (1.0 g, 2.59 mmol), dichloromethane (20 mL), anisoyl chloride (705  $\mu$ L, 5.19 mmol). The yellow oil was purified on silica using a gradient of ethyl acetate and methanol as the eluant (100% AcOEt to 90:10 AcOEt / MeOH). The ylide was obtained as a yellowish powder (816 mg, 94 %); **mp** 172.8-173.2 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.88 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.67 (s, 1H), 7.00 (s, 2H), 6.95-6.84 (m, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 169.8, 161.0, 140.8, 135.0, 133.4, 131.9, 130.5, 129.7, 129.4, 122.9, 118.3, 113.2, 77.6, 77.2, 76.7, 55.4, 21.2, 17.5; **IR** (neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3147, 3121, 2998, 2834, 1594, 1561, 1528, 1507, 1341, 1302, 1243, 1026; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na [M + Na]<sup>+</sup>: 358.1526, found: 358.1536.

### 3-(ethoxyacetylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97g)



The *N*-aminosalt **5a** (400 mg, 1.04 mmol) was dissolved into 8 mL of ethyl chloroformate. The mixture was stirred for 16 hours and then reduced under vacuum with a guard of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 8 mL of dichloromethane and 8 mL of saturated NaHCO<sub>3</sub> were added to the mixture. After 5 minutes of stirring the two phases were separated and the organic layer was extracted with ethyl acetate (6 x 10 mL), dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica using ethyl acetate as the eluant. A yellowish crystalline solid was obtained (111 mg, 39 %); **mp** 122.7 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 9.10 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 6.98 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 4.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 163.8, 140.8, 135.0, 131.8 (2), 129.7, 122.8, 118.6, 60.5, 60.0, 21.2, 17.4, 15.2, 14.3; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3413, 3416, 2974, 1926, 2863, 1614, 1548, 1483, 1446, 1368, 1281, 1197, 1155, 1081; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 274.1550, found: 274.1561.

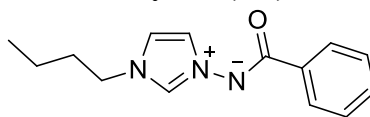
### 3-(benzoylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (97h)



**General procedure for synthesis of ylide** was followed: *N*-aminosalt **5b** (200 mg, 0.583 mmol), dichloromethane (4.5 mL), benzoyl chloride (135 μL, 1.17 mmol). The yellow oil was purified on silica using ethyl acetate as the eluant. The ylide was obtained as a yellow crystalline solid (160 mg, 100 %); **mp** 97.7-102.2 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.42 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.15-8.09 (m, 2H), 7.64 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.60-7.44 (m, 5H), 7.40-7.37 (m, 3H), 7.31 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 170.2, 138.0, 135.8, 131.4, 130.6, 129.8, 129.6, 128.0, 127.8, 123.5, 121.8, 116.0; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3377, 3161, 3063, 1594, 1543, 1504, 1330; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O [M + H]<sup>+</sup>: 264.1137, found: 264.1137.

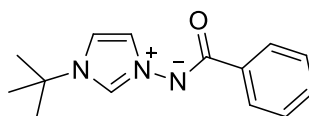


### 3-(benzoylimino)-1-(*n*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (97i)



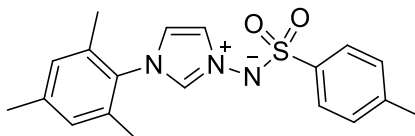
**General procedure for synthesis of ylide** was followed: *N*-aminosalt (255 mg, 0.789 mmol), dichloromethane (6 mL), benzoyl chloride (183  $\mu$ L, 1.58 mmol). The yellow oil was purified on silica using ethyl acetate as the eluant. The ylide was obtained as a yellow crystalline solid (151 mg, 79 %); **mp** 78.7  $^{\circ}$ C;  **$^1$ H NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 9.92 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 8.12-8.06 (m, 2H), 7.47 (t,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.40-7.33 (m, 3H), 6.90 (t,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 3.98 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.93-1.74 (m, 2H), 1.35 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 0.95 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H);  **$^{13}$ C NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 169.9, 138.2, 132.6, 129.6, 127.9, 127.7, 122.5, 116.6, 49.6, 32.3, 19.6, 13.5; **IR** (Neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3346, 3141, 3062, 2959, 2931, 2871, 1596, 1563, 1541, 1442, 1365, 1343, 1305; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^{+}$ : 244.1444, found: 244.1450.

### 3-(benzoylimino)-1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (97d)



**General procedure for synthesis of ylide** was followed: *N*-aminosalt (100 mg, 0.31 mmol), dichloromethane (2 mL), benzoyl chloride (72  $\mu$ L, 0.62 mmol) The yellow oil was purified on silica using ethyl acetate as the eluant. The ylide was obtained as a yellow crystalline solid (63.0 mg, 84 %); **mp** 146  $^{\circ}$ C;  **$^1$ H NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 9.87 (t,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 8.06 (dd,  $J = 6.0, 3.7$  Hz, 2H), 7.46 (t,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 3H), 7.01 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 1.56 (s, 9H);  **$^{13}$ C NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 169.7, 138.2, 130.4, 129.4, 127.8, 127.6, 122.3, 114.1, 58.4, 30.0; **IR** (Neat)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3161, 3055, 2979, 1699, 1683, 1652, 1596, 1559, 1541, 1377, 1341, 1295, 1200, 1078, 908, 802, 715; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^{+}$ : 244.1444, found: 244.1448.

### 3-(tosylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108)



To a suspension of the *N*-aminosalt (60 mg, 0.16 mmol) in dichloromethane (1.6 mL), was added aqueous 1M hydrochloric acid (0.78 mL, 0.78 mmol), the biphasic mixture was stirred for 30 minutes at 25  $^{\circ}$ C. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 3 mL).

The organic phase was discarded. To the aqueous layer, *p*-toluenesulfonyl chloride (30 mg, 0.16 mmol) and dichloromethane (2 mL) solution were added, followed by the addition of aqueous 1M sodium hydroxide (1.6 mL), the biphasic mixture was then stirred for 45 minutes. The two phases were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 5 mL). The combined organic phase was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and the solvent evaporated under vacuum. The yellow oil was purified on silica gel (100% EtOAc to 10% MeOH/EtOAc) as the eluent. The ylide was obtained as a white crystalline solid (46 mg, 86 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.91 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.14 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.82 (s, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.92 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 141.3, 141.2, 139.6, 134.7, 134.5, 131.1, 129.9, 129.2, 127.4, 126.0, 119.8, 21.5, 21.24, 17.3.<sup>4</sup>

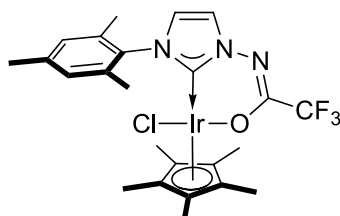
## Neutral Iridium Complexes

### Formation of iridium complexes.

**General protocol A from iridium complexes formation.** The corresponding ylide was added to a suspension of Ag<sub>2</sub>O in chloroform. The solution was stirred at room temperature in the dark for 48 hours. The mixture was then filtered on Celite with chloroform and evaporated under reduced pressure. The crude material was solubilized in distilled dichloromethane and pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (1.0 equiv.) was added to the solution. The solution was stirred 4 h at 35 °C. The mixture was filtered on celite with dichloromethane and evaporated under reduced pressure. The product was purified by recrystallization (solubilized in small quantity of DCM and slow diffusion of pentane) to afford the crystalline iridium complex.

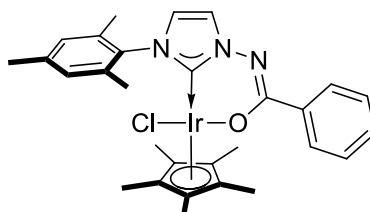
**General protocol B from iridium complexes formation.** The corresponding ylide was dissolved into distilled dichloromethane. The solution was put at 0°C and LiHMDS (1.2 equiv.) was added dropwise. The mixture was stirred at 0°C for one hour. A solution of pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (0.7 equiv.) in distilled dichloromethane was added dropwise into the ylide solution. The mixture was stirred overnight at room temperature. It was then filtered by gravity on celite and evaporated under reduced pressure. The product was purified by recrystallization (solubilized in small quantity of DCM and slow diffusion of pentane) to afford the crystalline Iridium complex. The crude could also be purified on silica gel using DCM as the eluant.

### Iridium complex (183a)



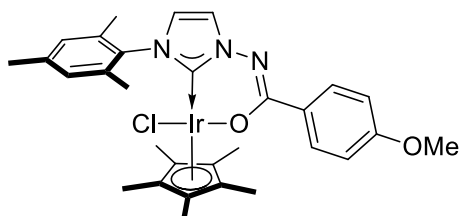
**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97a** (420 mg, 1.41 mmol), Ag<sub>2</sub>O (229 mg, 0.99 mmol) in 4 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (50.0 mg, 0.124 mmol), pentamethylcyclopentadienyliiridium (III) dichloride dimer (45.4 mg, 0.056 mmol) in 0.5 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (81.6 mg, 100 %); **mp** 257.3 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 7.36 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 6.67 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.29 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 147.5, 140.2, 138.6, 137.0, 136.9, 130.4, 129.3, 122.7, 122.5, 89.7, 21.3, 19.7, 19.0, 9.0; **<sup>19</sup>F NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) -73.51; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3172, 3127, 3098, 2970, 2019, 1653, 1486, 1445, 1386, 1342, 1227, 1196, 1160, 1128, 921.8; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>ClF<sub>3</sub>IrN<sub>3</sub>O [M]<sup>+</sup>: 659.1497, found: 659.1496.

### Iridium complex (183b)



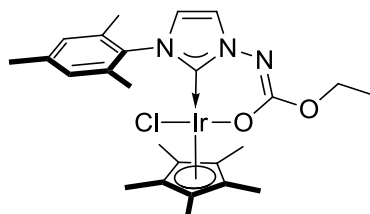
**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97b** (106 mg, 0.347 mmol), Ag<sub>2</sub>O (229 mg, 0.99 mmol) in 2 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (20.0 mg, 0.049 mmol), pentamethylcyclopentadienyliiridium (III) dichloride dimer (18.4 mg, 0.022 mmol) in 0.170 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (34.4 mg, 100 %); **mp** 285.9 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.15 (dd, *J* = 7.7, 2.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.39-7.31 (m, 3H), 6.98 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.61 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.37 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 159.4, 145.4, 139.8, 138.9, 137.4, 137.4, 136.9, 130.3, 129.8, 129.3, 128.2, 127.7, 122.5, 122.0, 89.2, 87.0, 21.3, 19.7, 18.9, 9.7, 9.2; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3195, 3023, 2969, 2917, 1738, 1602, 1566, 1447, 1373, 1357, 1345, 1024, 703; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - Cl]<sup>+</sup>: 632.2249, found: 632.2248.

### Iridium complex (183c)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97f** (100 mg, 0.298 mmol), Ag<sub>2</sub>O (69.1 mg, 0.298 mmol) in 3 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (51.1 mg, 0.115 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (46.1 mg, 0.057 mmol) in 1 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (74.3 mg, 74 %). **General protocol B from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97f** (100 mg, 0.298 mmol), LiHMDS 1M in THF (0.360 mL, 0.358 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (177 mg, 0.209 mmol) in 8.8 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (168 mg, 81 %); **mp** 281.3 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 8.03 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.99 (s, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.33 (s, 15H); **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.11 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.63 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 160.7, 160.0, 145.0, 139.1, 138.7, 136.8, 136.2, 129.8, 129.2, 129.0, 128.5, 122.0, 121.3, 112.9, 88.5, 55.3, 21.0, 19.6, 18.7, 9.0; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 2957, 2914, 1594, 1561, 1508, 1451, 1358, 1341, 1245, 1165, 1026, 838.0, 677.0; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>ClIrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 697.2042, found: 697.2046.

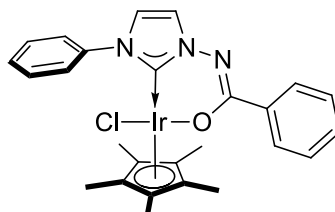
### Iridium complex (183d)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97g** (111 mg, 0.405 mmol), Ag<sub>2</sub>O (93.9 mg, 0.405 mmol) in 3.5 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (122 mg, 0.320 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (128 mg, 0.157 mmol) in 2.5 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (90 mg, 44 %); **mp** 180.2 °C (d.c.); **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.27 (s, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.54 (s, 1H), 4.25-4.11 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.35 (s, 15H), 1.31 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR**

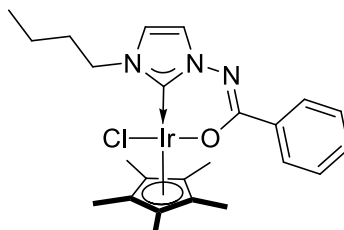
(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 139.1, 136.1, 129.9, 128.5, 121.8, 88.2, 21.2, 19.6, 18.7, 15.2, 9.1; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3184, 3127, 3093, 2983, 2917, 2898, 1600, 1490, 1445, 1399, 1377, 1315, 1260, 734.7; **HRMS** (ESI) (m/z) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Na [M - Cl + Na + OMe]<sup>+</sup>: 654.2278, found: 654.2283.

#### Iridium complex (183e)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97h** (116 mg, 0.439 mmol), Ag<sub>2</sub>O (102 mg, 0.439 mmol) in 4 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (50.0 mg, 0.135 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (53.9 mg, 0.066 mmol) in 2 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (40.2 mg, 38 %). **General protocol B from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97h** (10.2 mg, 0.039 mmol), LiHMDS 1M in THF (0.047 mL, 0.047 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (23.0 mg, 0.027 mmol) in 1.2 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (21.2 mg, 88 %); **mp** 249.3-250.4 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 8.23-8.20 (m, 2H), 8.11-8.07 (m, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.45-7.32 (m, 5H), 7.03 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 1.32 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 161.9, 147.0, 140.8, 136.4, 129.7, 129.5, 128.3, 127.9, 127.8, 127.3, 121.3, 121.2, 90.1 88.7, 66.0, 53.6, 9.0; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3152, 3118, 3090, 2916, 1588, 1544, 1496, 1409, 1347, 1268, 697.2; **HRMS** (ESI) (m/z) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - Cl]<sup>+</sup>: 590.1769, found: 590.1769.

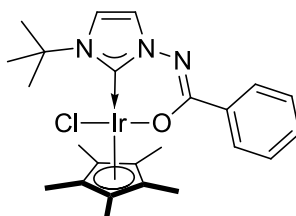
#### Iridium complex (183f)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97i** (116 mg, 0.439 mmol), Ag<sub>2</sub>O (102 mg, 0.439 mmol) in 4 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (80.1 mg, 0.194 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (71.3 mg, 0.086 mmol) in 0.6 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (41.2 mg, 26 %). **General**

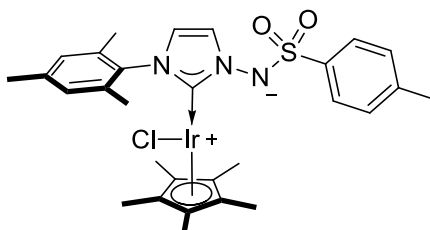
**protocol B from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97i** (9.00 mg, 0.037 mmol), LiHMDS 1M in THF (0.044 mL, 0.044 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (22.0 mg, 0.026 mmol) in 1.1 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (24.2 mg, 100 %); **mp** 245.8-246.4 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 8.19-8.12 (m, 2H), 7.46-7.32 (m, 3H), 7.29 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 4.26 (ddd, *J* = 12.7, 10.8, 5.8 Hz, 1H), 3.83 (ddd, *J* = 12.8, 10.4, 5.4 Hz, 1H), 2.06-1.76 (m, 2H), 1.54-1.38 (m, 2H), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm) 163.2, 149.0, 137.0, 130.0, 128.3, 127.9, 120.5, 118.3, 88.5, 50.8, 33.7, 20.7, 14.2, 9.4; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3174, 3139, 3064, 2958, 2922, 2869, 1738, 1590, 1544, 1418, 1347, 1326, 702.1; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - Cl]<sup>+</sup>: 570.2091, found: 570.2090.

### Iridium complex (183g)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **97d** (116 mg, 0.439 mmol), Ag<sub>2</sub>O (102 mg, 0.439 mmol) in 4 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (28.6 mg, 0.082 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (32.6 mg, 0.040 mmol) in 2 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (40.2 mg, 81 %); **mp** 199.7 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.20 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 2H), 7.46-7.27 (m, 4H), 7.13 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 1.83 (s, 9H), 1.46 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 166.4, 143.4, 136.5, 129.6, 127.7, 127.6, 119.9, 118.5, 87.8, 60.4, 53.4, 32.3, 9.4; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3187, 2970, 2915, 1682, 1594, 1556, 1463, 1342, 712.74; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - Cl]<sup>+</sup>: 570.2091, found: 570.2098.

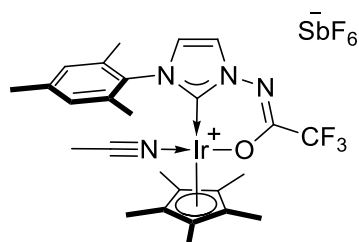
### Iridium complex (185)



**General protocol A from Iridium complexes formation was followed:** corresponding ylide **108a** (62.5 mg, 0.175 mmol), Ag<sub>2</sub>O (24.5 mg, 0.105 mmol) in 0.7 mL chloroform. Crude material of the recovered silver complex (75.7 mg, 0.164 mmol), pentamethylcyclopentadienyliridium (III) dichloride dimer (60 mg, 0.074 mmol) in 0.5 mL of DCM. Recrystallization yielded orange crystals (115 mg, 81 %); **mp** 119.9 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 19.6 Hz, 2H), 6.46 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.33 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.17 (3, 2H), 2.08 (s, 3H), 1.59 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 151.5, 141.9, 139.1, 137.9, 137.6, 134.9, 134.8, 129.3, 128.1, 127.9, 121.7, 120.9, 88.5, 21.5, 21.1, 19.1, 18.3, 9.8; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3137, 2920, 2864, 2223, 1599, 1487, 1449, 1380, 1300, 1251, 1145, 1031, 909.3, 724.0; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S [M - Cl]<sup>+</sup>: 682.2073, found: 682.2084.

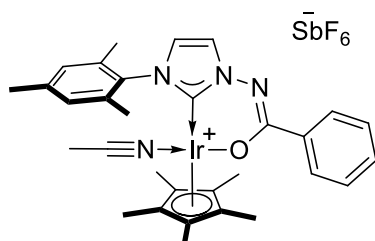
### Cationic Iridium Complexes

#### Cationic iridium complex (**184a**)



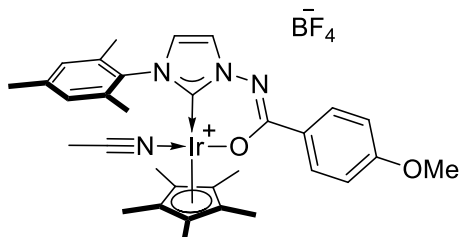
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex.** In a vial under argon, silver hexafluoroantimonate (6.9 mg, 0.021 mmol) and the corresponding iridium complex (13.3 mg, 0.021 mmol, **183a**) were dissolved in 0.6 mL of acetonitrile. After stirring for fifteen minutes at room temperature the mixture was filtered on Celite with acetonitrile. The filtrate was evaporated under vacuum. If needed, the powder was purified by slow diffusion of pentane in a mix of acetonitrile and Et<sub>2</sub>O. The recrystallisation yielded a white yellowish powder (18.2 mg, 90 %); **mp** 162.7 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 7.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.07 (s, 6H), 1.34 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 151.5, 143.8, 141.1, 137.2, 136.2, 130.5, 125.2, 123.3, 93.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -73.5, -106.86, -110.95, -113.67, -114.72, -118.39, -120.56, -122.16, -125.79, -127.36, -129.70, -133.32, -134.26, -136.96, -141.08; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 2923, 2855, 2169, 1733, 1657, 1464, 1387, 1345, 1202, 1176, 1164, 1144, 658.6; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 624.1809, found: 624.1840.

### Cationic iridium complex (184b)



**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed : silver tetrafluoroborate (17.8 mg, 0.052 mmol), the iridium complex **183b** (34.5 mg, 0.052 mmol) in 1.5 mL of acetonitrile. White yellowish powder (38.9 mg, 83 %); **mp** 155.5 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 8.18-8.11 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.52-7.41 (m, 3H), 7.10 (s, 2H), 7.09 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 140.8, 137.2, 136.6, 131.2, 130.4, 129.2, 128.2, 124.6, 123.0, 92.5, 21.1, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -106.89, -110.96, -113.70, -114.67, -118.38, -120.54, -122.10, -125.81, -127.38, -129.55, -133.23, -134.23, -136.95, -141.06; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3123, 2988, 2929, 2311, 1738, 1589, 1525, 1489, 1444, 1403, 1348, 652.4; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 632.2242, found: 632.2260.

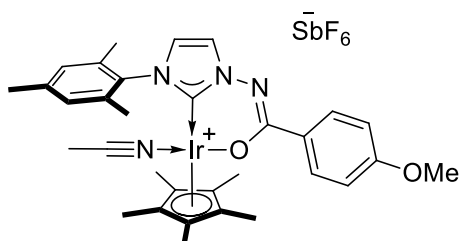
### Cationic iridium complex (184c)



**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver tetrafluoroborate (30.6 mg, 0.157 mmol), the iridium complex **183c** (110 mg, 0.157 mmol) in 1 mL of acetonitrile. White yellowish powder (121.8 mg, 98 %); **mp** 164.7 °C (d.c.); **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 8.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.08 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 162.4, 160.9, 142.1, 140.7, 137.2, 136.5, 130.4, 129.9, 128.9, 124.5, 122.8, 114.3, 92.4, 56.1, 21.0, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -151.89 (d); **<sup>11</sup>B NMR** (96 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -1.20; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3140, 2992, 2930, 2848, 1609, 1589, 1511, 1348, 1253, 1050, 1023, 850.7; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 662.2353, found: 662.2363.

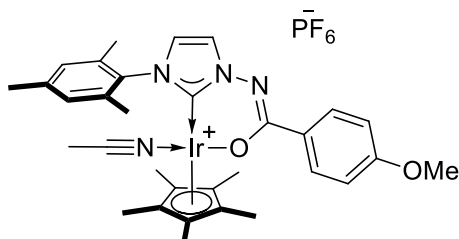


### Cationic iridium complex (184d)



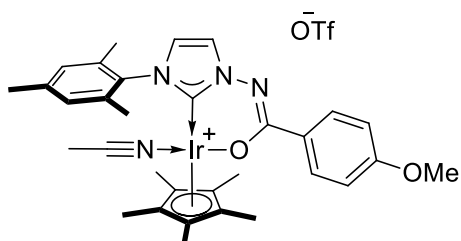
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver pentafluoroantimonate (19.0 mg, 0.055 mmol), the iridium complex **183c** (38.6 mg, 0.055 mmol) in 0.365 mL of acetonitrile. White yellowish powder (48.5 mg, 93 %); **mp** 148.9 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) 8.08 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.57 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.08 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.97 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.09 (s, 6H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) 162.4, 160.9, 142.2, 140.8, 137.2, 136.5, 130.4, 129.9, 124.5, 122.8, 118.3, 114.3, 92.4, 56.1, 21.0, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) -106.72, -110.82, -113.56, -114.53, -118.24, -120.40, -121.95, -125.68, -127.25, -129.41, -133.16, -134.11, -136.83, -140.95; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3161, 2969, 2926, 1738, 1606, 1588, 1538, 1512, 1489, 1457, 1405, 1345, 1253, 653.9; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 662.2353, found: 662.2312.

### Cationic iridium complex (184e)



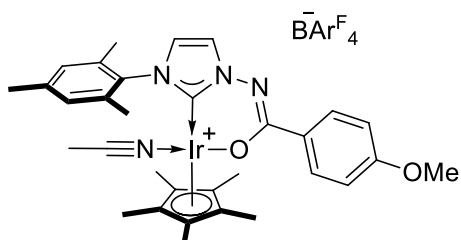
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver hexafluorophosphate (14.3 mg, 0.056 mmol), the iridium complex **183c** (39.8 mg, 0.056 mmol) in 0.370 mL of acetonitrile. White yellowish powder (45.9 mg, 97 %); **mp** 139.9 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) 8.08 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.58 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.08 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.98 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) 162.4, 160.9, 142.1, 140.7, 137.2, 136.5, 130.4, 129.9, 128.9, 124.5, 122.8, 114.3, 92.4, 56.1, 21.0, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm) -71.62, -74.12; **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3668, 3149, 3012, 2966, 2926, 2845, 1606, 1590, 1539, 1512, 1404, 1249, 831.7; **HRMS (ESI)** ( $m/z$ ) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 662.2353, found: 662.2356.

### Cationic iridium complex (184f)



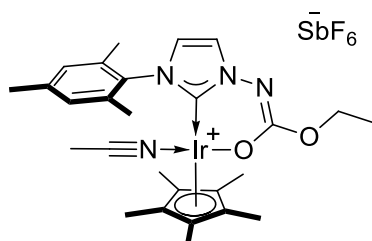
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver trifluoromethanesulfonate (14.3 mg, 0.056 mmol), the iridium complex **183c** (38.8 mg, 0.056 mmol) in 0.367 mL of acetonitrile. White yellowish powder (45.9 mg, 97 %); **mp** 136.6 °C (d.c.); **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 8.08 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.08 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.10 (s, 6H), 1.38 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 162.4, 160.9, 142.1, 140.7, 137.2, 136.5, 130.4, 129.9, 128.9, 124.5, 122.8, 114.3, 92.4, 56.1, 21.0, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -79.33; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3130, 2975, 2925, 1739, 1607, 1588, 1509, 1407, 1360, 1347, 1259, 1222, 1154, 1140, 1029, 635.9; **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - OTf]<sup>+</sup>: 662.2353, found: 662.2348.

### Cationic iridium complex (184g)



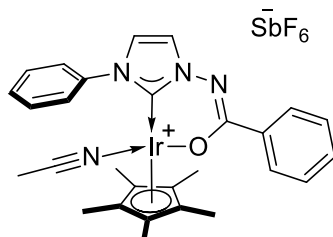
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (14.3 mg, 0.056 mmol), the iridium complex **183c** (28.7 mg, 0.041 mmol) in 1.2 mL of acetonitrile. White yellowish powder (47.6 mg, 74 %); **mp** 74.9 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 8.09 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.73-7.68 (m, 8 H), 7.67 (s, 4H), 7.57 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.11-7.07 (m, 1H), 7.07 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.84 (s, 2H), 2.34 (s, 2H), 2.09 (s, 4H), 1.38 (s, 9H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 162.6 (dd, *J* = 390 Hz), 162.4, 160.9, 142.1, 140.8, 137.2, 136.5, 135.7, 130.4, 130.0 (dddd, *J* = 37.5 Hz), 129.9, 128.9, 125.5 (q, *J* = 1080 Hz), 124.5, 122.9, 118.8-118.5 (m), 114.3, 92.4, 56.1, 21.0, 19.0, 9.1; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -63.24; **<sup>11</sup>B NMR** (96 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -6.67; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 2966, 2923, 2353, 1609, 1353, 1272, 1160, 1113 (br); **HRMS (ESI)** (m/z) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - BArF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>: 662.2353, found: 662.2373.

### Cationic iridium complex (184h)



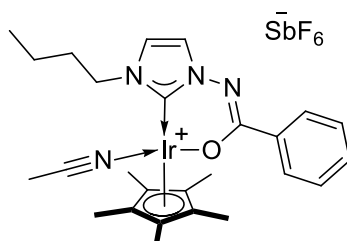
**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver hexafluoroantimonate (8.0 mg, 0.023 mmol), the iridium complex **183d** (14.6 mg, 0.023 mmol) in 0.7 mL of acetonitrile. White yellowish powder (14.4 mg, 72 %); **mp** 126.3 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 7.39 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.07 (s, 2H), 7.06 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.06 (s, 6H), 1.39 (s, 15H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 162.9, 145.4, 140.7, 137.0, 136.3, 130.1, 124.2, 122.0, 92.1, 63.9, 21.0, 18.9, 15.1, 9.0; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -111.09, -114.18, -116.23, -116.96, -119.76, -121.38, -122.55, -125.35, -126.53, -128.14, -130.94, -131.67, -133.73, -136.81; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 2990, 2917, 2041, 1747, 1568, 1455, 1378, 1231, 1031, 659.9; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>IrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 600.2197, found: 600.2208.

### Cationic iridium complex (184i)



**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver hexafluoroantimonate (10.4 mg, 0.030 mmol), the iridium complex **183e** (19.0 mg, 0.030 mmol) in 1 mL of acetonitrile. White yellowish powder (23.5 mg, 89 %); **mp** 163.8 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 8.16 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H), 7.65-7.60 (m, 4H), 7.59 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.57-7.53 (m, 1H), 7.54-7.43 (m, 3H), 7.39 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 1.33 (s, 15H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 161.4, 141.9, 140.9, 136.5, 131.3, 130.0, 129.2, 128.2, 127.6, 124.0, 122.6, 92.3, 8.9; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -106.88, -110.97, -113.72, -114.75, -118.32, -120.55, -122.06, -125.89, -127.40, (-129.53), (-133.29), -134.11, -136.96, -141.09; **IR** (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3156, 2970, 2926, 1738, 1591, 1544, 1499, 1454, 1413, 1353, 653.7; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 590.1722, found: 590.1791.

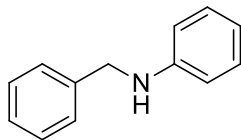
### Cationic iridium complex (184j)



**General procedure for the formation of cationic Ir(III) complex** has been followed: silver hexafluoroantimonate (10.0 mg, 0.029 mmol), the iridium complex **183f** (17.7 mg, 0.029 mmol) in 1 mL of acetonitrile. White yellowish powder (22.9 mg, 92 %); **mp** 184.6 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) δ 8.11 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H), 7.56-7.38 (m, 3H), 7.30 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 4.05 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.65 (s, 15H), 1.43 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 162.2, 143.0, 136.5, 134.7, 131.3, 129.1, 128.2, 122.0, 120.7, 92.1, 51.4, 33.6, 20.8, 14.2, 9.3; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) -106.86, -110.96; -113.69; -114.56; -118.26, -120.54, -122.10, -125.87, -127.38, -129.44, -133.21, -134.18, -137.02, -141.11; **IR** (Neat) *v* (cm<sup>-1</sup>) 3161, 2969, 2934, 2876, 1738, 1590, 1538, 1426, 1378, 1356, 1326, 1217, 653.2; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>3</sub>O [M - SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>: 570.2085, found: 570.2106.

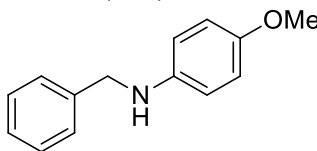
## Amine Alkylation Products

### *N*-phenyl-benzenemethanamine (189)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine.** In a pressure vessel under argon were added the Ir(III) catalyst **9d** (4.7 mg, 0.005 mmol), aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). The mixture was heated at 110 °C and was stirred for 4 hours. After letting the pressure vessel come back to room temperature, the bulk was filtered on Celite and then evaporated on reduce pressure. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a white liquid (88.9 mg, 97 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.45-7.37 (m, 4H), 7.35-7.30 (m, 1H), 7.25-7.20 (m, 2H), 6.77 (tt, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 6.68 (dd, *J* = 8.7, 1.1 Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.06 (br s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 148.2, 139.5, 129.3, 128.7, 127.6, 127.3, 117.6, 112.9, 53.5, 48.3.<sup>16</sup>

### *N*-(4-methoxyphenyl)-benzenemethanamine (190)

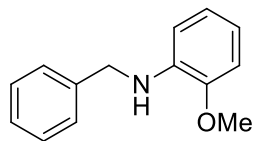


**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed with the following modifications: 4-methoxy-benzeneamine in a 1 M solution in chlorobenzene (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in chlorobenzene (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The crude product was solubilized into 2 mL of AcOH and NaBH<sub>4</sub> (140 mg) was added to the mixture at 0 °C. After 3 hours the organic phase was extracted four times with NaOH 5 M, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated on reduced pressure. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish liquid (65.6 mg, 62 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.45-7.27 (m, 5H), 6.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.32 (s, 2H), 3.77 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 152.2, 142.5, 139.7, 128.6, 127.6, 127.2, 115.0, 114.2, 55.8, 49.3.<sup>17</sup>

<sup>16</sup> Bagal, D. B.; Watile, R. A.; Khedar, M.V.; Dhake, K.P.; Bhanage, B. M. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 354.

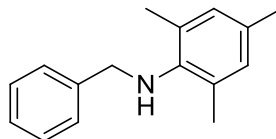
<sup>17</sup> Bartoszewicz, A.; Marcos, R.; Sahoo, S.; Inge, A. K.; Zou, X.; Martin-Matute, B. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 45, 14510.

### *N*-(2-methoxyphenyl)-benzenemethanamine (191)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed with the following modification: 2-methoxy-benzeneamine in a 1 M solution in chlorobenzene (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in chlorobenzene (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The crude product was solubilized into 2 mL of AcOH and NaBH<sub>4</sub> (140 mg) was added to the mixture at 0 °C. After 3 hours the organic phase was extracted four times with NaOH 5 M, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated on reduced pressure. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish oil (99.5 mg, 93 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.47-7.35 (m, 4H), 7.35-7.27 (m, 1H), 6.93-6.81 (m, 2H), 6.73 (td, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 6.64 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 4.67 (br s, 1H), 4.39 (s, 2H), 3.89 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 146.9, 139.7, 138.3, 128.7, 127.6, 127.2, 121.4, 116.7, 110.2, 109.5, 55.5, 48.2.<sup>18</sup>

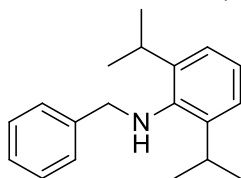
### *N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-benzenemethanamine (192)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed with the following modifications: 2,4,6-trimethyl-benzeneamine in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 24 hours. The crude product was solubilized into 2 mL of AcOH and NaBH<sub>4</sub> (140 mg) was added to the mixture at 0 °C. After 3 hours the organic phase was extracted four times with NaOH 5 M, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated on reduced pressure. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish solid (77.7 mg, 69 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.48-7.29 (m, 5H), 6.86 (s, 2H), 4.08 (s, 2H), 3.09 (br s, 1H), 2.27 (s, 5H), 2.26 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 143.4, 140.6, 131.8, 130.3, 129.6, 128.7, 128.2, 127.4, 53.3, 20.8, 18.4.<sup>8</sup>

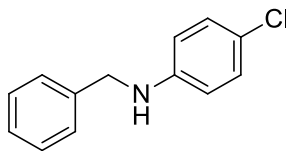
<sup>18</sup> Cano, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 14, 5547.

### ***N*-[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-benzenemethanamine (193)**



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed with the following modifications: 2,6-bis(1-methylethyl)-benzeneamine in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 24 hours. The crude product was solubilized into 2 mL of AcOH and NaBH<sub>4</sub> (140 mg) was added to the mixture at 0 °C. After 3 hours the organic phase was extracted four times with NaOH 5 M, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated on reduced pressure. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish liquid (77.3 mg, 58 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.51-7.47 (m, 2H), 7.45-7.40 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 1H), 7.20-7.12 (m, 3H), 4.10 (s, 2H), 3.37 (p, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.31 (s, 6H), 1.29 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm) 142.9, 142.9, 140.2, 128.5, 127.9, 127.3, 124.0, 123.6, 56.1, 53.6, 27.7, 24.2; IR (Neat) ν (cm<sup>-1</sup>) 3062, 3029, 2960, 2927, 2867, 1586, 1586, 1454, 1444, 697.6; HRMS (ESI) (m/z) calcd for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N [M + H]<sup>+</sup>: 268.2060, found: 268.2066.

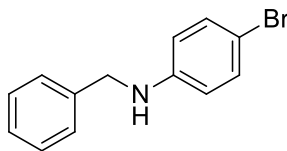
### ***N*-(4-chlorophenyl)-benzenemethanamine (194)**



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: 4-chloro-benzeneamine in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 6 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a colorless oil (101 mg, 93 %); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.38 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.35-7.29 (m, 1H), 7.14 (d, *J* = 8.87, 2H), 6.57 (d, *J* = 8.88, 2H), 4.32 (s, 2H), 4.08 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 146.8, 139.1, 129.2, 128.8, 127.5, 127.5, 122.2, 114.0, 48.5.<sup>19</sup>

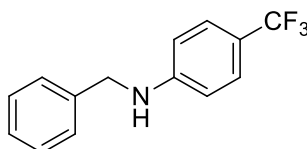
<sup>19</sup> Wang, R.; Han, X.; Xu, J.; Liu, J.; Li, F. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 4, 2242.

### ***N*-(4-bromophenyl)-benzenemethanamine (195)**



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: 4-bromo-benzeneamine in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 6 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellow oily solid (121 mg, 92 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.39-7.34 (m, 4H), 7.34-7.29 (m, 1H), 7.26 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.52 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 4.31 (s, 2H), 4.09 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 147.2, 139.0, 132.0, 128.8, 127.5 (2), 114.5, 109.2, 48.3.<sup>20</sup>

### ***N*-(4-trifluoromethylphenyl)-benzenemethanamine (196)**



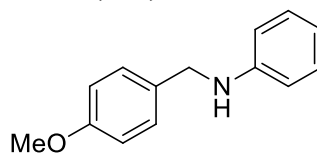
**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: 4-trifluoromethylbenzeneamine in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and benzyl alcohol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded an beige solid (103.1 mg, 97 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.42 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.40-7.36 (m, 4H), 7.35-7.30 (m, 1H), 6.65 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 4.42 (br s, 1H), 4.38 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 150.6, 138.6, 128.9, 127.7, 127.5, 126.9, 126.8 (q,  $J = 3.8$  Hz), 123.3, 119.2 (q,  $J = 32.6$  Hz), 112.1, 47.9;  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -60.93.<sup>21</sup>

<sup>20</sup> Rauser, M.; Eckert, R.; Gerbershagen, M.; Nigggerman, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 6713.

<sup>21</sup> Sun, H.; Gong, L.; Tian, Y.; Wu, J.; Zhang, X.; Liu, J.; Fu, Z.; Niu, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 30, 9456.

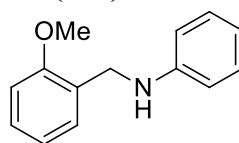


#### 4-methoxy-*N*-phenyl-benzenemethanamine (197)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and 4-methoxy-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish solid (81.2 mg, 76 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm) 7.32 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.21 (dd,  $J = 8.5, 7.3$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.75 (tt,  $J = 7.4, 1.1$ , 1H), 6.67 (dd,  $J = 8.7, 1.1$ , 2H), 4.28 (s, 2H), 3.98 (s, 1H), 3.83 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 159.0, 148.3, 131.5, 129.4, 128.9, 128.0, 117.6, 114.1, 113.0, 55.4, 47.9.<sup>22</sup>

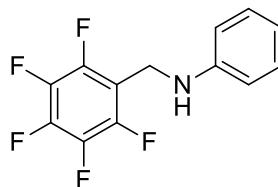
#### 2-methoxy-*N*-phenyl-benzenemethanamine (198)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and 2-methoxy-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a white solid (81.6 mg, 76 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.35 (dd,  $J = 7.4, 1.7$  Hz, 1H), 7.31-7.26 (m, 1H), 7.23-7.17 (m, 2H), 6.98-6.90 (m, 2H), 6.73 (tt,  $J = 7.3, 1.1$  Hz, 1H), 6.69 (dd,  $J = 8.7, 1.1$  Hz, 2H), 4.37 (s, 2H), 4.16 (s, 1H), 3.89 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 157.5, 148.6, 129.3, 129.0, 128.4, 127.5, 120.6, 117.4, 113.2, 110.4, 55.4, 43.6.<sup>12</sup>

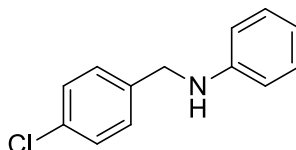
<sup>22</sup> Cho, A.; Byun, S.; Kim, B. M. *Ad. Synth. Cat.* **2018**, 360, 6, 1253.

### 2,3,4,5,6-pentafluoro-*N*-phenyl-benzenemethanamine (199)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and pentafluoro-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a white solid (117.7 mg, 86 %); **mp** 41.6 °C; **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.16 (dd, *J* = 8.4, 7.3 Hz, 2H), 6.77 (tt, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.78 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 3.11 (s, 1H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 147.0 (m), 146.2, 143.8 (m), 139.3 (m), 135.8 (m), 129.3, 118.7, 115.2, 113.6 (t, *J* = 3.7 Hz), 52.5; **<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -144.28 – -144.48 (m), -153.41 – -155.10 (m), -161.29 – -162.29 (m); **IR** (Neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3419, 3407, 3264, 3175, 2954, 2912, 1659, 1602, 1502; **HRMS (ESI)** (*m/z*) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N [M + H]<sup>+</sup>: 274.0650, found: 274,0660.

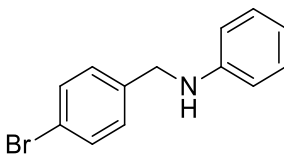
### 4-Chloro-*N*-phenyl-benzenemethanamine (200)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and 4-chloro-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a yellowish solid (81.7 mg, 75 %); **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.32 (s, 4H), 7.20 (dd, *J* = 8.55, 7.30 Hz, 2H), 6.75 (tt, *J* = 7.38, 1.11 Hz, 1H), 6.63 (dt, *J* = 7.65, 1.11, 2H), 4.32 (s, 2H), 4.08 (s, 1H); **<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 147.9, 138.1, 133.0, 129.4, 128.9, 128.8, 117.9, 113.0, 47.7.<sup>23</sup>

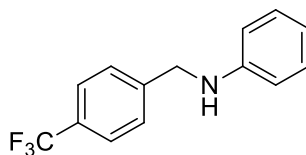
<sup>23</sup> Martínez-Asencio, A.; Yus, M.; Ramón, D. J. *Synthesis*, **2011**, 22, 3730.

#### 4-Bromo-*N*-phenyl-benzenemethanamine (201)



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and 4-bromo-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a white solid (52.2 mg, 40 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.47 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.26 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.18 (dd,  $J = 8.6, 7.2$  Hz, 2H), 6.74 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 6.62 (d,  $J = 7.62$  Hz, 2H), 4.30 (s, 2H), 4.08 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 147.9, 138.7, 131.8, 129.4, 129.2, 121.1, 118.0, 113.0, 47.8.<sup>24</sup>

#### *N*-phenyl-4-(trifluoromethyl)-benzenemethanamine (202)

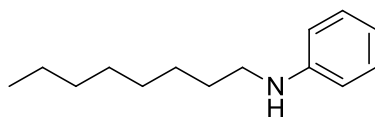


**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and 4-trifluoro-benzenemethanol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 4 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (100 % hexane to 90:10 hexane/EtOAc). The purification yielded a white solid (29.9 mg, 28 %);  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.76 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.66 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.35 (dd,  $J = 8.5, 7.3$  Hz, 1H), 6.91 (tt,  $J = 7.4, 1.2$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 4.59 (s, 1H), 4.33 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 147.8, 143.9, 129.5, 127.6, 125.7 (q,  $J = 3.9$  Hz), 118.1, 113.0, 48.0;  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) -62.3.<sup>25</sup>

<sup>24</sup> Sreedhar, B.; Rawat, V. S. *Synthetic Communications*, **2012**, 42, 17, 2490.

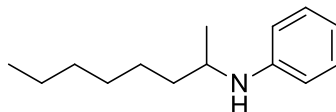
<sup>25</sup> Cho, H.; Iwama, Y.; Sugimoto, K.; Mori, S.; Tokuyama, H. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3, 627.

### ***N*-octyl-benzenamine (203)**



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and octan-1-ol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 24 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (5:1 hexane/EtOAc). The purification yielded a colorless oil (62.6 mg, 61 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.18 (dd,  $J = 8.6, 7.3$  Hz, 2H), 6.69 (dd,  $J = 7.9, 6.7$  Hz, 1H), 6.61 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.11 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.62 (p,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.48-1.24 (m, 10H), 0.89 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 148.6, 129.3, 117.2, 112.9, 44.2, 32.0, 29.7, 29.6, 29.4, 27.3, 22.8, 14.3.<sup>26</sup>

### ***N*-(1-methylheptyl)-benzenamine (204)**



**General procedure for the red-ox neutral alkylation of amine** was followed: aniline in a 1 M solution in dichloroethane (0.550 mL, 0.550 mmol) and octan-2-ol in a 1 M solution in dichloroethane (0.500 mL, 0.500 mmol). Reaction time of 24 hours. The product was purified on silica gel with a gradient of hexane and ethyl acetate (5:1 hexane/EtOAc). The purification yielded a colorless oil (32.9 mg, 32 %);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.16 (dd,  $J = 8.6, 7.3$  Hz, 2H), 6.66 (tt,  $J = 7.3, 1.1$  Hz, 1H), 6.63-6.48 (m, 2H), 3.45 (q,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 1.65-1.50 (m, 2H), 1.47-1.24 (m, 8H), 1.17 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H), 0.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 147.8, 129.4, 116.9, 113.2, 48.6, 37.4, 32.0, 29.5, 26.3, 22.8, 20.9, 14.2.<sup>27</sup>

<sup>26</sup> Hollmann, D.; Bähn, S.; Tillack, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 43, 8291.

<sup>27</sup> Yin, P.; Loh, T. *org. Lett.* **2009**, 11, 17, 3791.

## CRYSTALLOGRAPHIC DATA

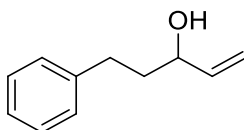
<b>Compound</b>	183c	183a
<b>Formula</b>	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> ClIrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClF <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub> O
<b>Fw</b>	697.26	659.14
<b>Crystal dimensions (mm<sup>3</sup>)</b>	0.035 x 0.090 x 0.330	0.103 x 0.200 x 0.325
<b>Crystal system</b>	monoclinic	monoclinic
<b>Space group</b>	P 1 21/c 1	P 1 21/n 1
<b>a (Å)</b>	11.3403(4)	11.076(2)
<b>b (Å)</b>	16.6226(6)	13.645(3)
<b>c (Å)</b>	14.8157(6)	16.638(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2783.37(18)	2412.3(8)
<b>α (deg)</b>	90	90
<b>β (deg)</b>	94.720(2)	106.3980(10)
<b>γ (deg)</b>	90	90
<b>Z</b>	4	4
<b>T (K)</b>	173(2)	172(2)
<b>D<sub>calc</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.664	1.815
<b>θ range (deg)</b>	1.80-26.55	1.96-26.38
<b>R1 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0333	0.0152
<b>R1 (all data)</b>	0.0564	0.0197
<b>wR2 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0658	0.0333
<b>wR2 (all data)</b>	0.0730	0.0347
<b>GOF (on F<sup>2</sup>)</b>	1.004	1.075

<b>Compound</b>	183b	183e
<b>Formula</b>	C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> ClIrN <sub>3</sub> O	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub> O
<b>Fw</b>	667.23	710.08
<b>Crystal dimensions (mm<sup>3</sup>)</b>	0.120 x 0.130 x 0.139	0.042 x 0.110 x 0.300
<b>Crystal system</b>	monoclinic	monoclinic
<b>Space group</b>	P 1 21 1	P 1 21/n 1
<b>a (Å)</b>	8.6054(7)	8.7003(5)
<b>b (Å)</b>	13.6030(10)	18.7329(12)
<b>c (Å)</b>	11.2184(8)	16.2718(10)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1296.08(17)	2595.3(3)
<b>α (deg)</b>	90	90
<b>β (deg)</b>	99.267(3)	101.867(2)
<b>γ (deg)</b>	90	90
<b>Z</b>	2	4
<b>T (K)</b>	172(2)	173(2)
<b>D<sub>calc</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.710	1.817
<b>θ range (deg)</b>	1.84-26.42	1.68-26.63
<b>R1 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0299	0.0218
<b>R1 (all data)</b>	0.0386	0.0310
<b>wR2 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0564	0.0447
<b>wR2 (all data)</b>	0.0589	0.0476
<b>GOF (on F<sup>2</sup>)</b>	1.045	1.019

<b>Compound</b>	183f	184d
<b>Formula</b>	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> ClIrN <sub>3</sub> O	C <sub>34</sub> H <sub>41</sub> F <sub>6</sub> IrN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Sb
<b>Fw</b>	605.17	979.67
<b>Crystal dimensions (mm<sup>3</sup>)</b>	0.145 x 0.175 x 0.140	0.040 x 0.075 x 0.700
<b>Crystal system</b>	monoclinic	monoclinic
<b>Space group</b>	P 1 21/n 1	P 1 21/c 1
<b>a (Å)</b>	10.5543(8)	8.1008(9)
<b>b (Å)</b>	8.0353(6)	15.4211(15)
<b>c (Å)</b>	28.198(2)	29.064(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2353(3)	3626.2(7)
<b>α (deg)</b>	90	90
<b>β (deg)</b>	100.236(3)	92.889(4)
<b>γ (deg)</b>	90	90
<b>Z</b>	4	4
<b>T (K)</b>	173(2)	173(2)
<b>D<sub>calc</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.708	1.794
<b>θ range (deg)</b>	1.97-26.38	1.40-26.41
<b>R1 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0423	0.0475
<b>R1 (all data)</b>	0.0702	0.0608
<b>wR2 (I &gt; 2σ(I))</b>	0.0759	0.0960
<b>wR2 (all data)</b>	0.0886	0.1000
<b>GOF (on F<sup>2</sup>)</b>	1.130	1.110

## Experimental section: Chapter 4.

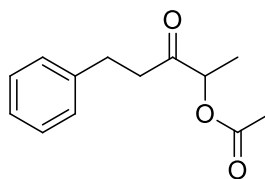
### 5-phenylpent-1-en-3-ol (209)



Compound synthesized following described procedure<sup>28</sup> (2.52 g, 60 %); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.33-7.26 (m, 2H), 7.24-7.15 (m, 3H), 5.91 (ddd, *J* = 16.9, 10.4, 6.1 Hz, 1H), 5.30-5.11 (m, 2H), 4.21-4.08 (m, 1H), 2.73 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.97-1.80 (m, 2H).

**General procedure for the trapping of Ir enolate with λ<sup>3</sup>-iodane.** In a scorching vial under argon is added the allylic alcohol in a 1M solution of the desired solvent (100 μL, 100 μmol), the iridium complex in a 0.02 M solution of the desired solvent (125 μL, 2.5 μmol), the desired λ<sup>3</sup>-iodane (100 μmol, 1 equiv.) and the desired additive (10 μmol, 10 mol%). The mixture is stirred at the desired temperature. After the indicated time, the organic layer was extracted with DCM and washed with water, dried with MgSO<sub>4</sub>, filtrated and the solvent was removed under reduced pressure. Trimethoxybenzene is added an internal standard and the conversion is analysed by <sup>1</sup>H NMR.

### 2-acetoxy-5-phenylpentan-3-one (286)



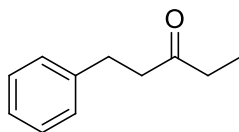
**General procedure for the trapping of Ir enolate with λ<sup>3</sup>-iodane** was followed. PIDA used as λ<sup>3</sup>-iodane (32.2 mg, 100 μmol); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.34-7.25 (m, 2H), 7.19 (td, *J* = 6.9, 6.5, 1.6 Hz, 3H), 5.08 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.00-2.88 (m, 2H), 2.86-2.67 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.33 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H). The characterization data is in accordance with the published data.<sup>29</sup>

<sup>28</sup> Porter, M. R.; Shaker, R. M.; Calcanas, C.; Topczewski, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4, 1211–1214.

<sup>29</sup> Rose, C. A.; Gundala, S.; Fagan, C.-L.; Franz, J. F.; Connon, S. J.; Zeitler, K. *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 735-740.



**1-phenyl-pentan-3-one (210)** (By-product of the Ir enolate trapping with  $\lambda^3$ -iodane)



$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.32-7.26 (m, 2H), 7.19 (tt,  $J = 6.4, 1.6$  Hz, 3H), 2.99-2.84 (m, 2H), 2.78-2.67 (m, 2H), 2.41 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.05 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H). In accordance to previously characterised compounds:  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) 7.31-7.28 (m, 2H), 7.20-7.17 (m, 3H), 2.92 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.73 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.40 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.06 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).<sup>30</sup>

---

<sup>30</sup> Li, X.; Li, L.; Tang, Y.; Zhong, L.; Cun, L.; Zhu, J.; Liao, J.; Deng, J. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 9, 2981–2988.

## Experimental Procedures - General Details

All non-aqueous reactions involving air or moisture sensitive compounds were run under an inert atmosphere (nitrogen or argon) with rigid exclusion of moisture from reagents and glassware using standard techniques.<sup>31</sup> All glassware was stored in the oven and/or was flame dried prior to use under an inert atmosphere of gas. Anhydrous solvents were obtained either by distillation over sodium (THF, ether), over calcium hydride ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed on precoated, glass-backed silica gel (Merck 60 F<sub>254</sub>). Visualization of the developed chromatogram was performed by UV absorbance, aqueous cerium molybdate, ethanolic phosphomolybdic acid, iodine, or aqueous potassium permanganate. Flash column chromatography was performed using 230-400 mesh silica (EM Science or Silicycle) of the indicated solvent system according to standard technique.<sup>32</sup> Infrared spectra were taken on a Perkin Elmer Spectrum One FTIR and are reported in reciprocal centimeters ( $\text{cm}^{-1}$ ). Nuclear magnetic resonance spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT, COSY, HMQC) were recorded either on a Bruker Avance III HD 300 or Varian Mercury+ 400 spectrometer. Chemical shifts for  $^1\text{H}$  NMR spectra are recorded in parts per million from tetramethylsilane with the solvent resonance as the internal standard. Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, qn = quintet, sext = sextuplet, m = multiplet and br = broad), coupling constant in Hz, integration. Chemical shifts for  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are recorded in parts per million from tetramethylsilane with the solvent resonance as the internal standard. Chemical shifts for  $^{19}\text{F}$  NMR spectra are recorded in parts per million from trichlorofluoromethane with trifluorotoluene ( $\delta = -63.72$  ppm) as an internal standard. When ambiguous, proton and carbon assignments were established using COSY, NOESY, HMQC and DEPT experiments. High resolution mass spectra were performed at Université de Sherbrooke. Analytical High Performance Liquid Chromatography was performed on Shimadzu Prominence LC system equipped with diode array UV detector. Data are reported as follows: (column type, eluent, flow rate: retention time ( $t_r$ )).

---

<sup>31</sup> Shiver, D. F.; Drezdson, M. A. *The manipulation of air-sensitive compounds*; 2<sup>nd</sup> Edition; Wiley: New York, 1986.

<sup>32</sup> Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

## Computational Details

Calculations were performed using the Gaussian 16 software package.<sup>33</sup> The geometry optimizations were performed in the gas phase with the density fitting approximation<sup>34</sup> of the pure B97D3 functional,<sup>35</sup> including the empirical dispersion correction of Grimme.<sup>36</sup> The Def2SVP basis, including the W06 fitting set,<sup>37</sup> was used for all atoms. Unless otherwise stated, a fine grid density was used for numerical integration in the calculations. Harmonic vibrational frequencies were computed for all optimized structures to verify that they were minima, possessing zero imaginary frequency. Single-point calculations were performed with the M06 density functional,<sup>38</sup> in combination with the 6-31+G(d,p) basis set<sup>39</sup> for all atoms except iridium, for which SDD<sup>40</sup> and corresponding ECP were used. The D3 empirical dispersion was also applied for these calculations. The CPCM implicit solvation model for chloroform was used in for these single points.<sup>41</sup> All the free energies (CPCM(CHCl<sub>3</sub>)/M06-D3/6-31+G(d,p)SDD(Pd)//B97D3/Def2SVP(W06)) are reported in kcal/mol, incorporate unscaled thermodynamic corrections based on the vibrational analyses and temperature of 298.15 K, using the correction to vibrational entropy reported by Grimme.<sup>42</sup> Additionally, the free energies at 1 atm concentration were corrected to a 1M standard state using a +1.89 kcal/mol correction.

---

33 Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016

34 Dunlap, B. I. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2000, 529, 37.

35 Grimme, S. *J. Comp. Chem.* 2006, 27, 1787.

36 Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comp. Chem.* 2011, 32, 1456.

37 Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057.

38 Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* 2008, 120, 215.

39 Rassolov, V.; Ratner, M.; Pople, J.; Redfern, P.; Curtiss, L. J. *Comp. Chem.* 2001, 22, 976.

40 Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 866–872.

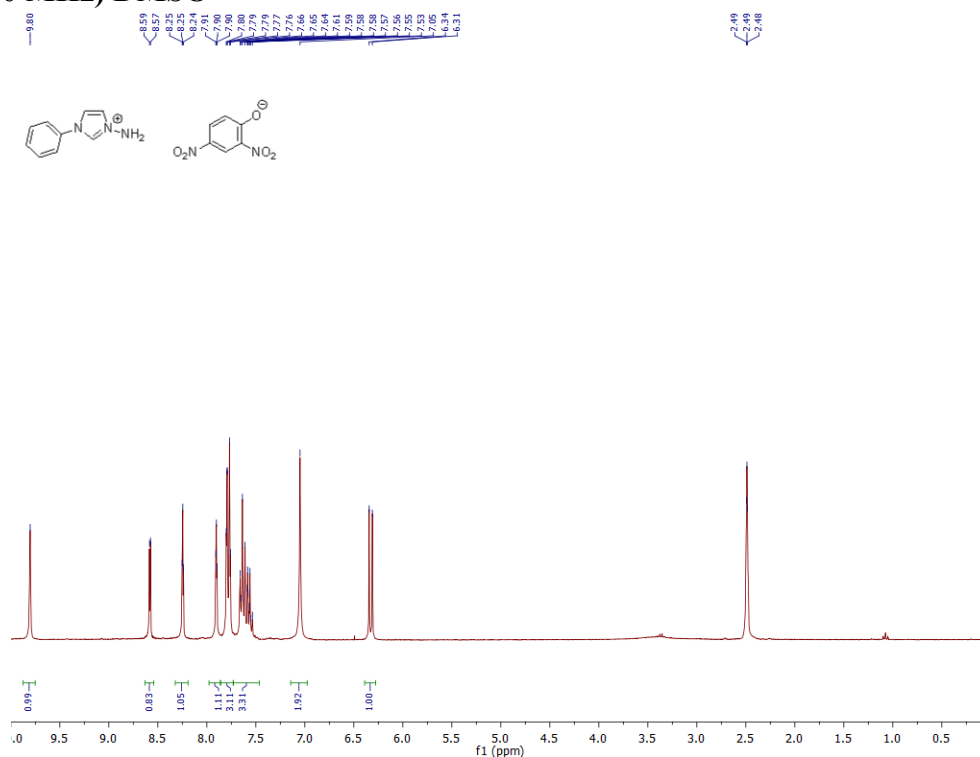
41 Cossi, M.; Rega, G.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comp. Chem.* 2003, 24, 669.

42 Grimme, S. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 9955.

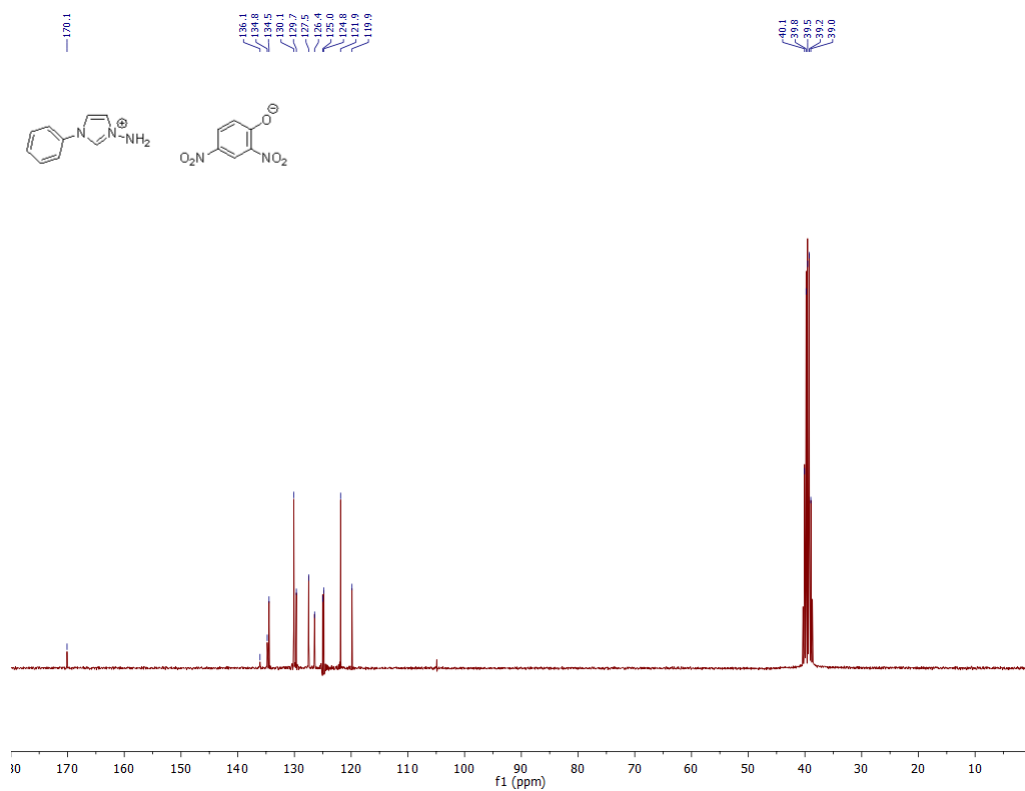
ANNEXE 2 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

### 3-Amino-1-(phenyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91b)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) DMSO

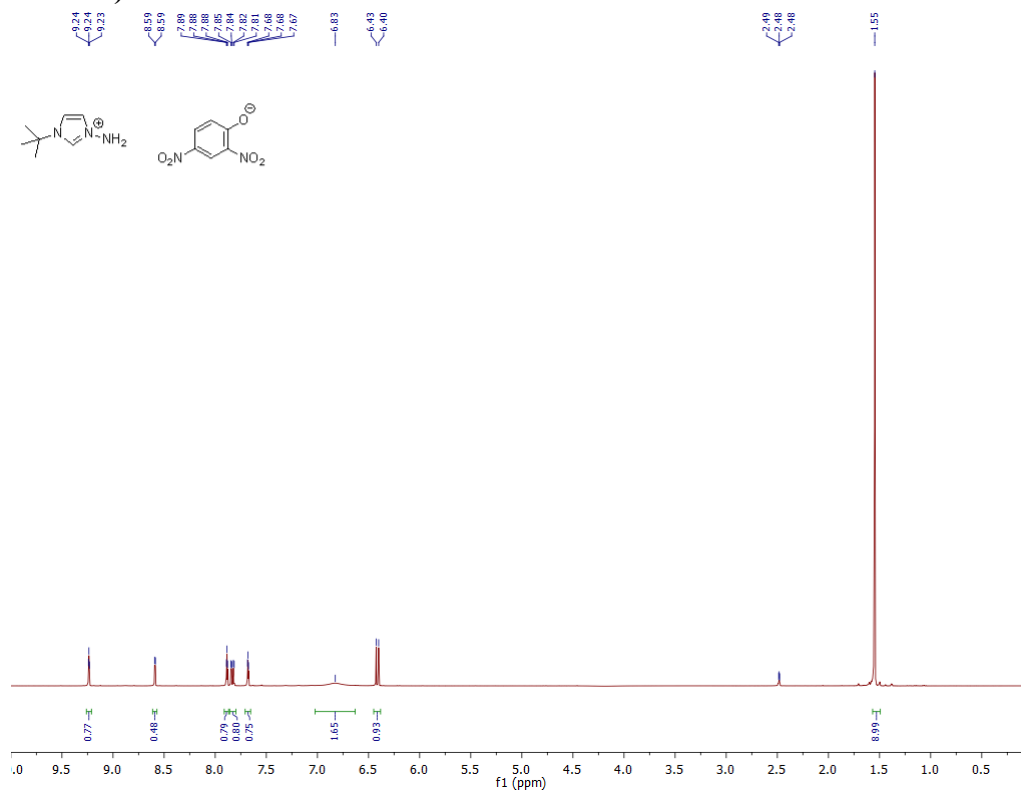


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) DMSO

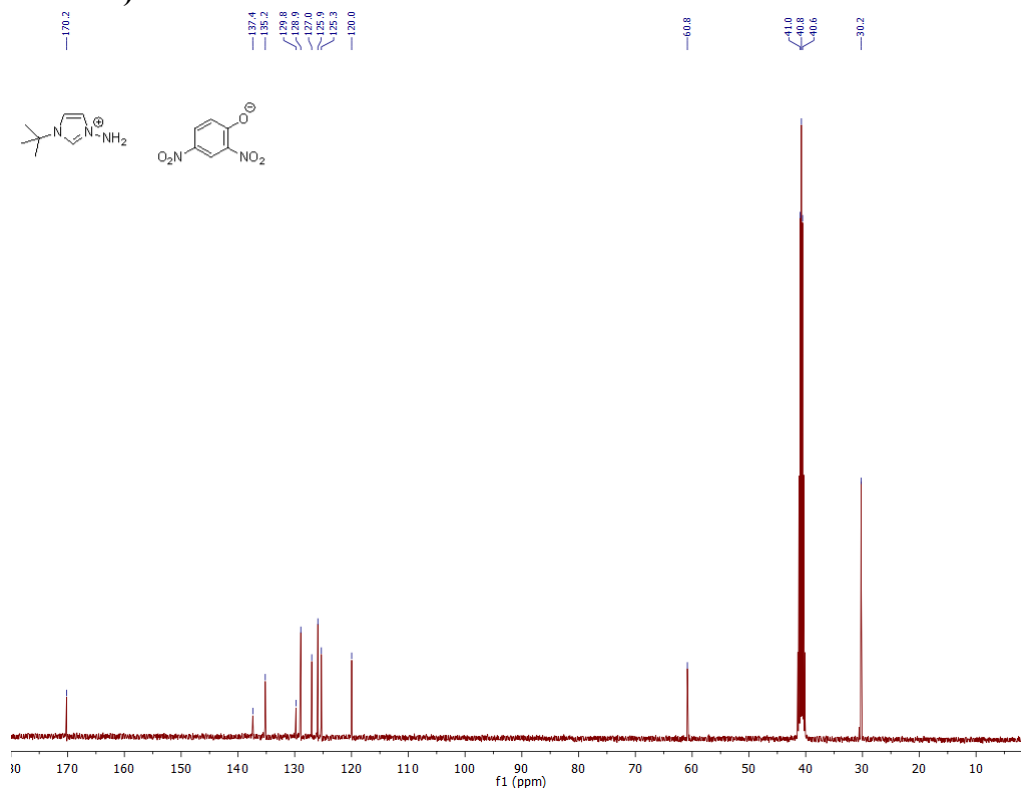


### 3-Amino-1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91c)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) DMSO

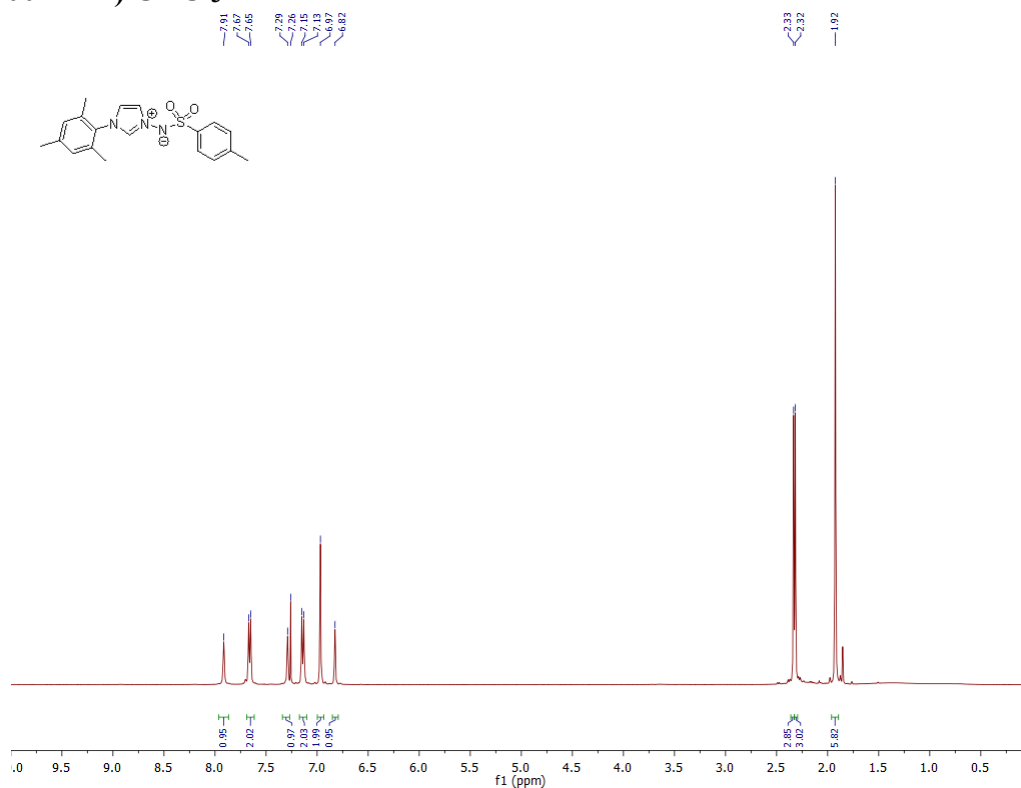


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) DMSO

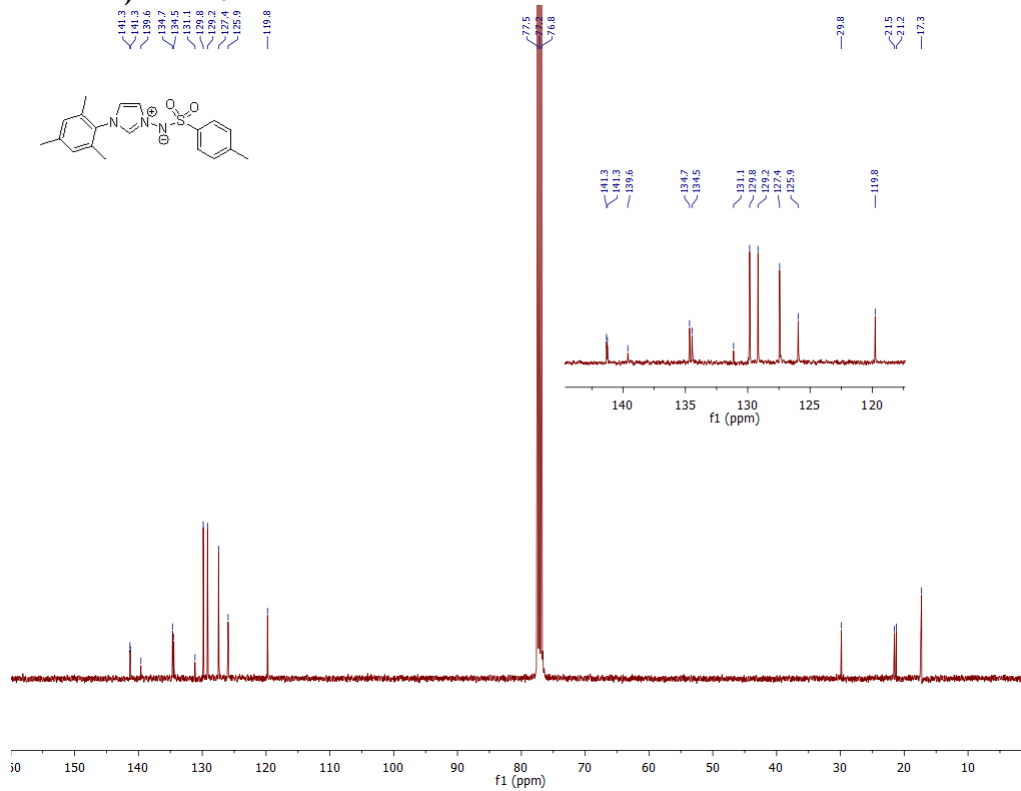


### 3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108a)

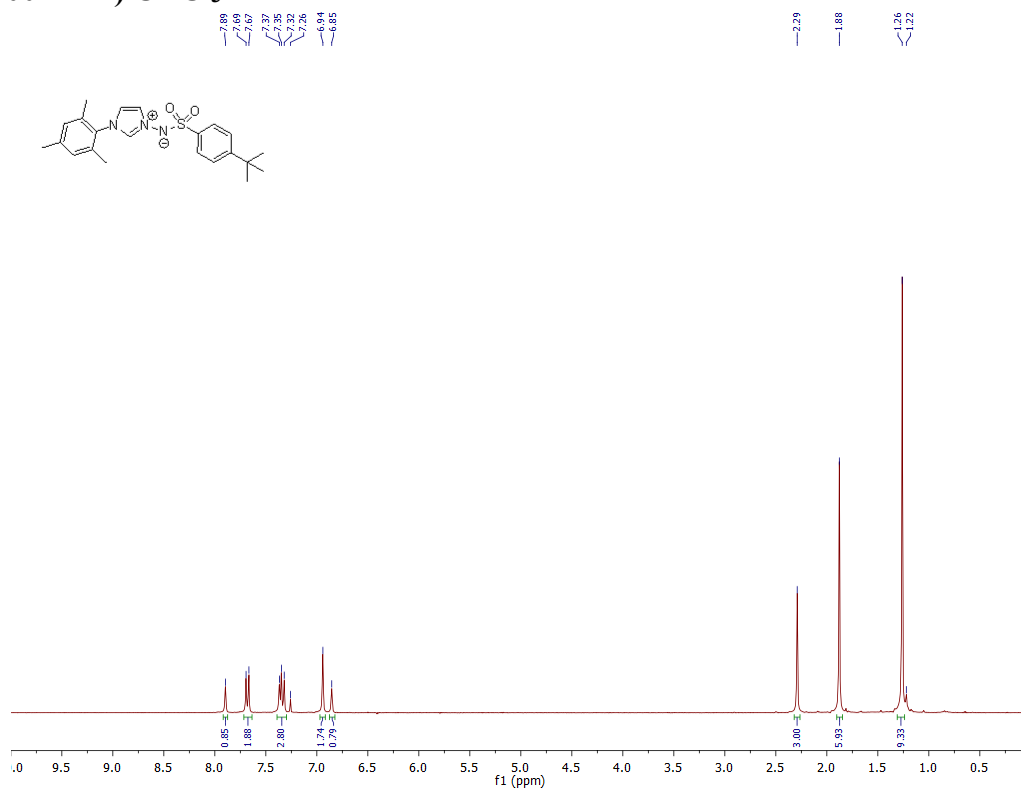
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>



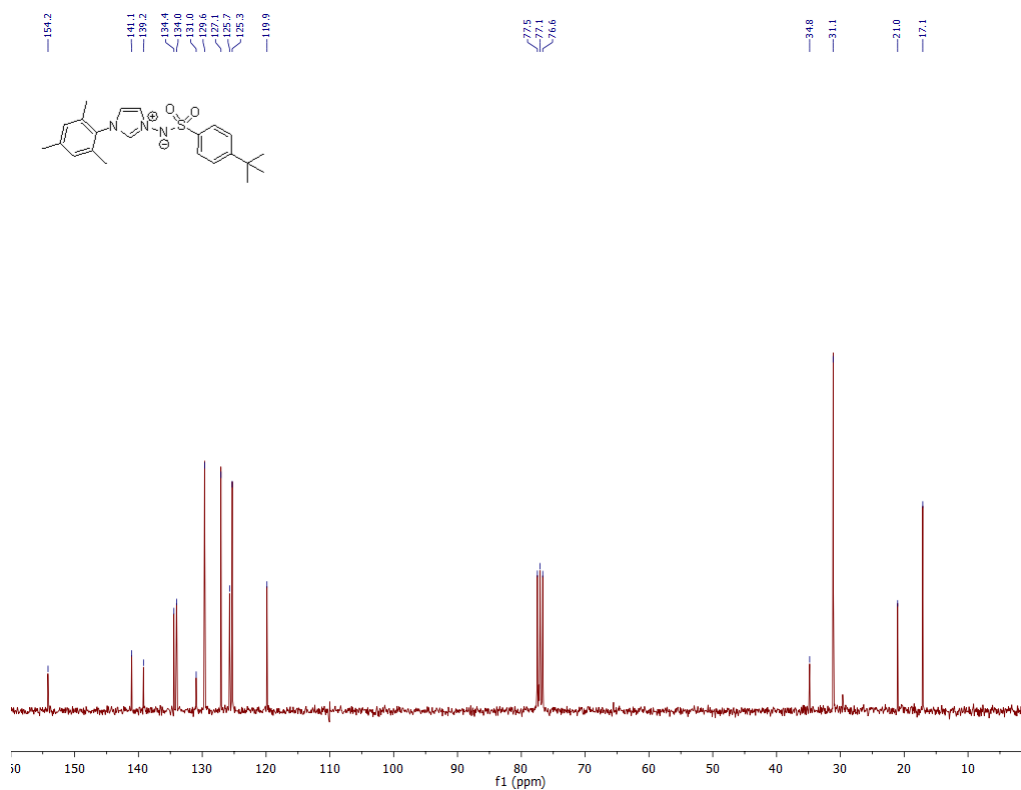
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



**3-(*p*-(*tert*-butyl)benzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108b)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



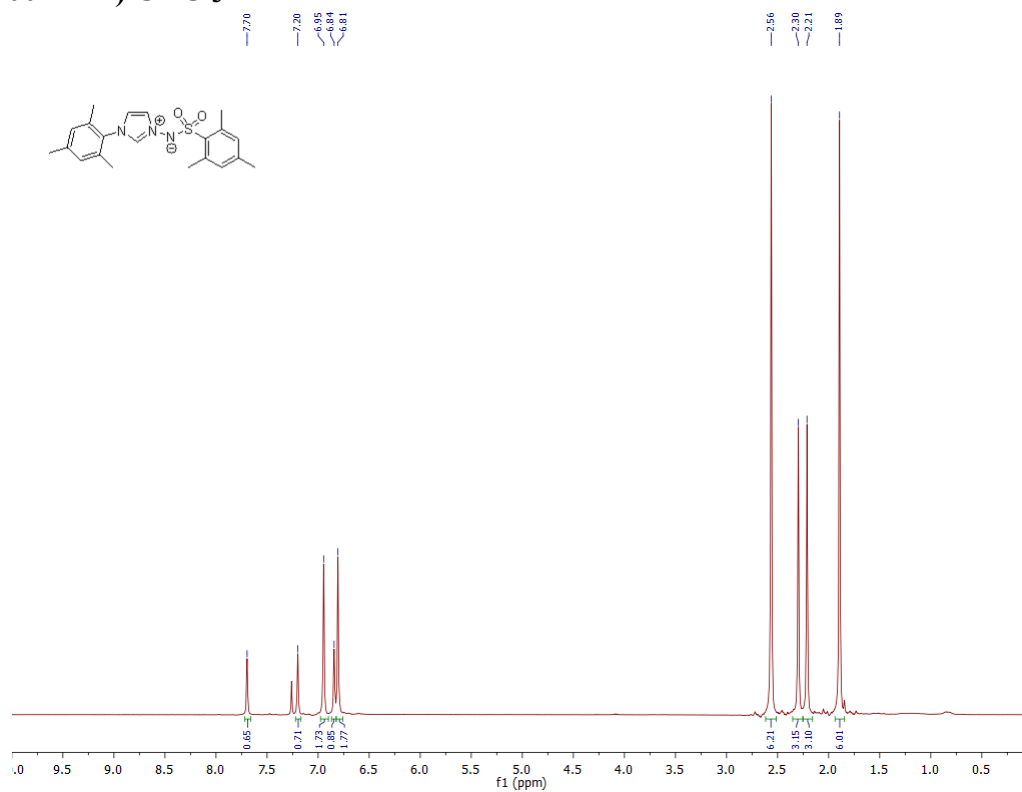
<sup>1</sup>H NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



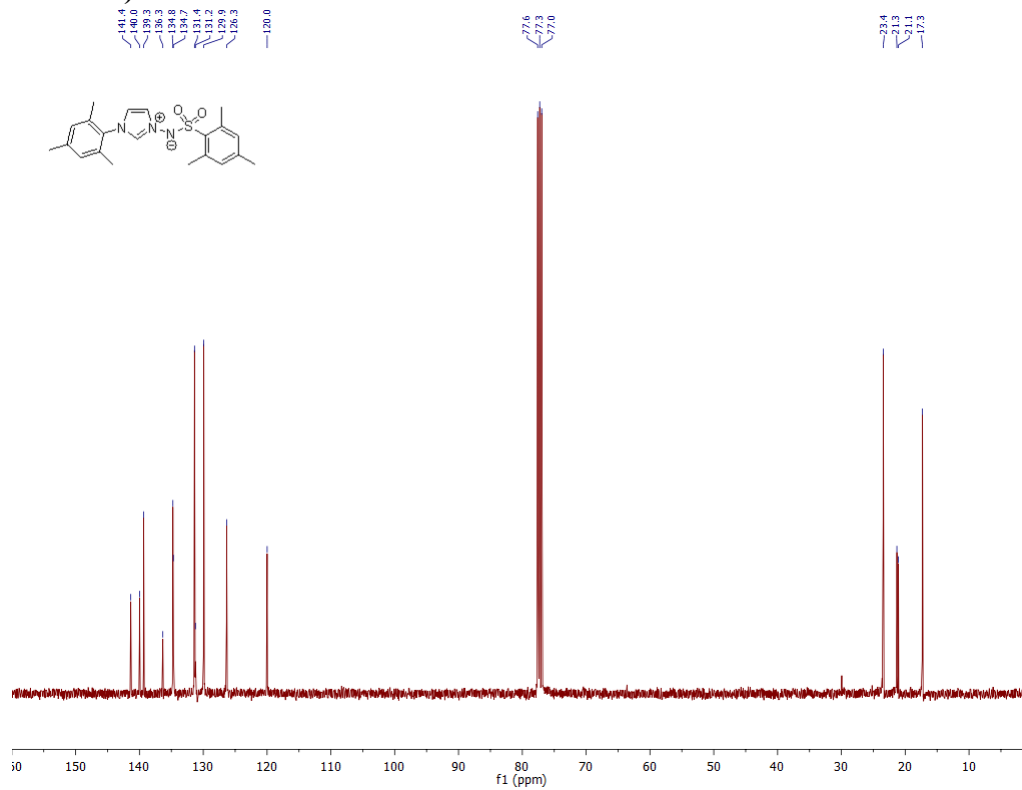


### 3-(mesitylsulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108c)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

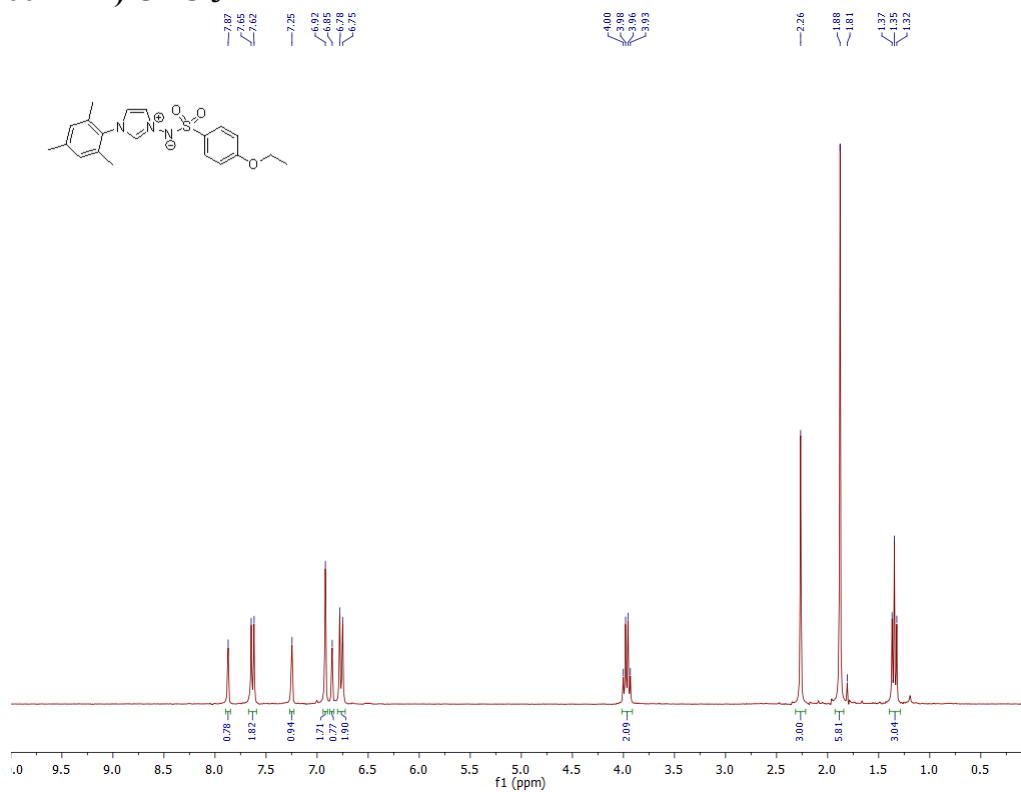


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

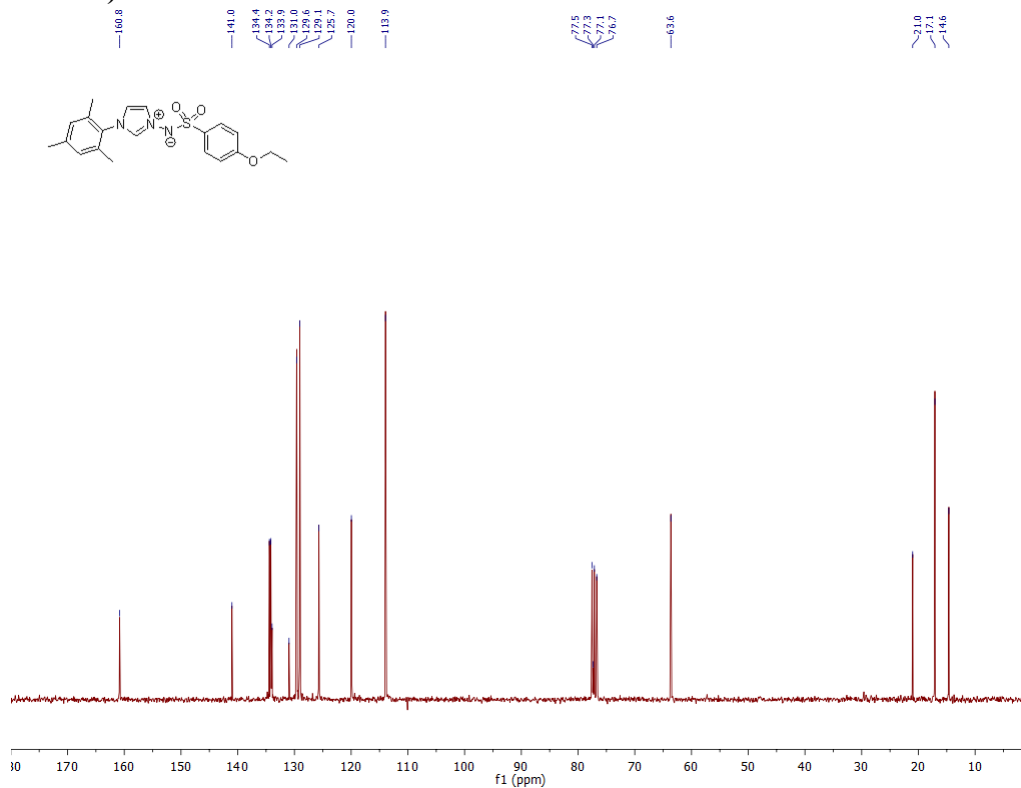


### 3-(*p*-ethoxybenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108d)

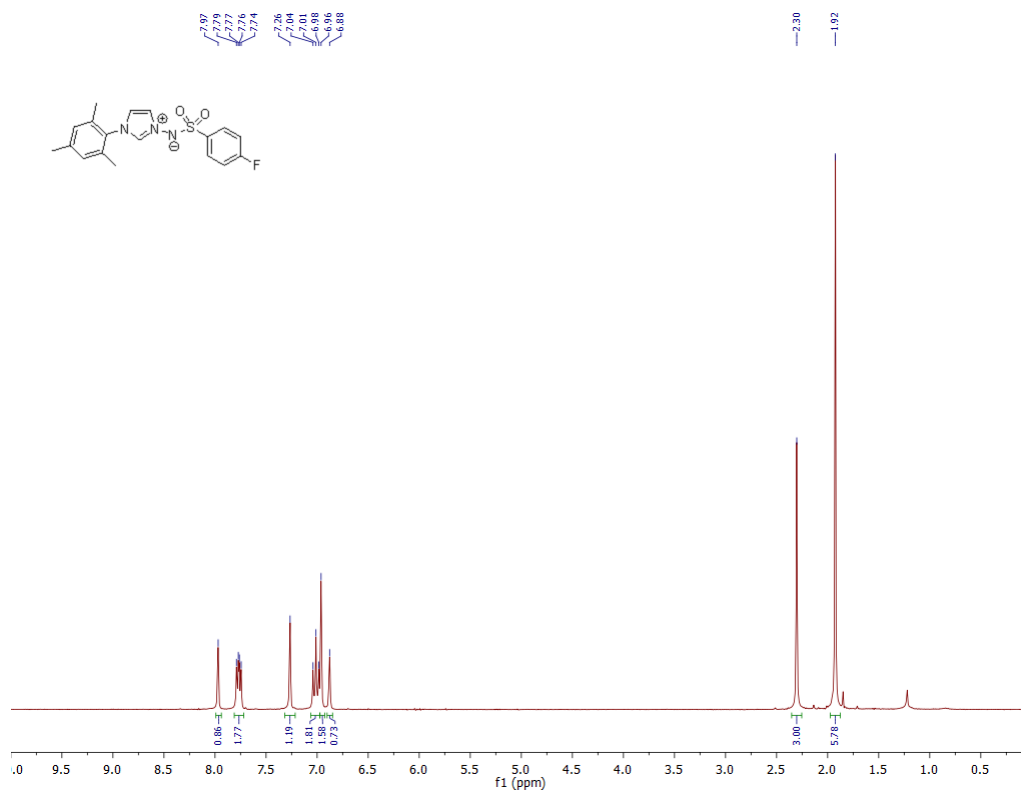
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



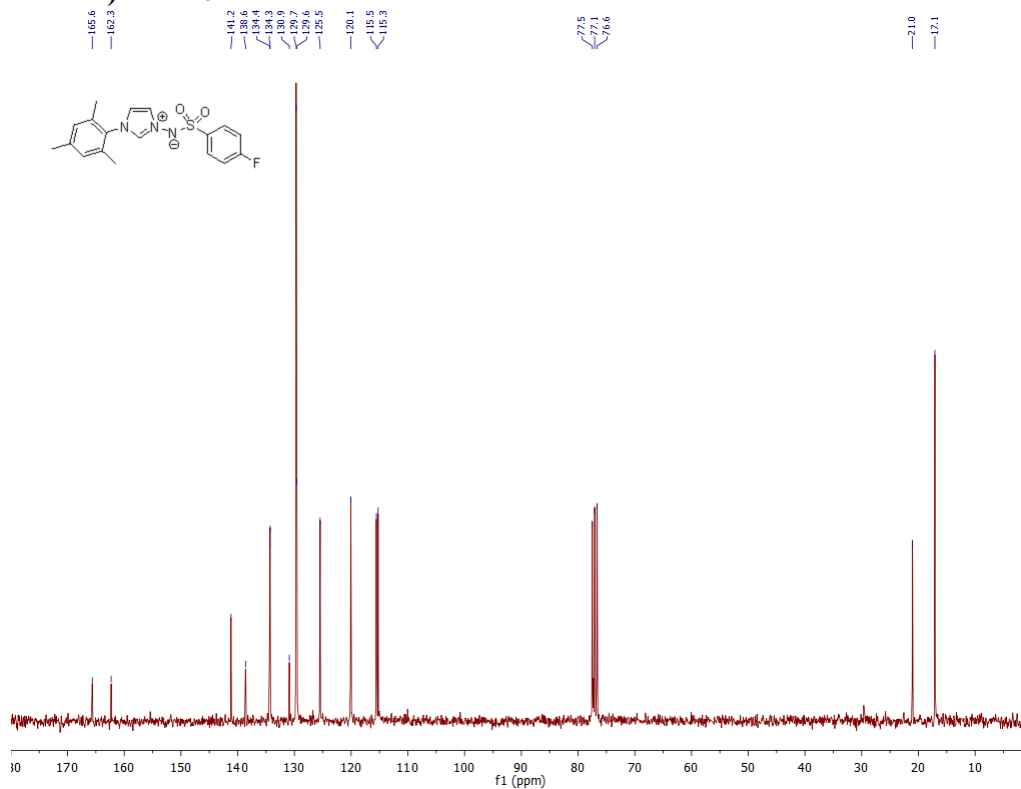
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



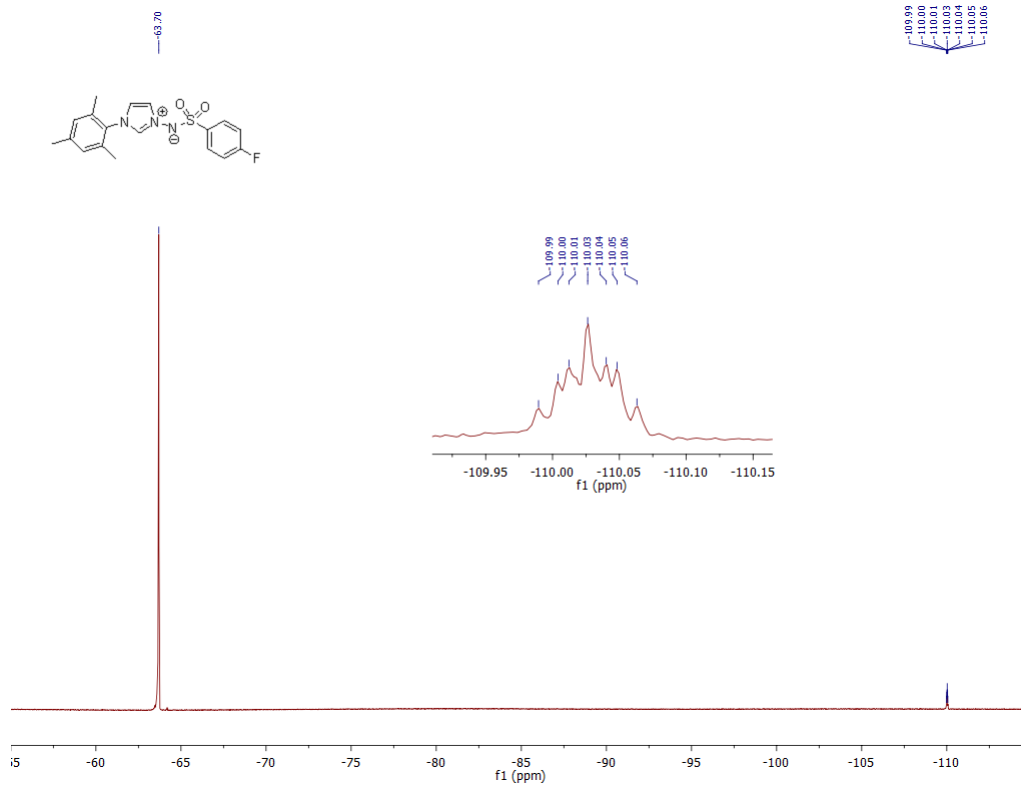
**3-(*p*-fluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108e)**  
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

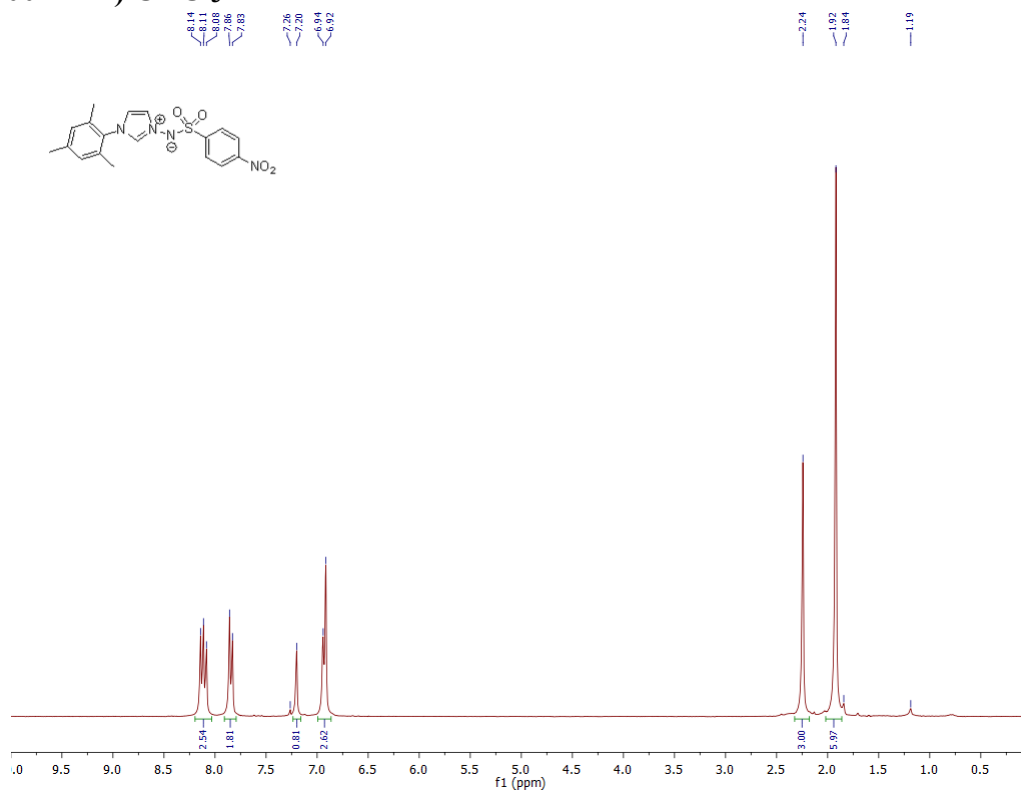


**3-(*p*-fluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108e)**  
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

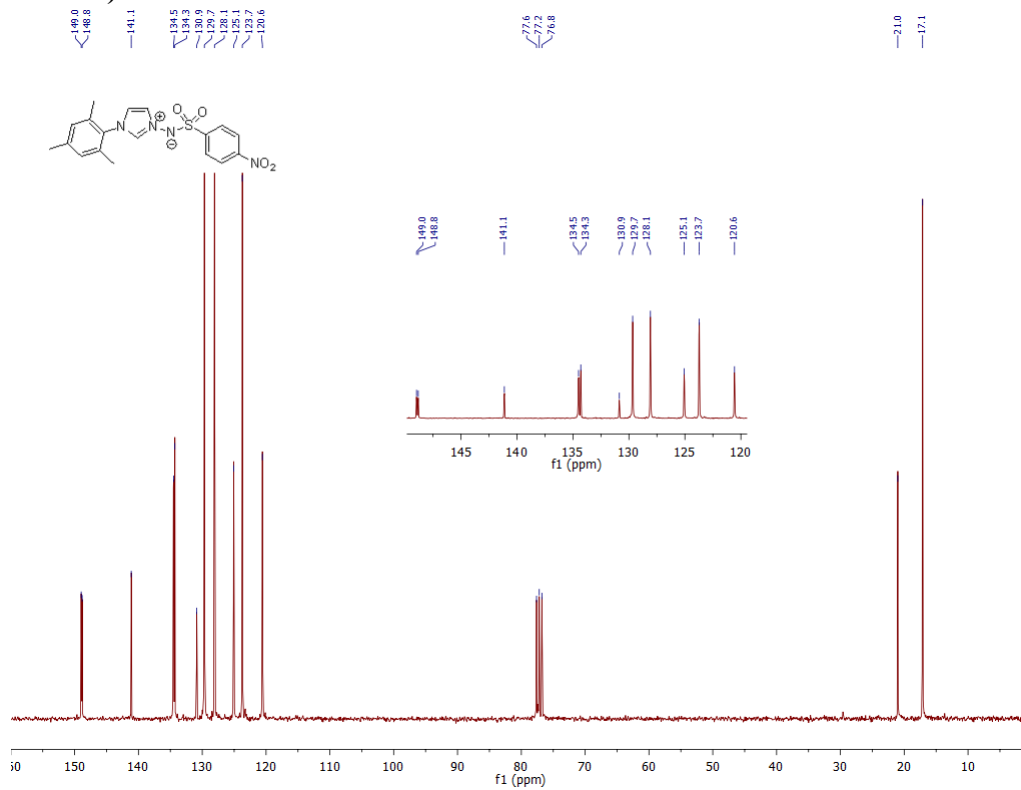


### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108f)

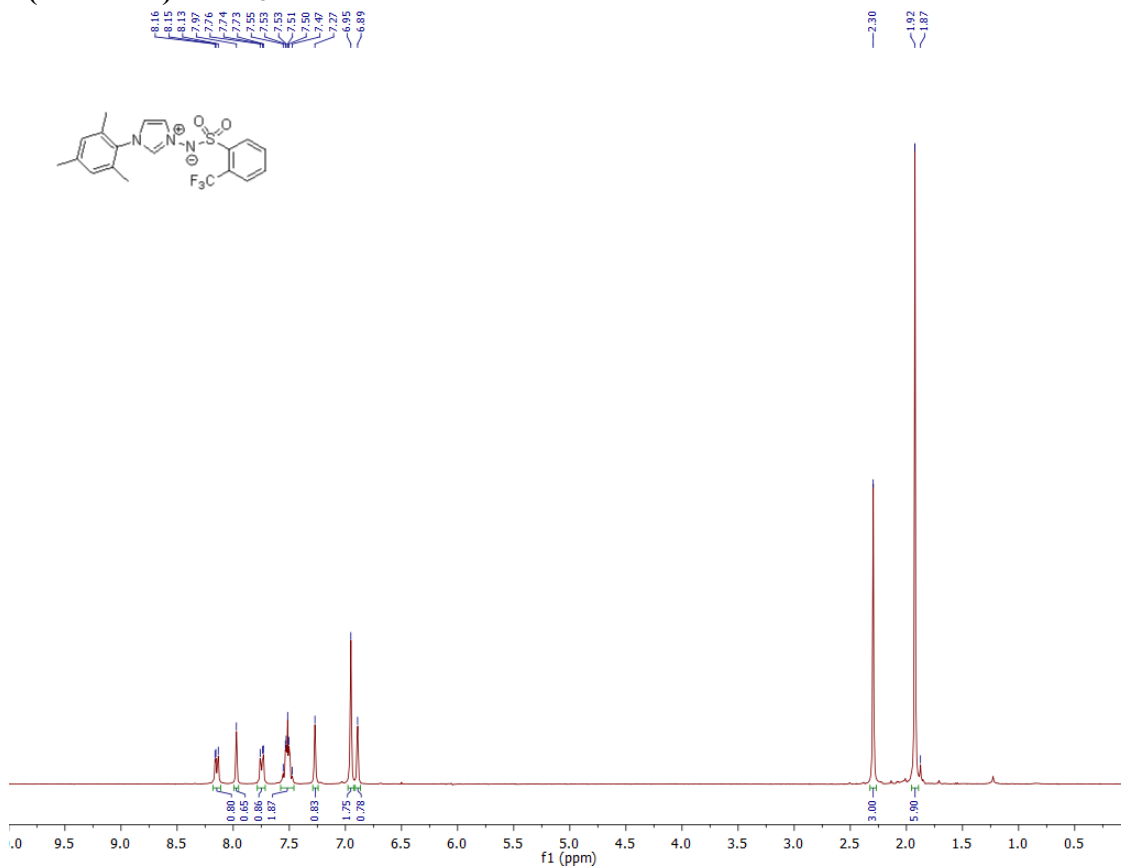
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



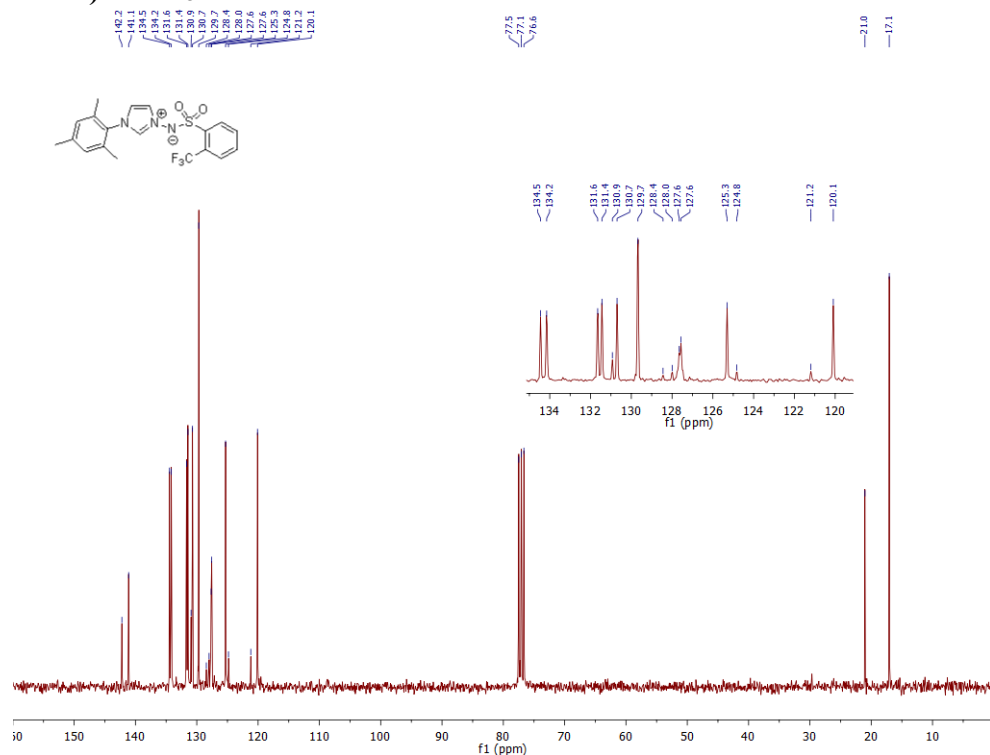
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



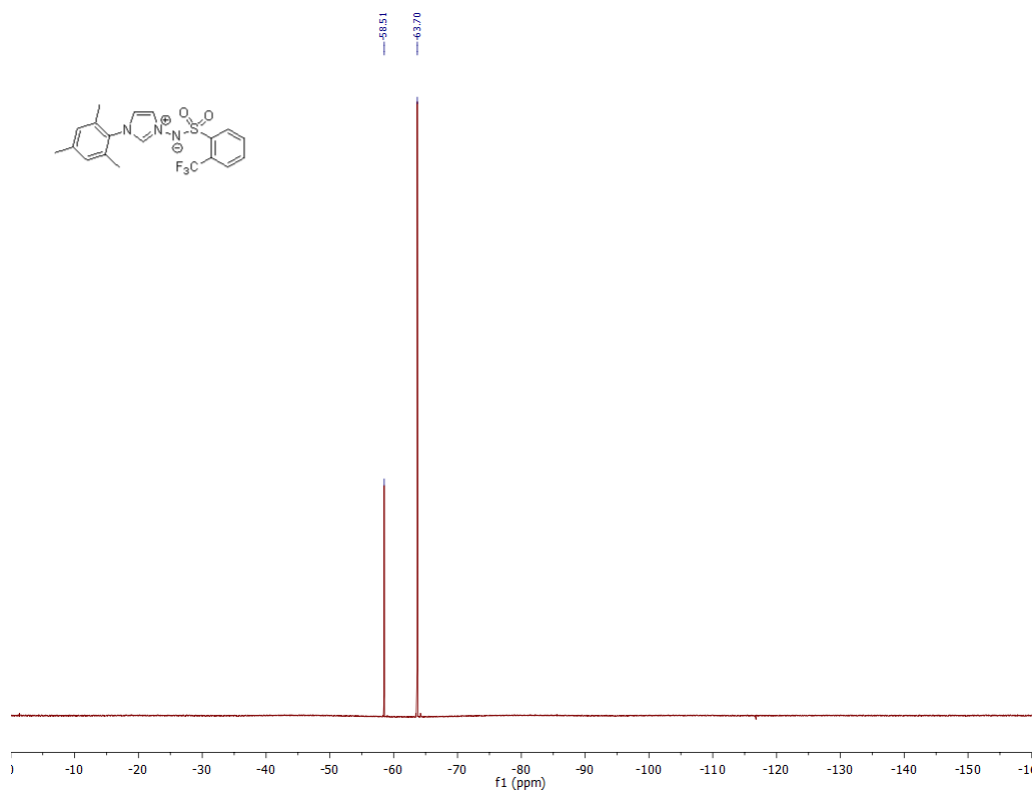
**3-(2-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108g)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



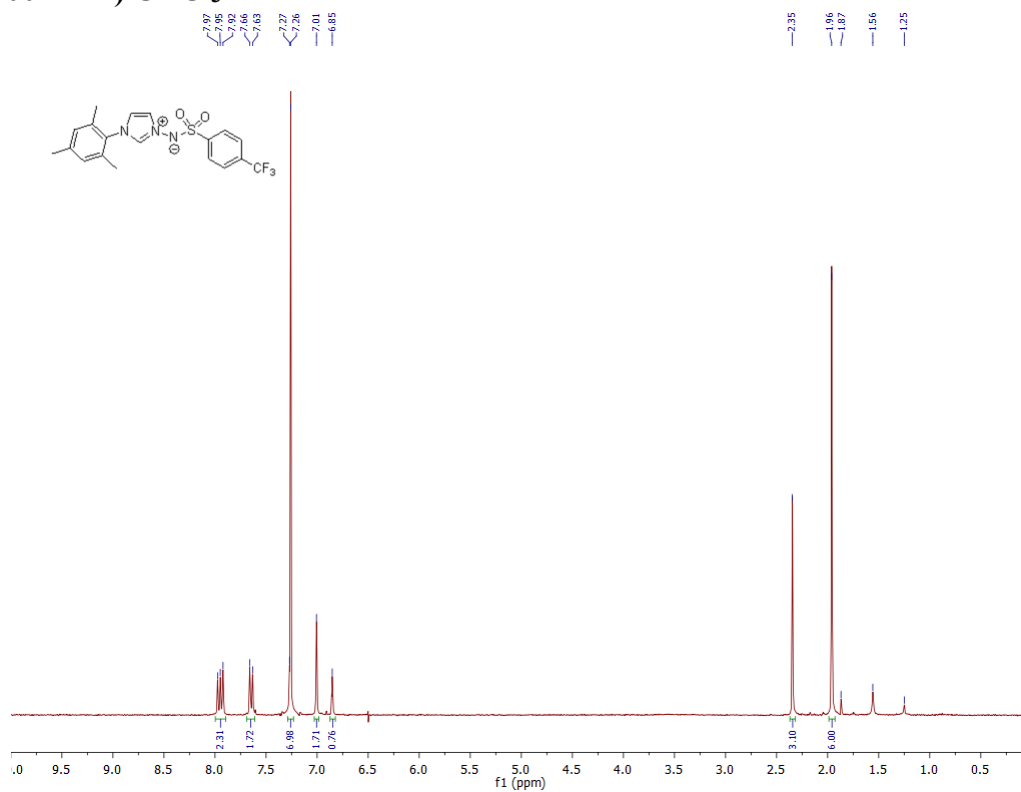
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



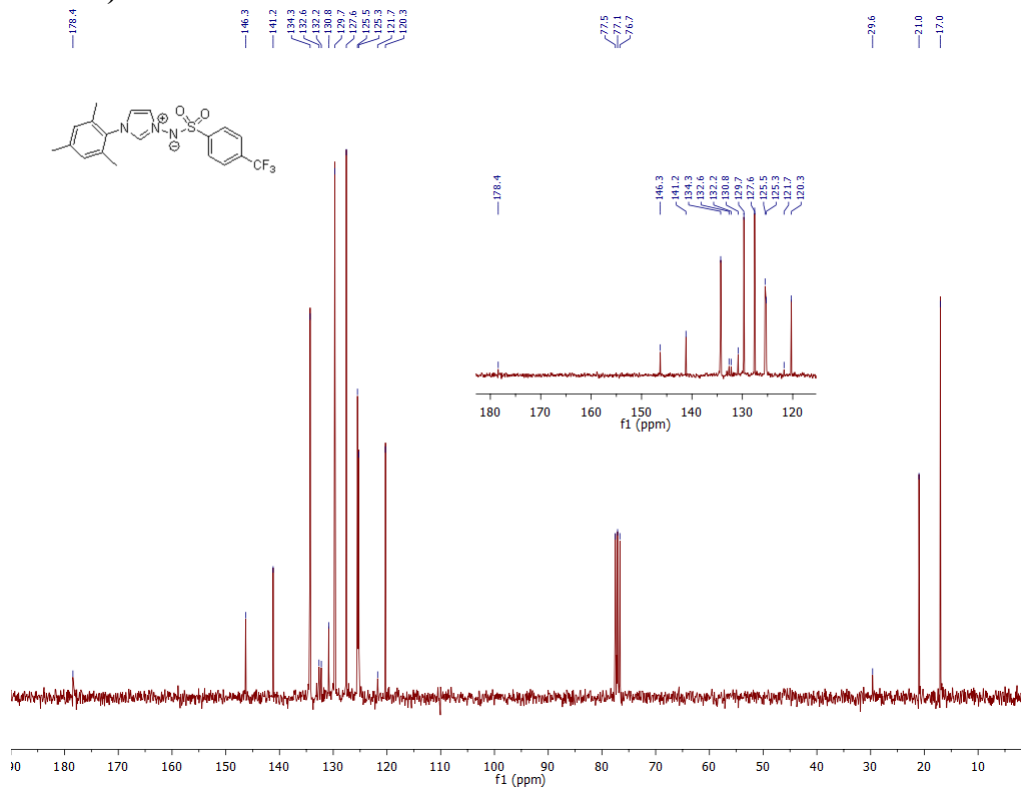
**3-(2-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108g)**  
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



**3-(*p*-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108h)**  
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

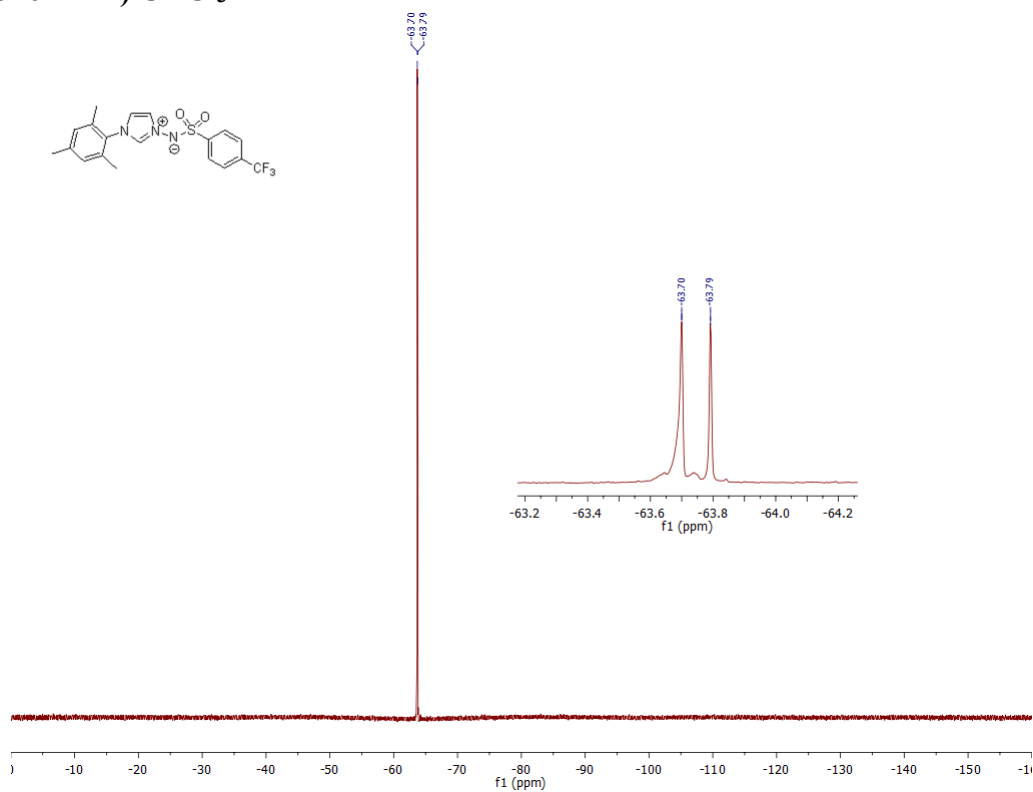


**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

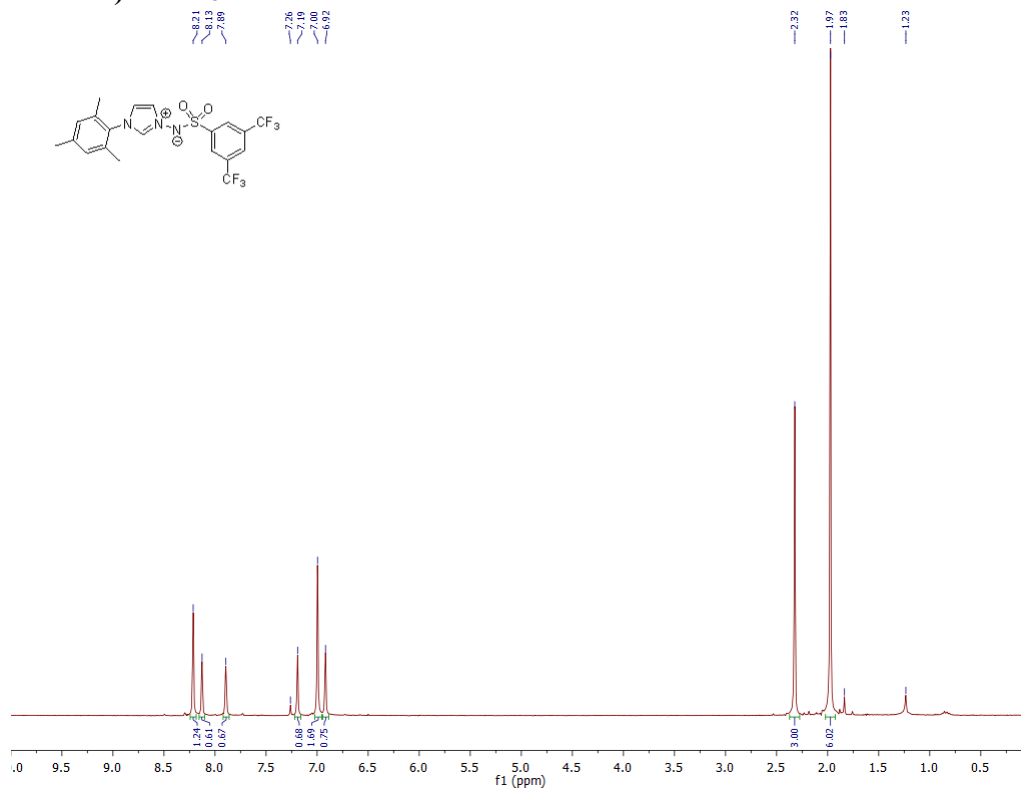




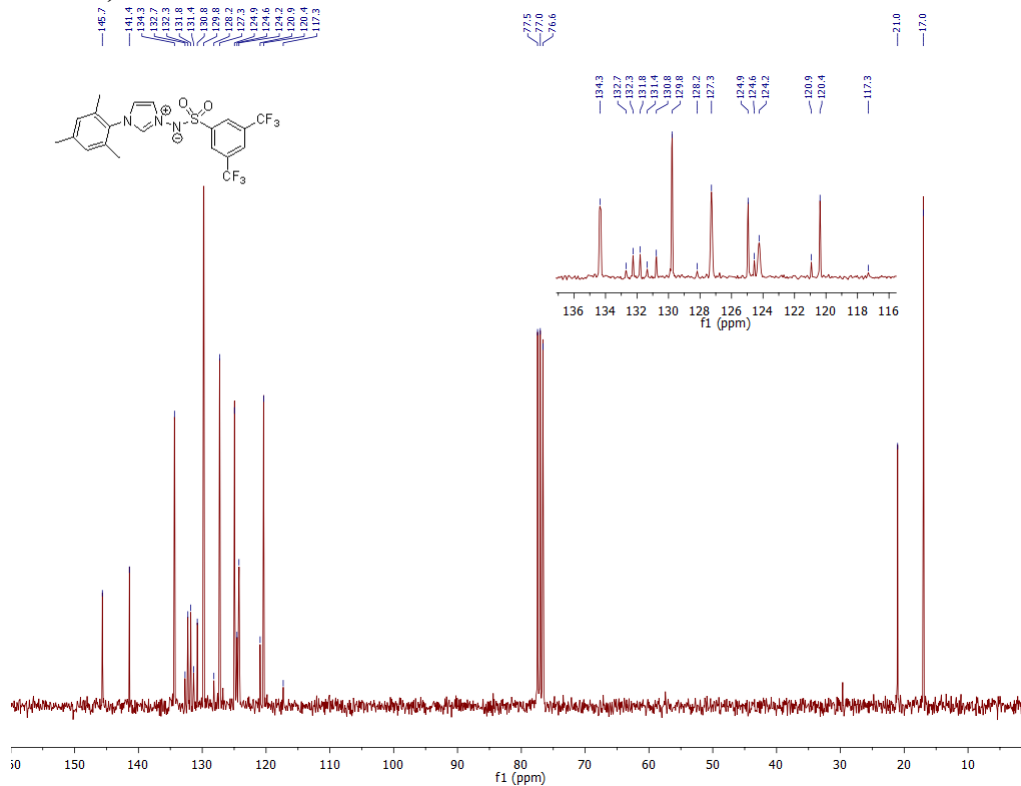
**3-(*p*-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108h)**  
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



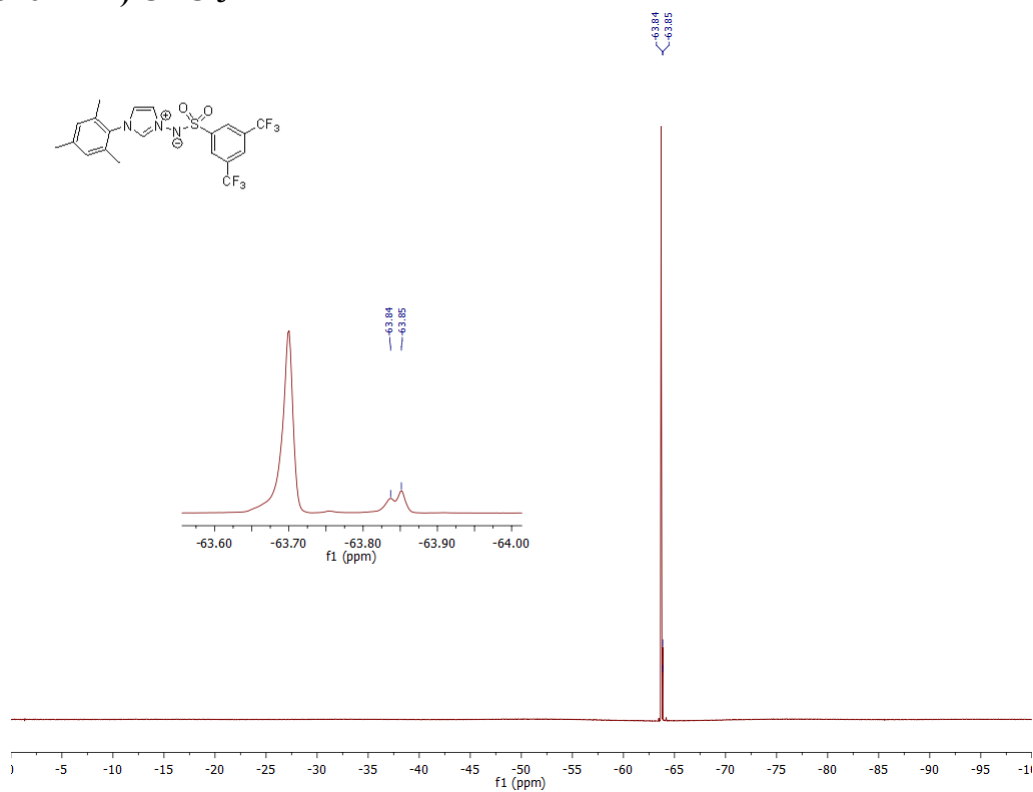
**3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108i)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



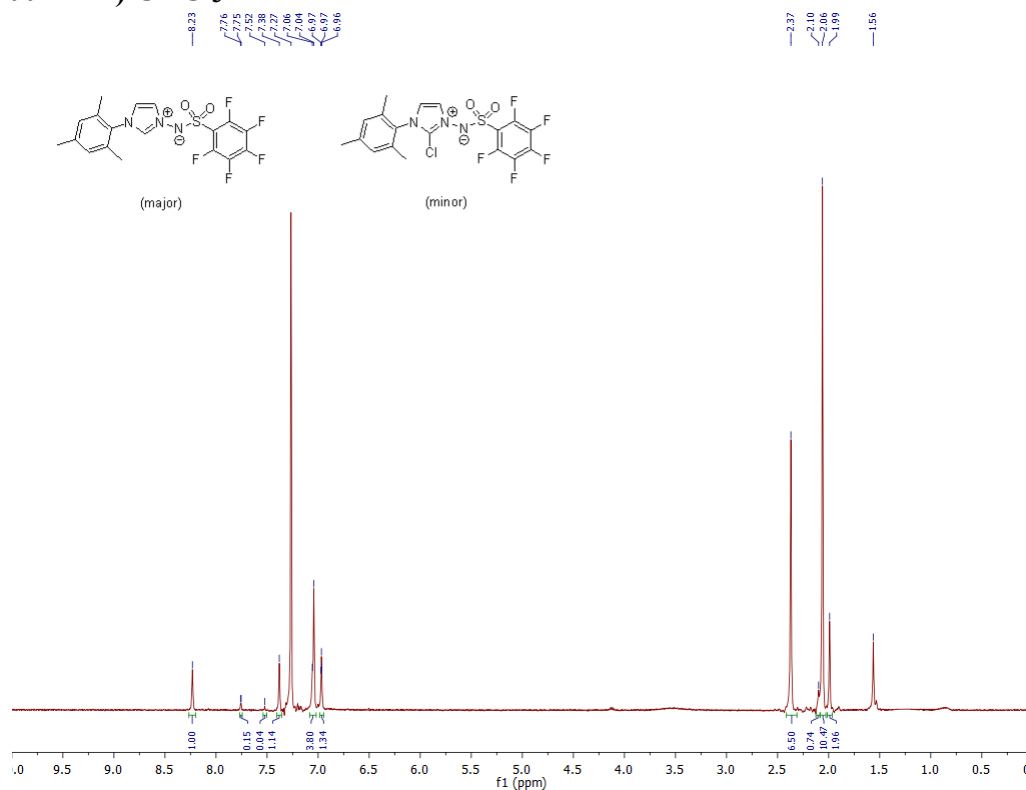
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



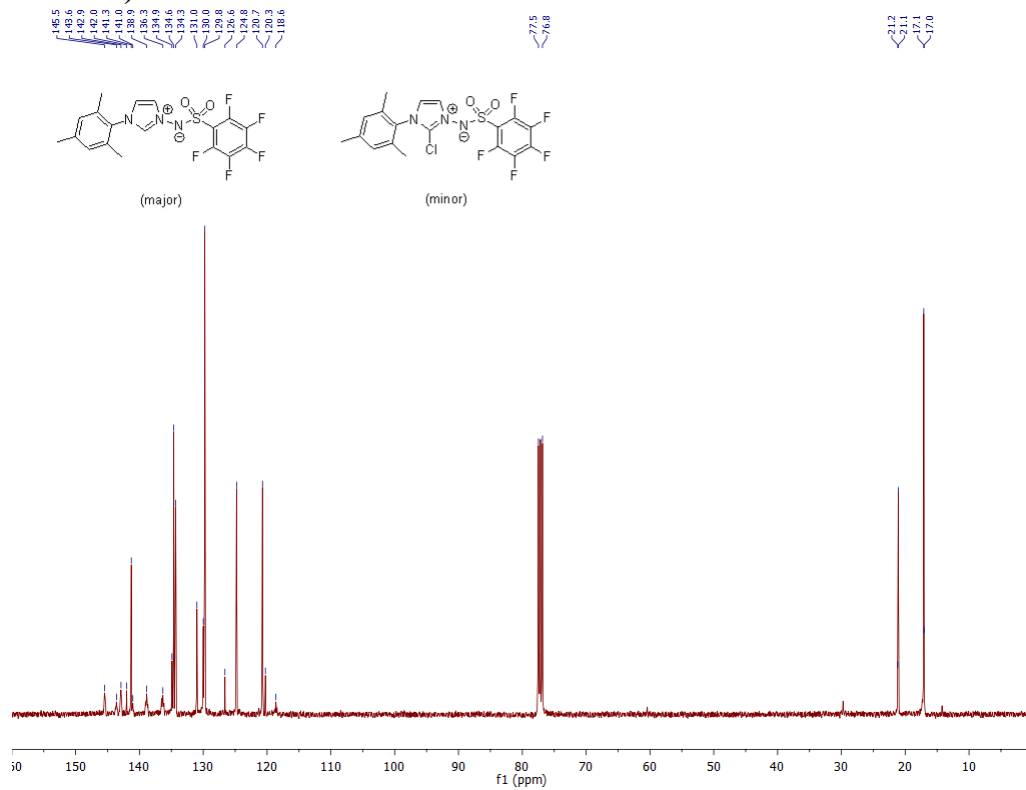
**3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108i)**  
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



**3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108j)**  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

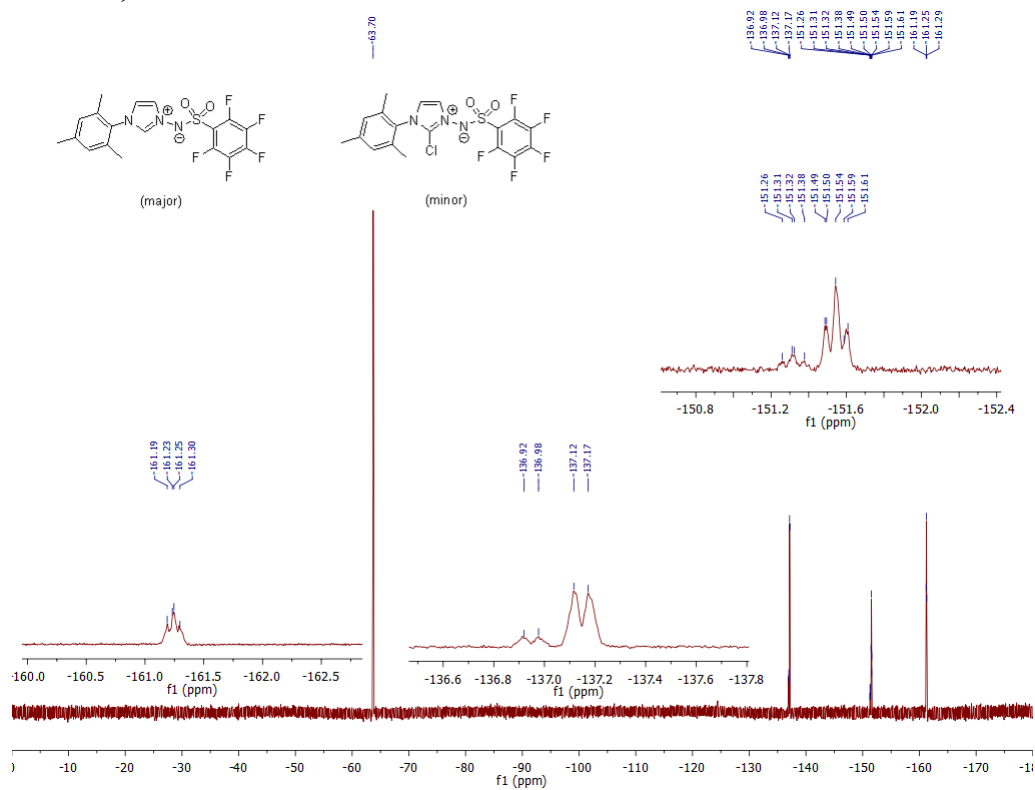


**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

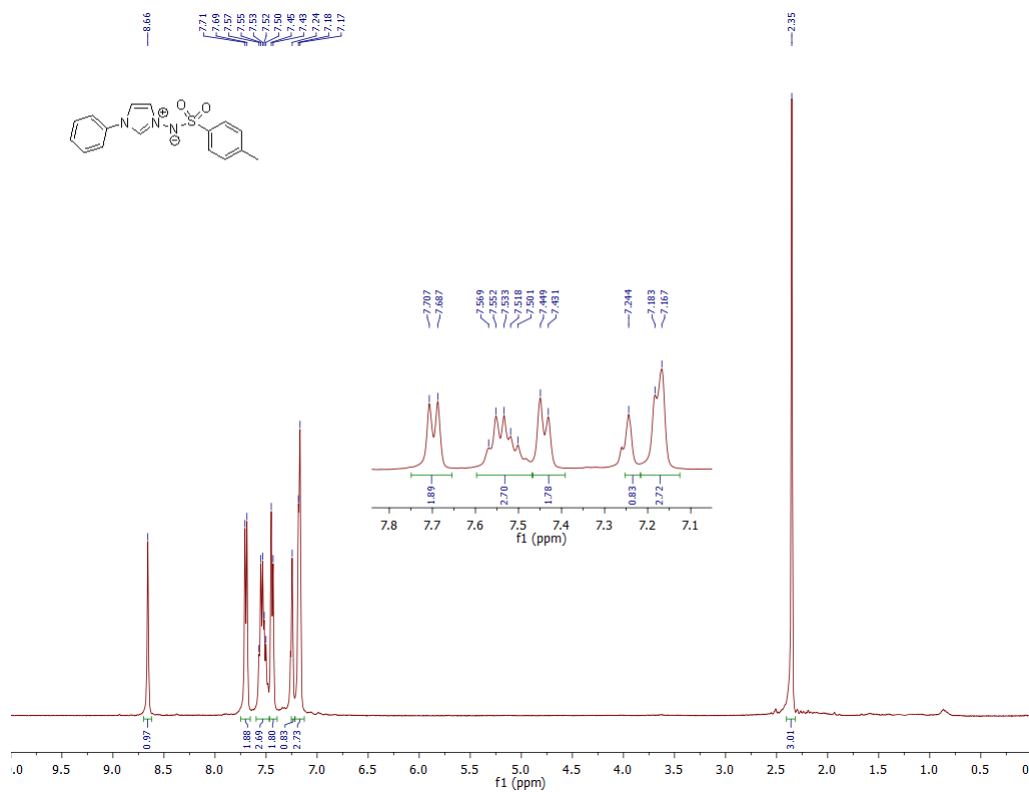


### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (108j)

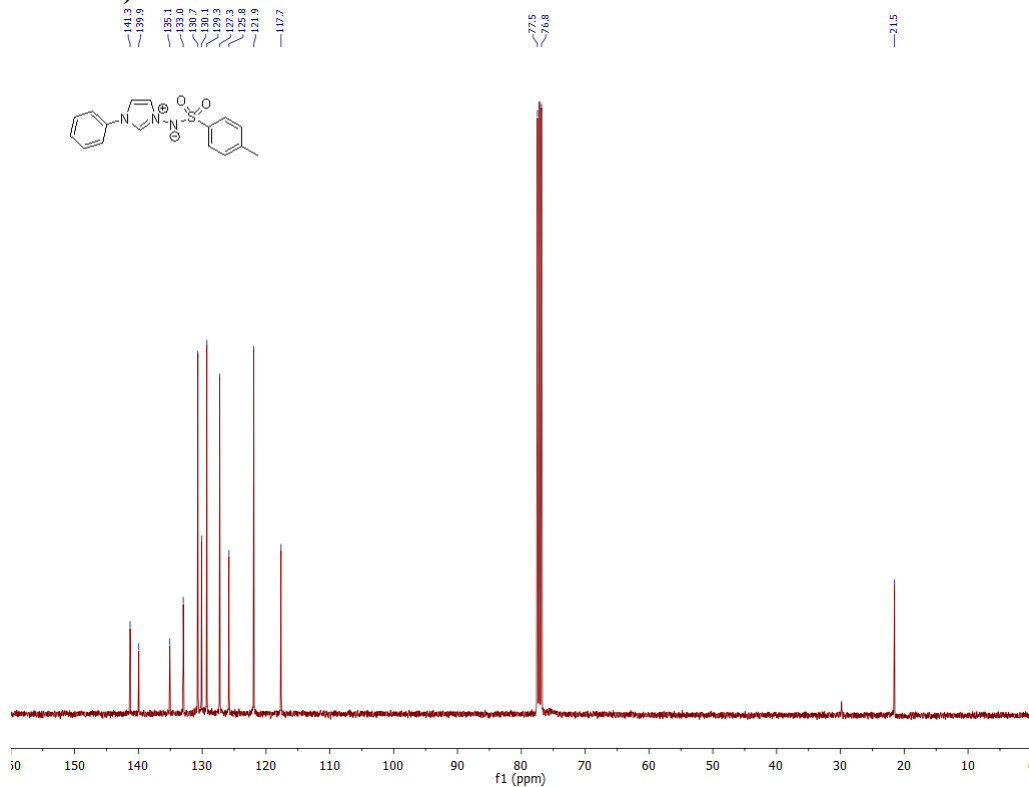
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$



**3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108k)**  
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

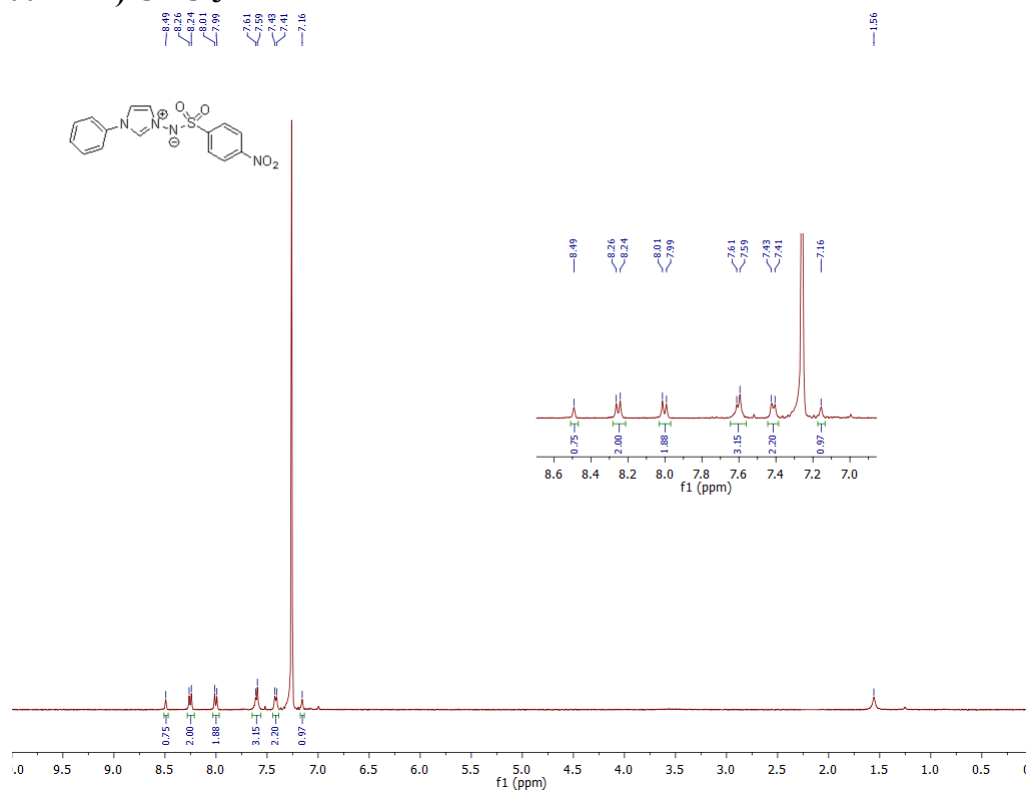


**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

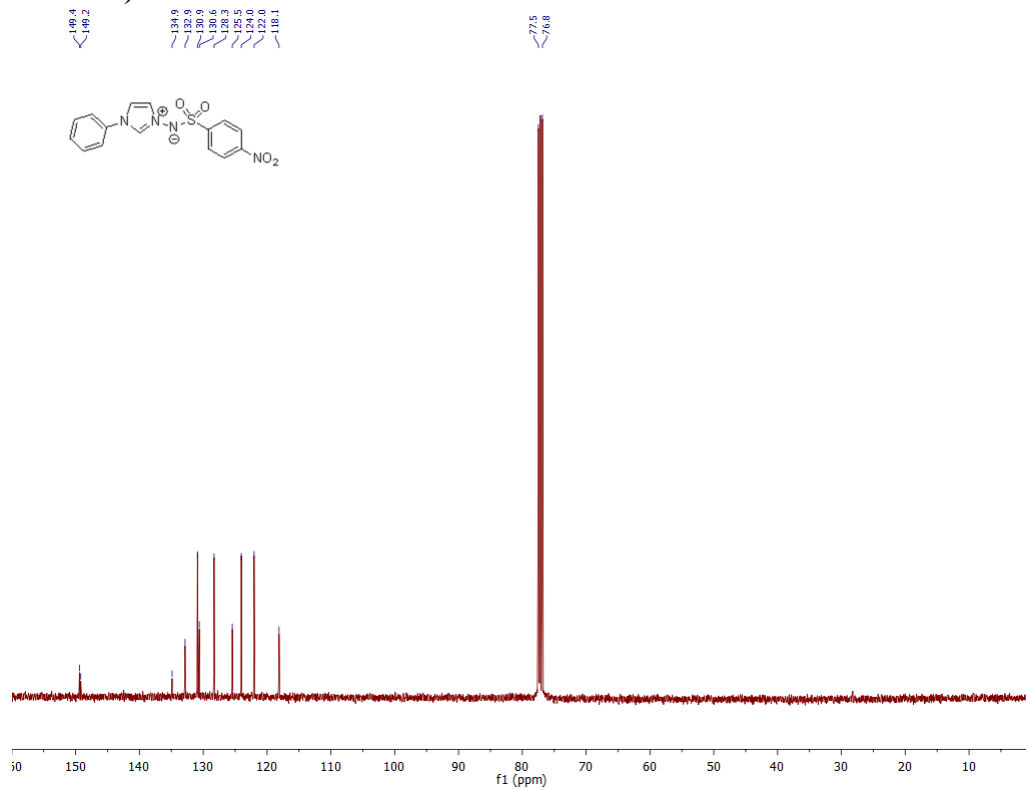


### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108l)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

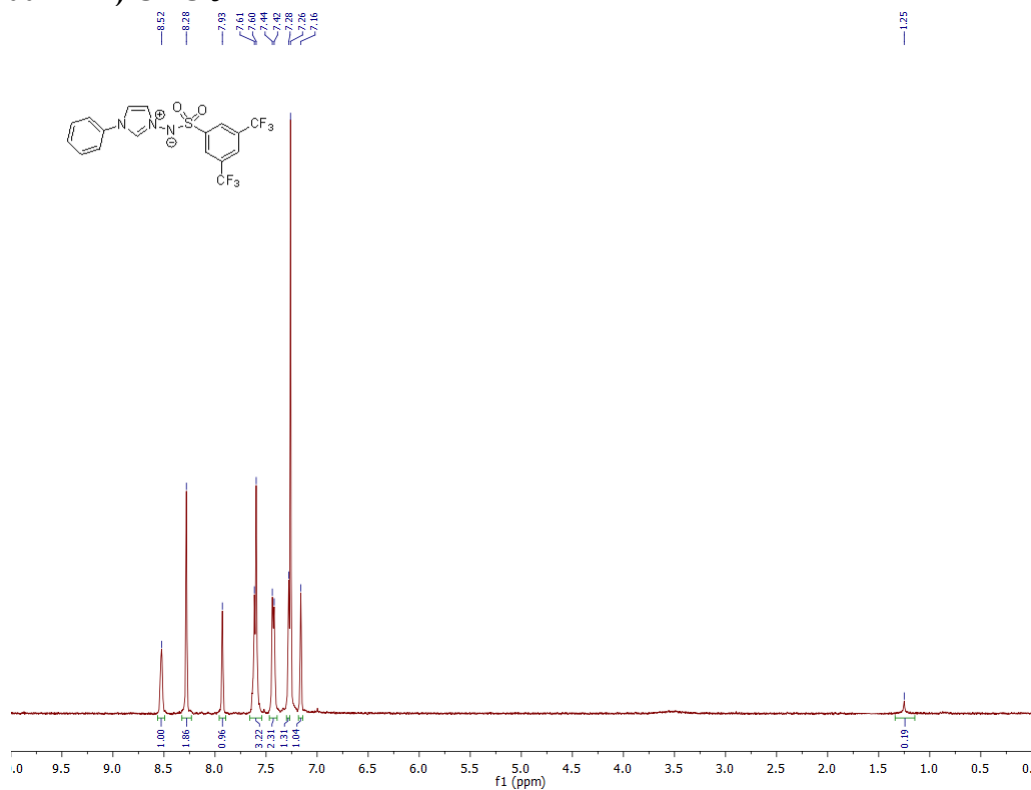


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

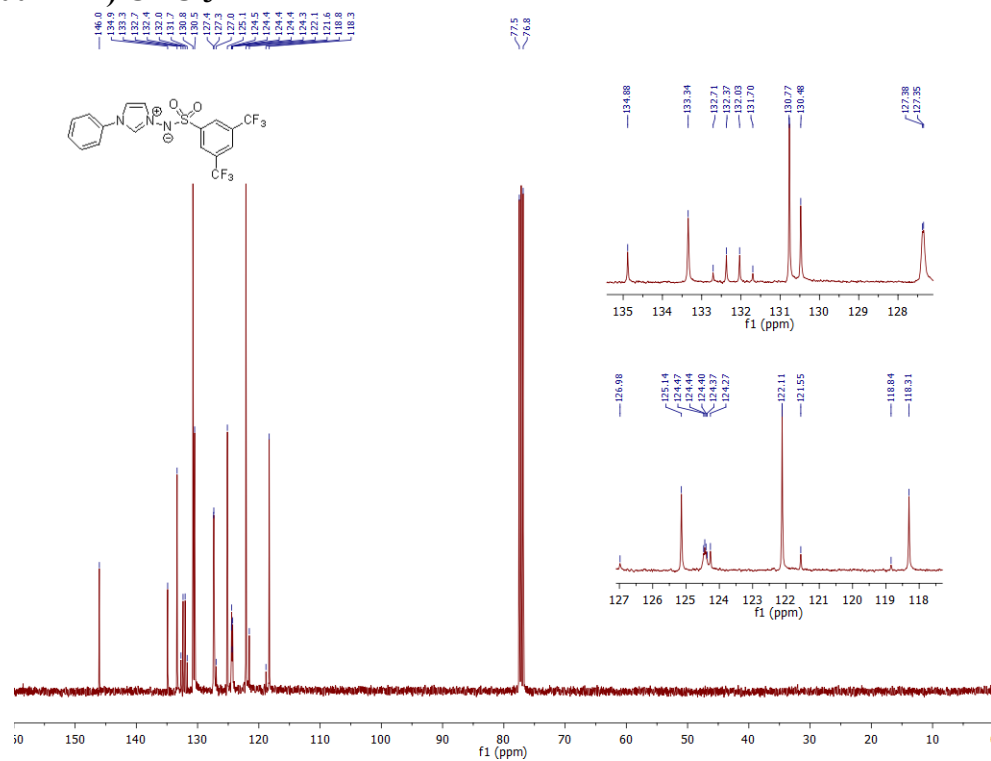


### 3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108m)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

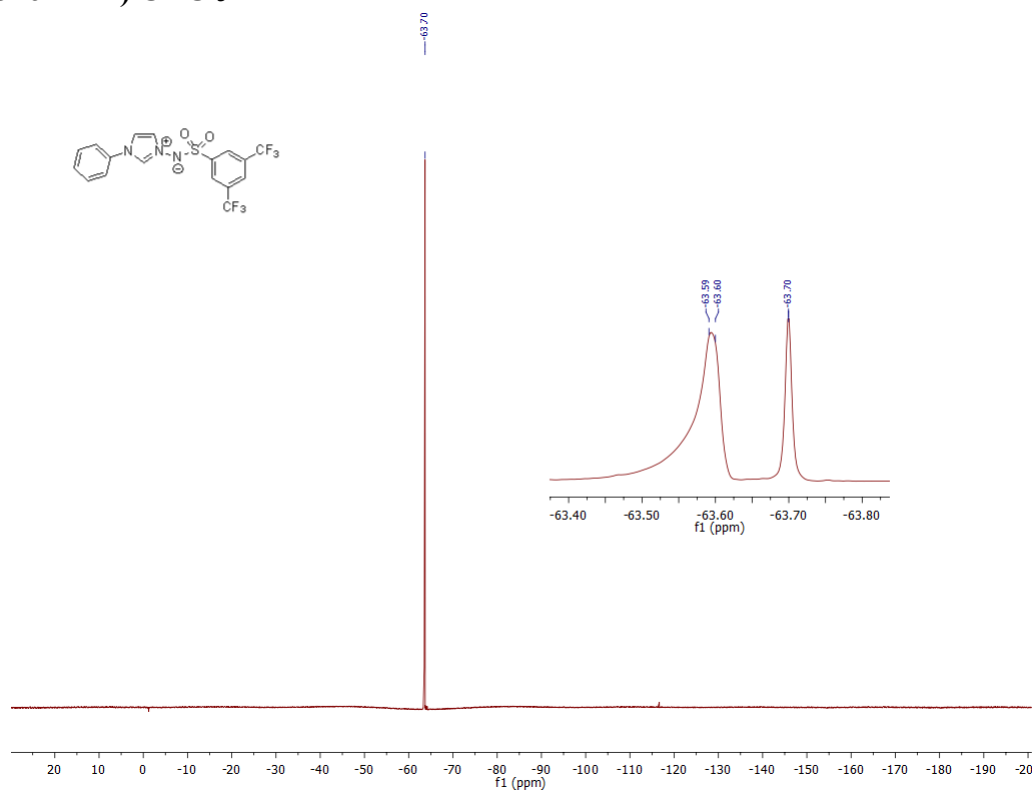


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



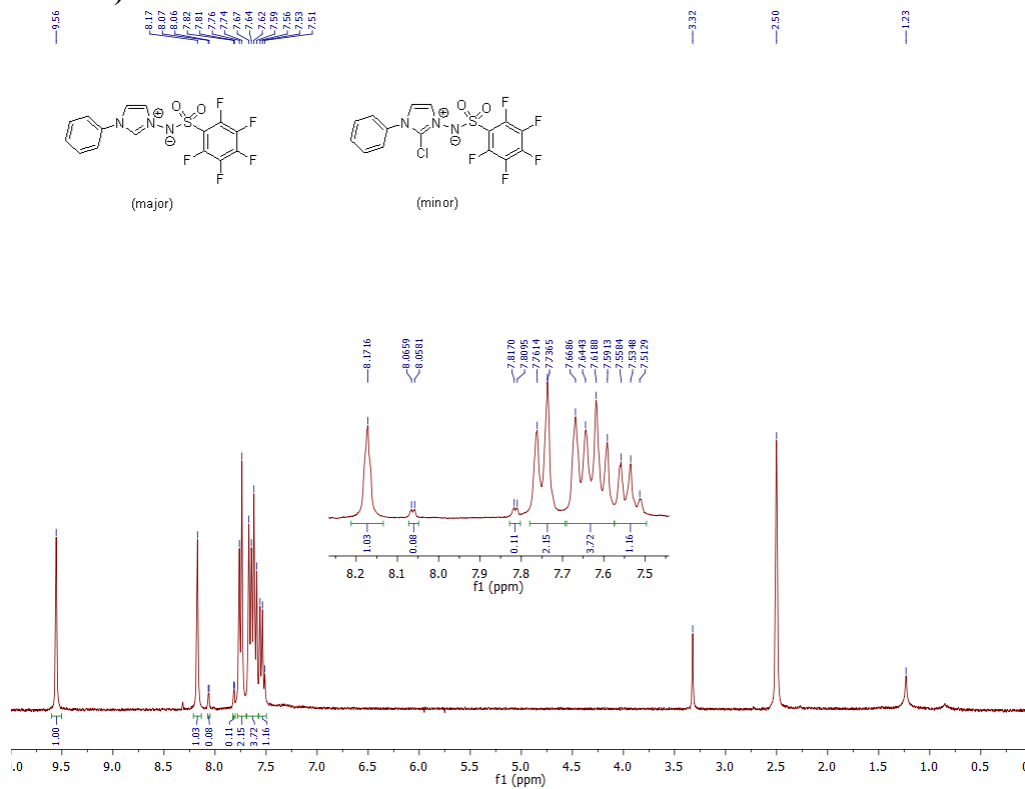


**3-(3,5-trifluoromethylbenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108m)**  
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

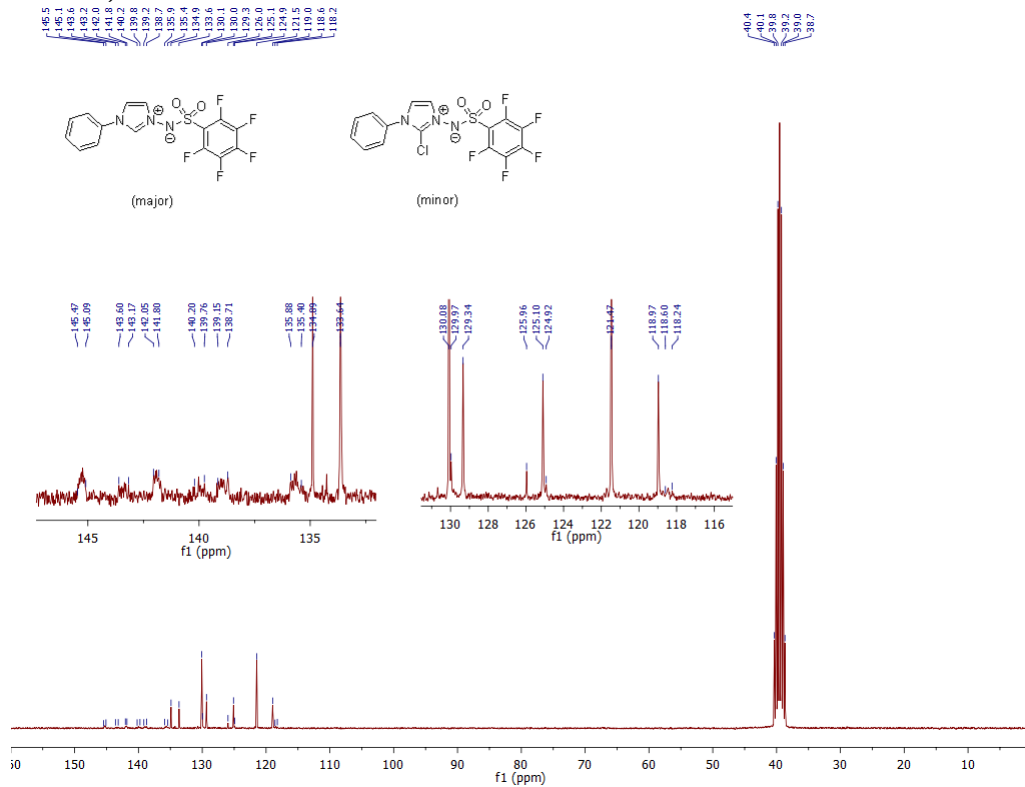


### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108n)

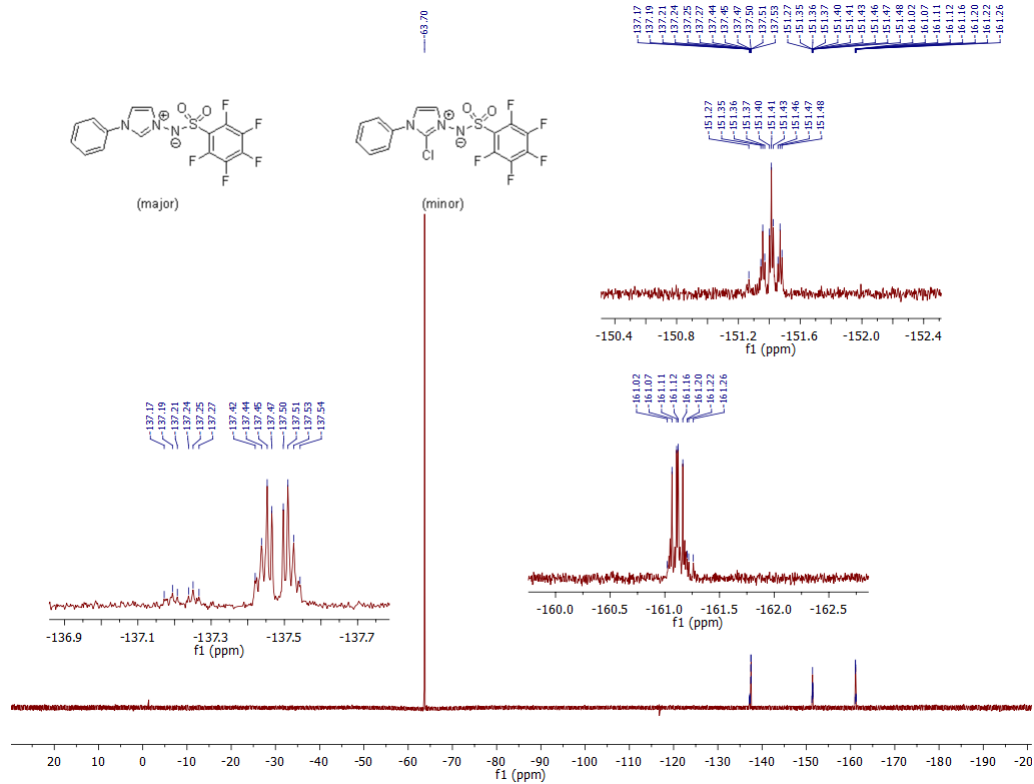
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

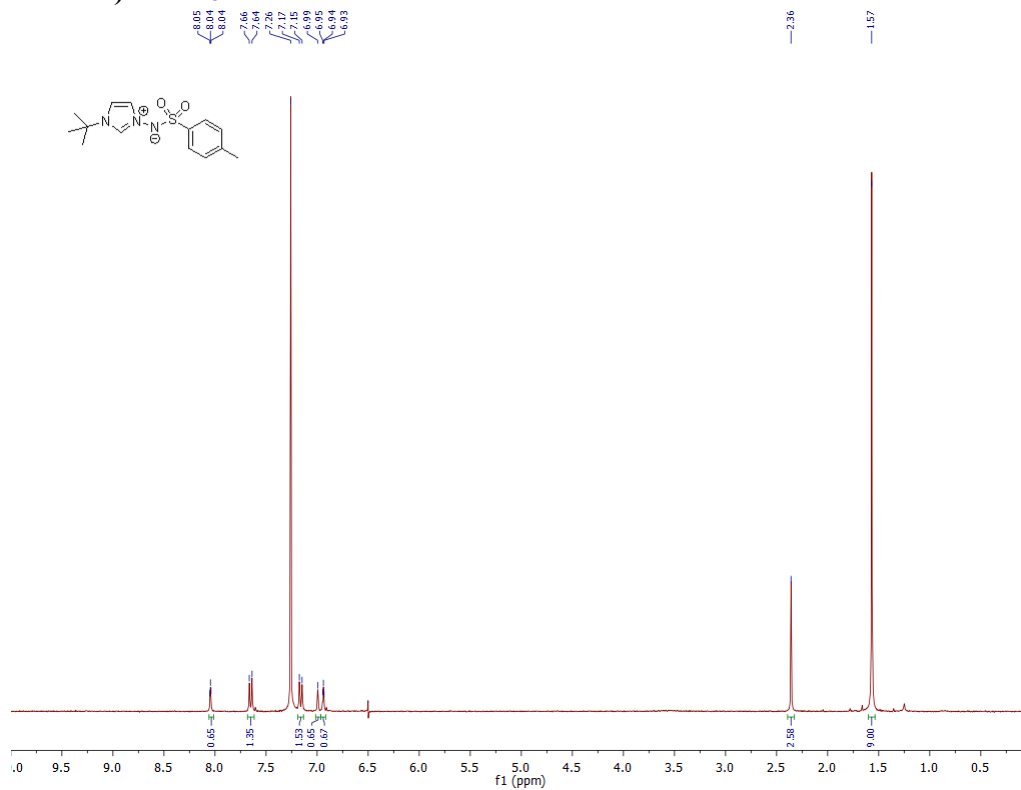


### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (108n) <sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>

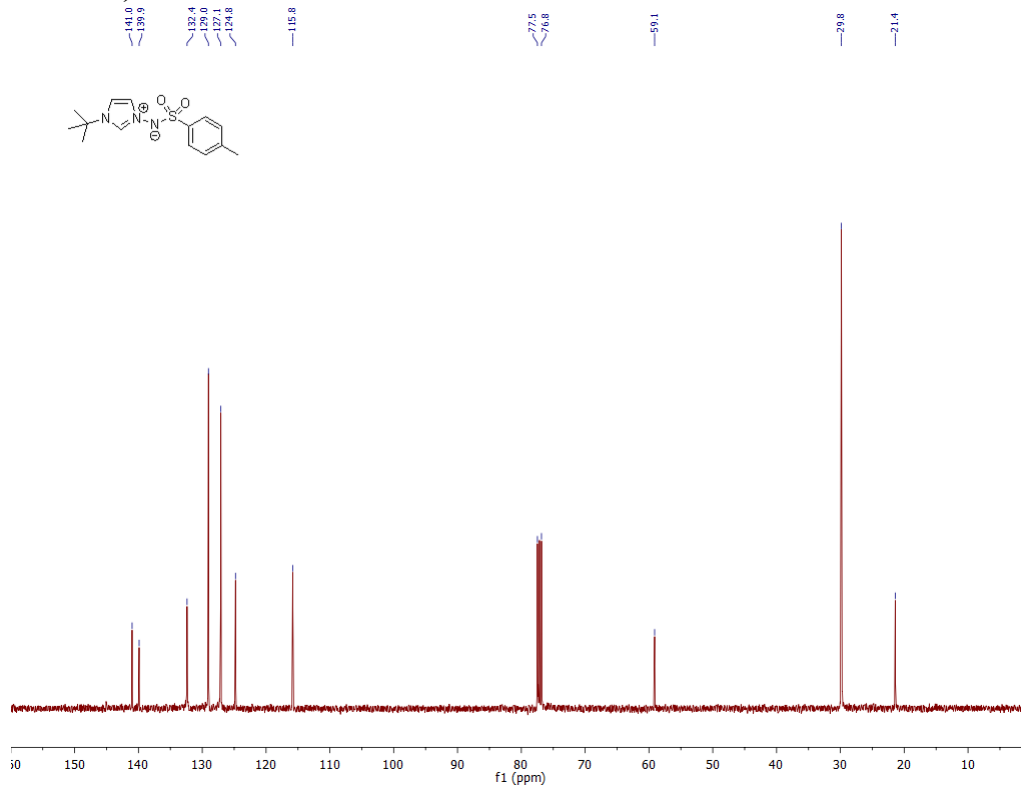


### 3-(*p*-toluenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108o)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

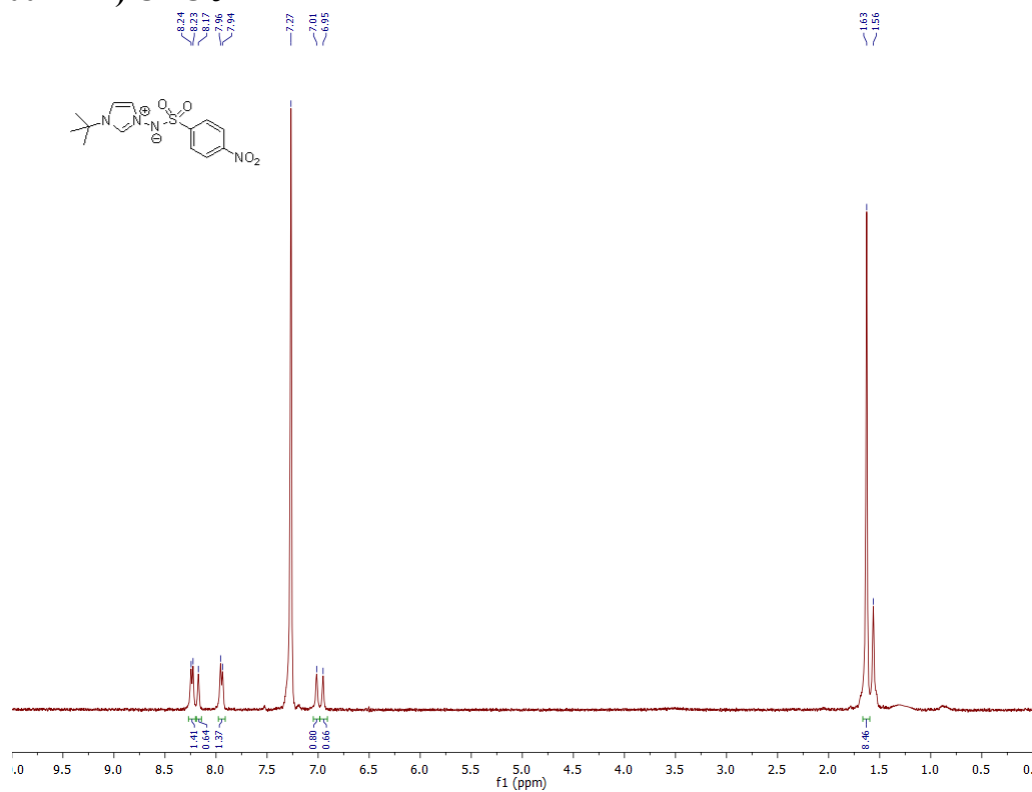


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

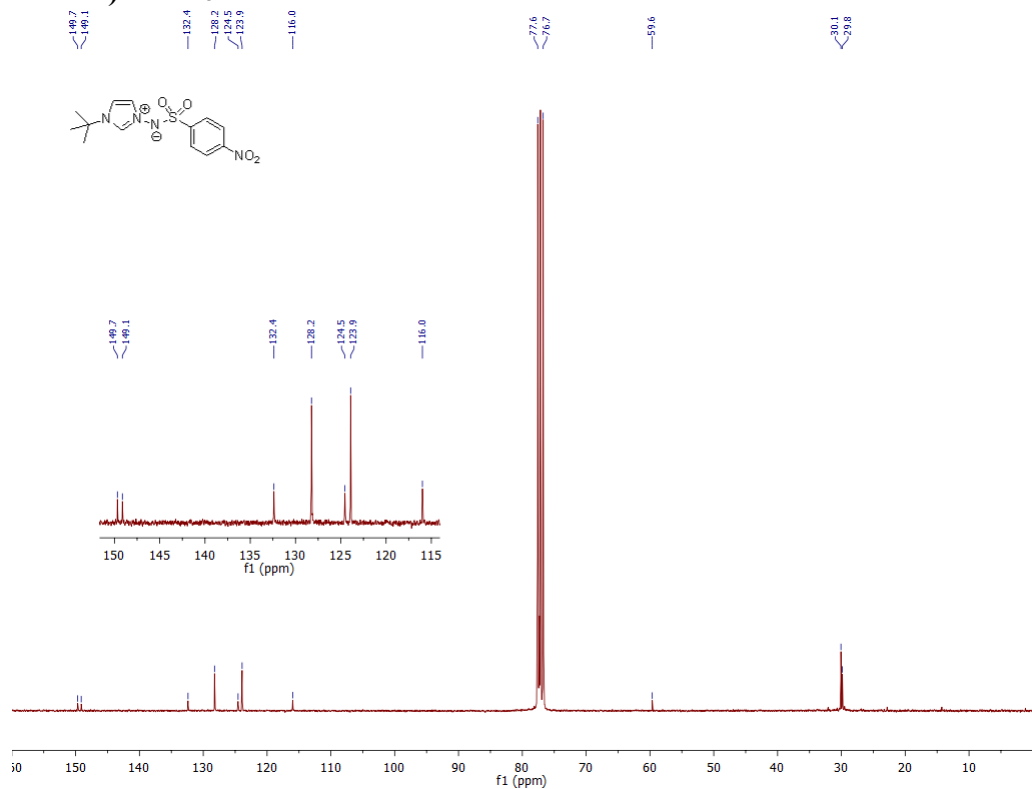


### 3-(*p*-nitrobenzenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108p)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

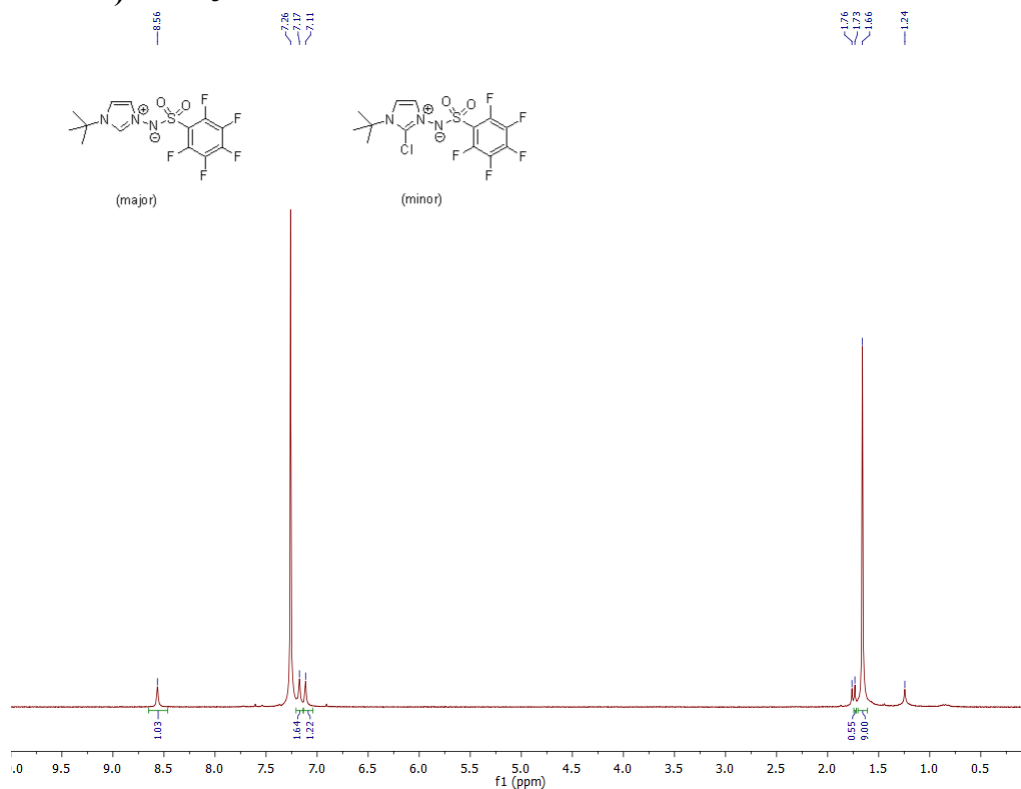


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

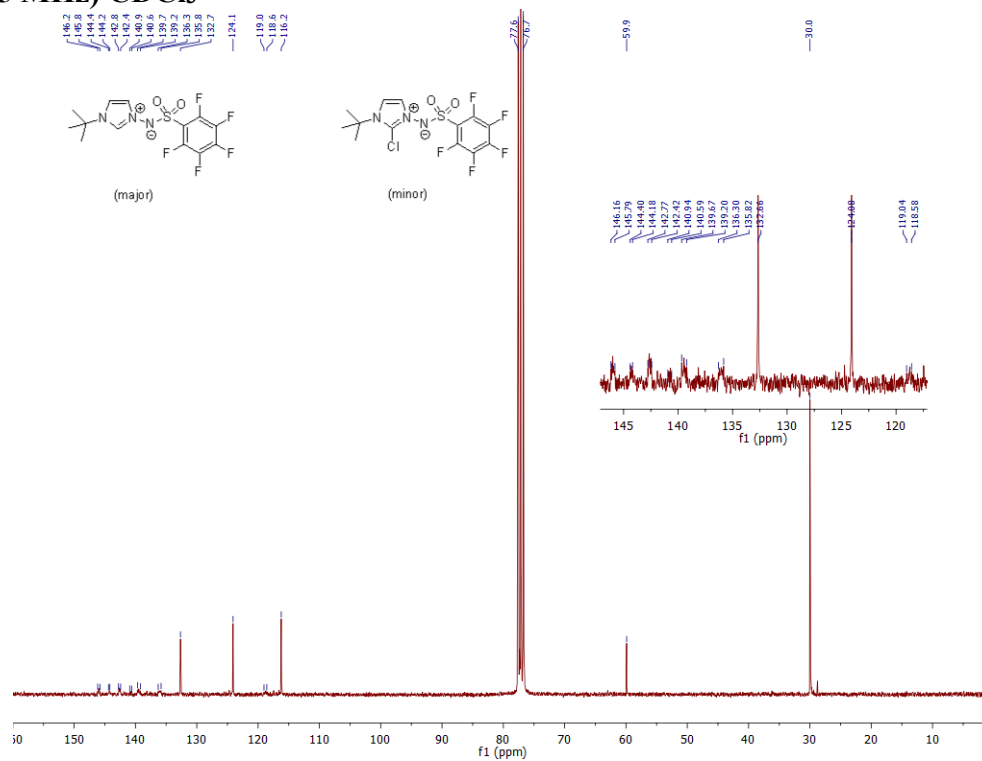


### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108q)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

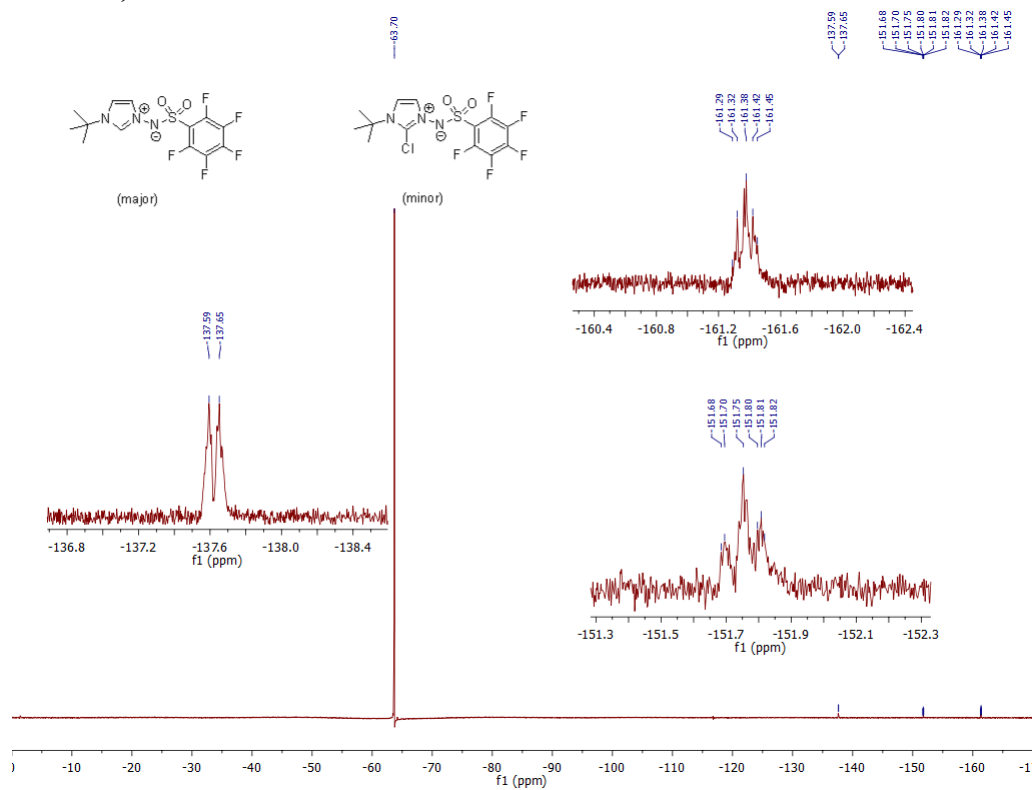


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

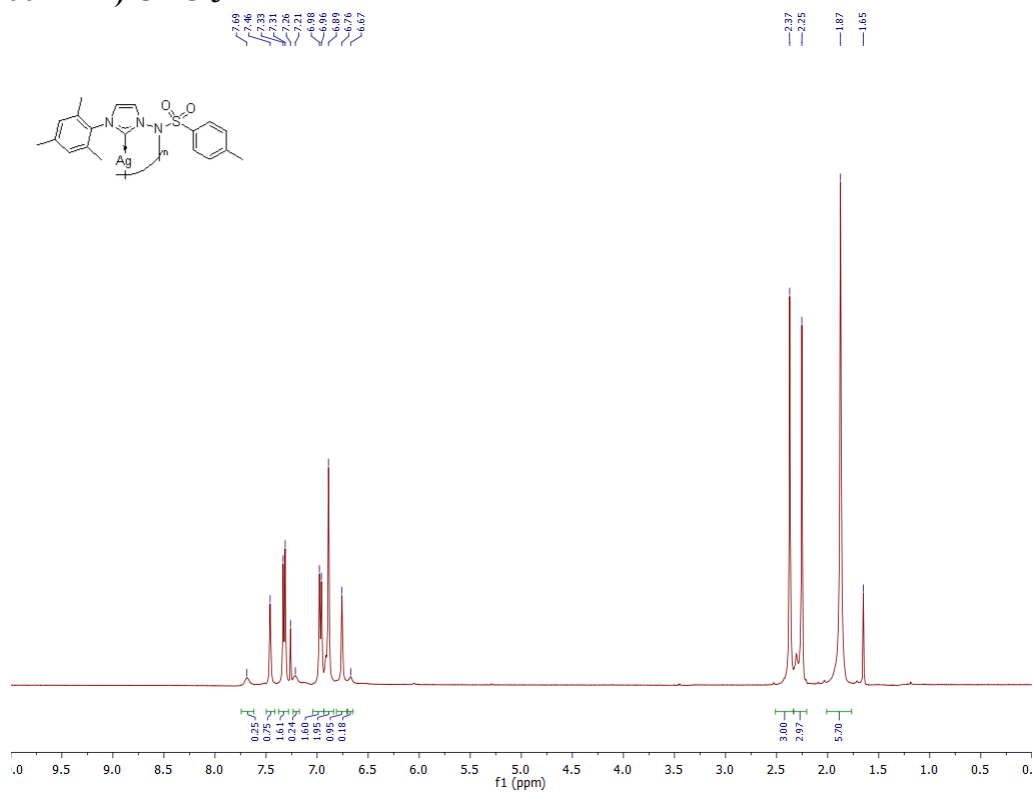


### 3-(pentafluorobenzenesulfonylimino)-1-(*tert*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (108q)

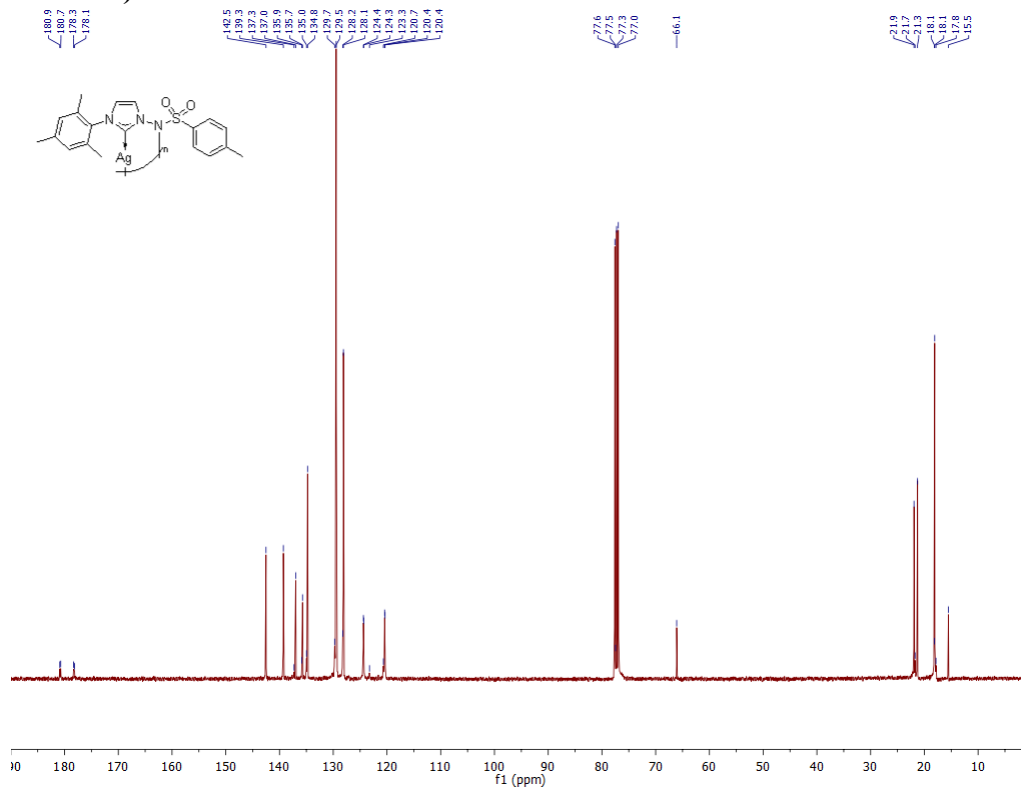
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$



**Silver complex (112a)**  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

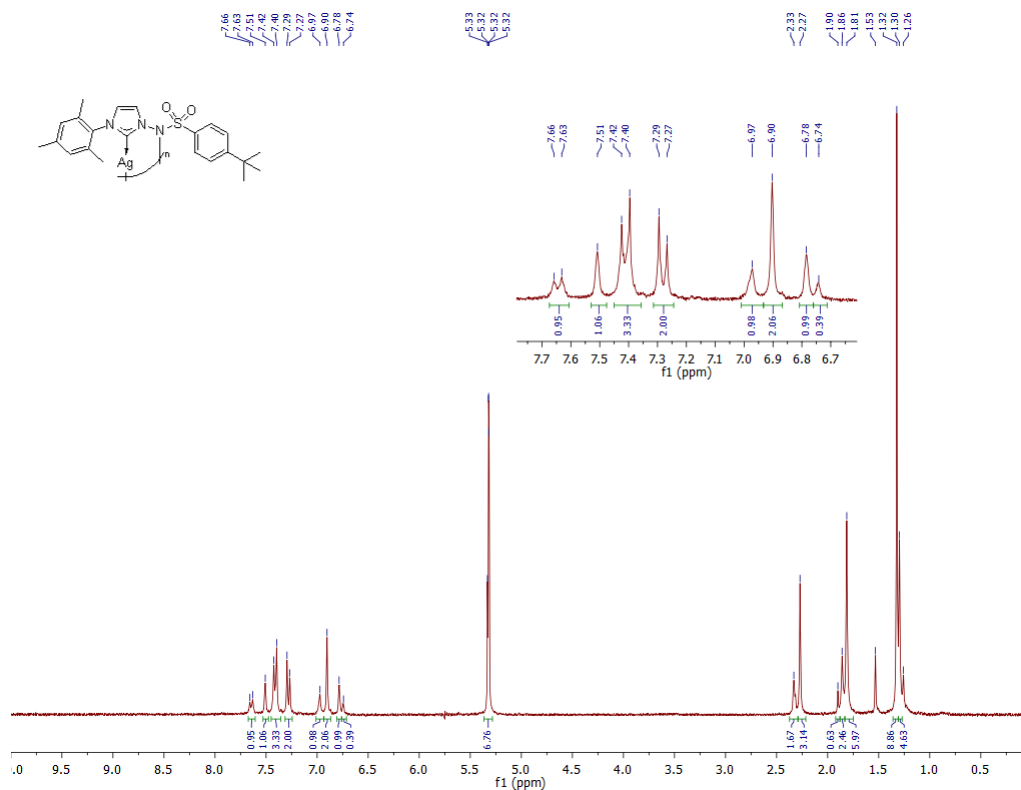


**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

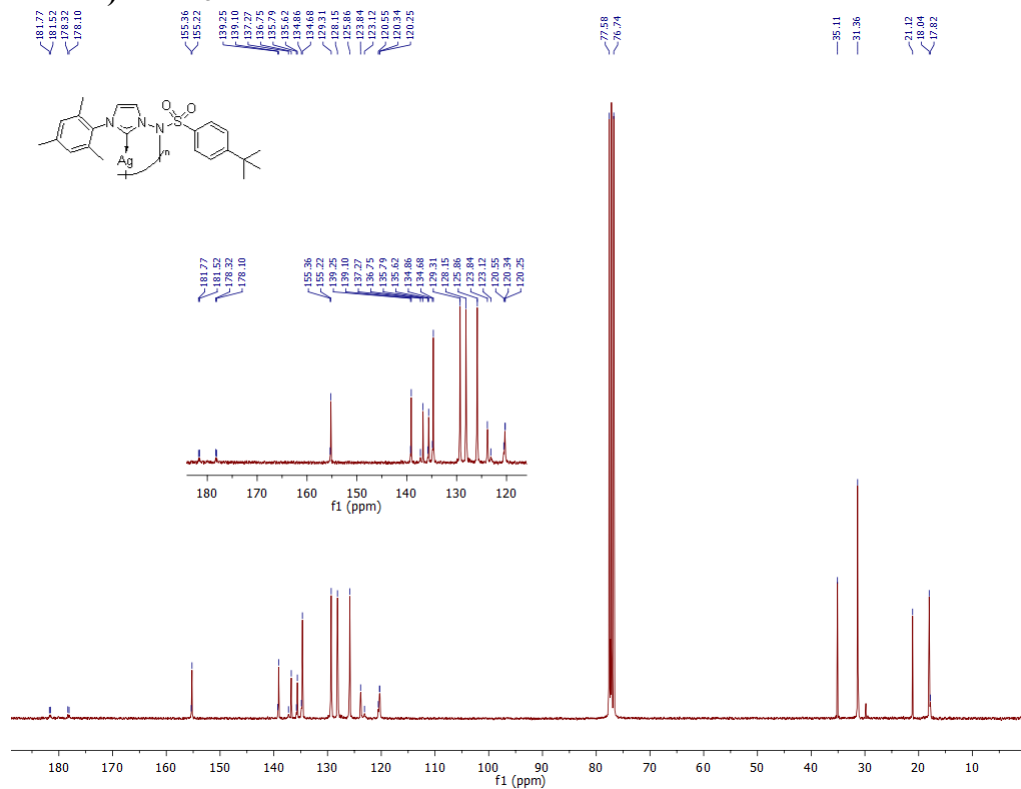




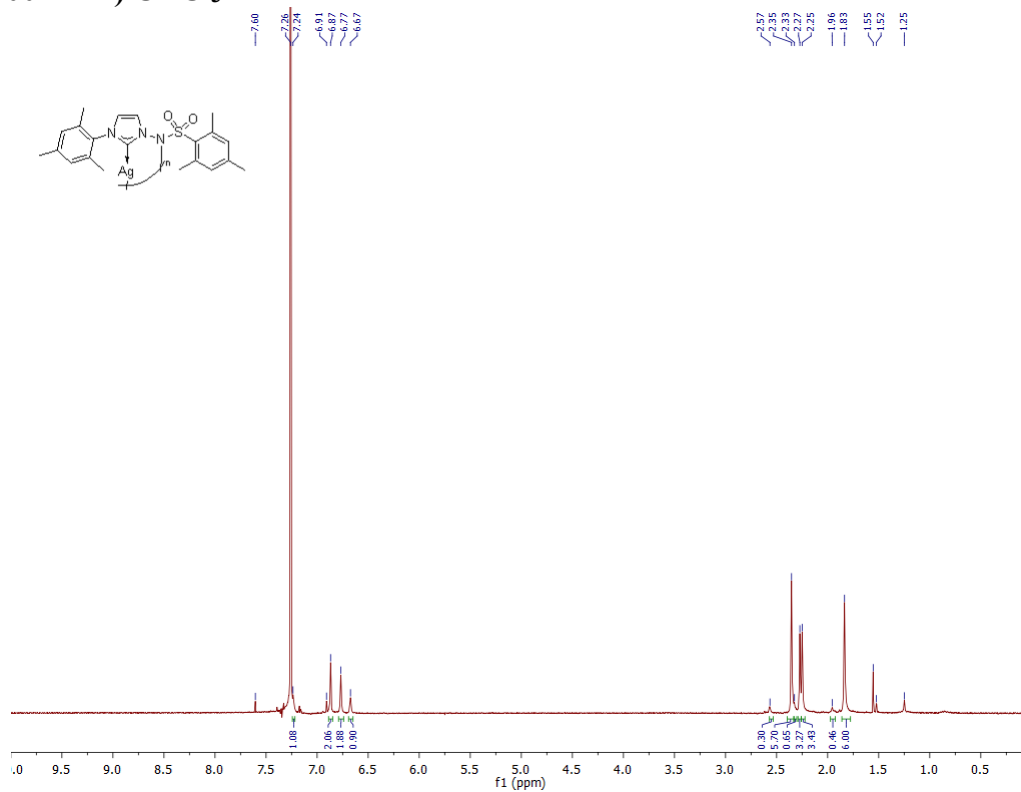
**Silver complex (112b)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



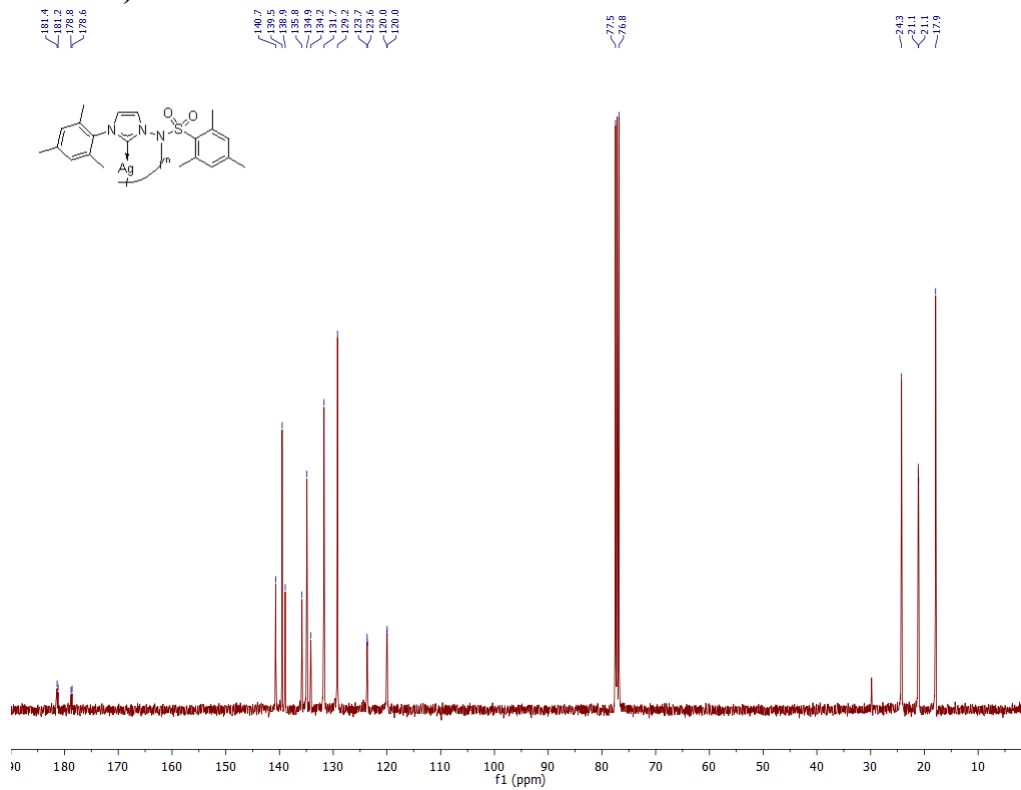
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



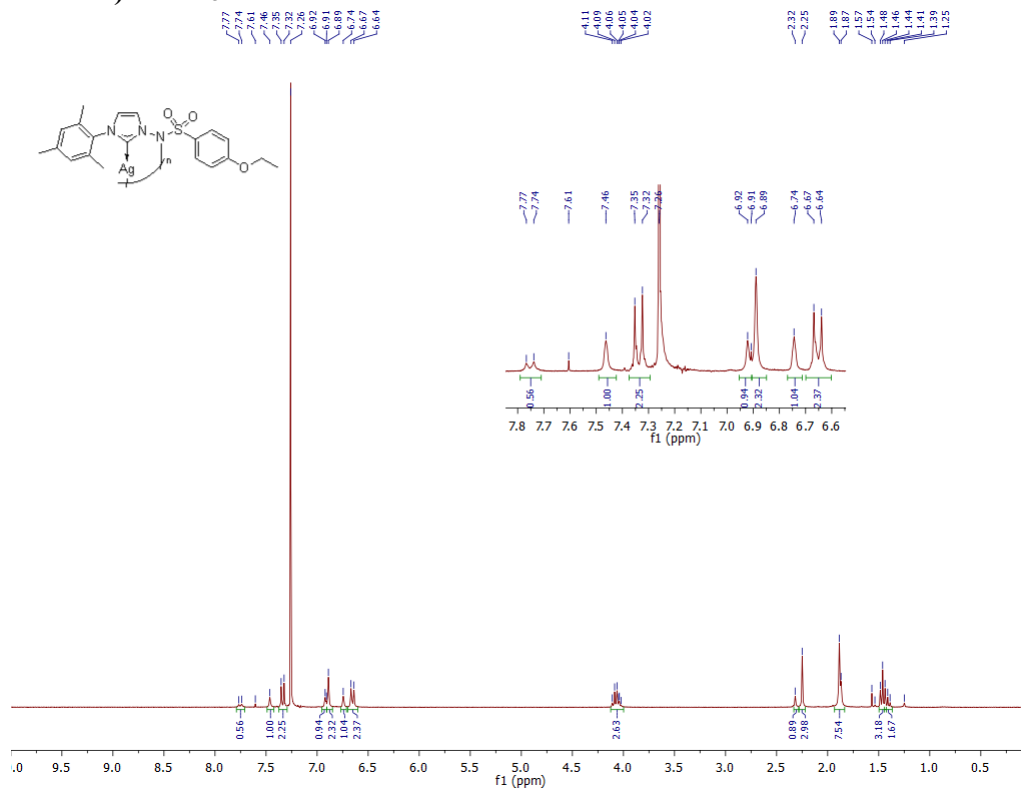
**Silver complex (112c)**  
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



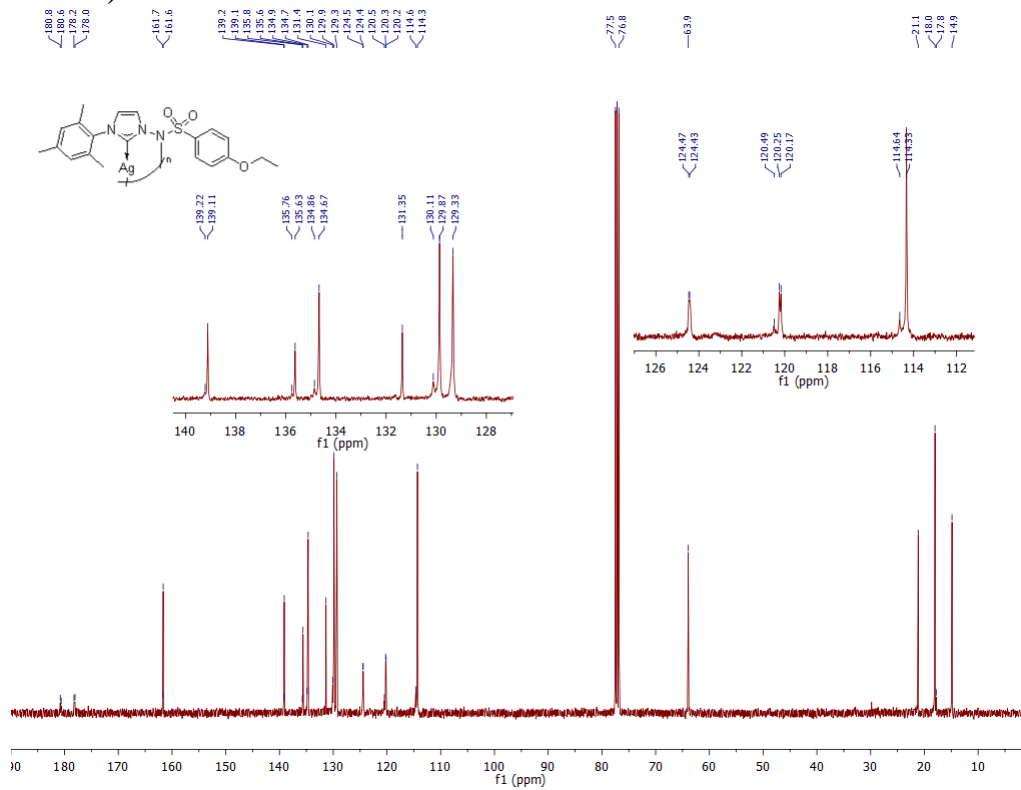
**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



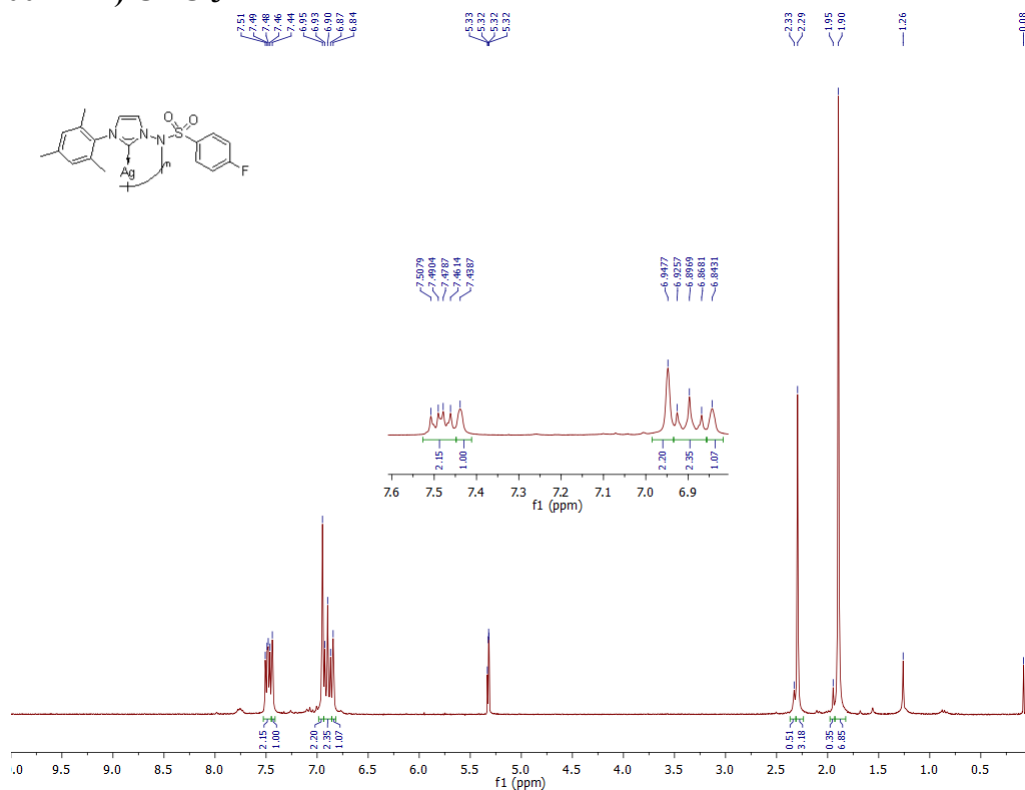
**Silver complex (112d)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



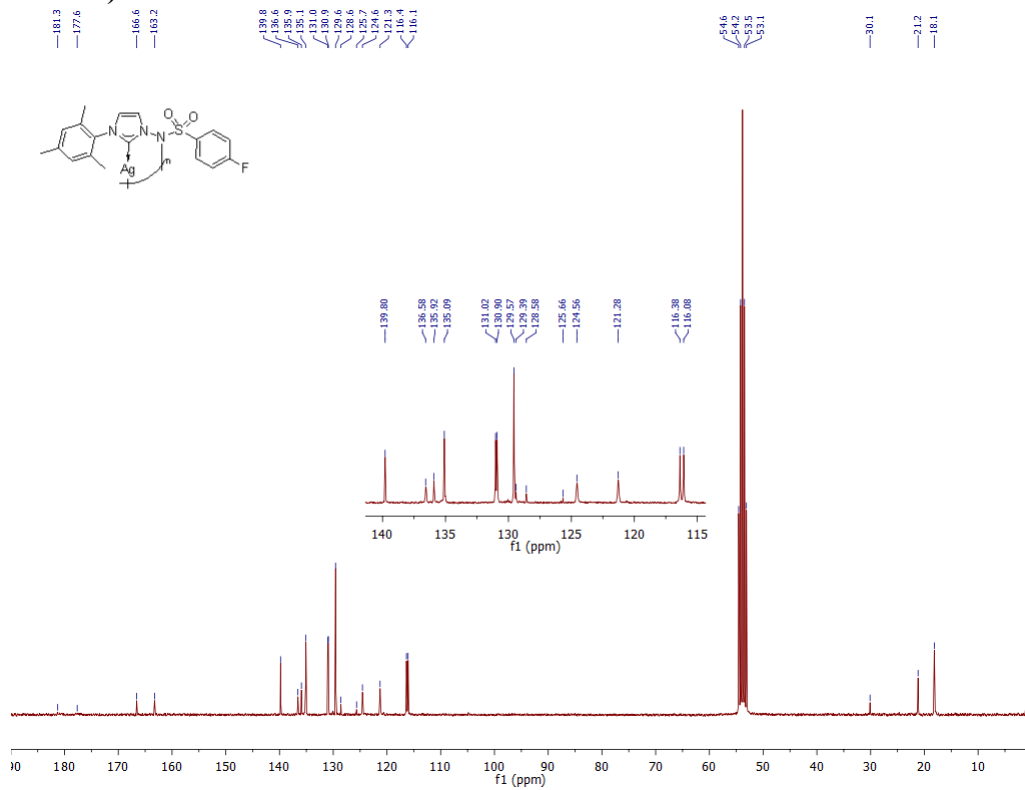
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



**Silver complex (112e)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

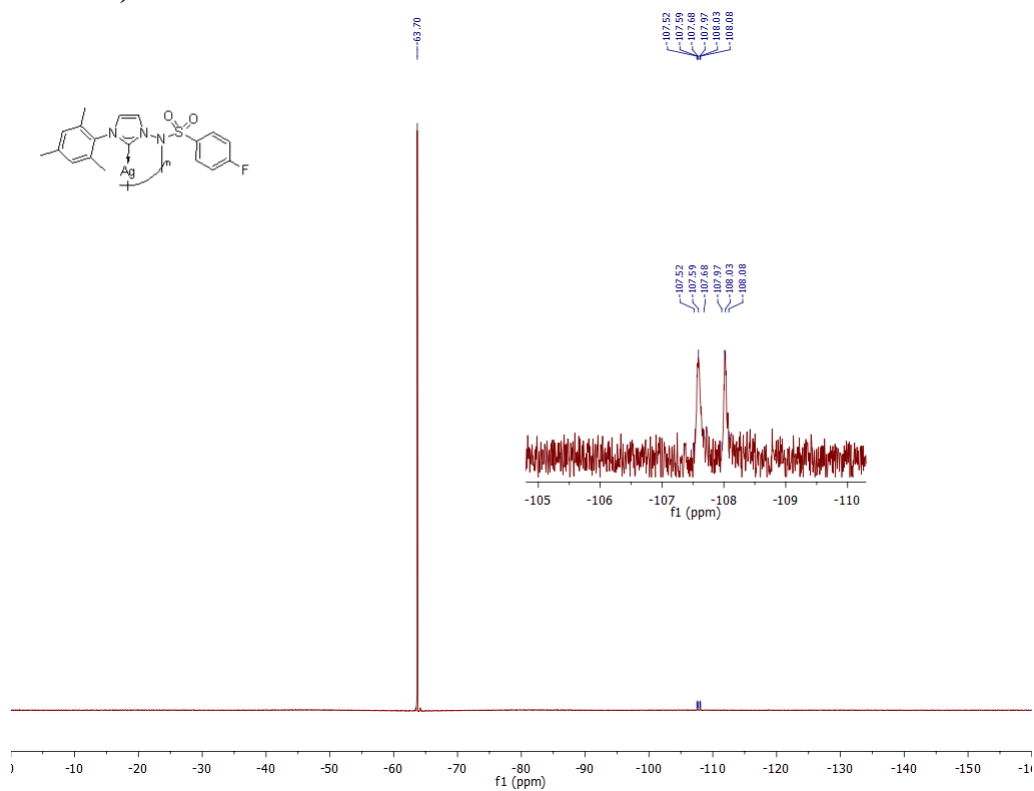


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

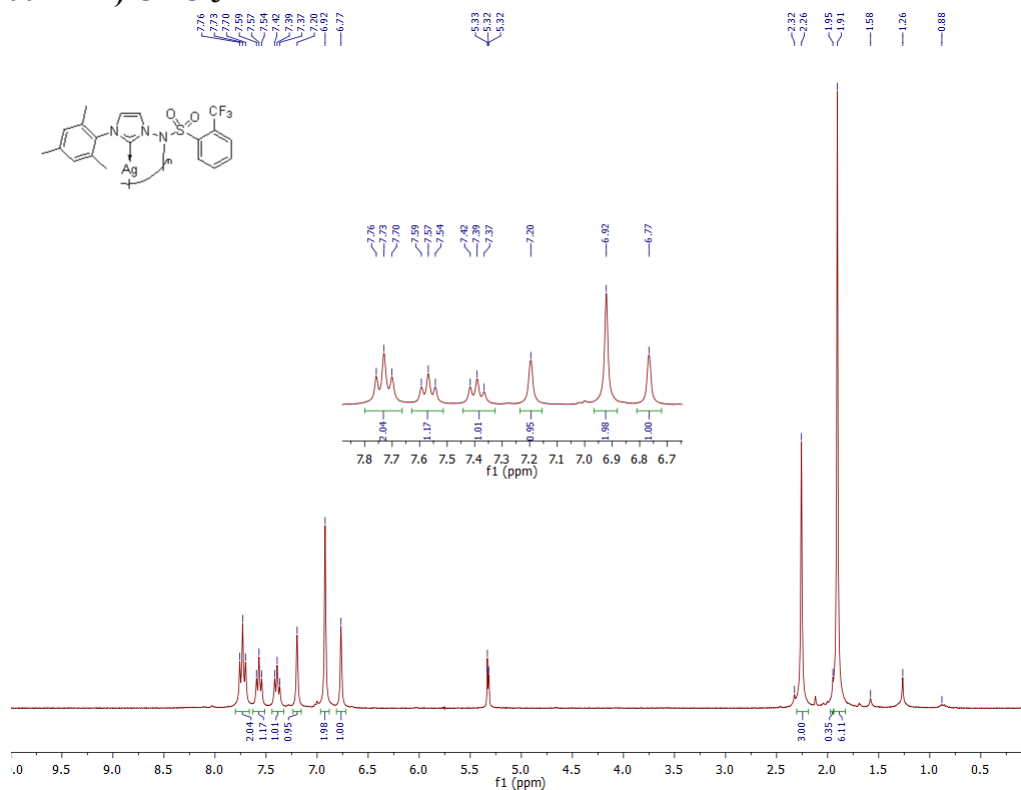


# Silver complex (112e)

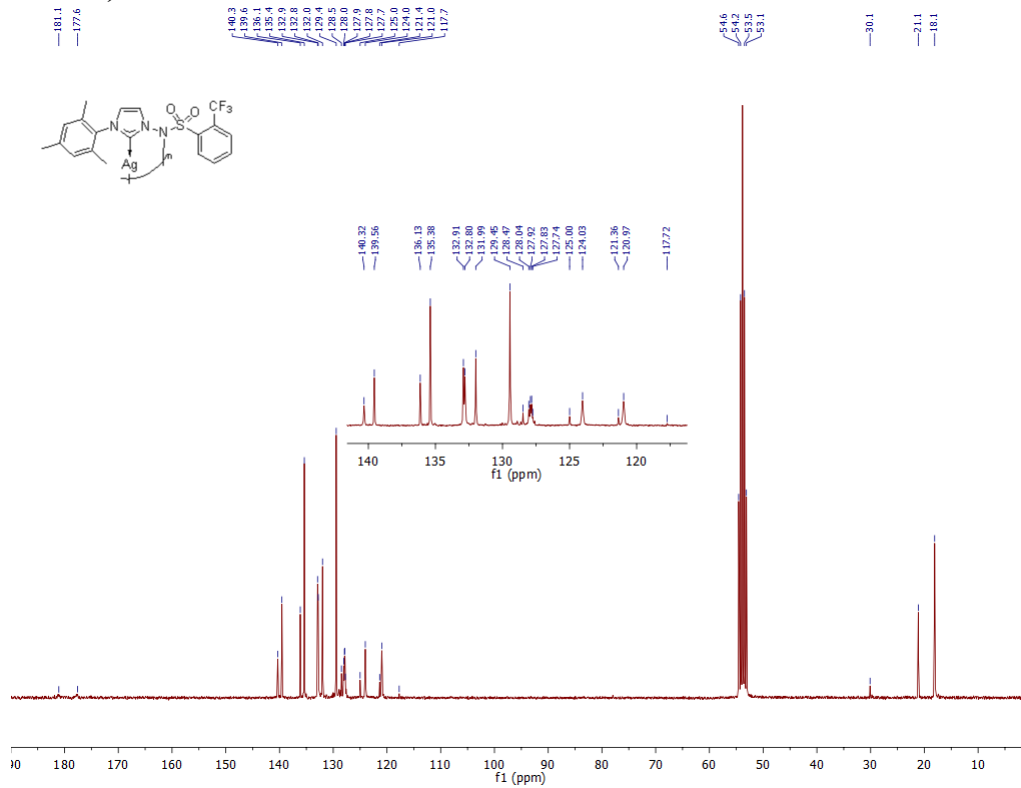
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$



**Silver complex (112f)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



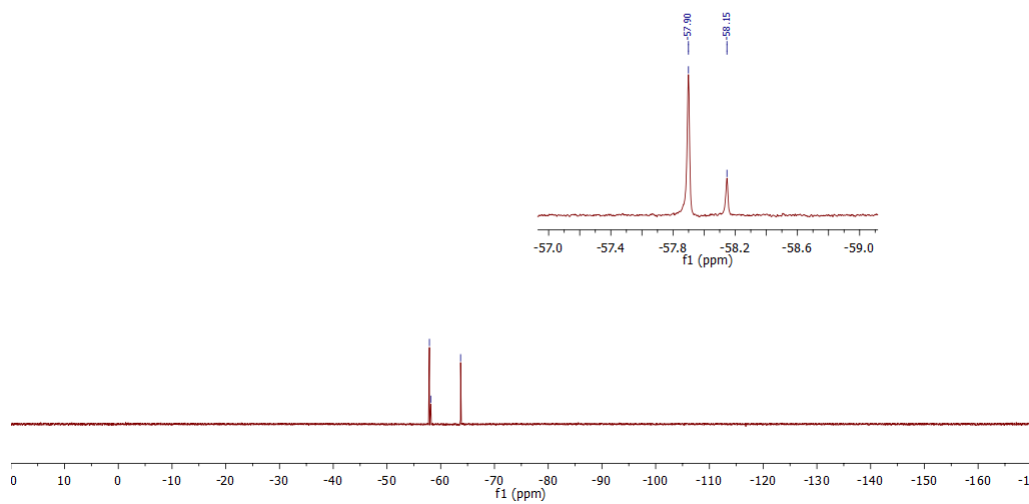
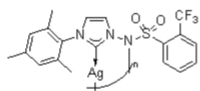
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



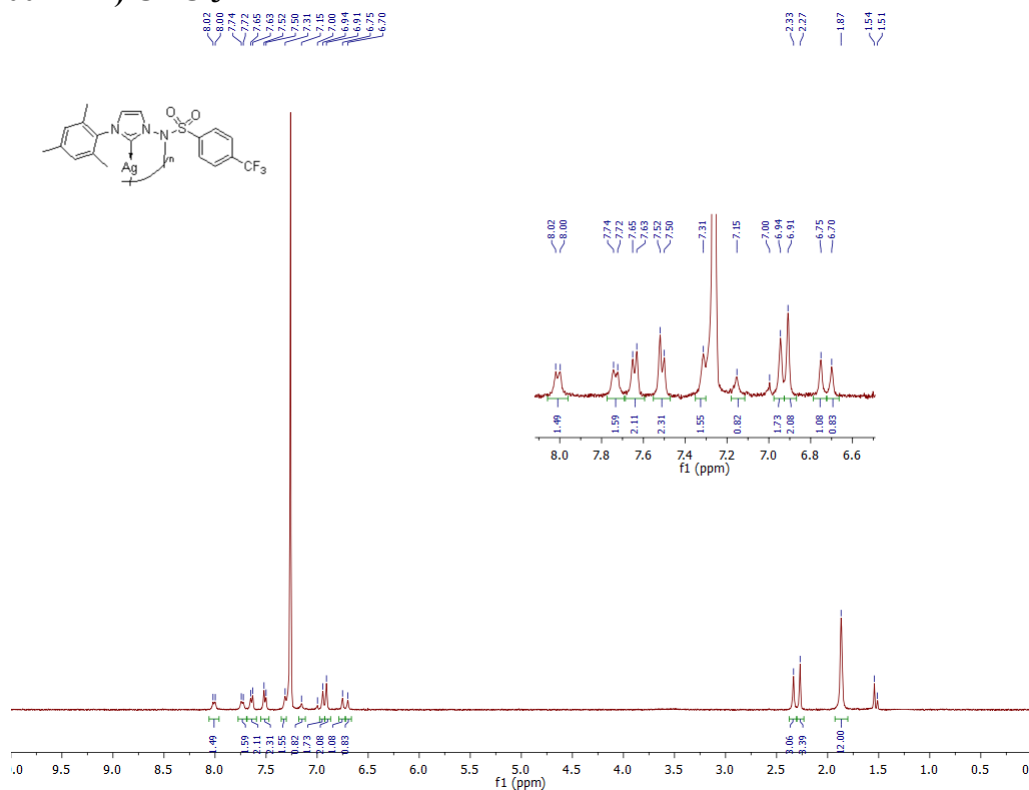
# Silver complex (112f)

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$

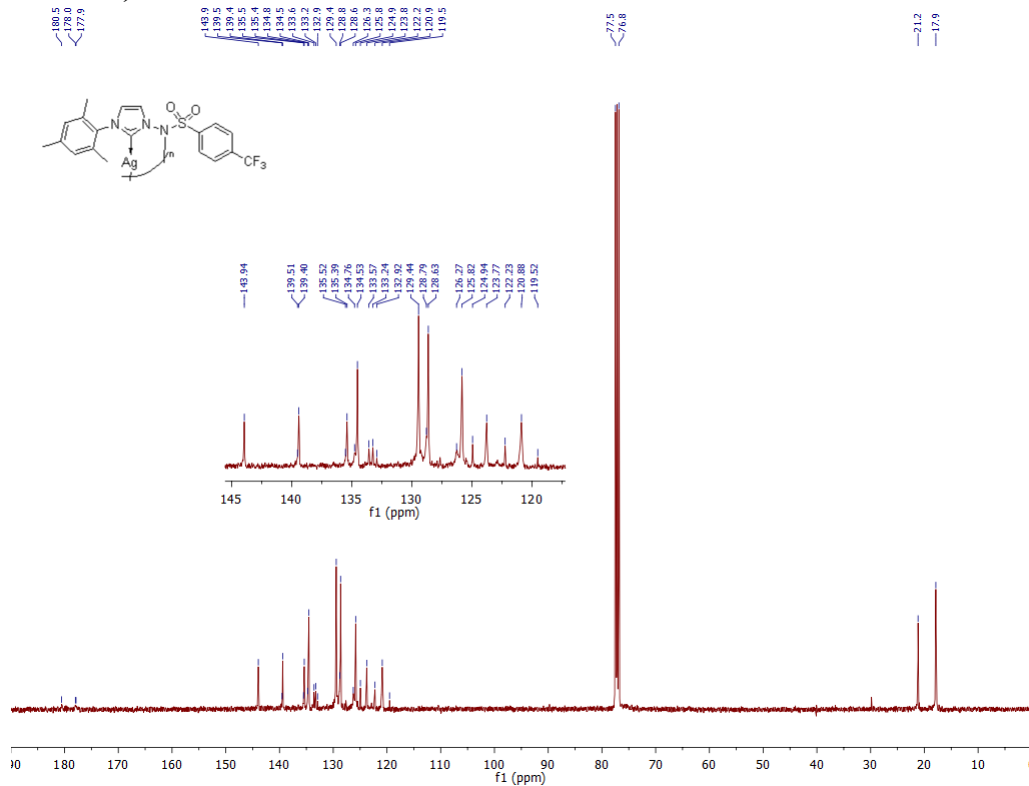
← -57.90  
← -58.15  
← -63.70



**Silver complex (112g)**  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>



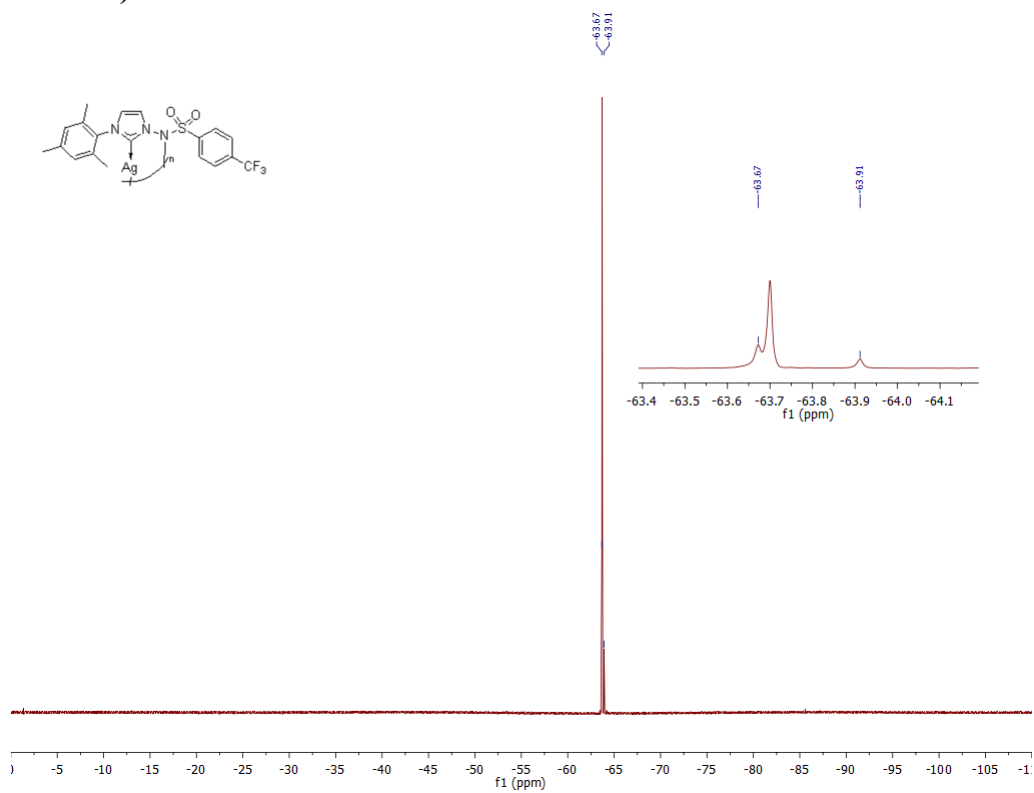
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



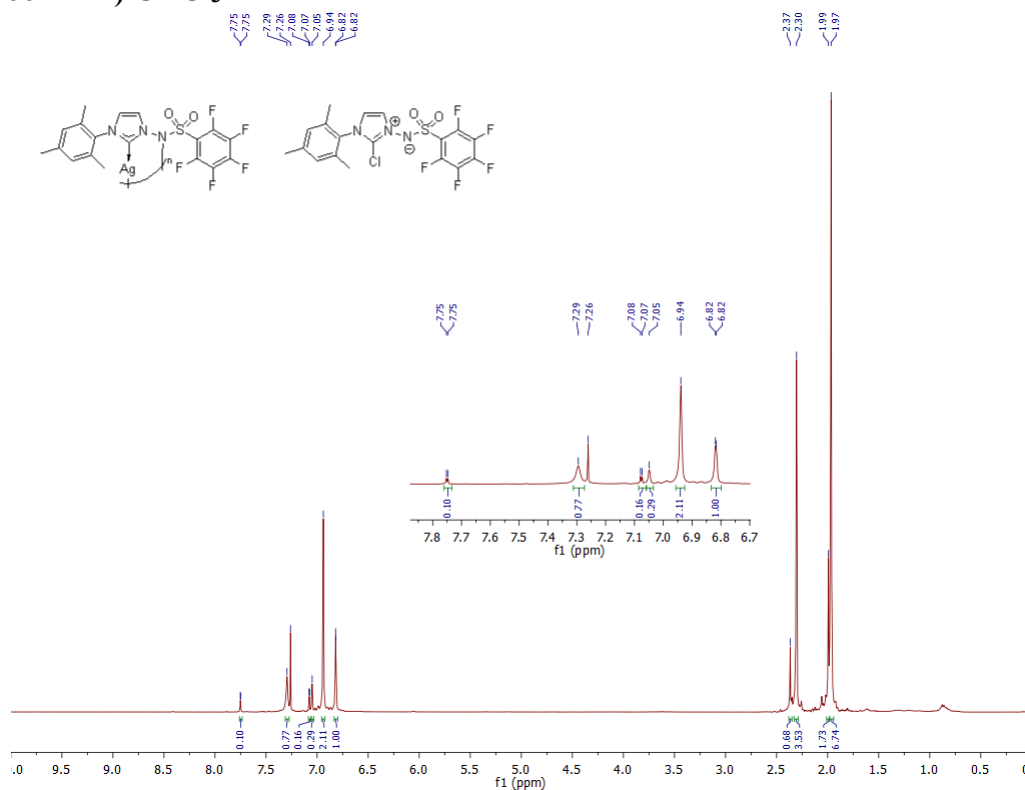


**Silver complex (112g)**

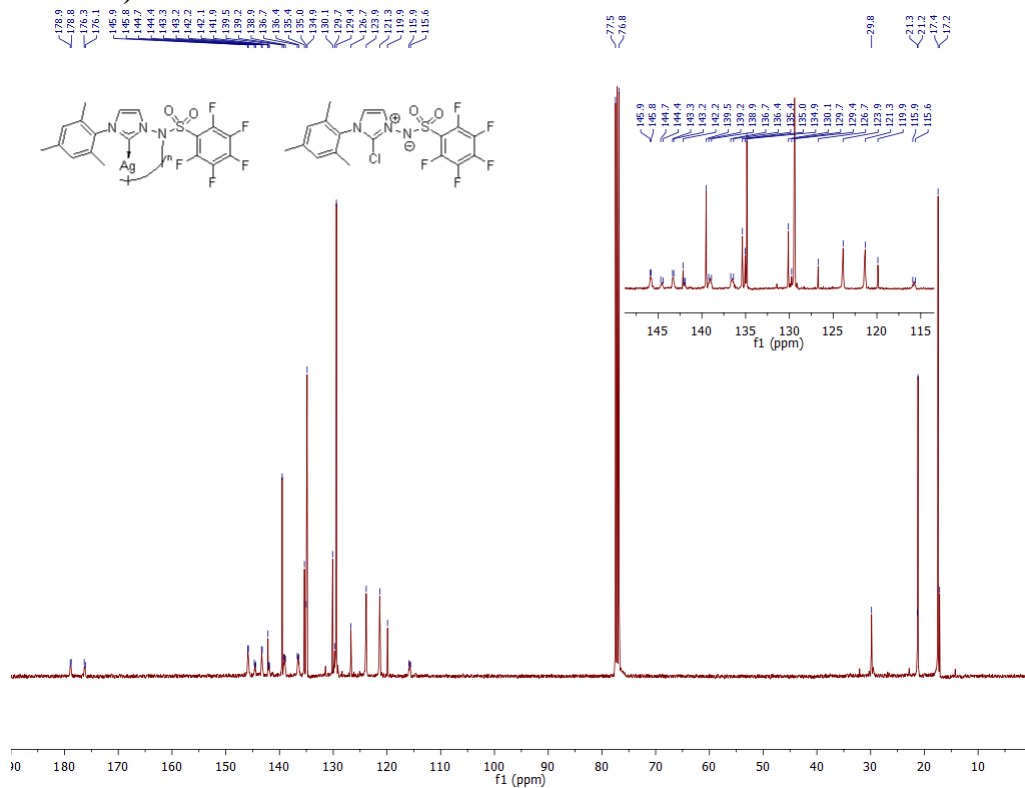
**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$**



**Silver complex (112h)**  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

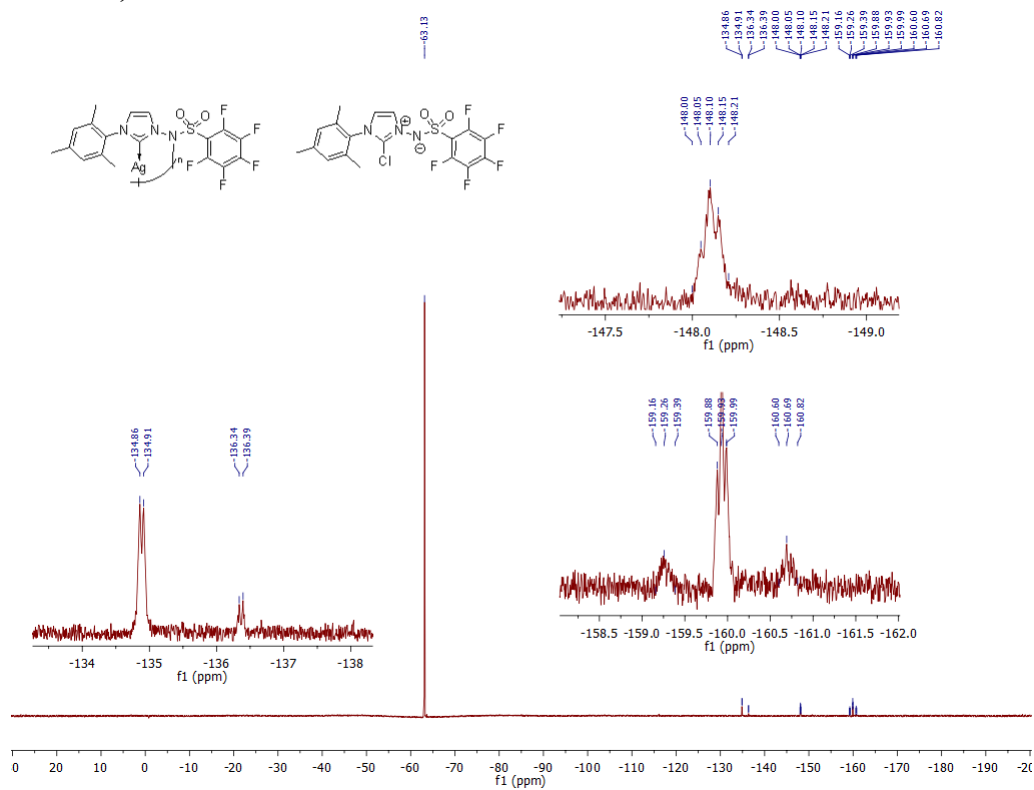


**<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>**

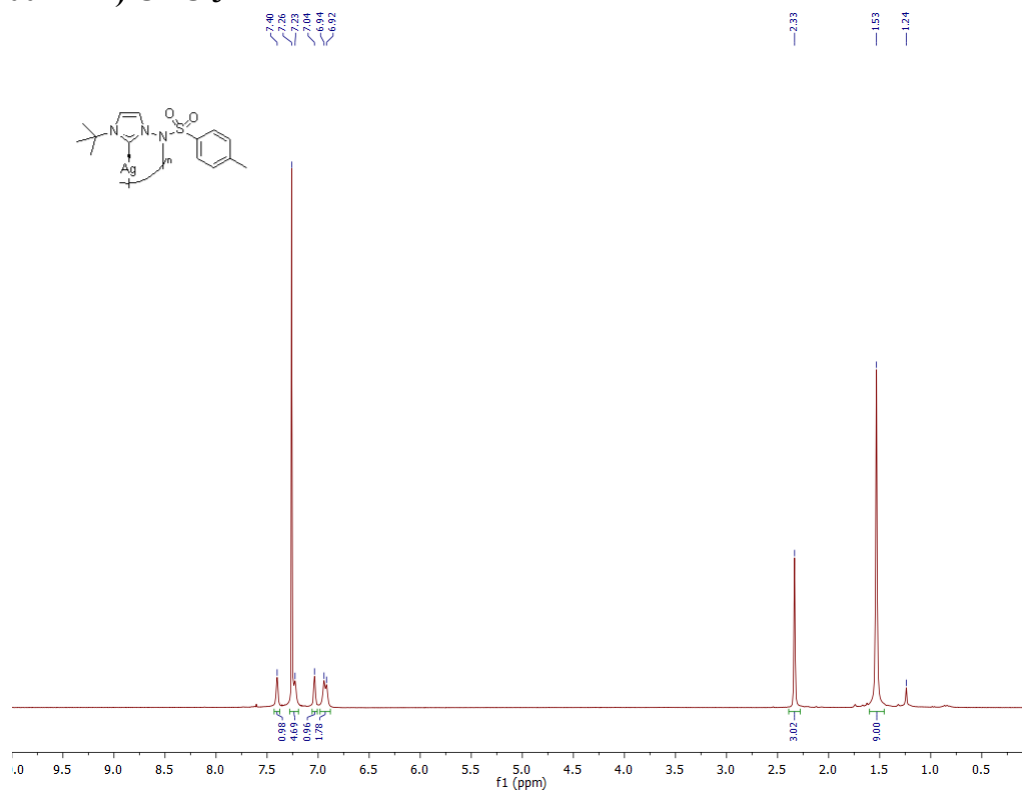


# Silver complex (112h)

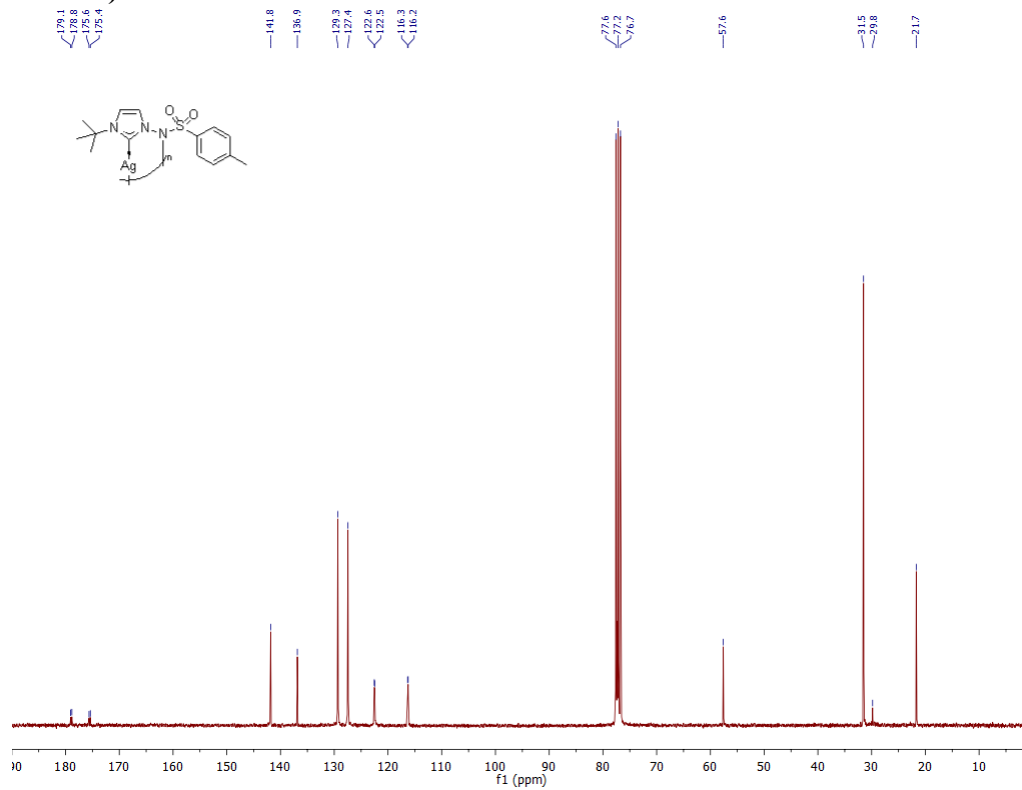
$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$



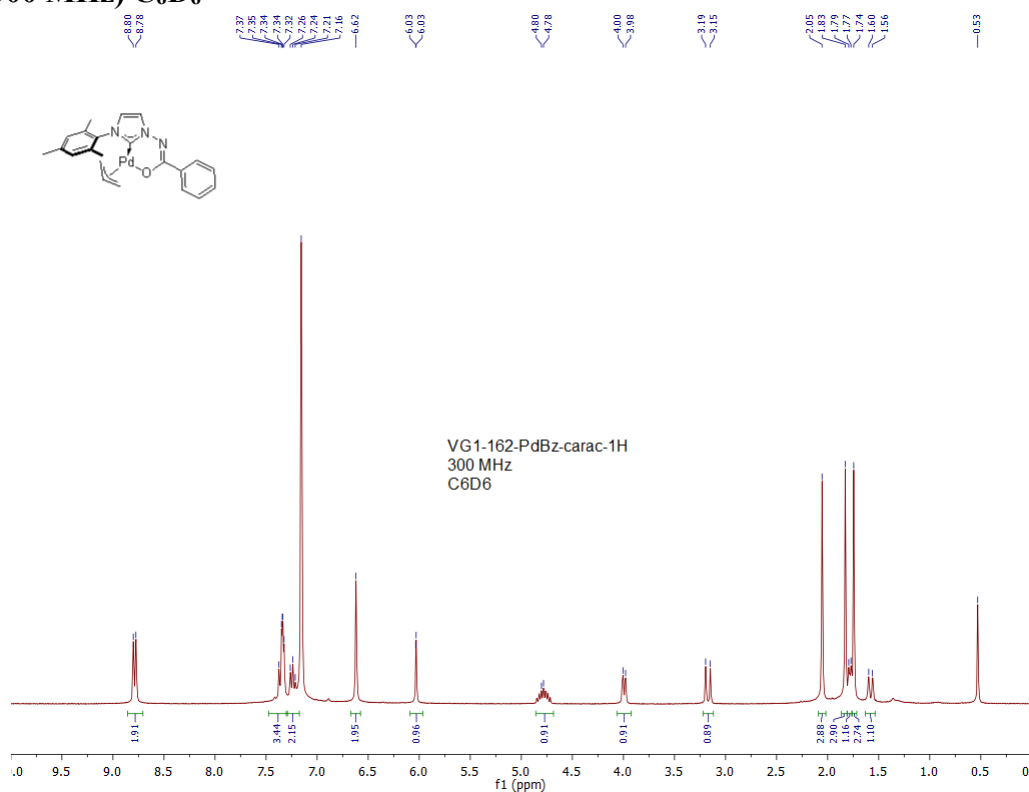
**Silver complex (112j)**  
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



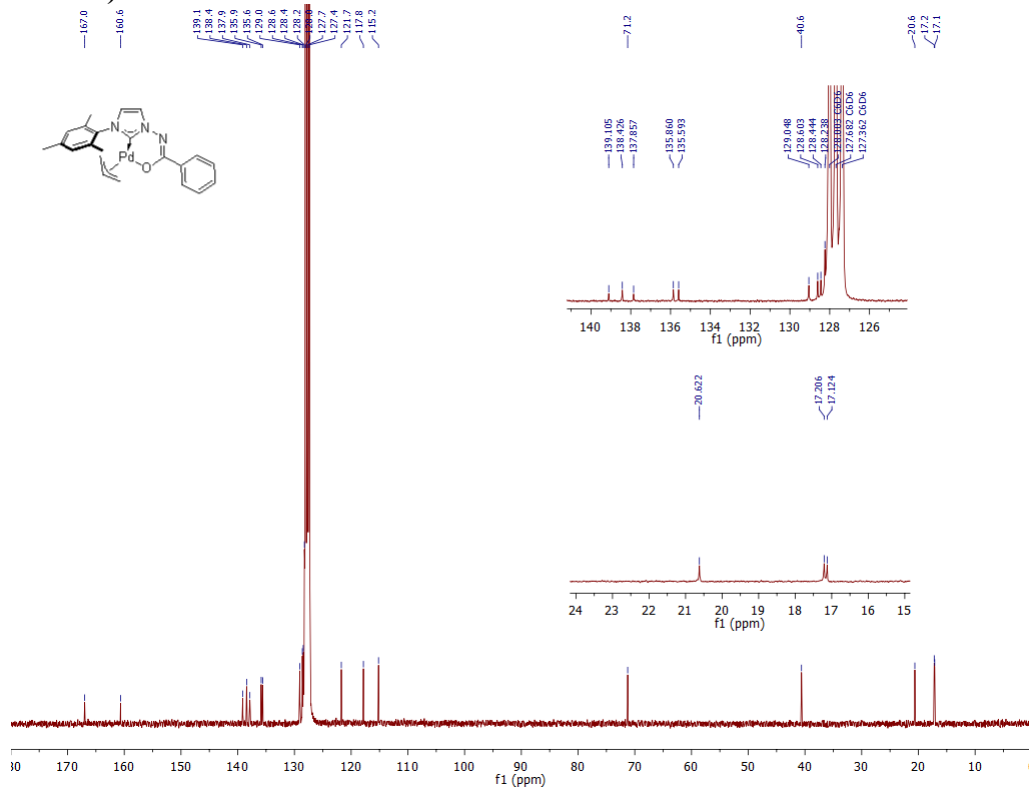
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



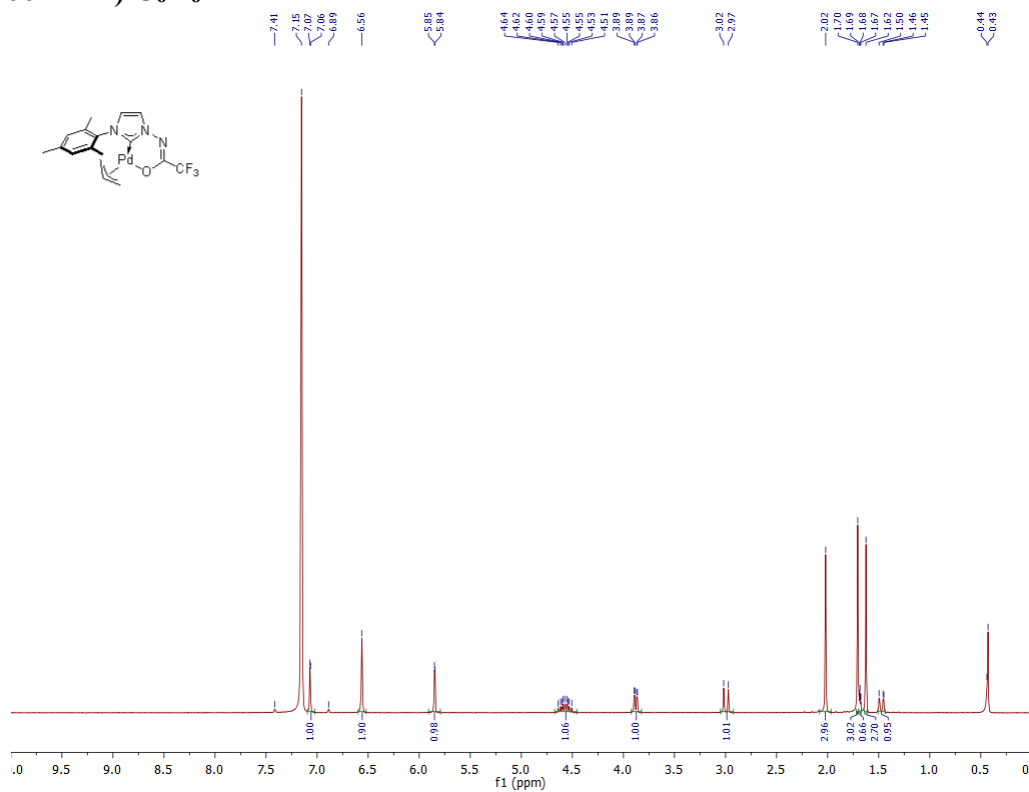
**Palladium complex (114a)**  
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**



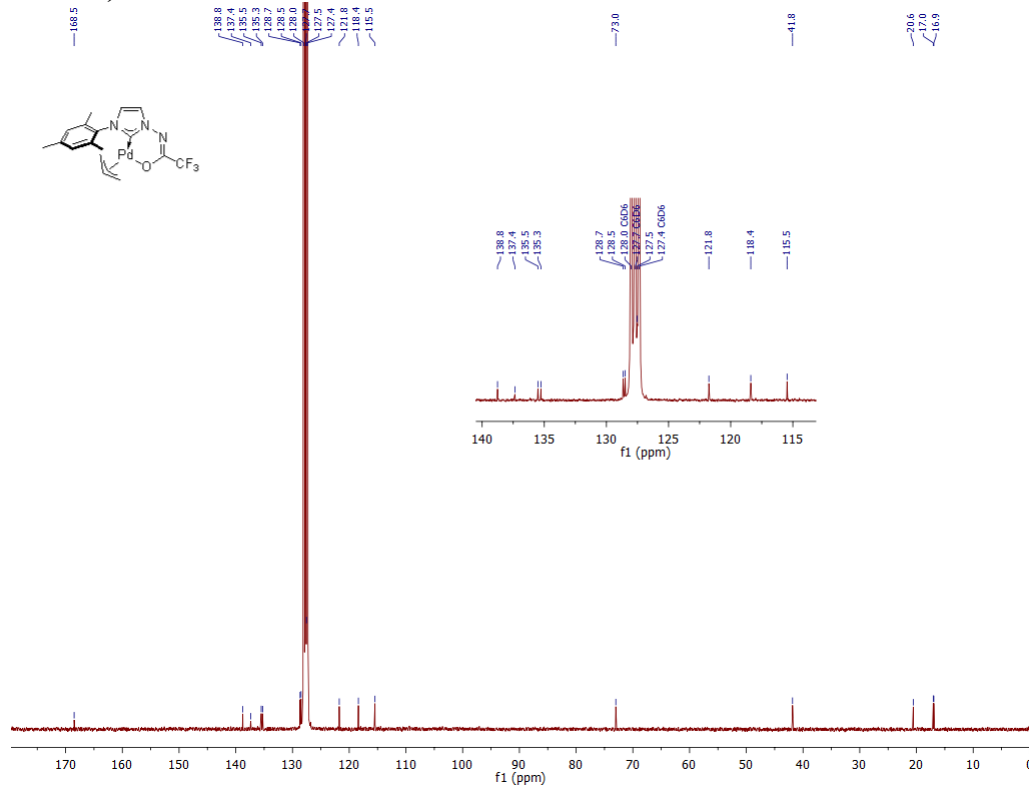
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**



**Palladium complex (114b)**  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

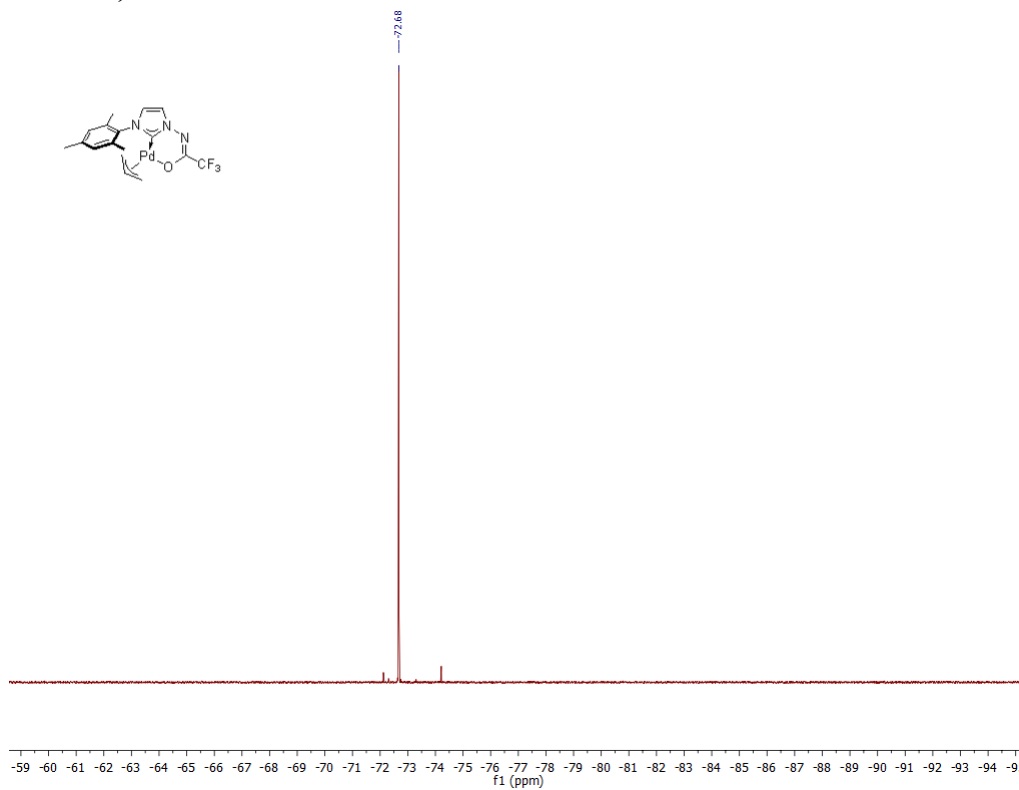
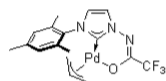


**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**

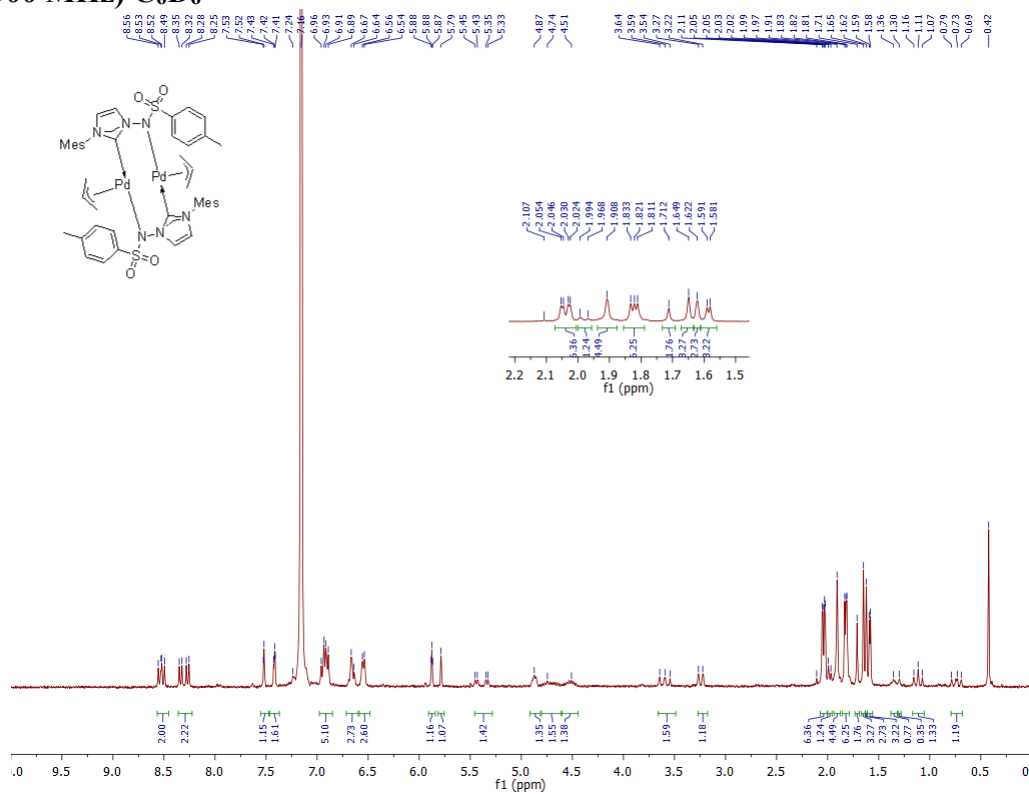


**Palladium complex (114b)**

**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CDCl}_3$**

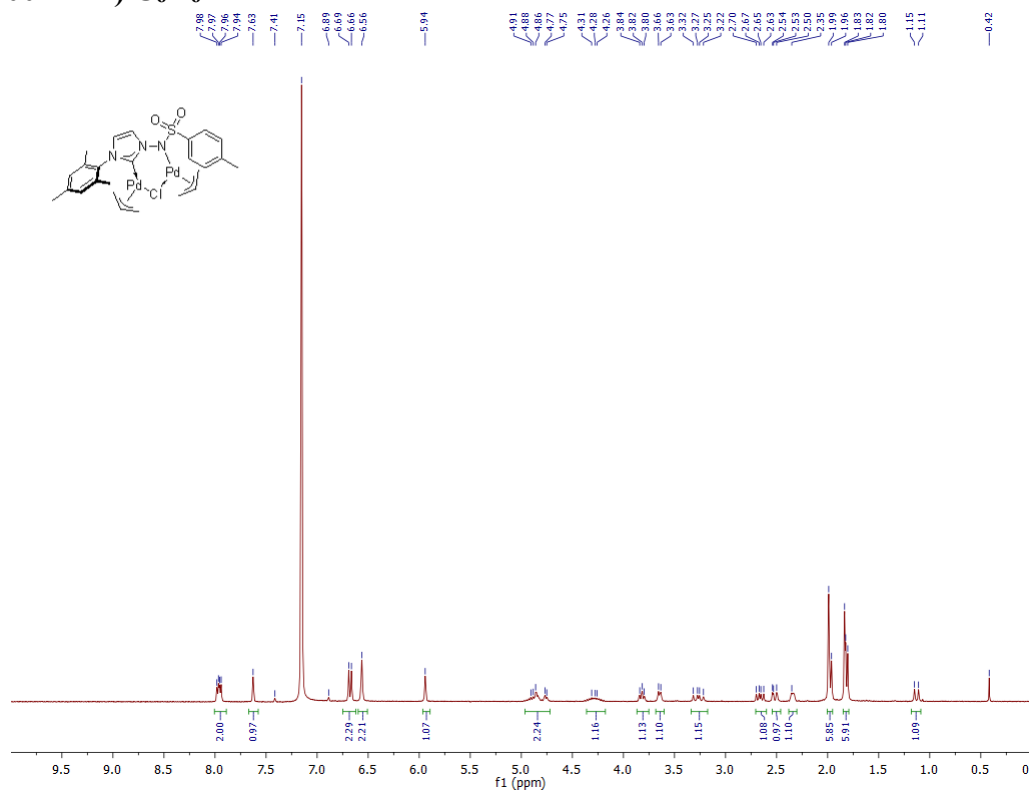


**Palladium complex (115)**  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{C}_6\text{D}_6$

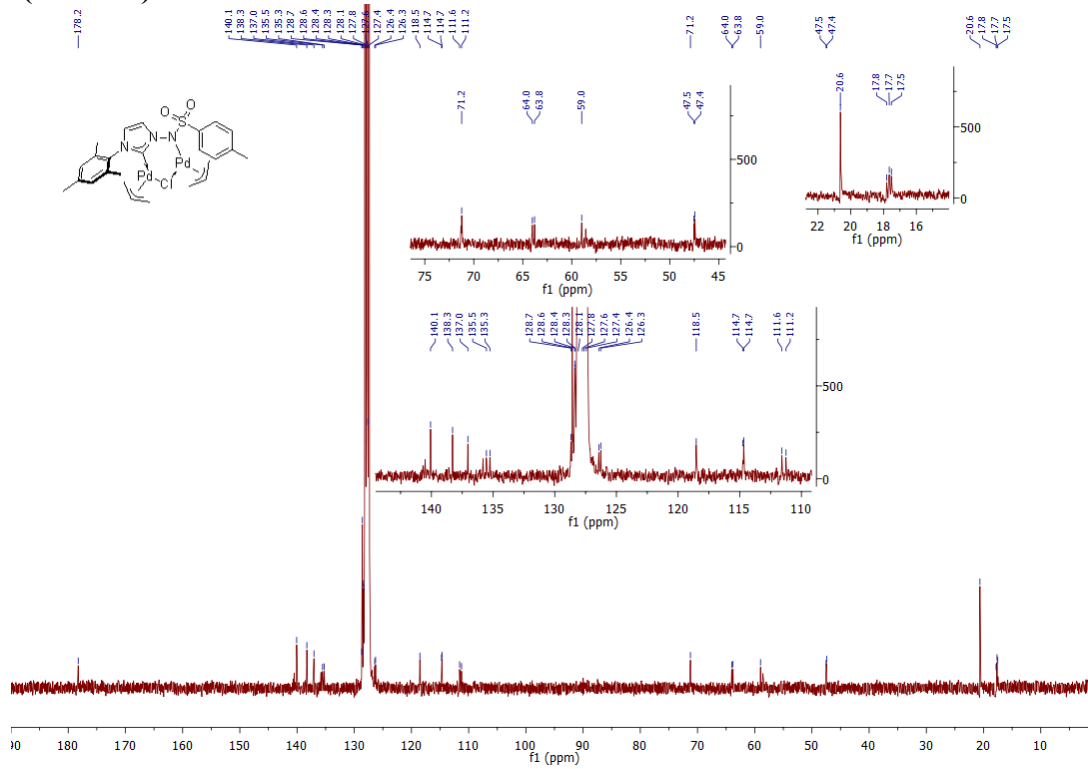




**Palladium complex (16)**  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{C}_6\text{D}_6$

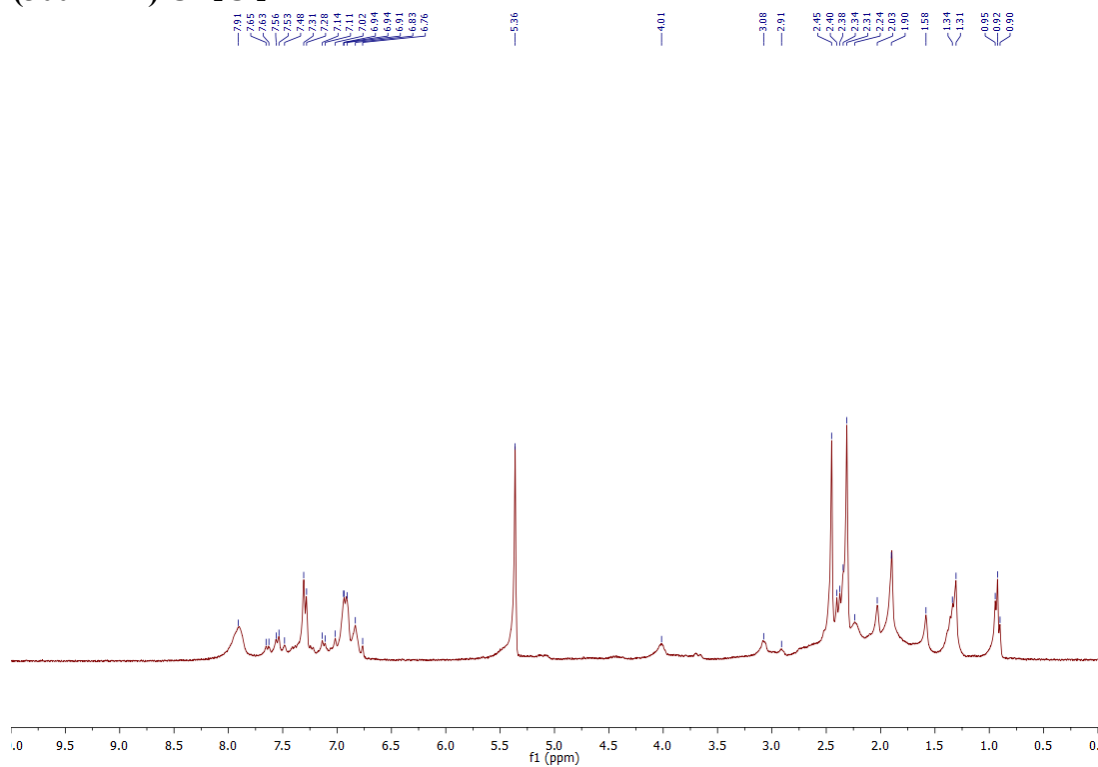


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{C}_6\text{D}_6$



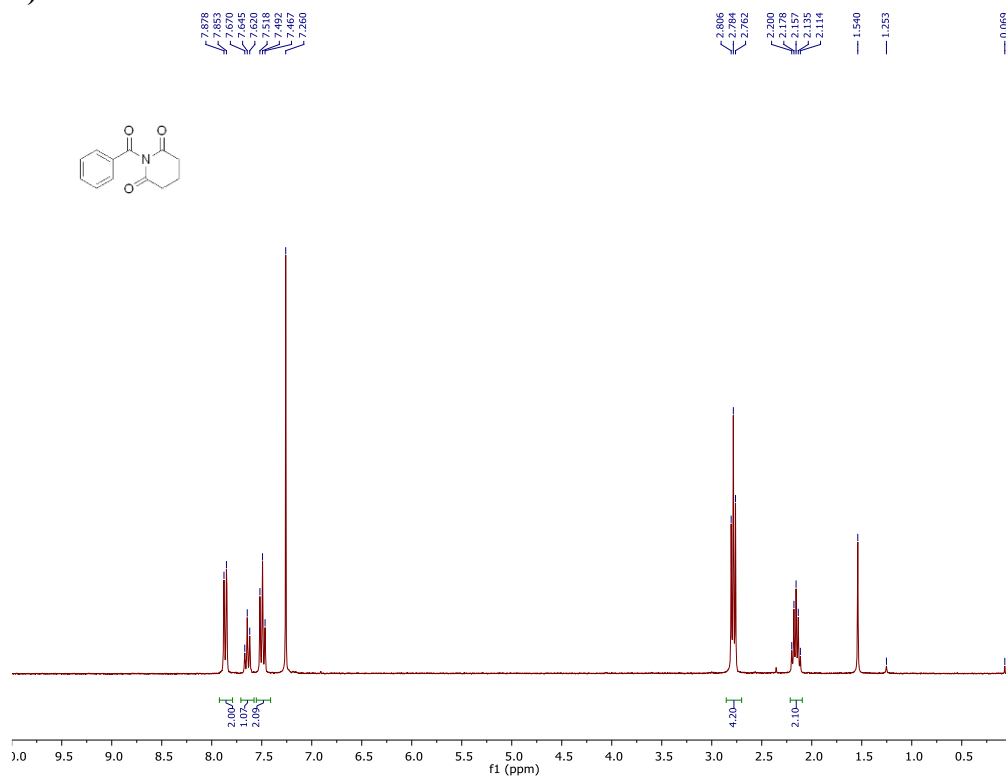
# Heterotrimetallic complex (117)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



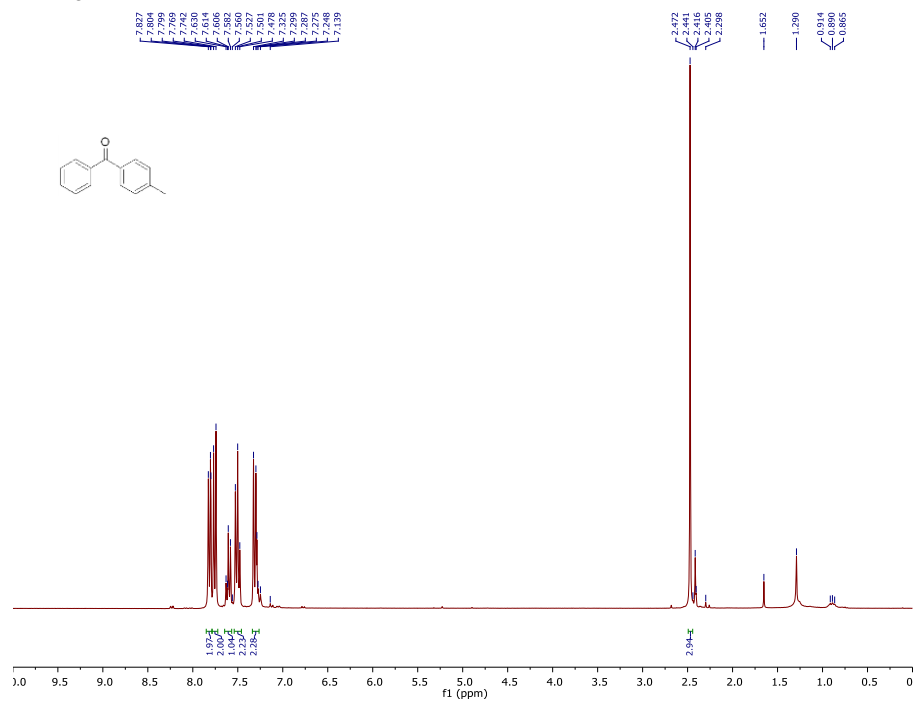
### 1-benzoylpiperidine-2,6-dione (132)

<sup>1</sup>H NMR (300) CDCl<sub>3</sub>



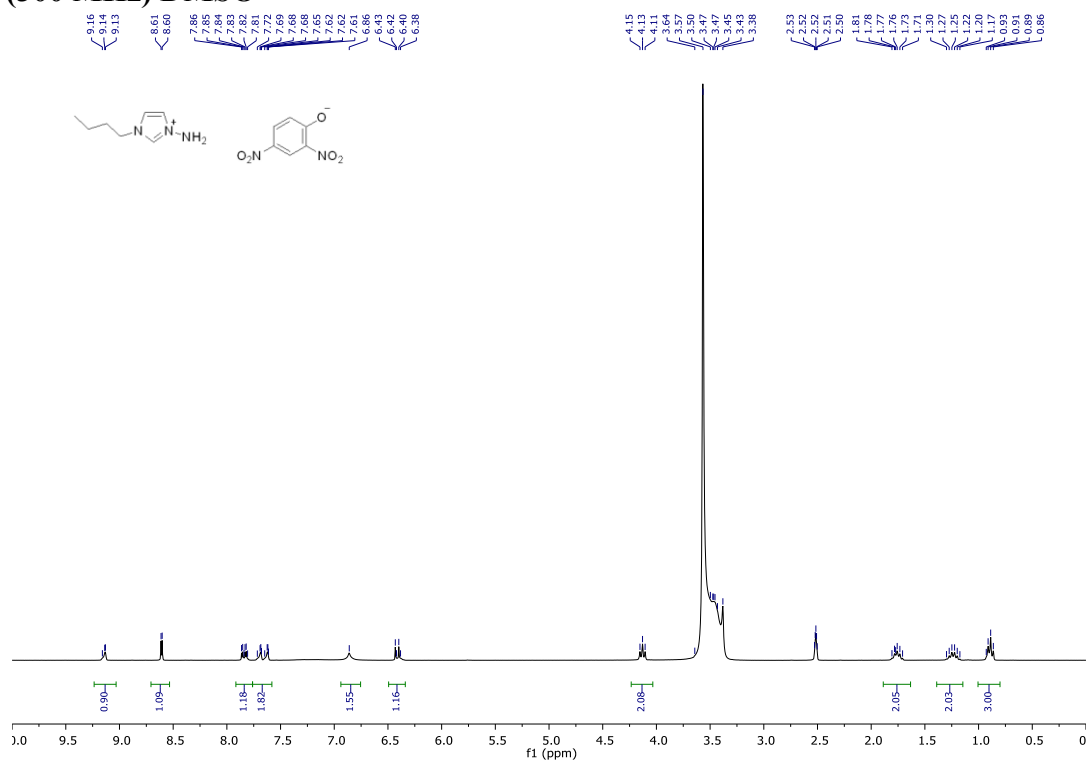
### Phenyl(*p*-tolyl)methanone (133b)

<sup>1</sup>H NMR (300) CDCl<sub>3</sub>

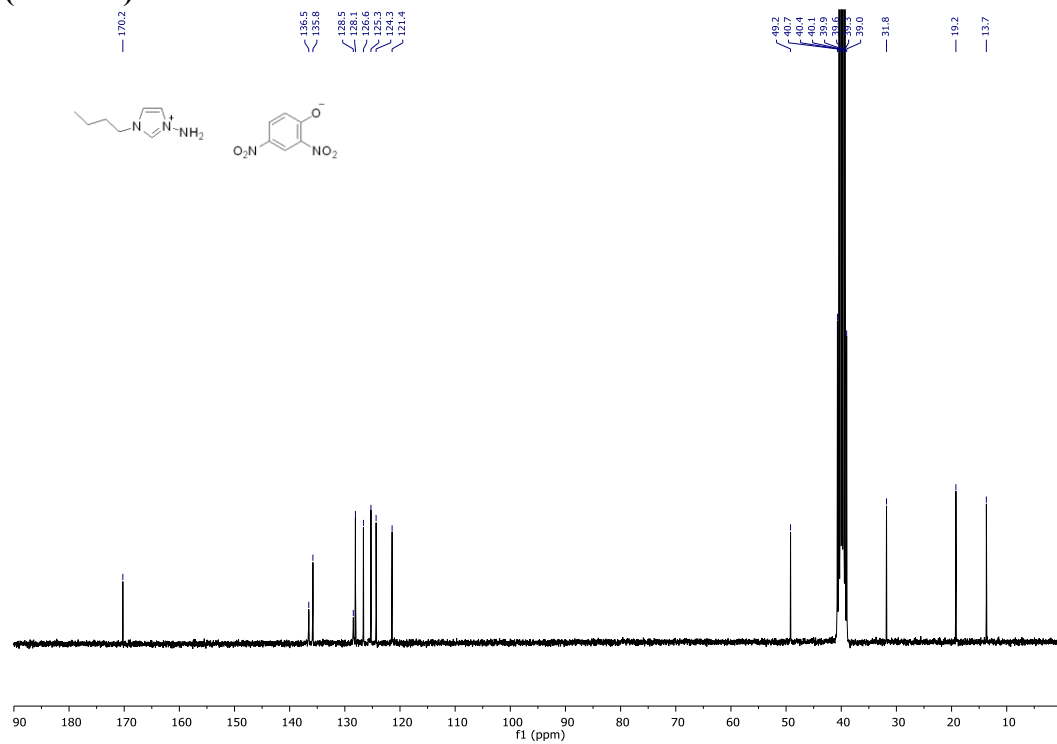


### 3-amino-1-(*n*-butyl)-1*H*-imidazolium 2,4-dinitrophenolate (91d)

#### <sup>1</sup>H NMR (300 MHz) DMSO

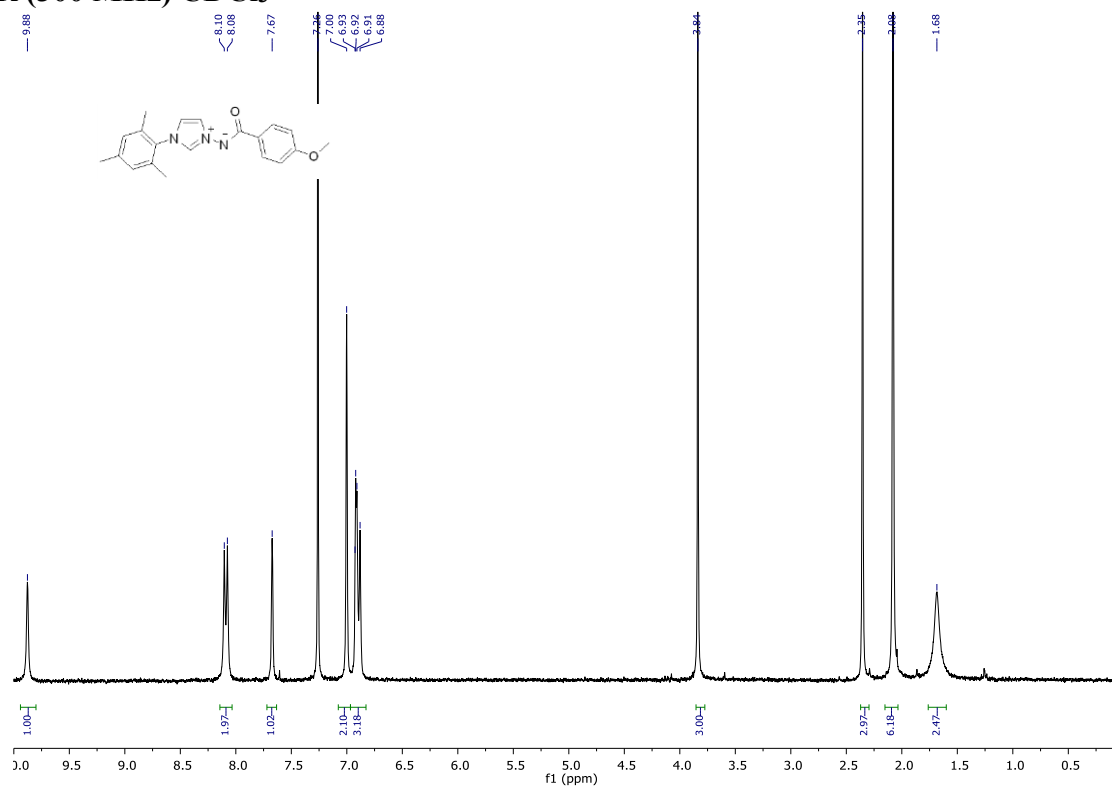


#### <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) DMSO

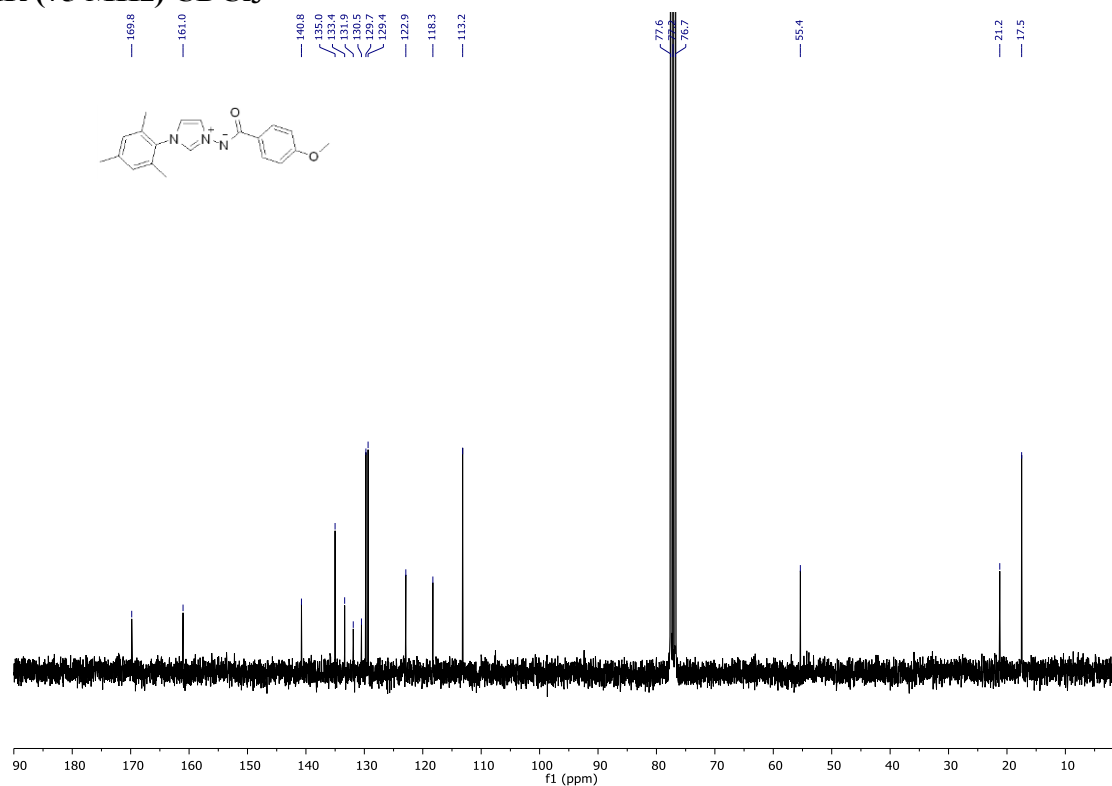


### 3-(anisoylimino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97f)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

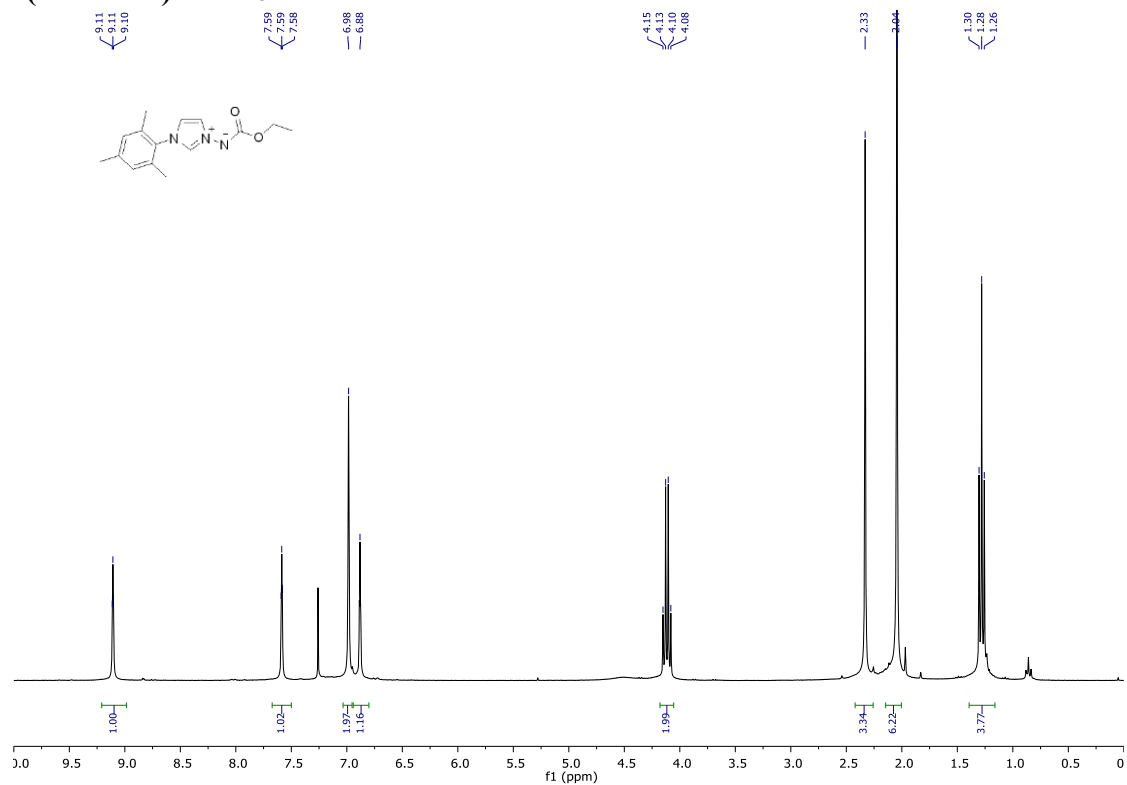


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

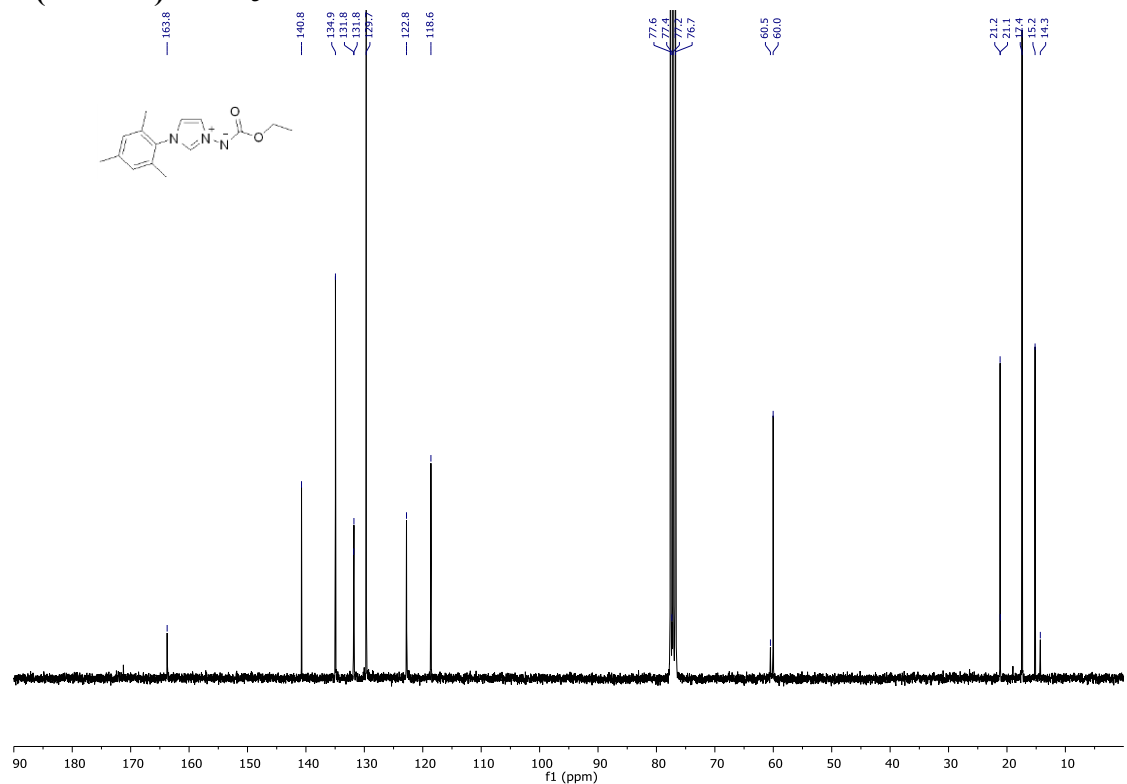


### 3-(ethoxyacetylmino)-1-mesityl-1*H*-imidazolium ylide (97g)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

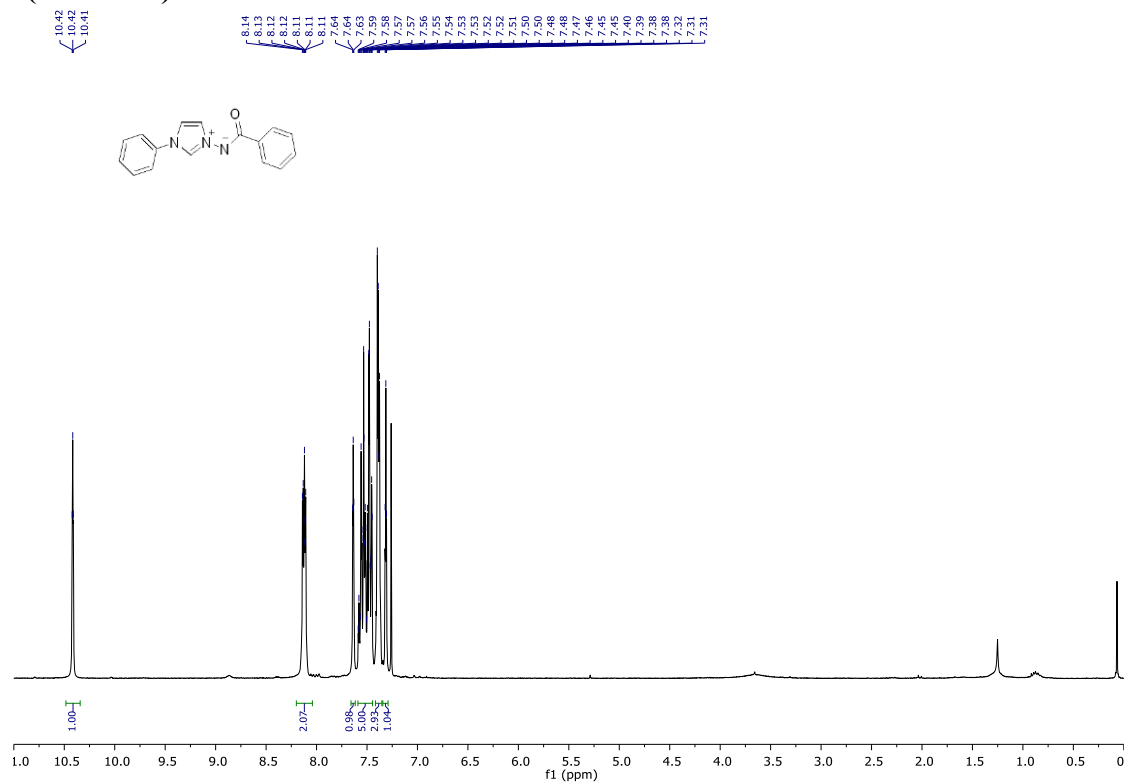


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

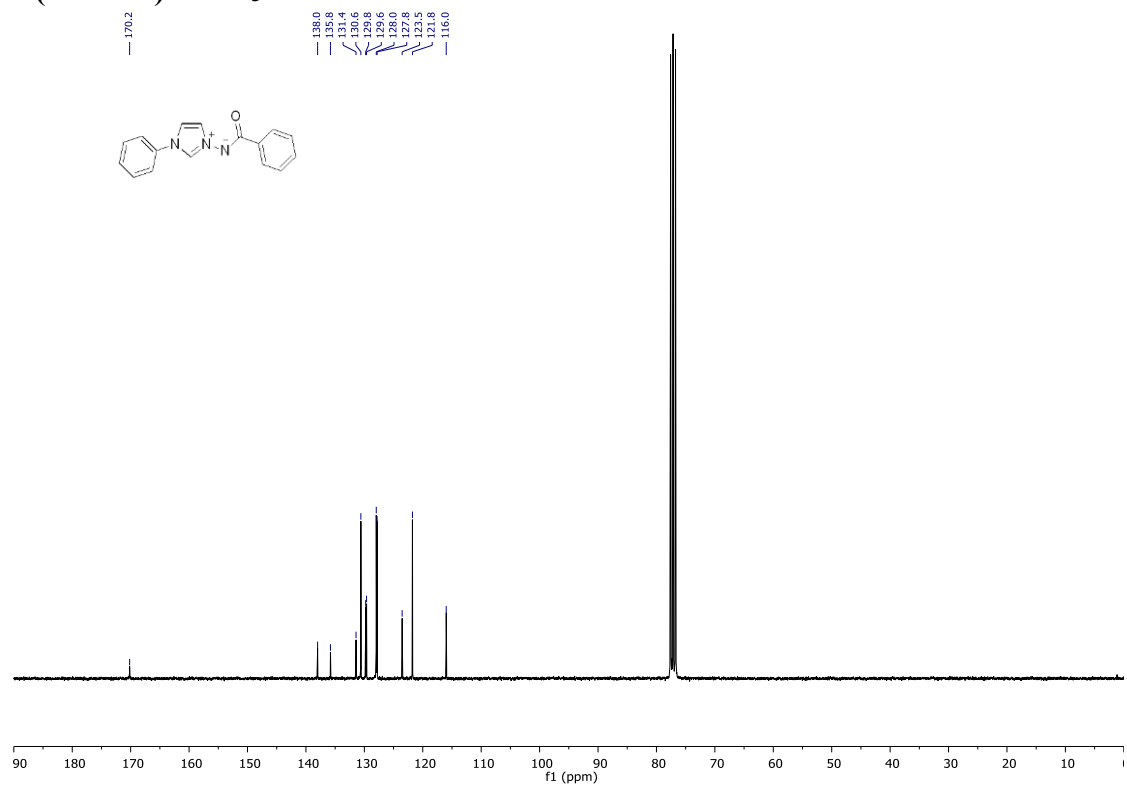


### 3-(benzoylimino)-1-phenyl-1*H*-imidazolium ylide (97h)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

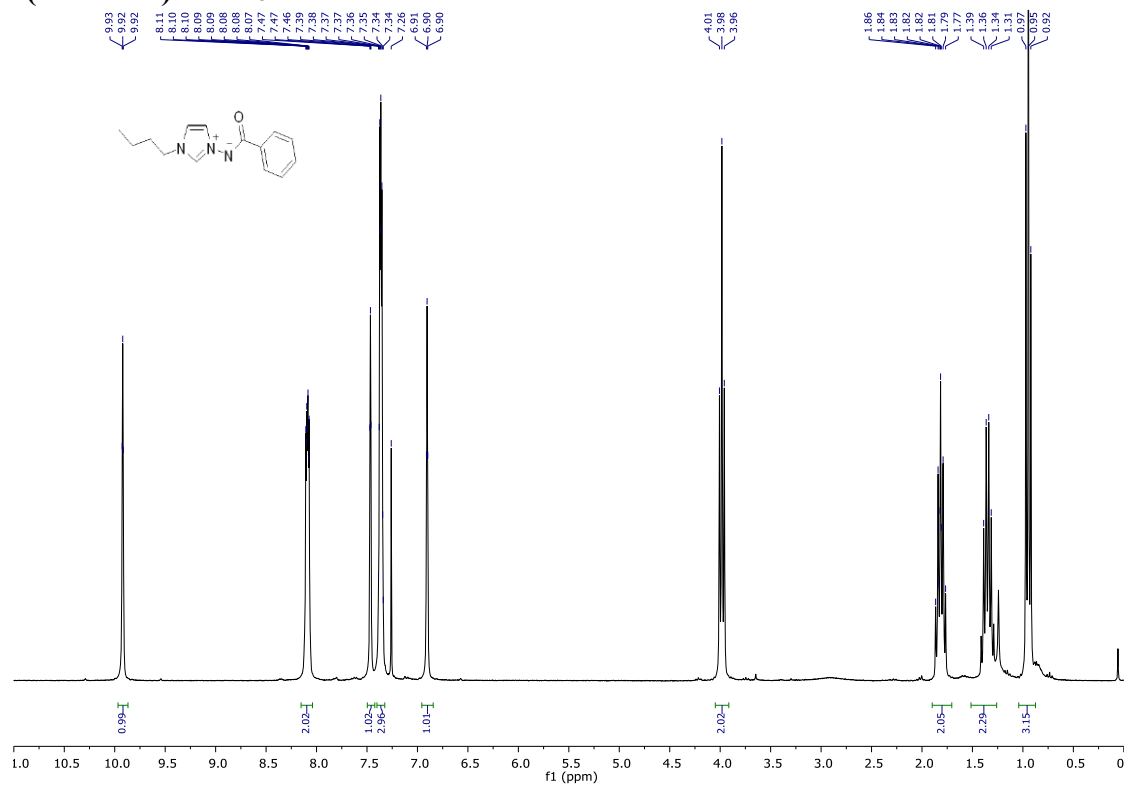


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

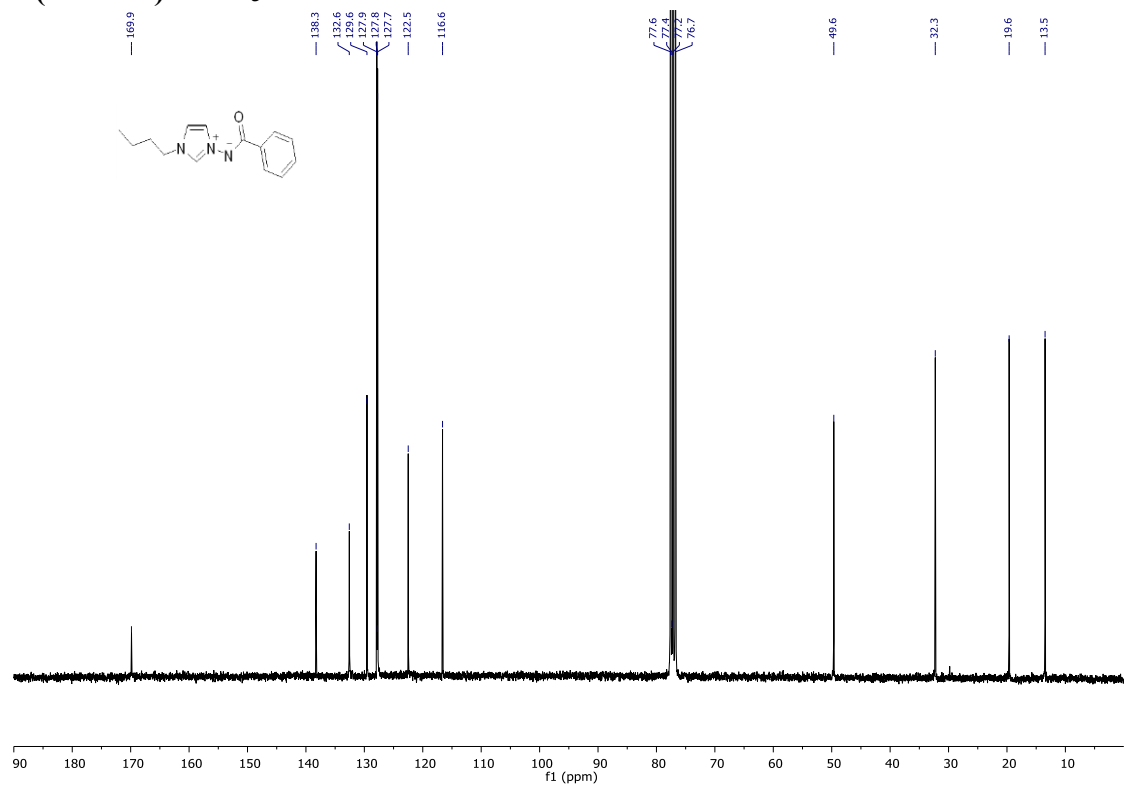


### 3-(benzoylimino)-1-(*n*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (97i)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



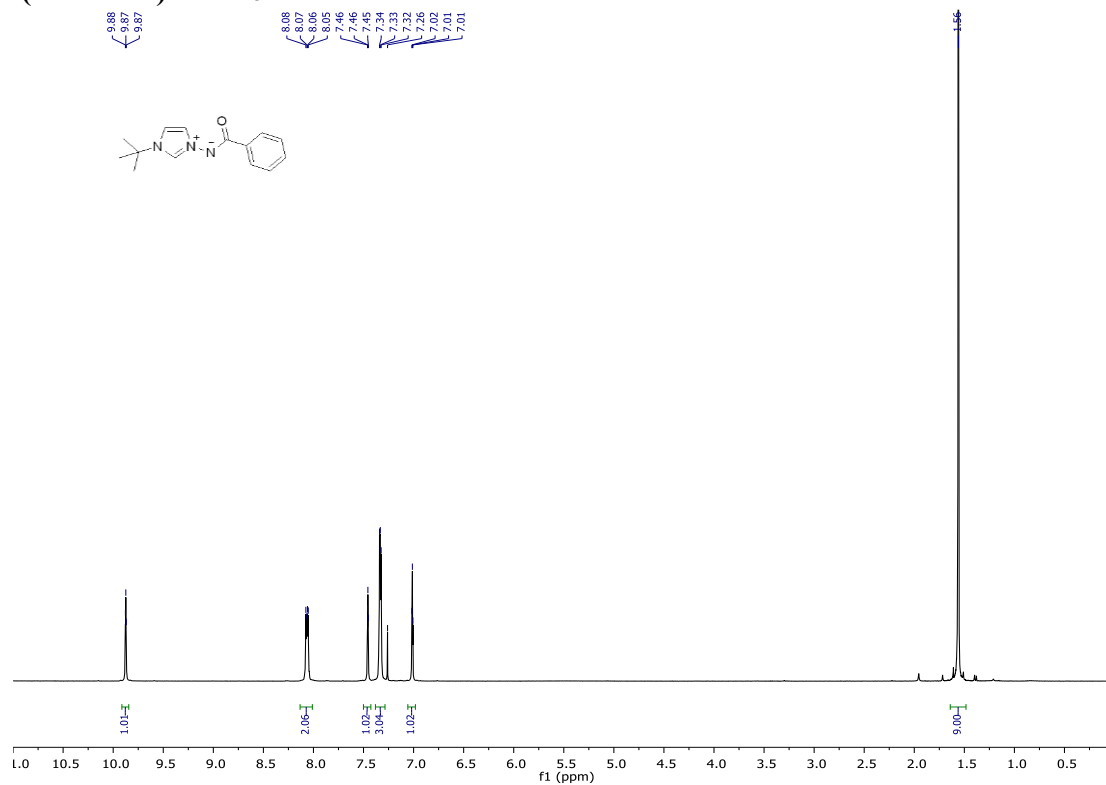
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



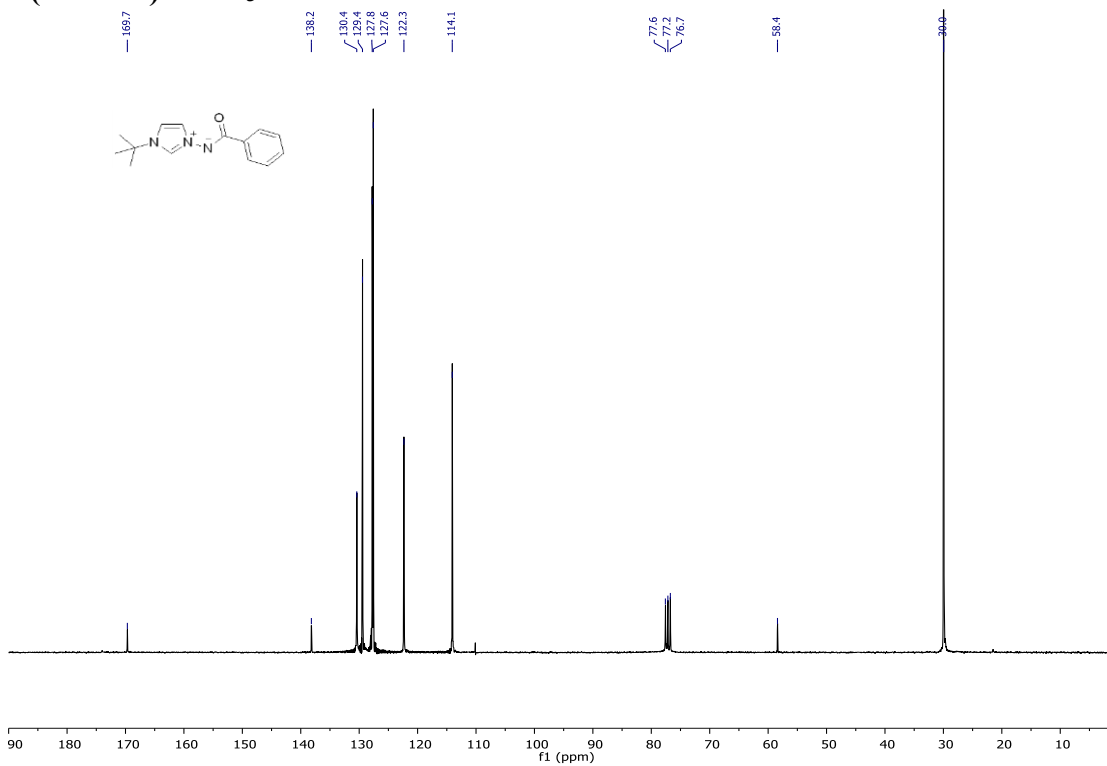


### 3-(benzoylimino)-1-(*t*-butyl)-1*H*-imidazolium ylide (97d)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

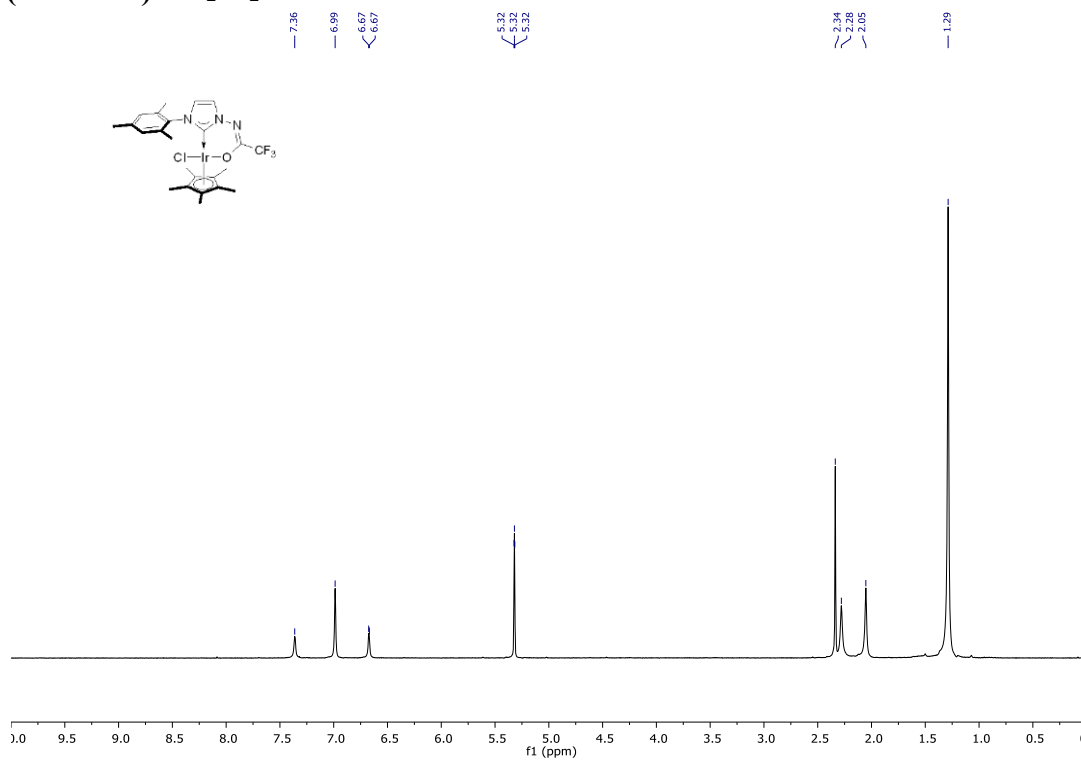


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

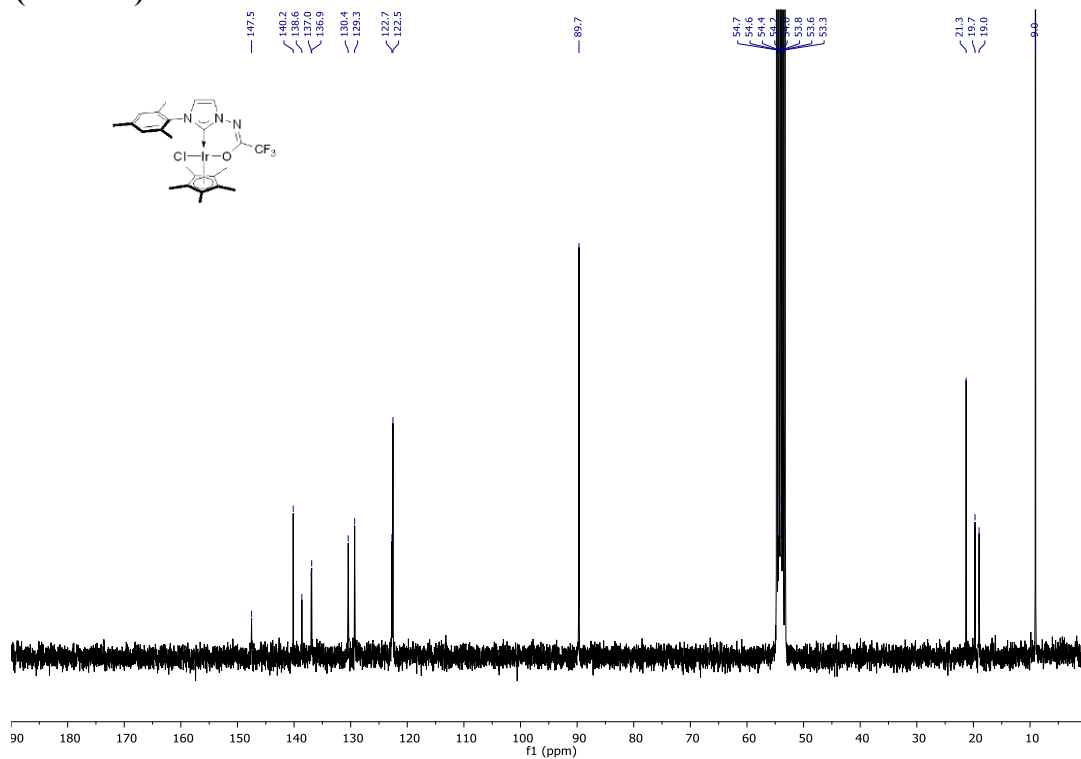


# Iridium complex (183a)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

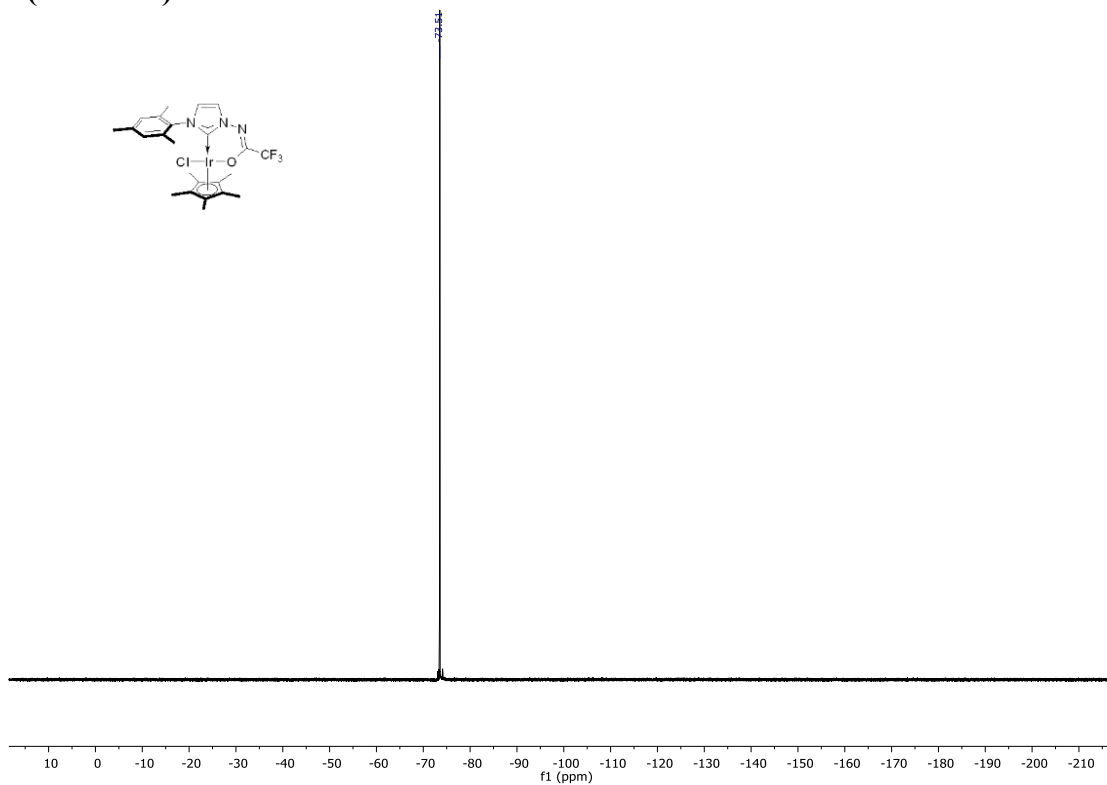
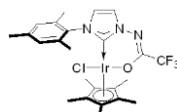


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



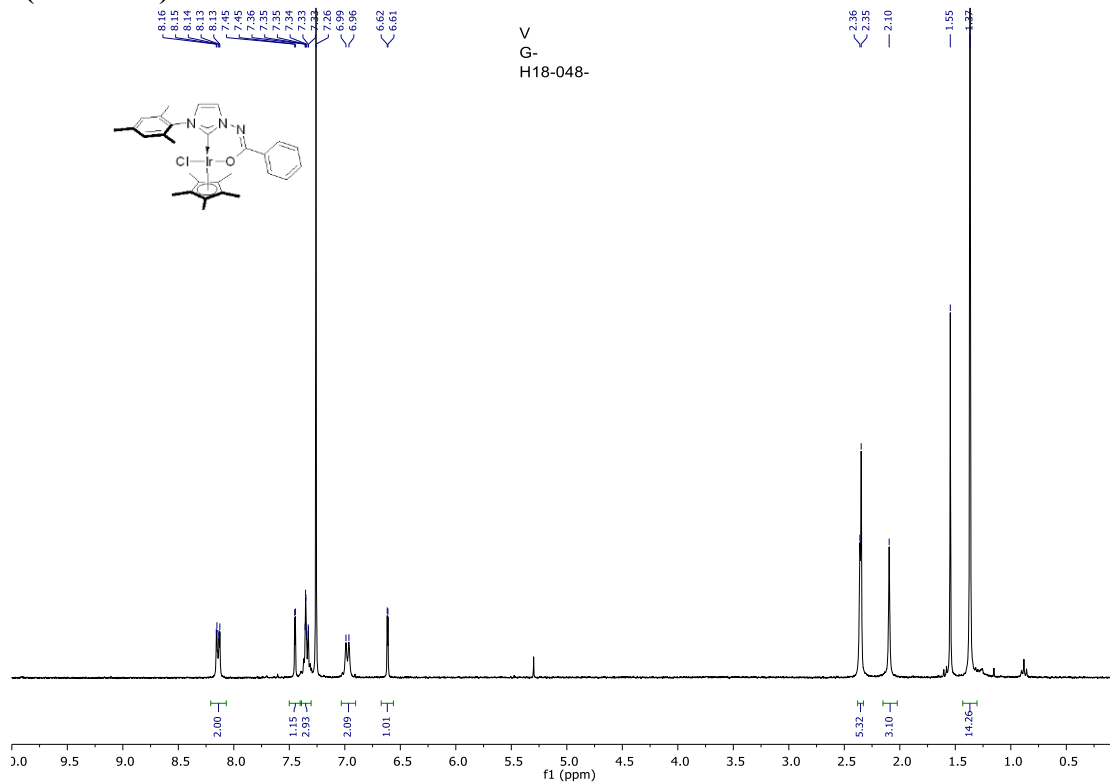
**Iridium complex (183a)**

**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$**

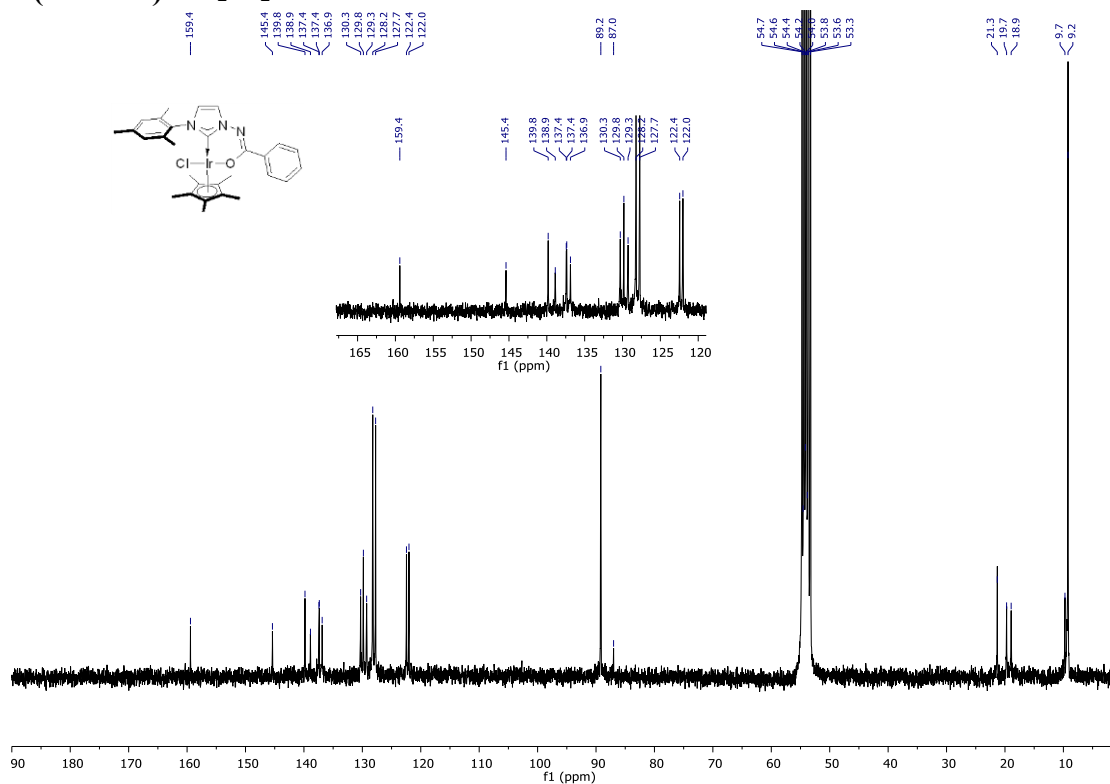


# Iridium complex (183b)

## <sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

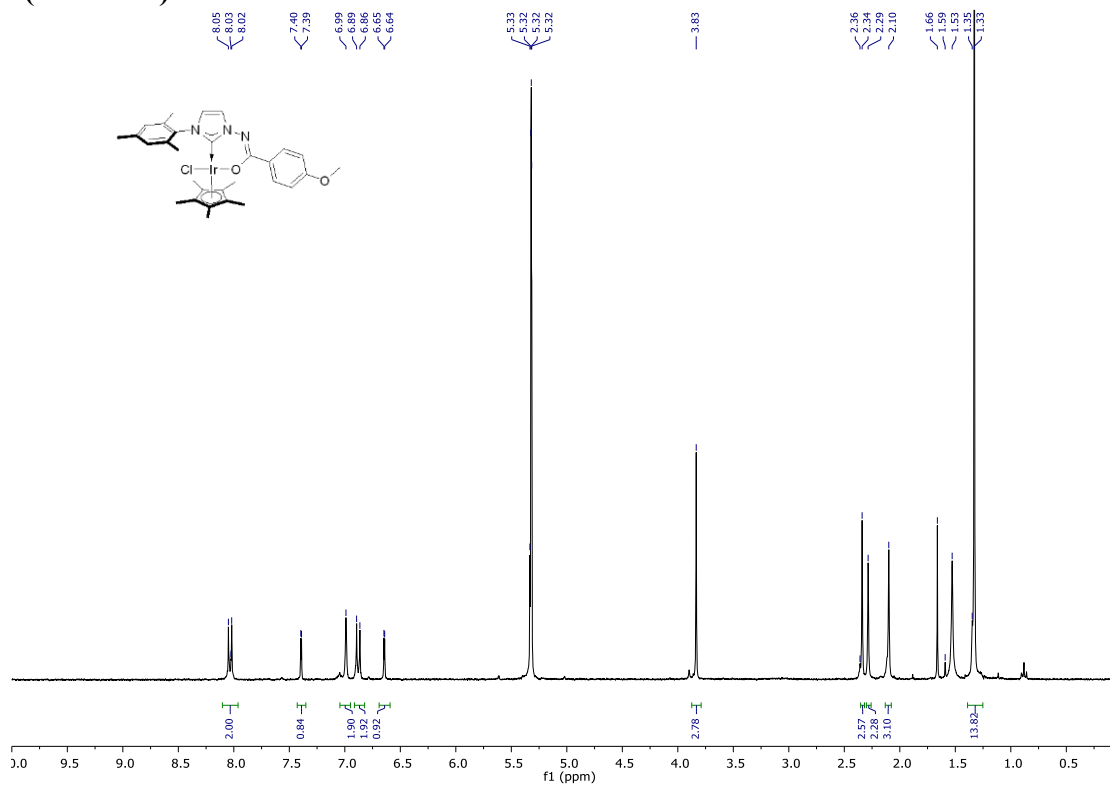


## <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

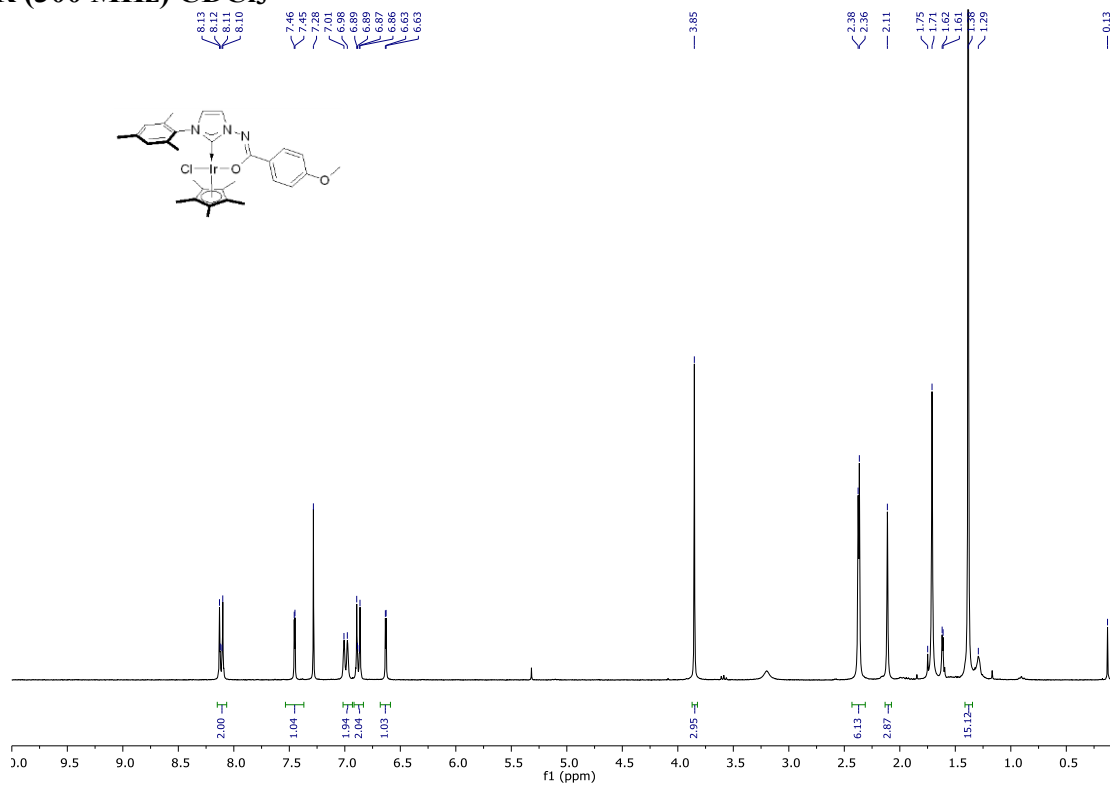


# Iridium complex (183c)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

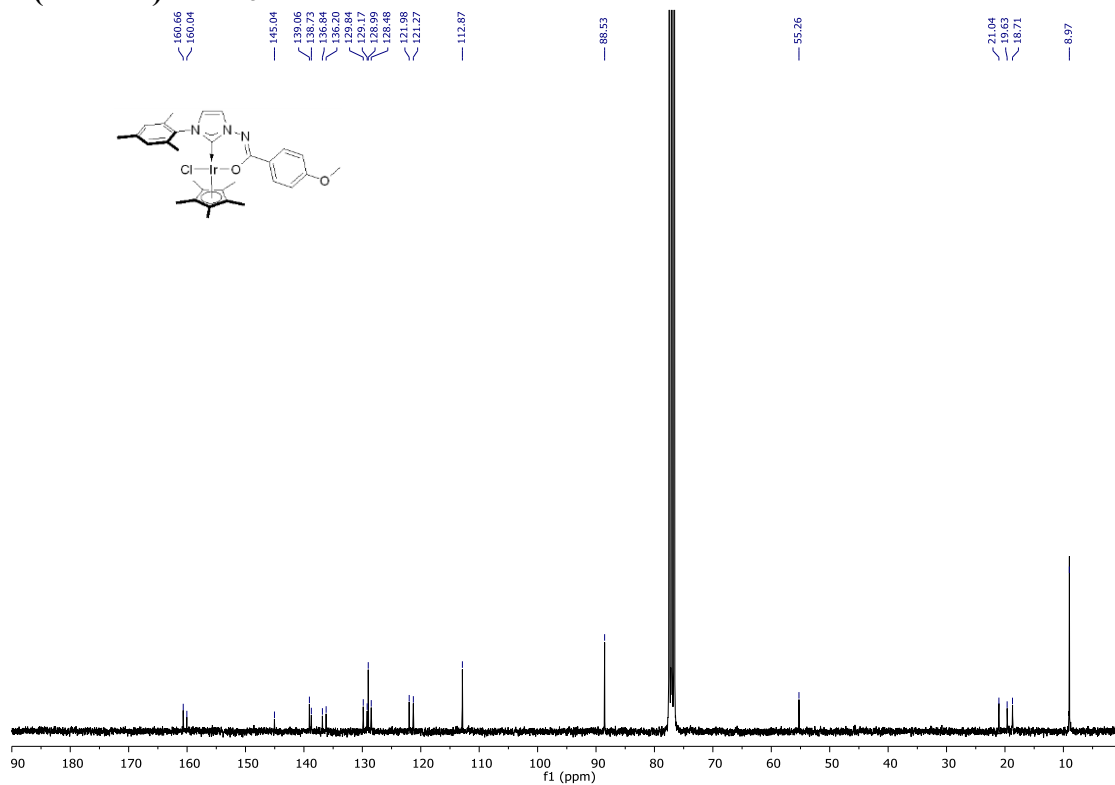


$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$



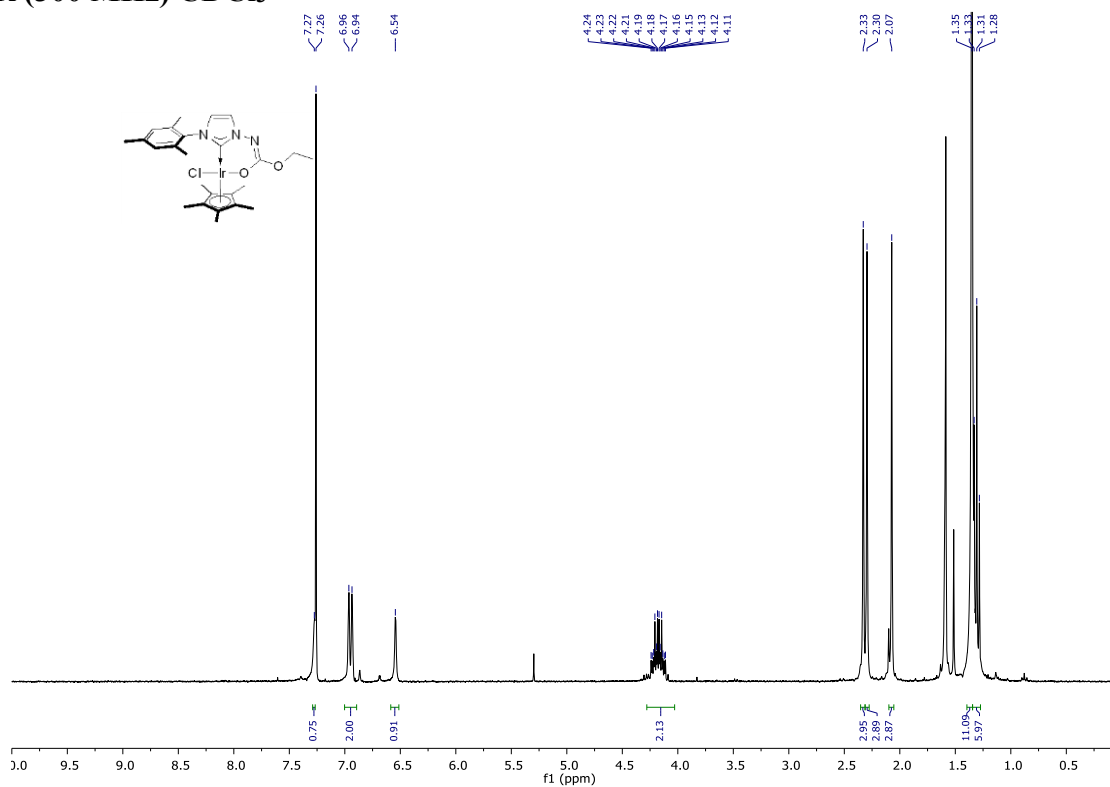
# Iridium complex (183c)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$

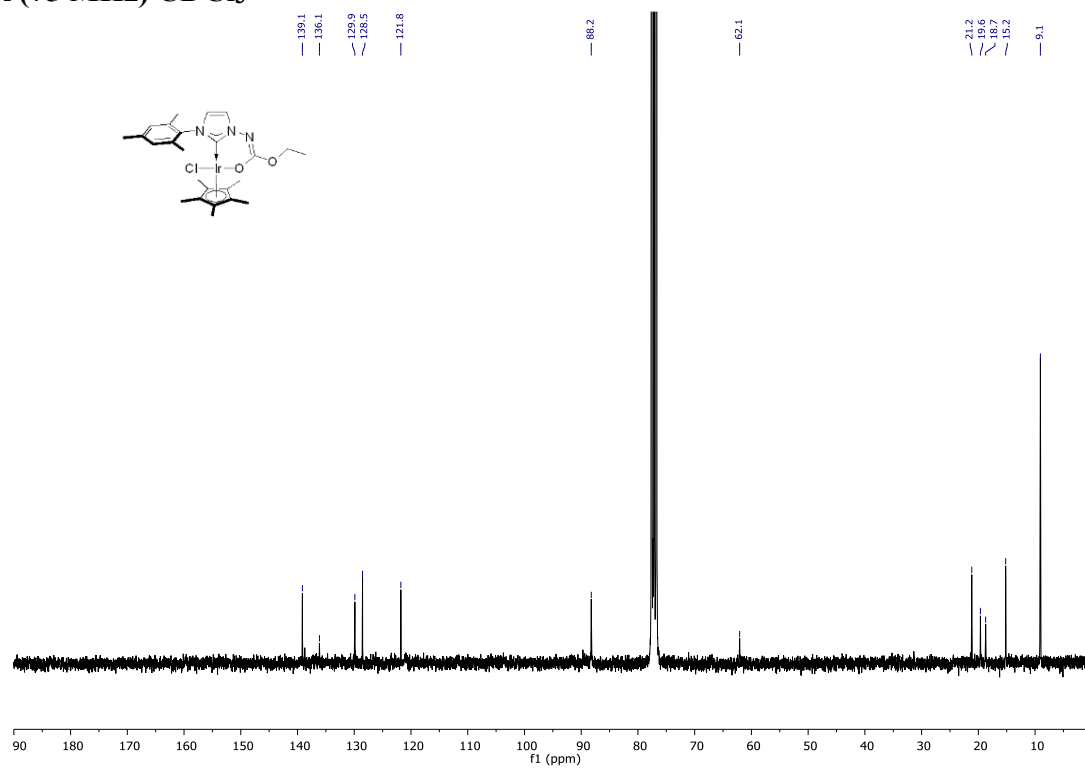


# Iridium complex (183d)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$

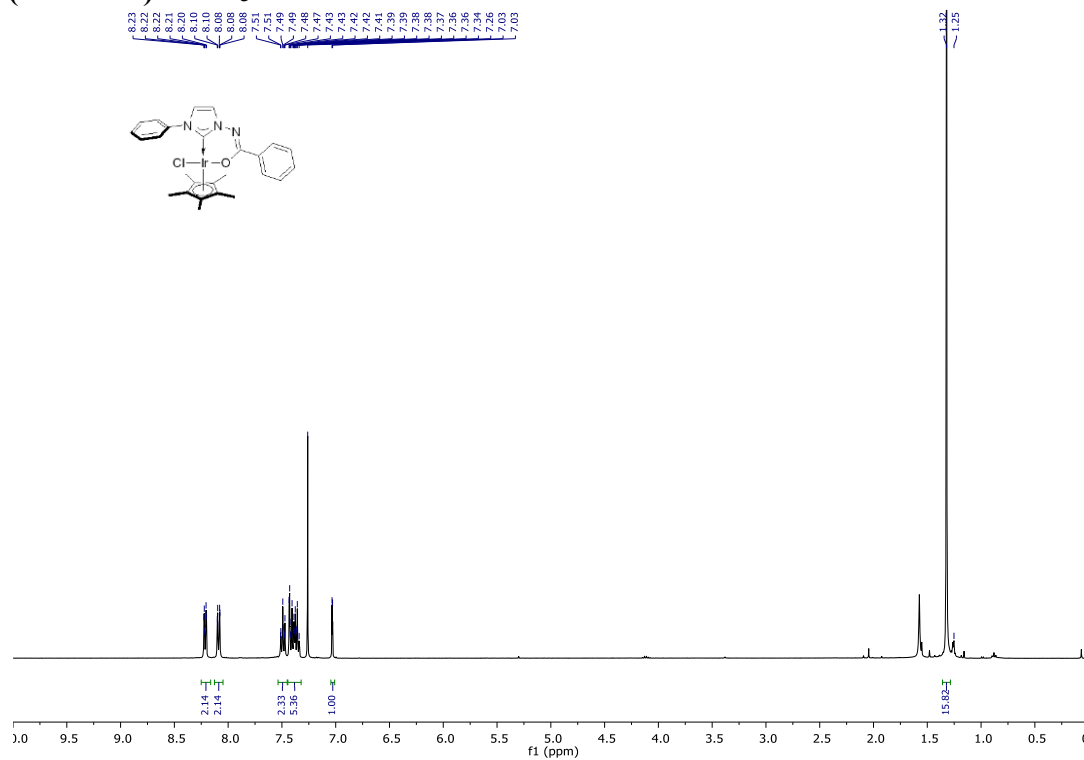


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$

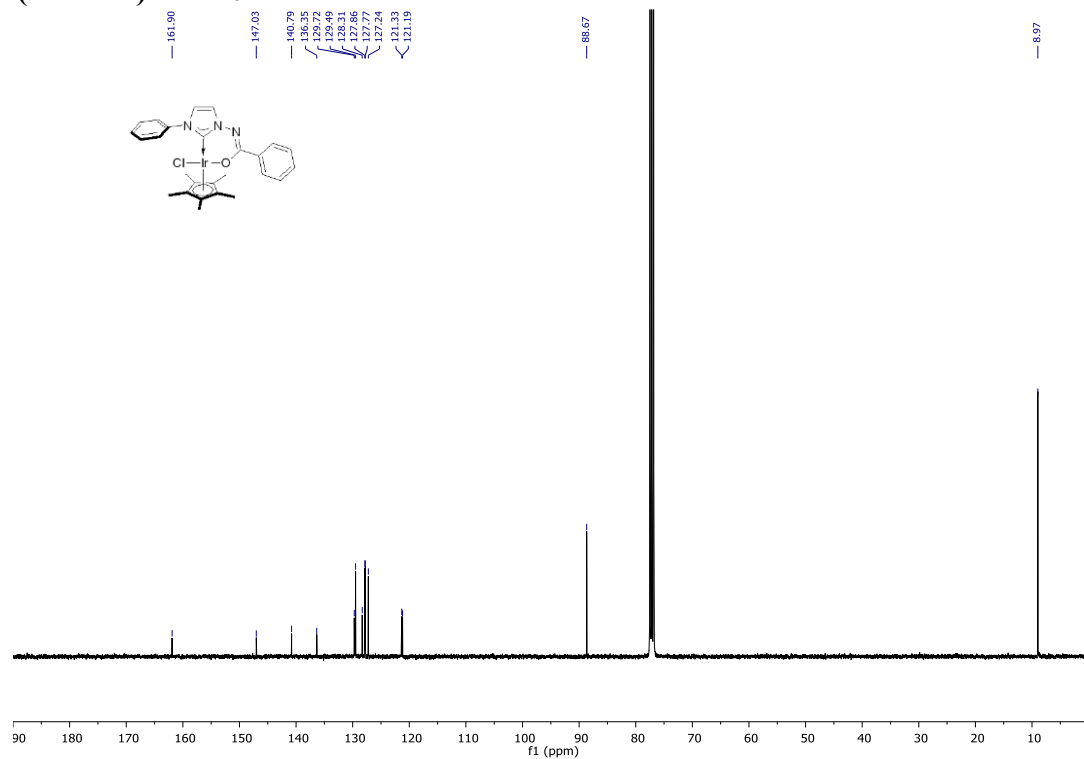


# Iridium complex (183e)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$



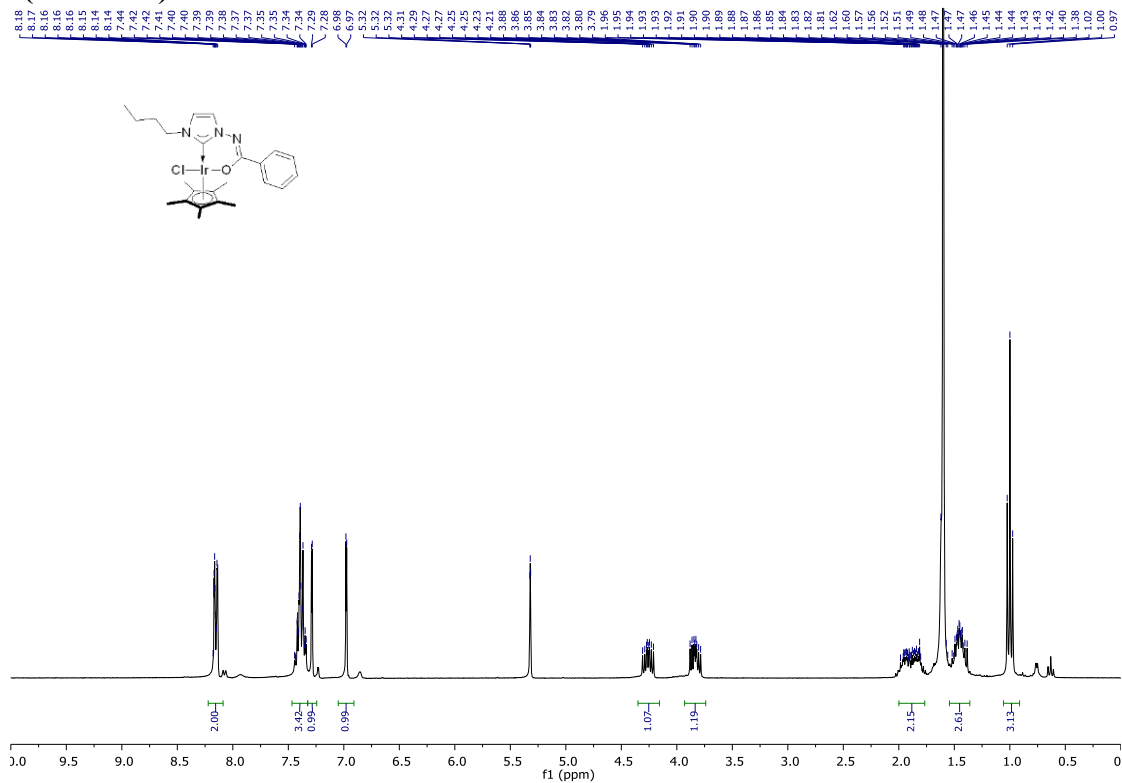
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$



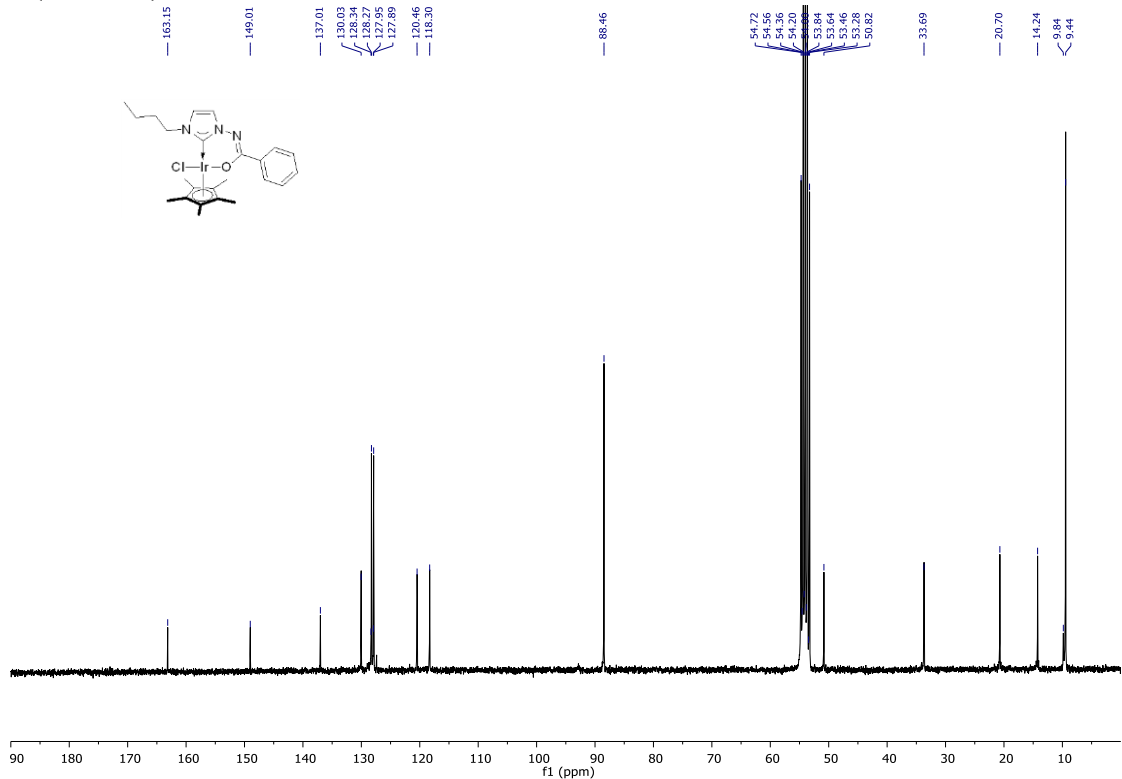


# Iridium complex (183f)

## <sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

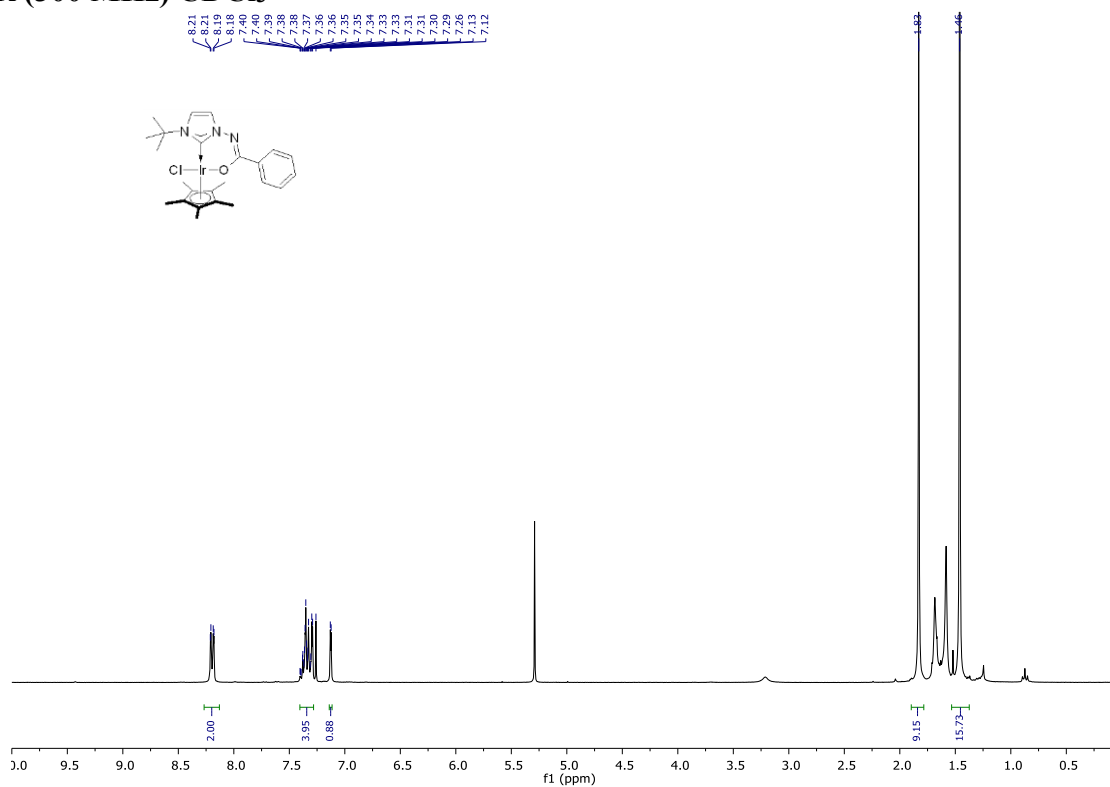


## <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

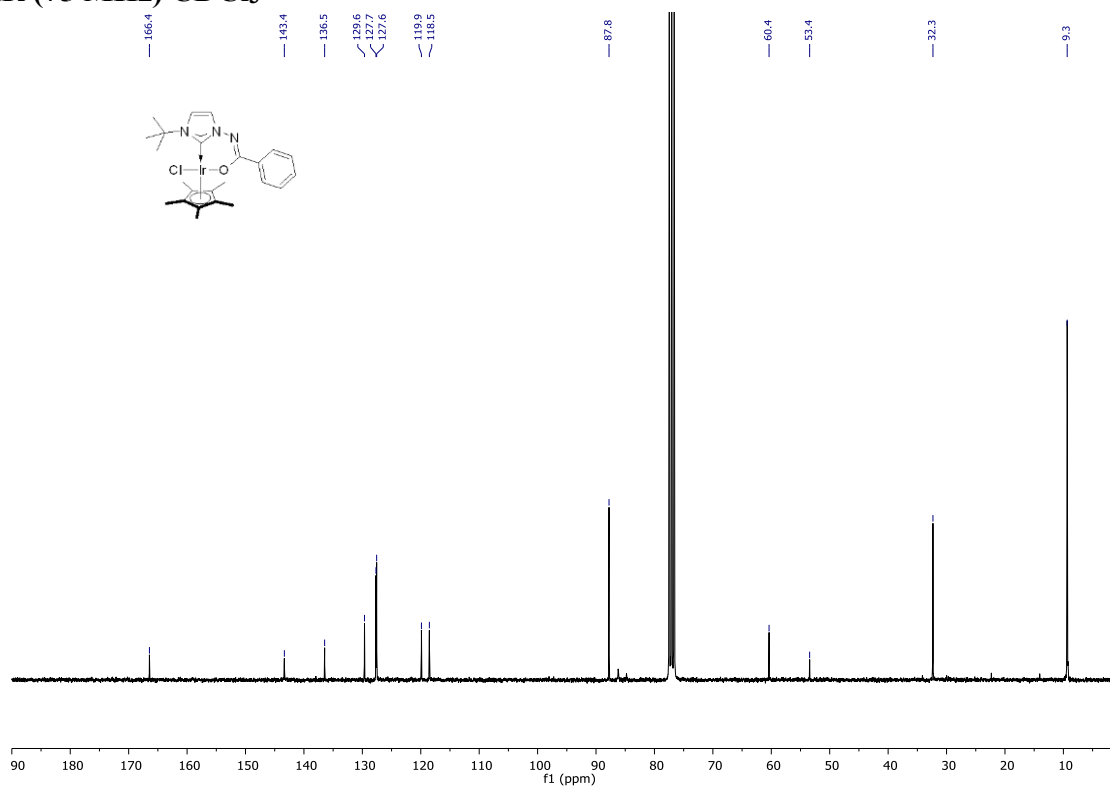


# Iridium complex (183g)

## $^1\text{H}$ NMR (300 MHz) $\text{CDCl}_3$

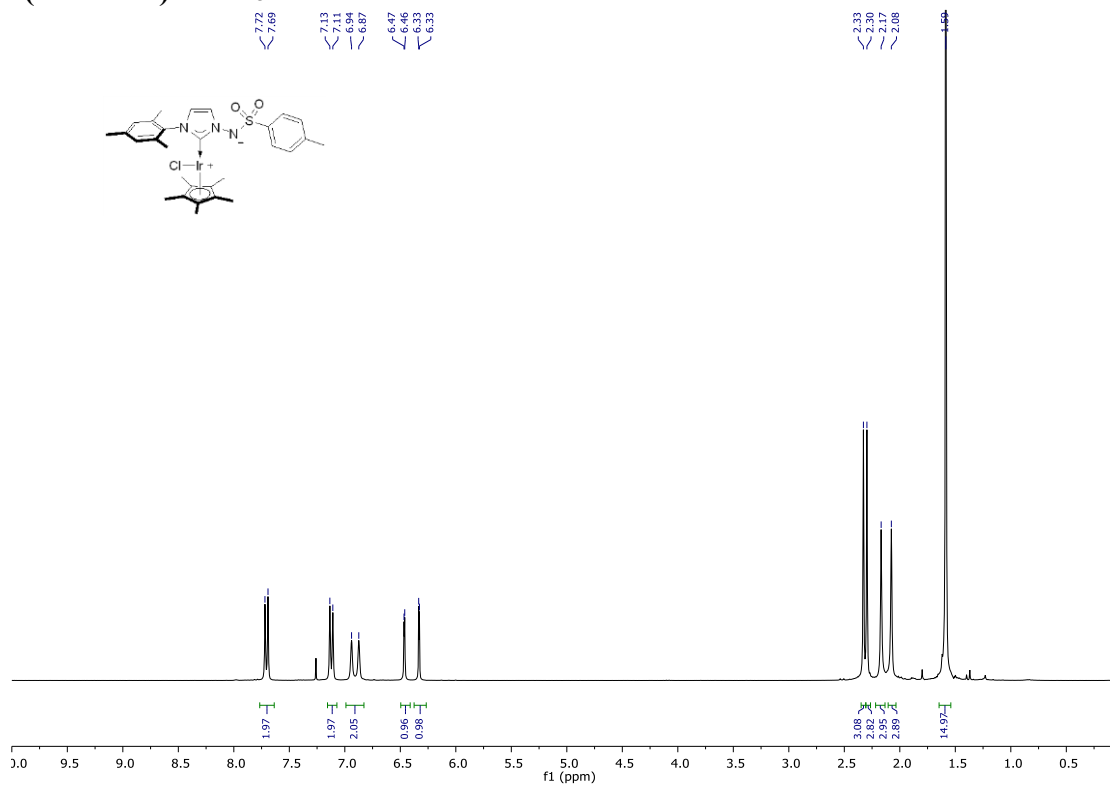


## $^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz) $\text{CDCl}_3$

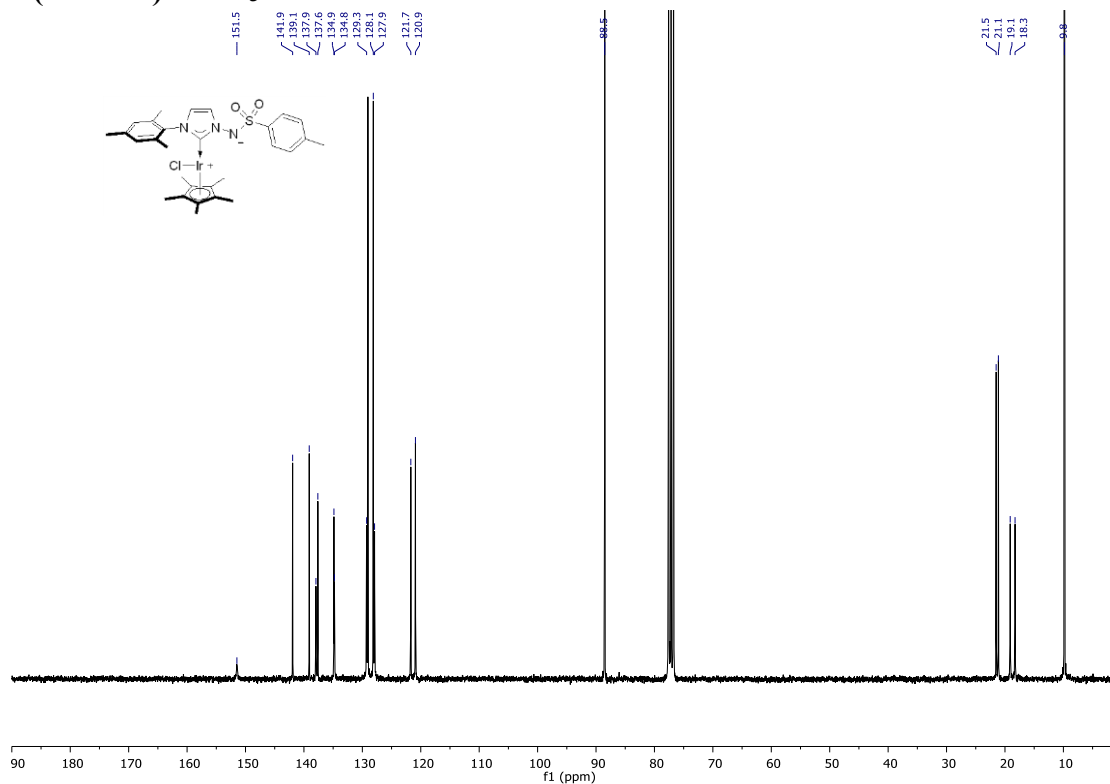


# Iridium complex (185)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$

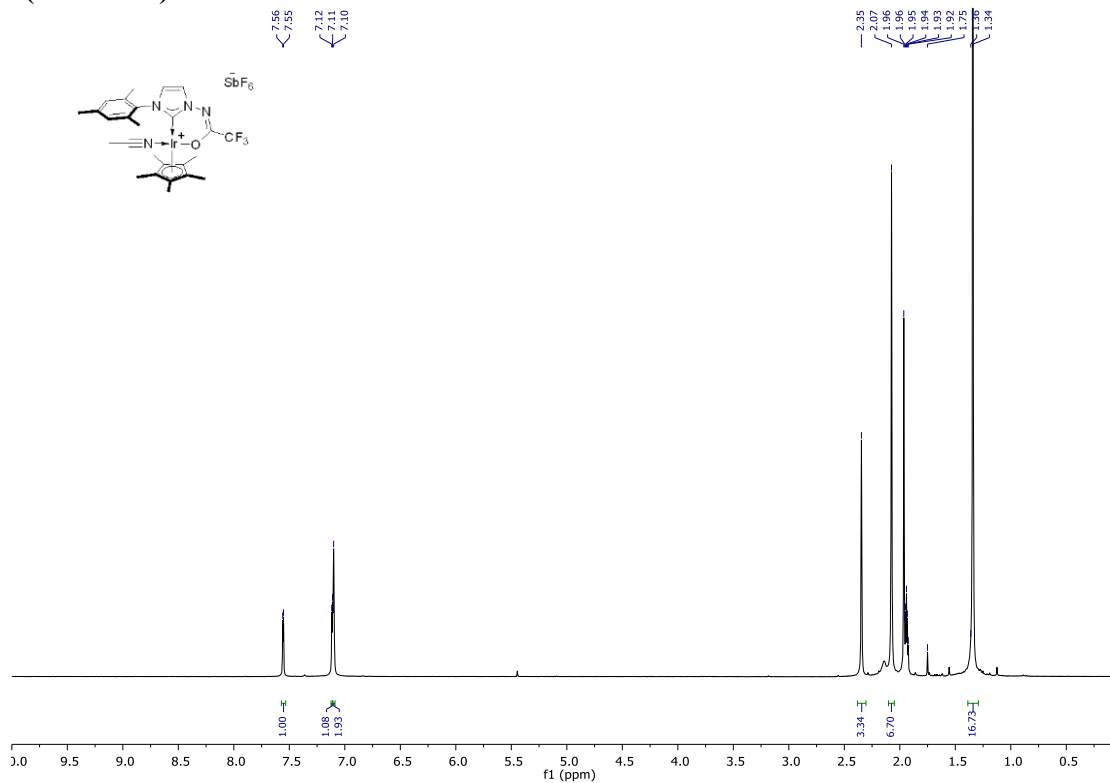


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$

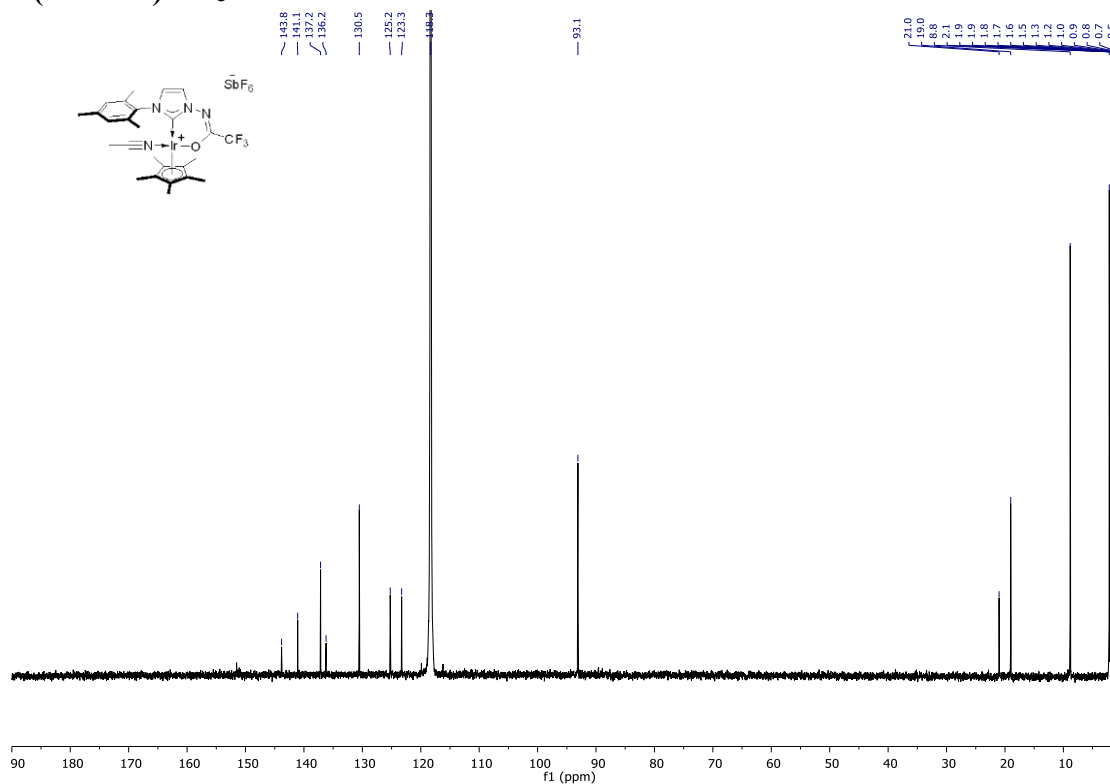


### Cationic iridium complex (184a)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

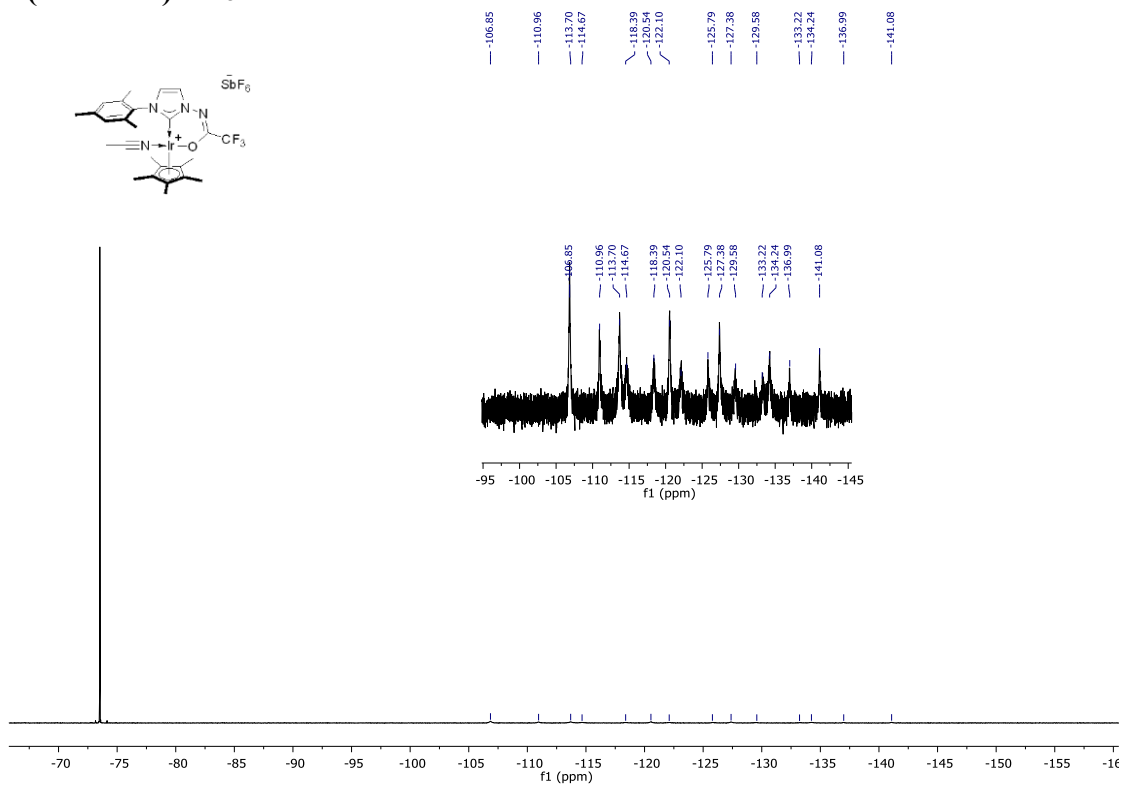
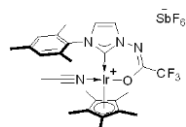


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



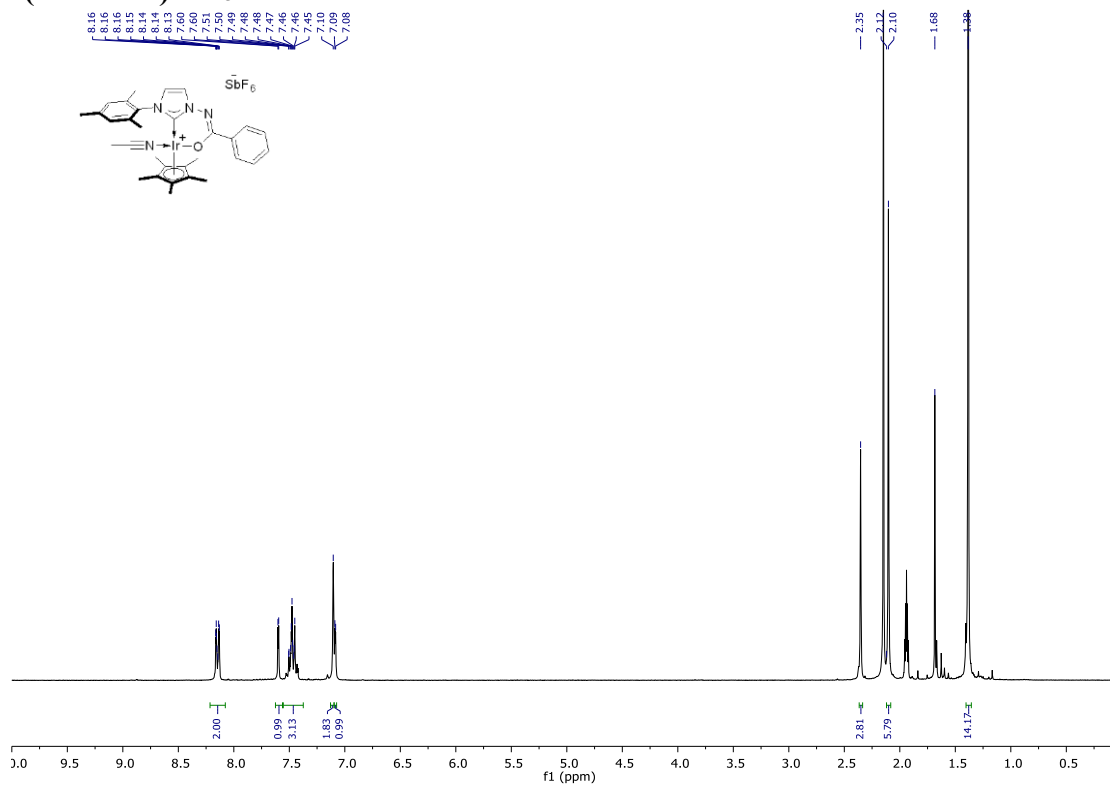
# Cationic iridium complex (184a)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

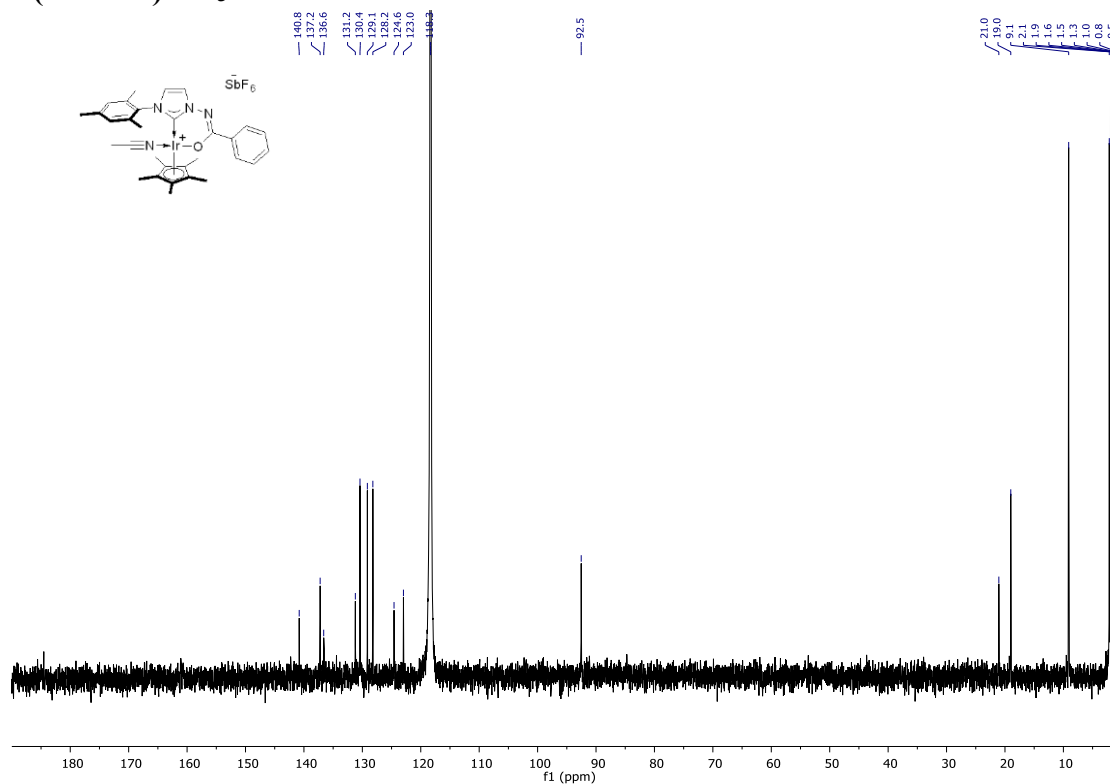


### Cationic iridium complex (184b)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

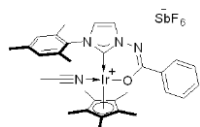


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

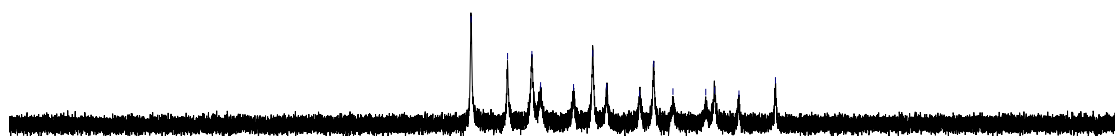


# Cationic iridium complex (184b)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



-106.86  
-110.96  
-113.69  
-114.67  
-118.37  
-120.54  
-122.09  
-125.80  
-127.38  
-129.55  
-133.23  
-133.73  
-136.96  
-141.07



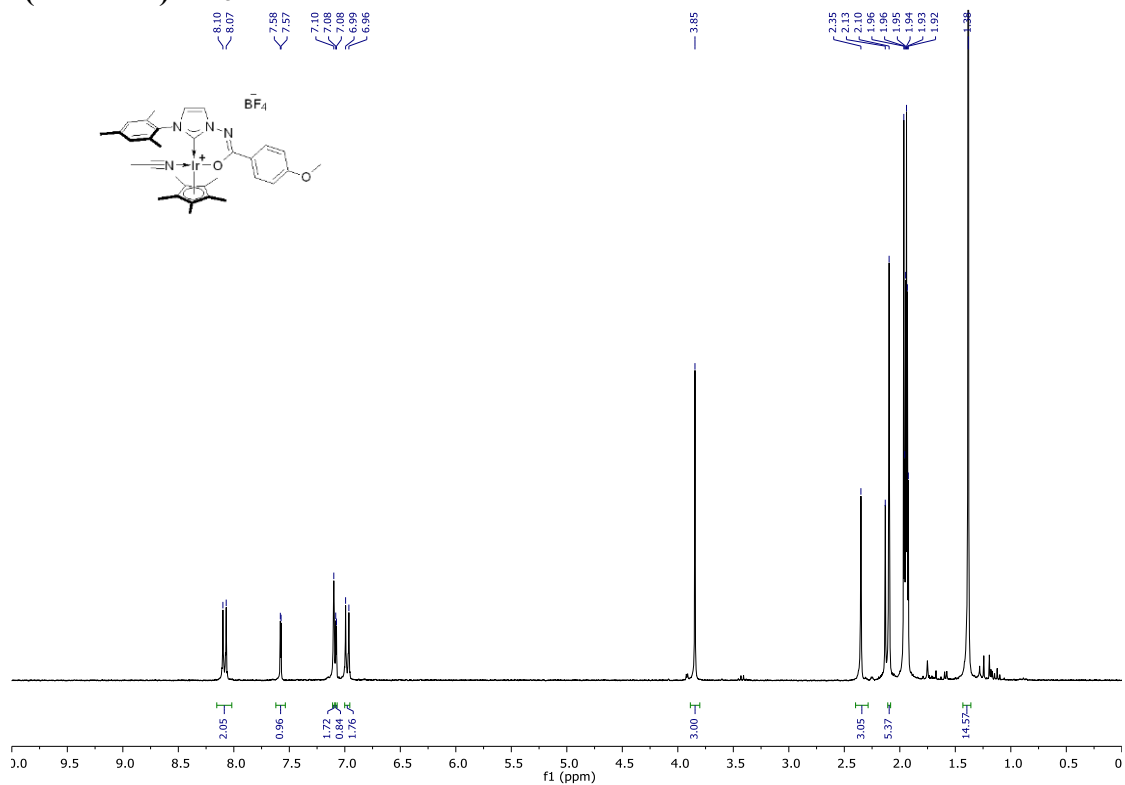
55 -60 -65 -70 -75 -80 -85 -90 -95 -100 -105 -110 -115 -120 -125 -130 -135 -140 -145 -150 -155 -160 -165 -170 -175

f1 (ppm)

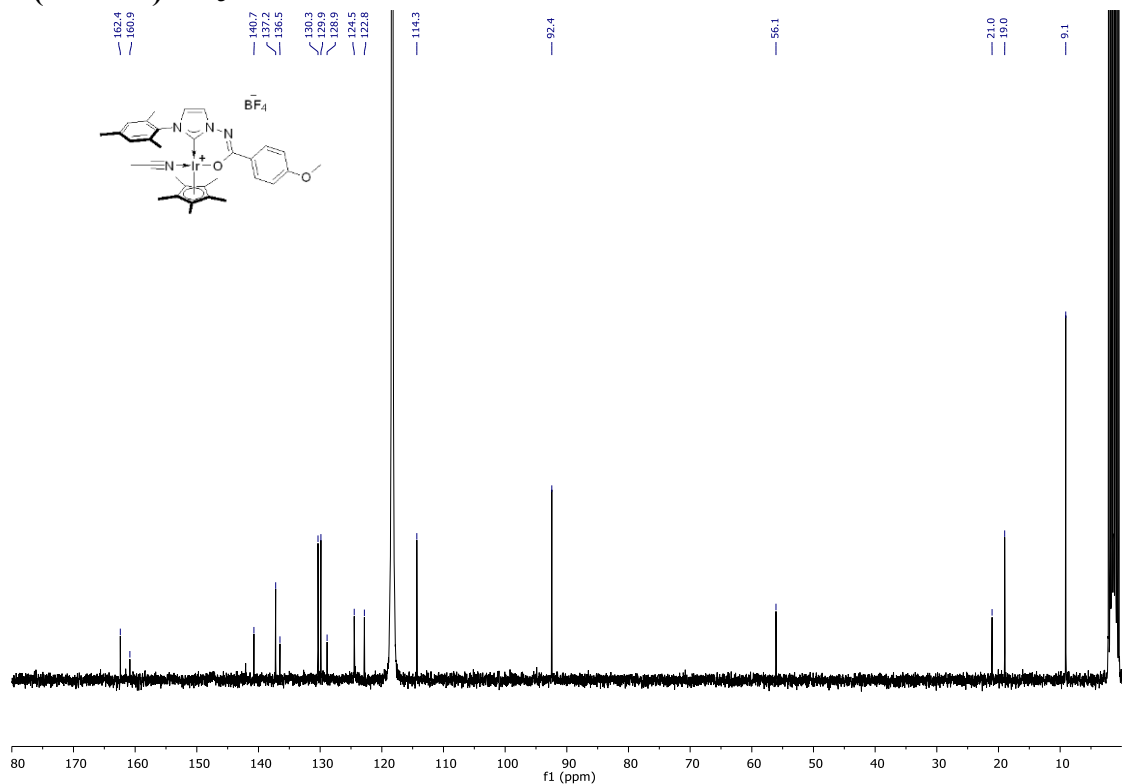
Cationic

### Cationic iridium complex (184c)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



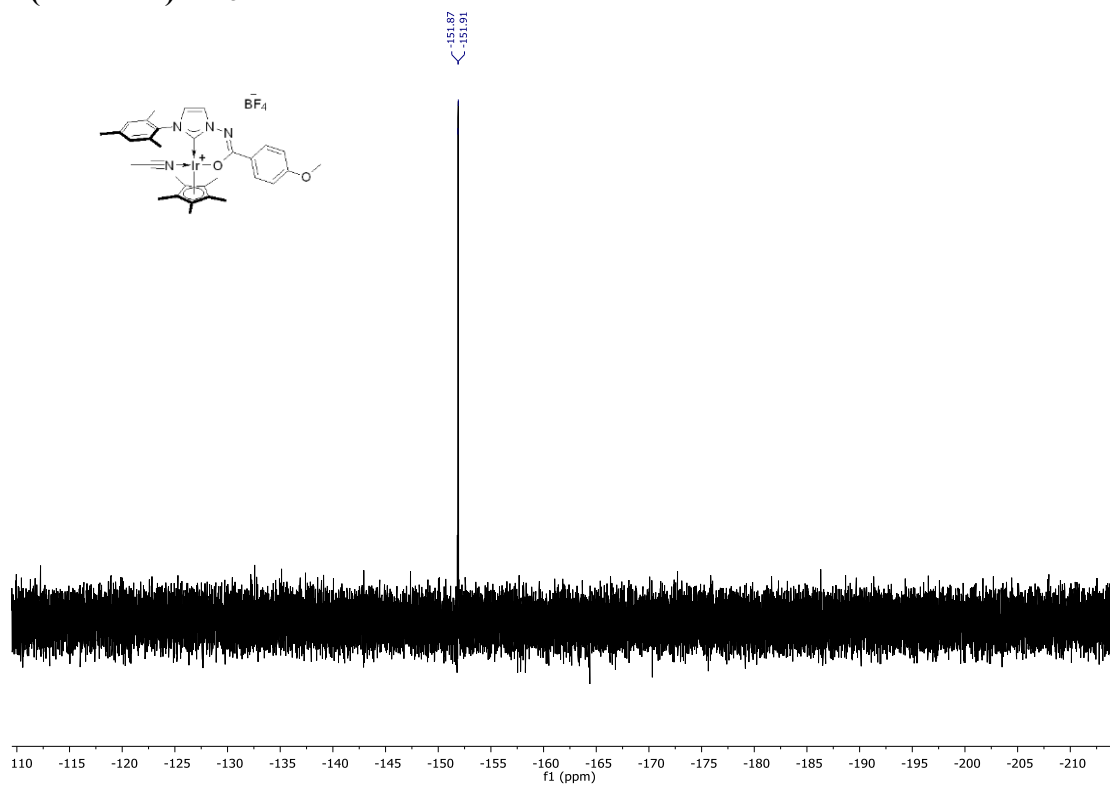
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



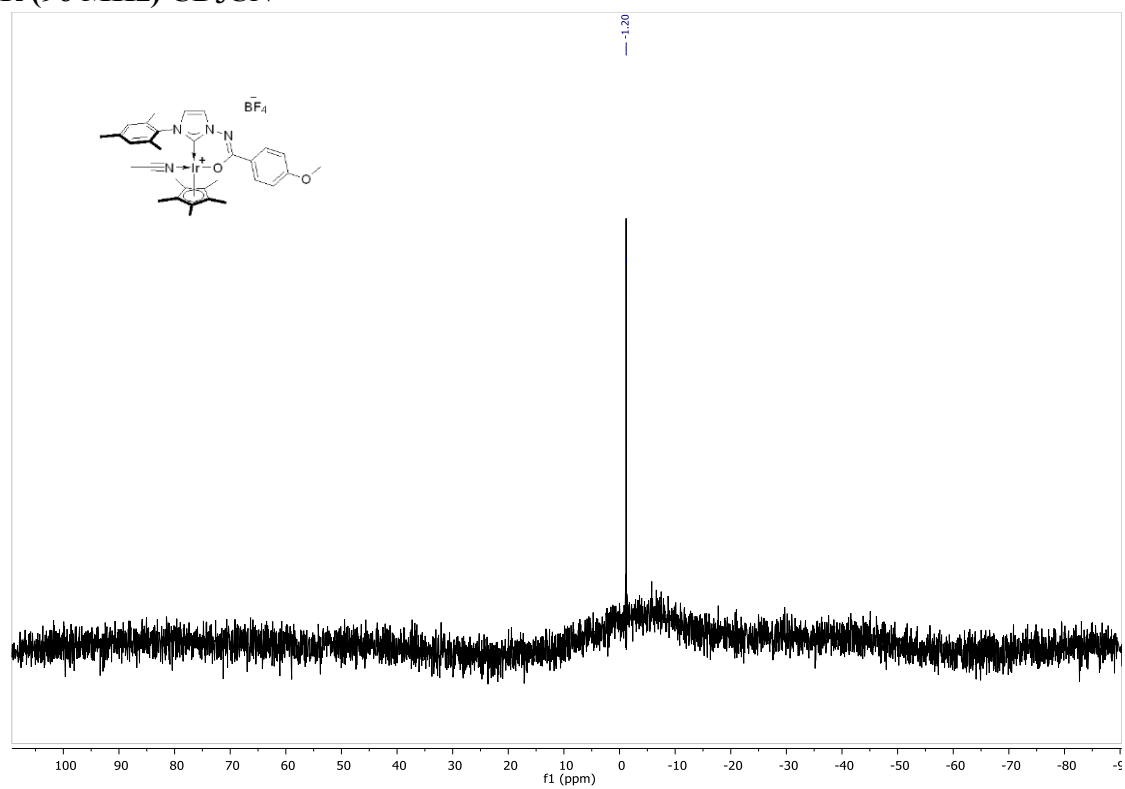


### Cationic iridium complex (184c)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

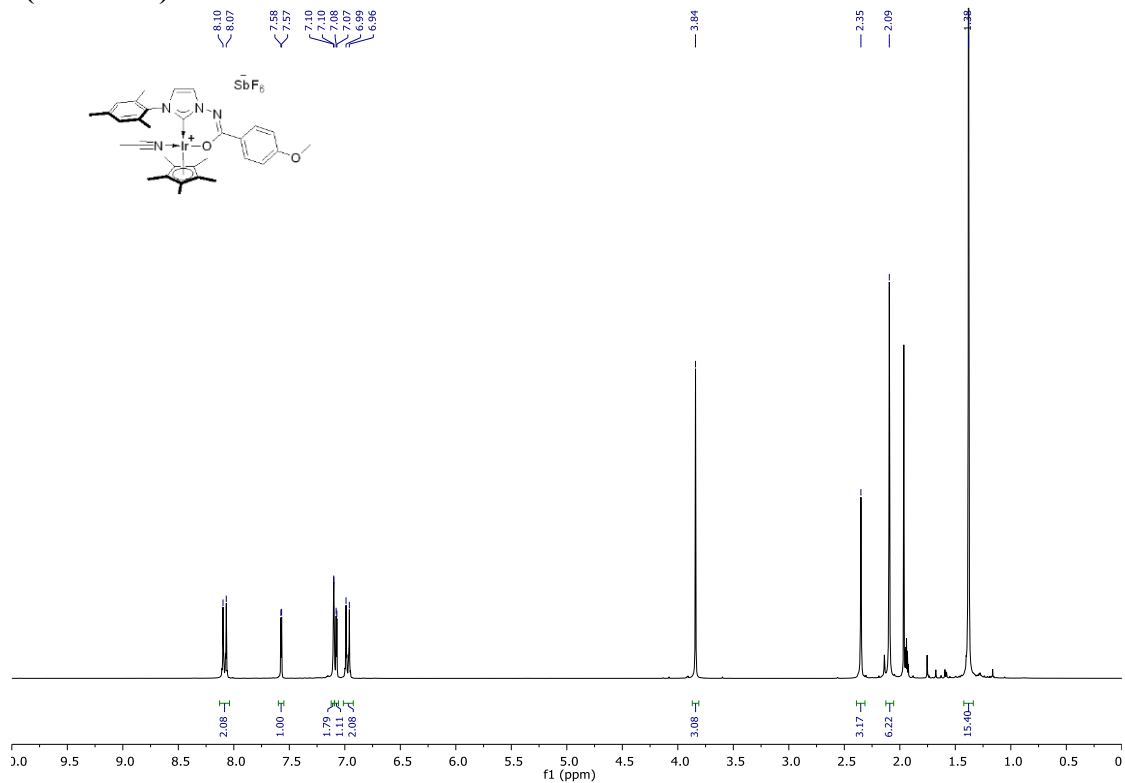


$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

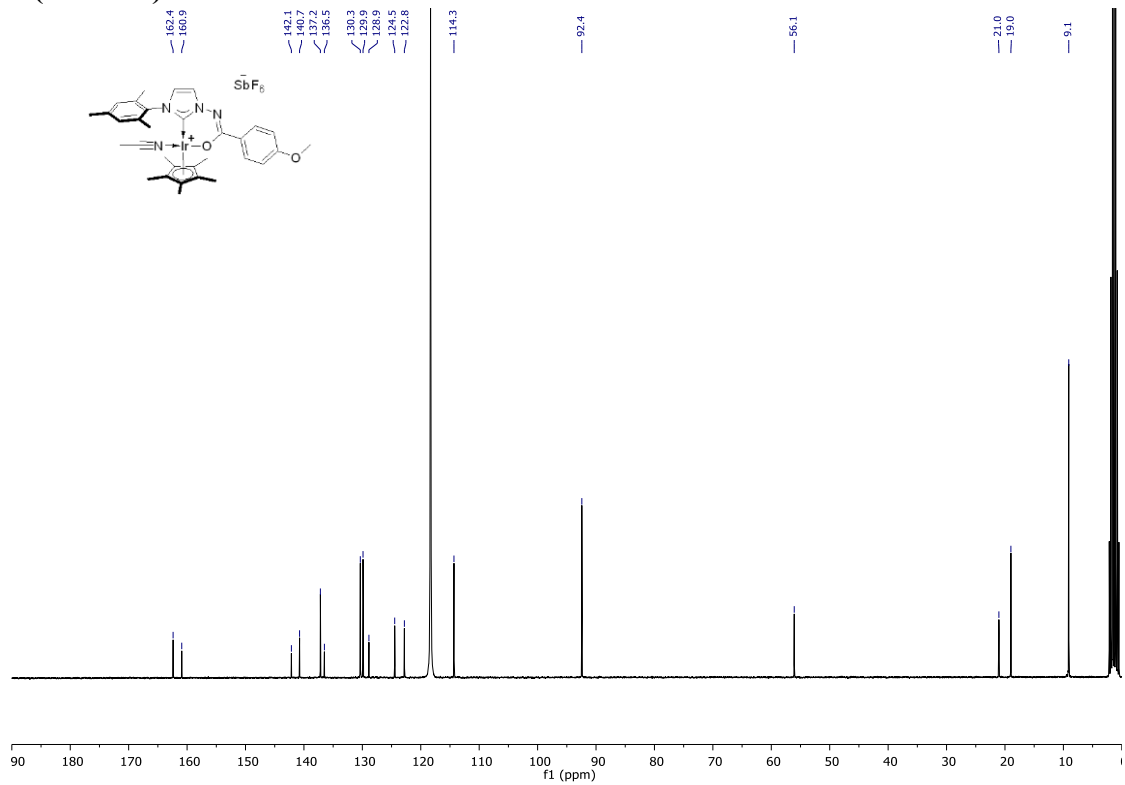


### Cationic iridium complex (184d)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

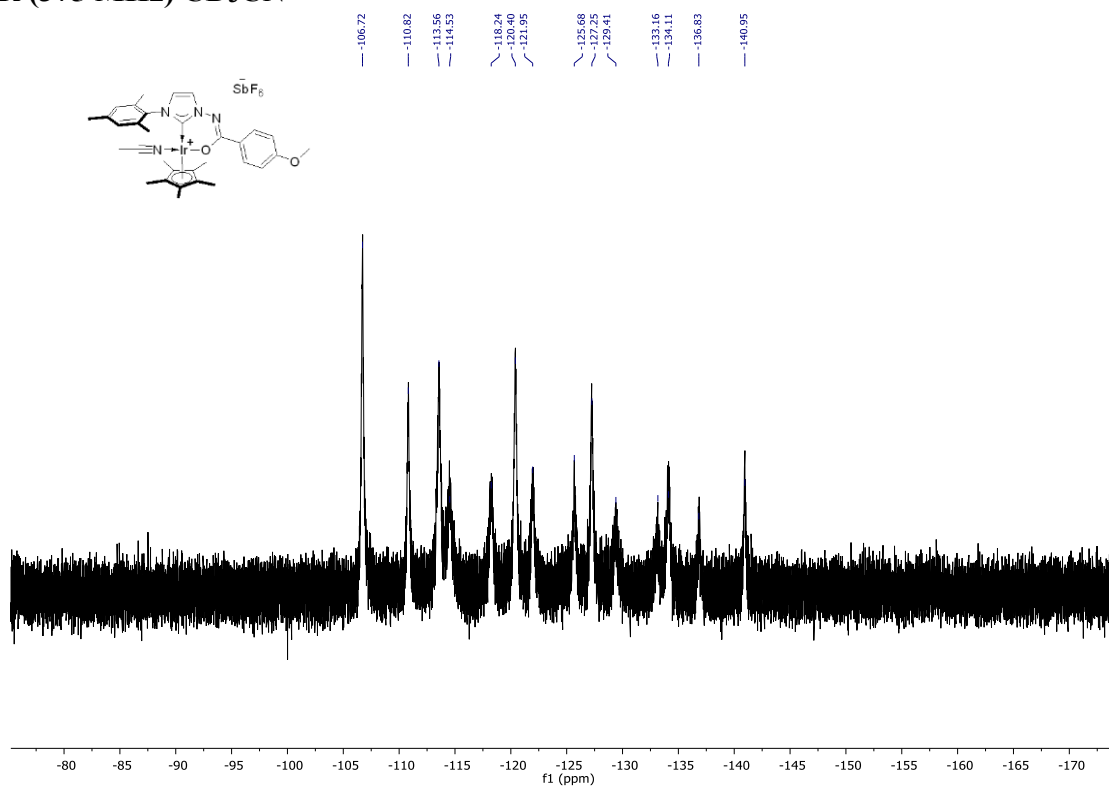


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



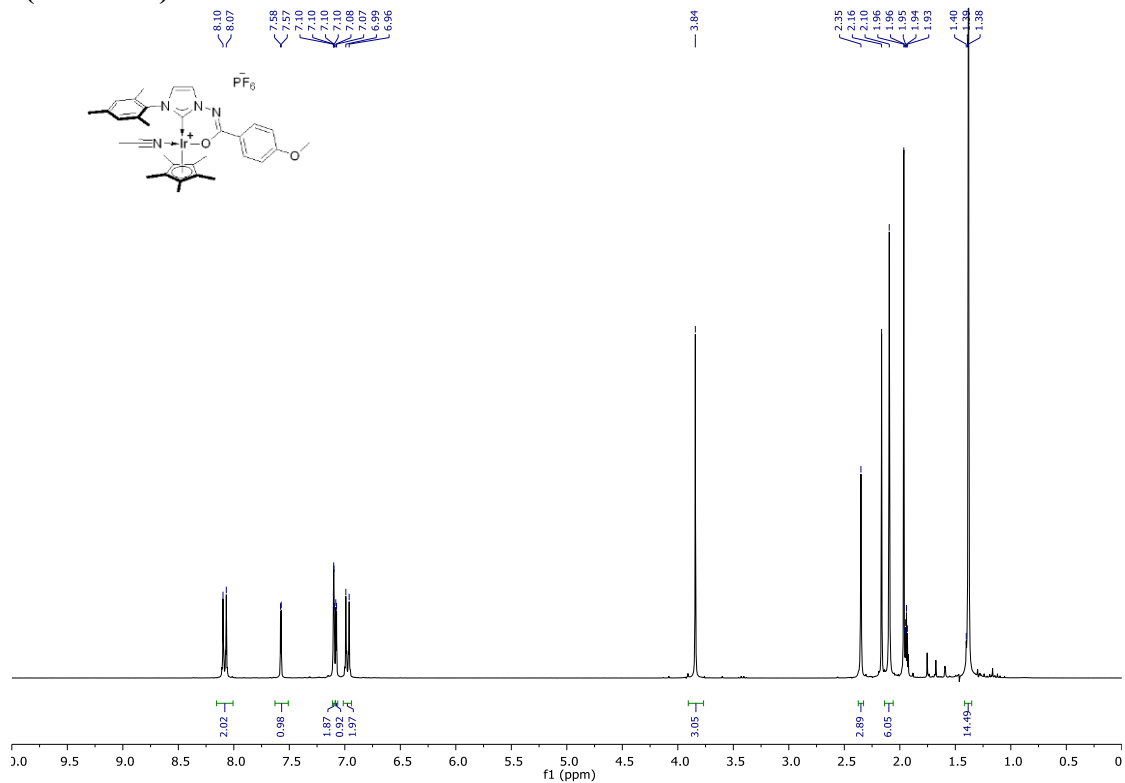
# Cationic iridium complex (184d)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

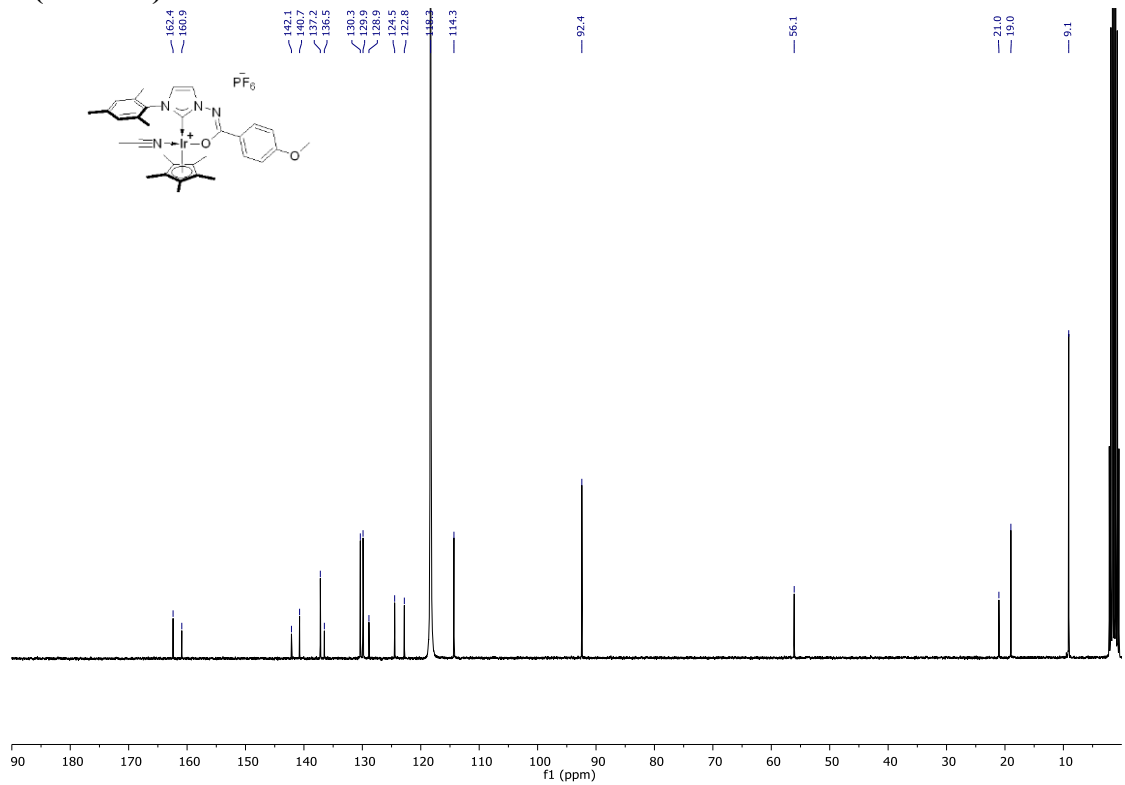


### Cationic iridium complex (184e)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

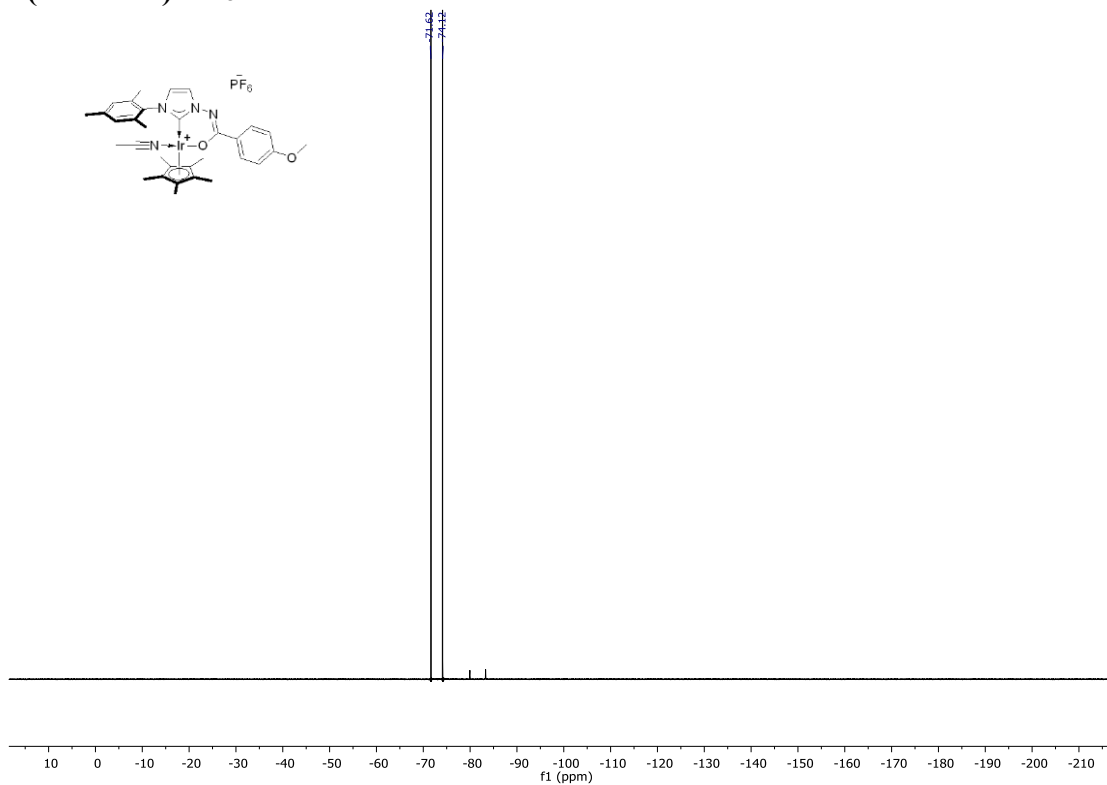


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



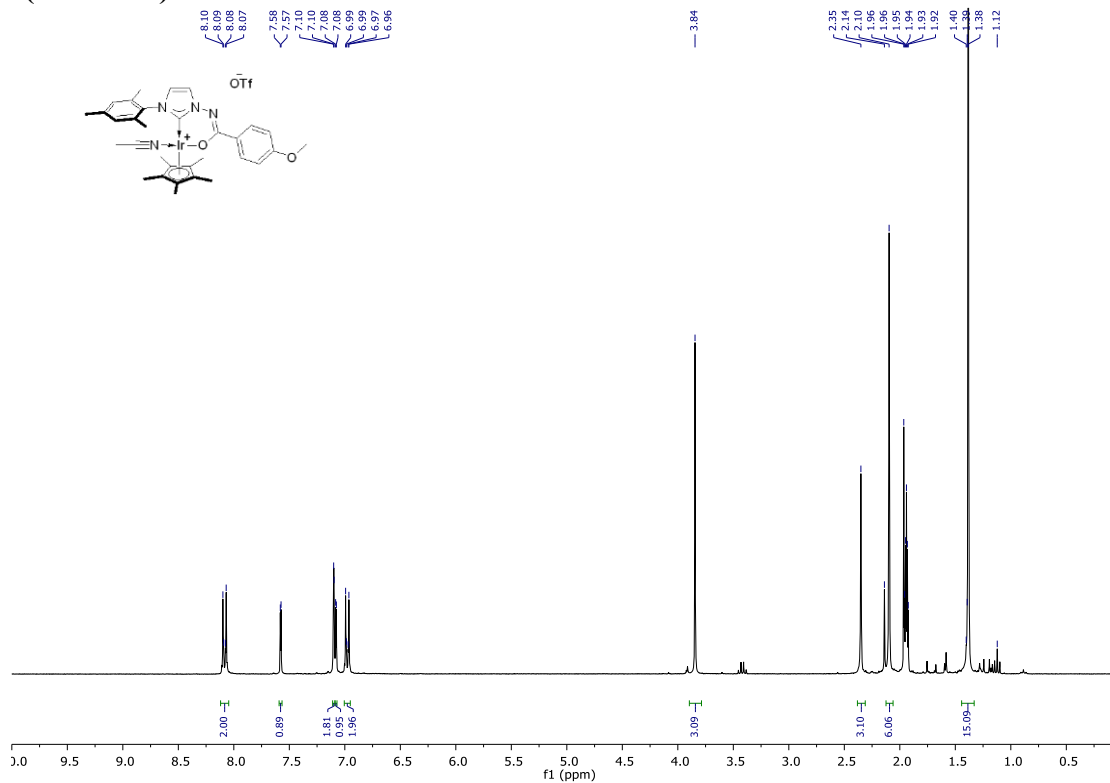
**Cationic iridium complex (184e)**

**$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$**

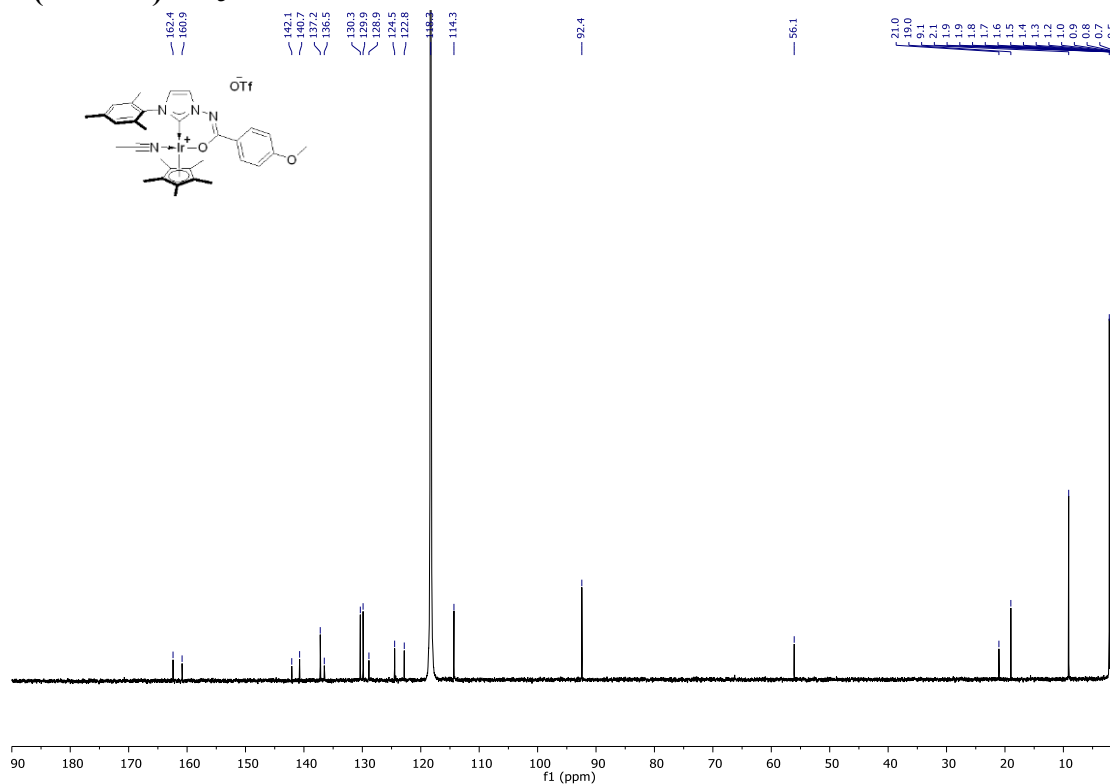


# Cationic iridium complex (184f)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CD<sub>3</sub>CN

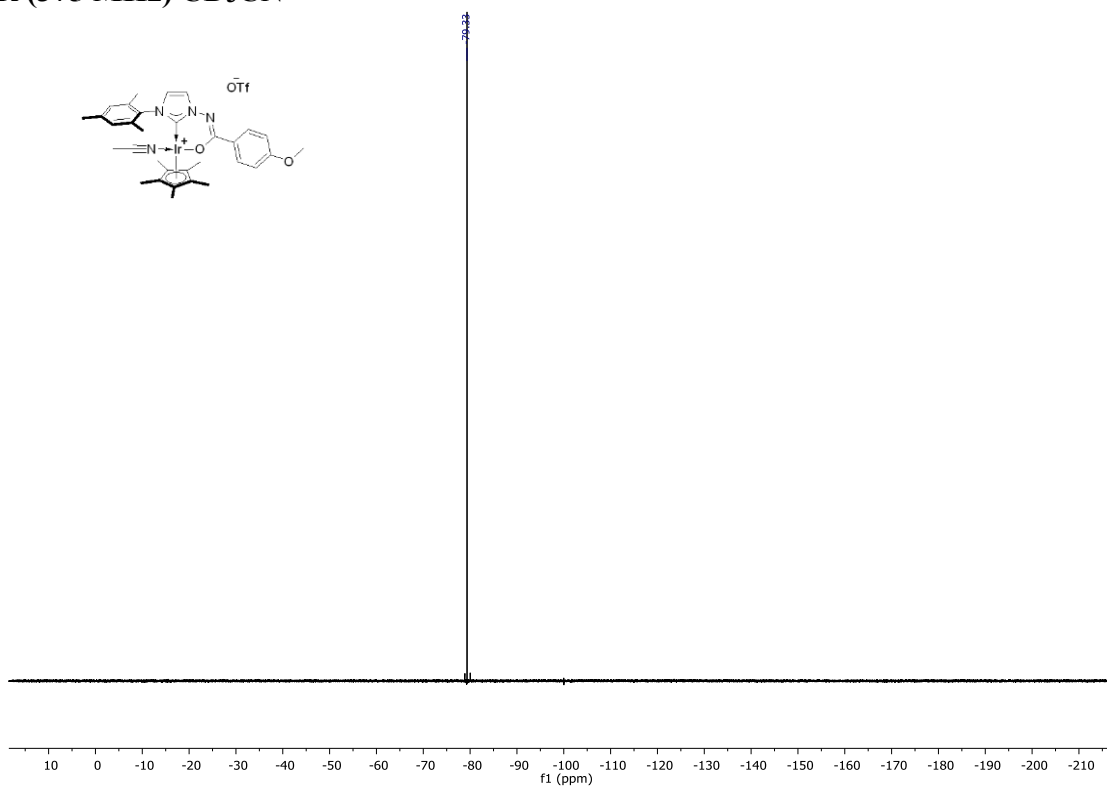
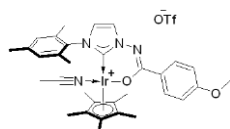


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CD<sub>3</sub>CN



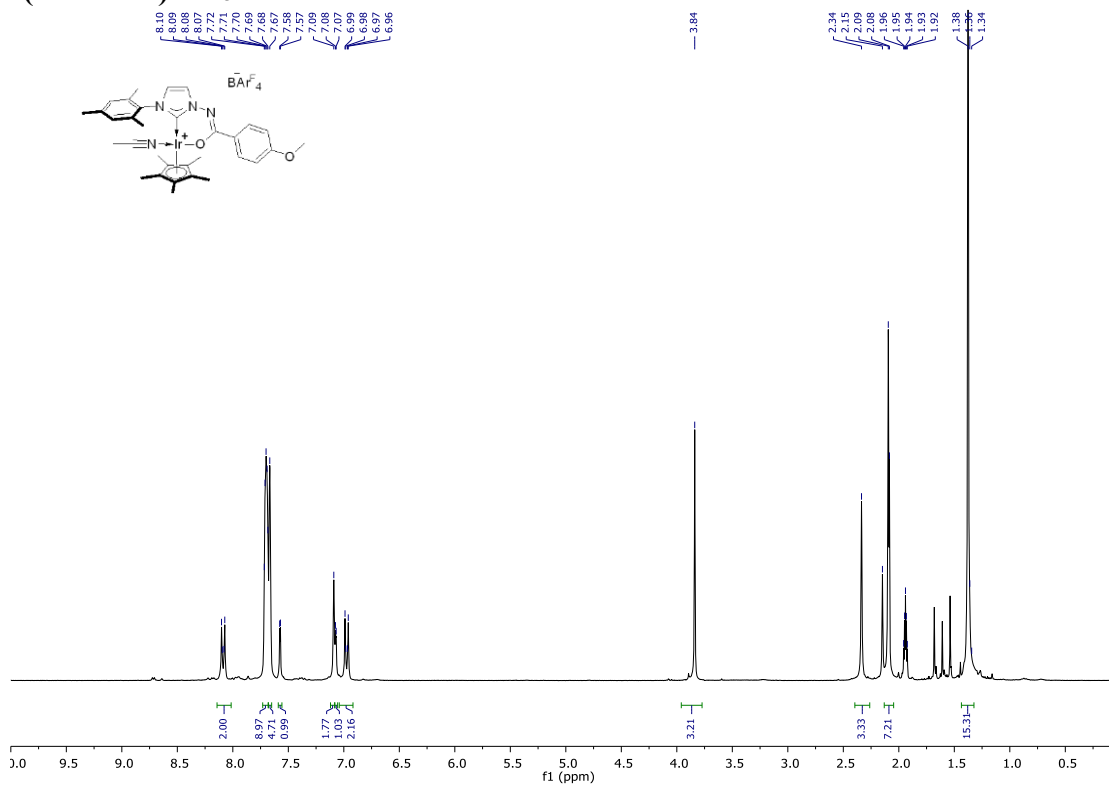
# Cationic iridium complex (184f)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

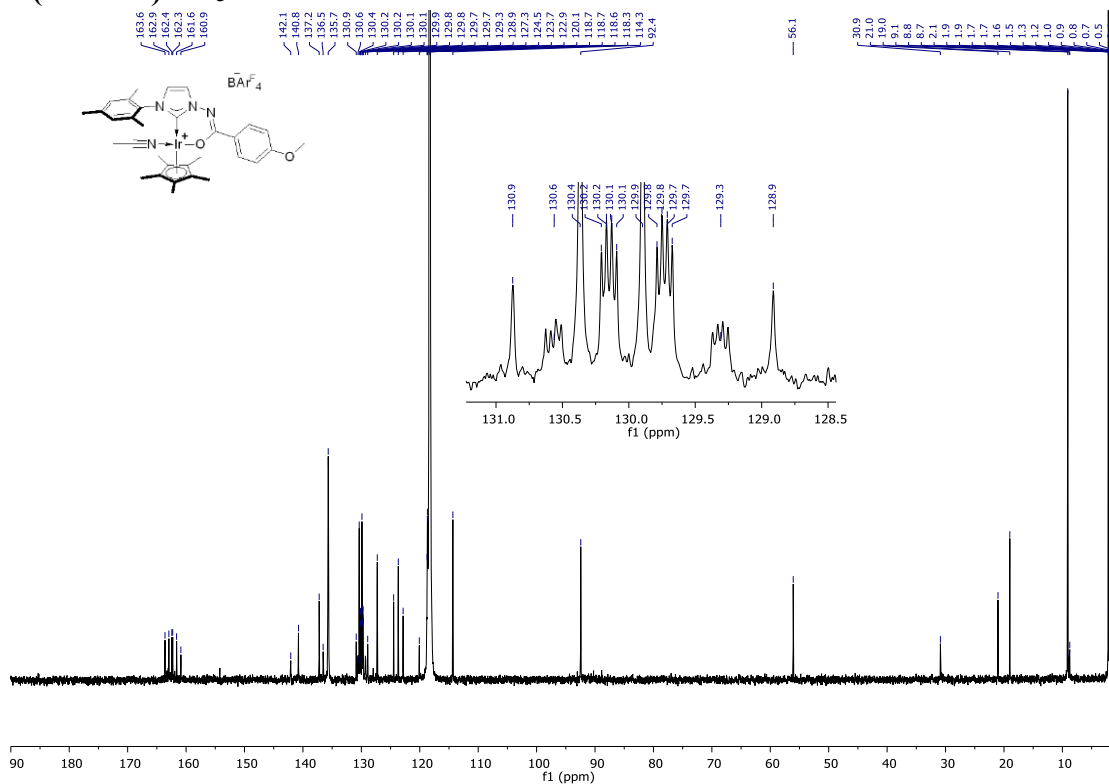


**Cationic iridium complex (184g)**

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CD<sub>3</sub>CN**



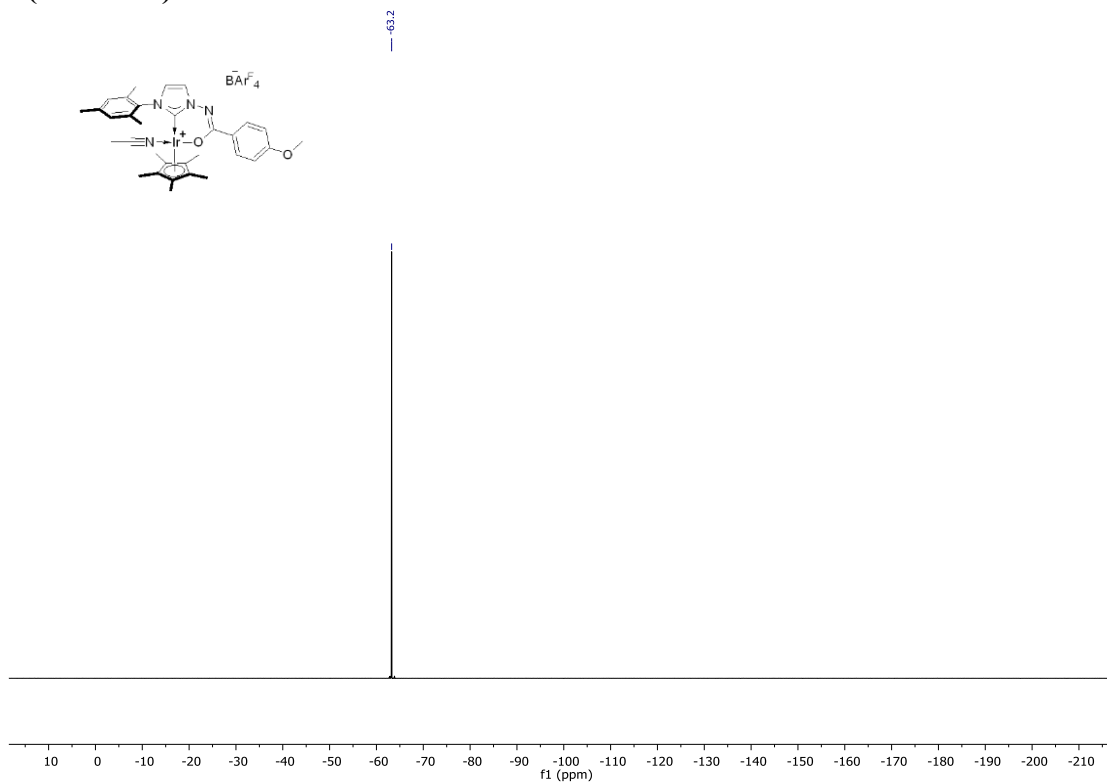
**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CD<sub>3</sub>CN**



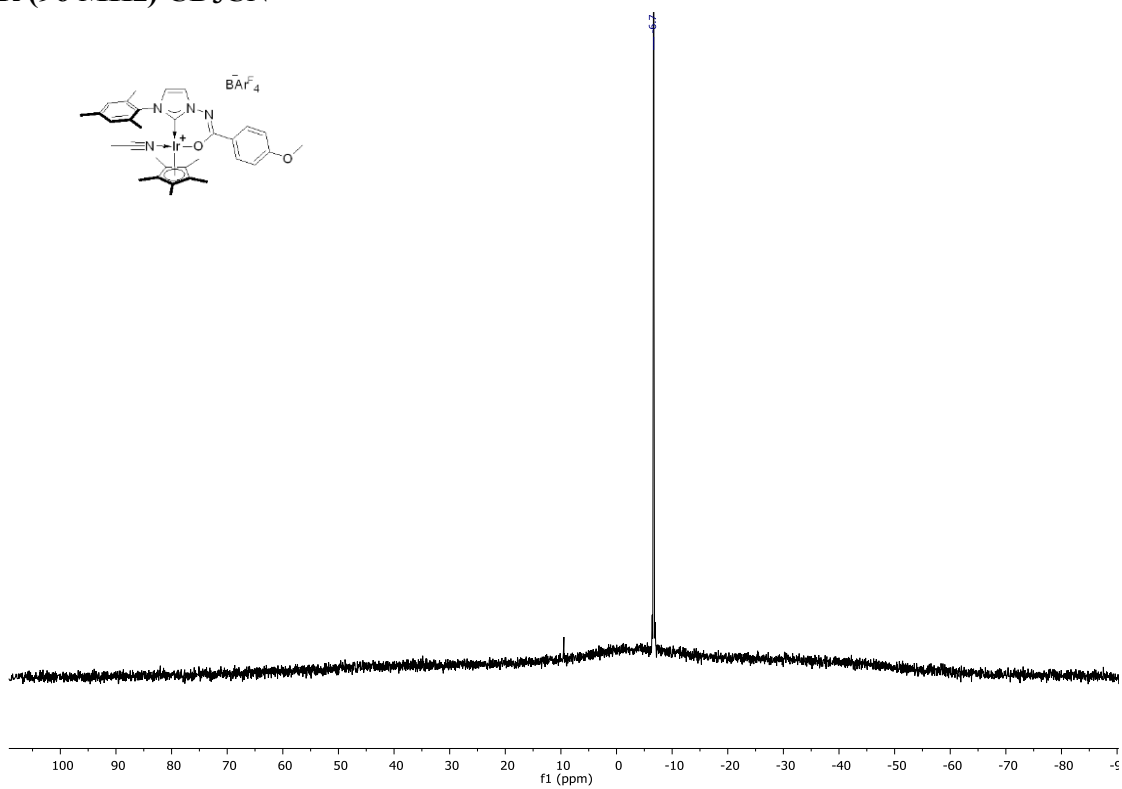


# Cationic iridium complex (184g)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

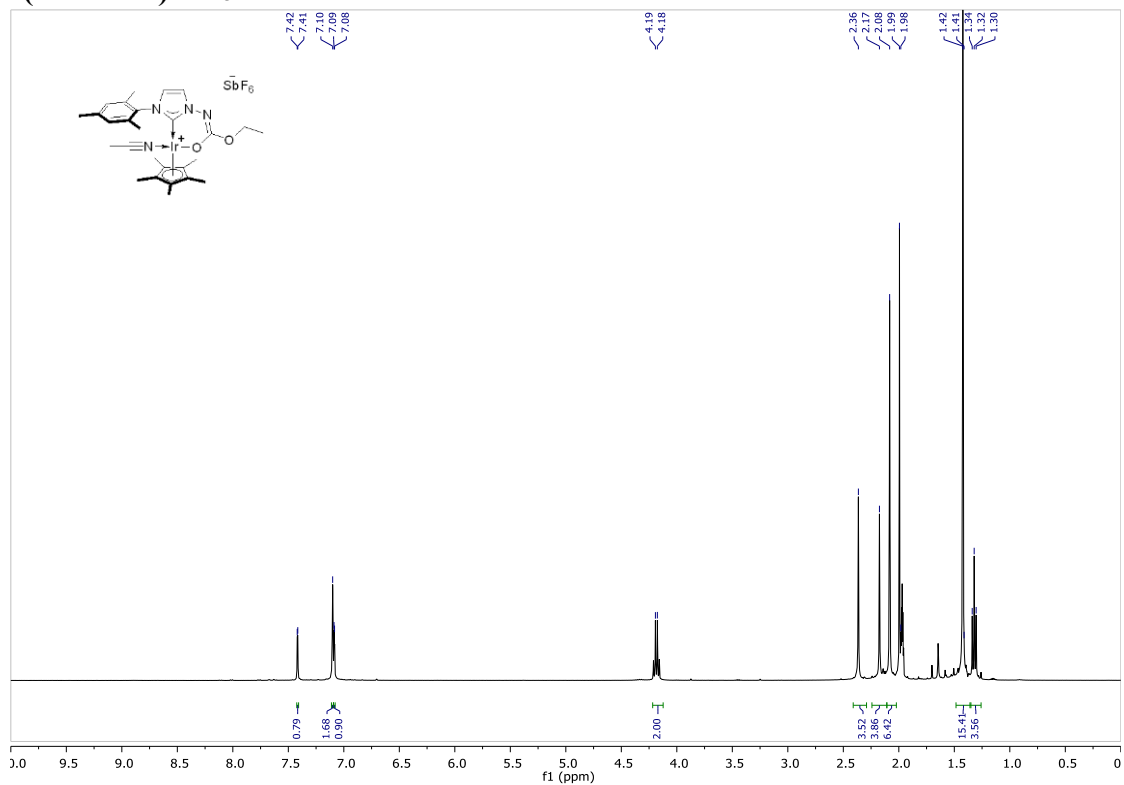


$^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

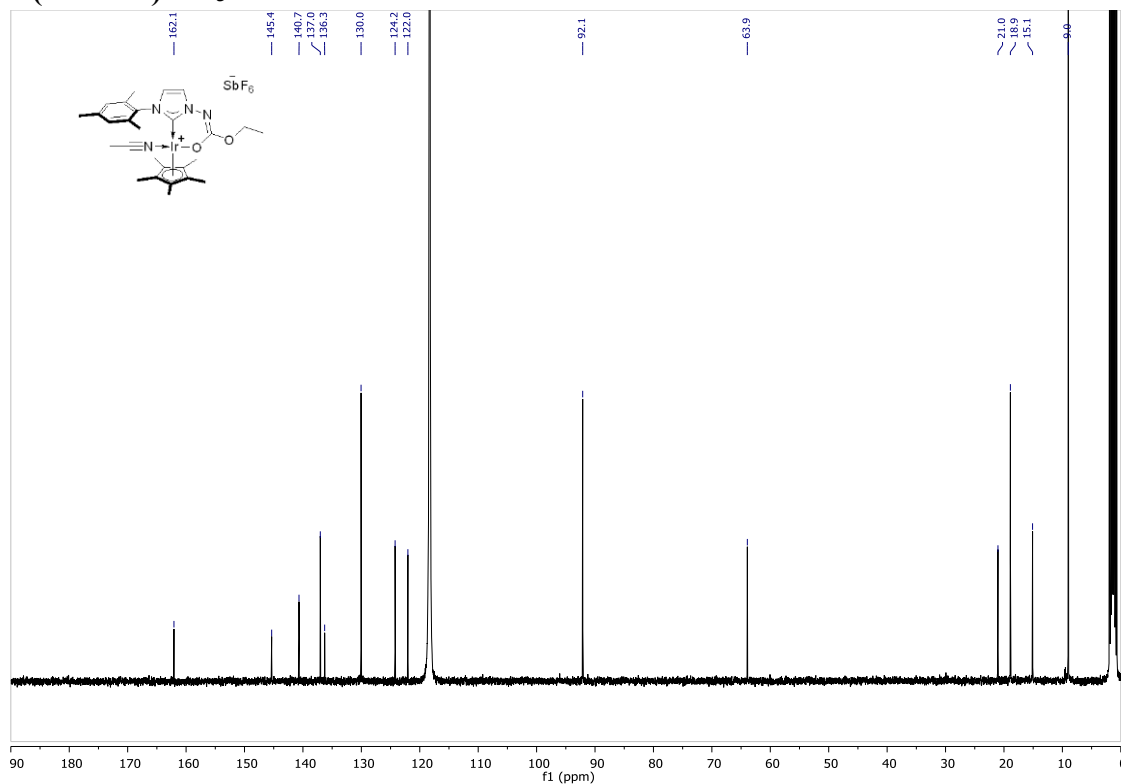


### Cationic iridium complex (184h)

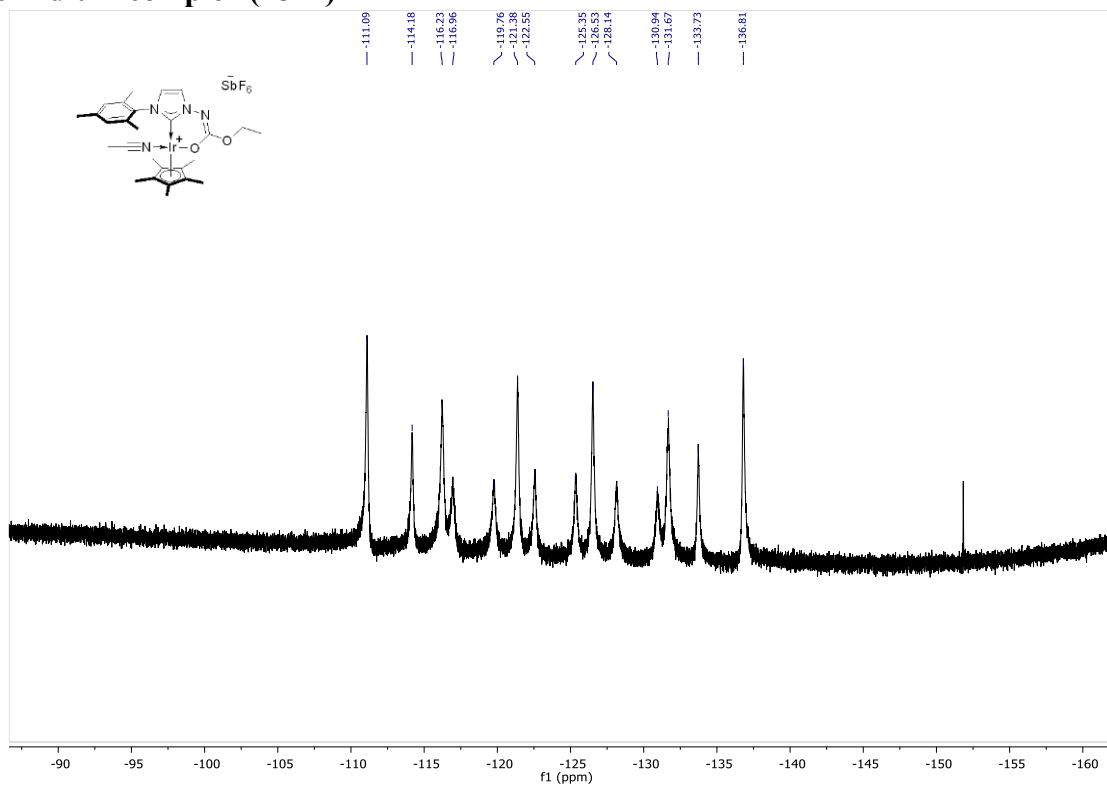
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

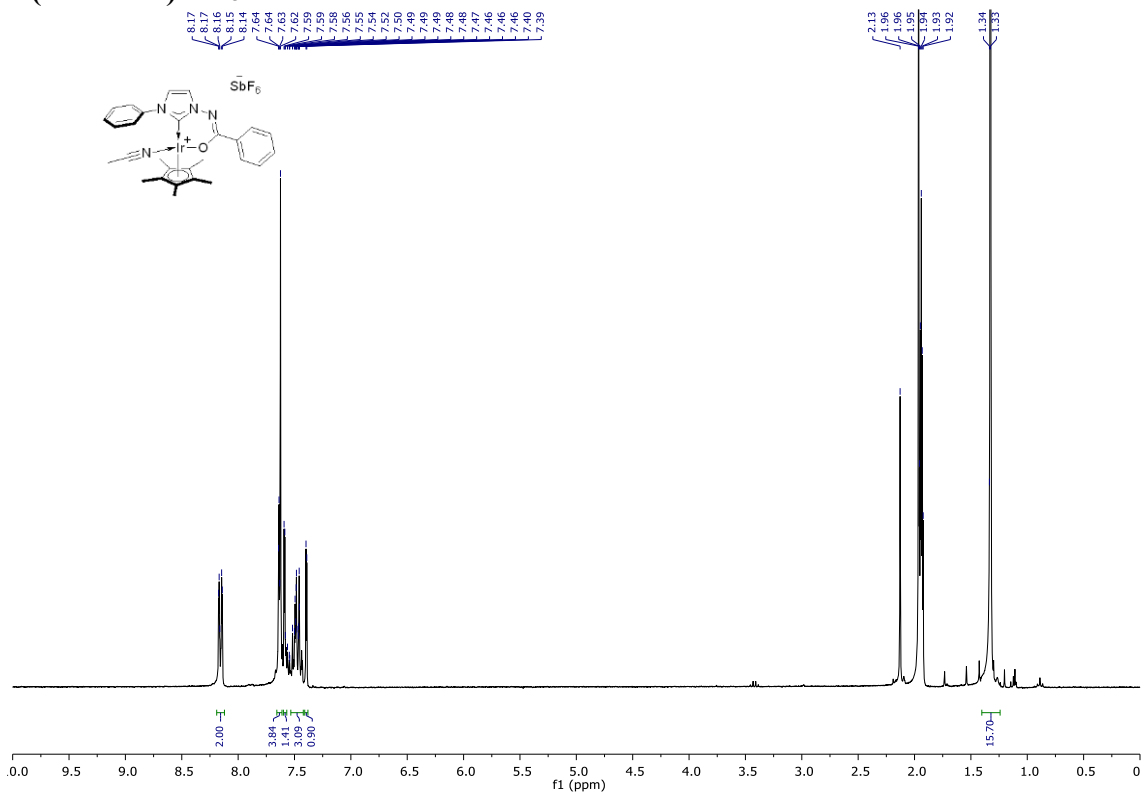


### Cationic iridium complex (184h)

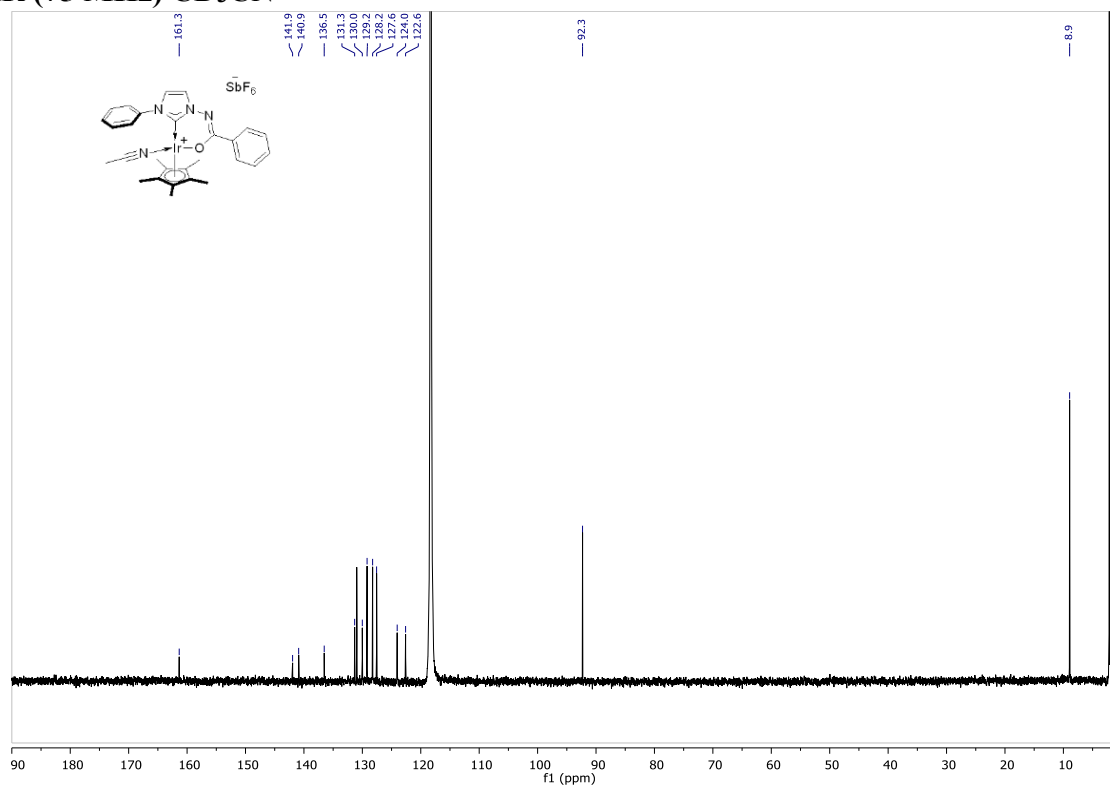


### Cationic iridium complex (184i)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

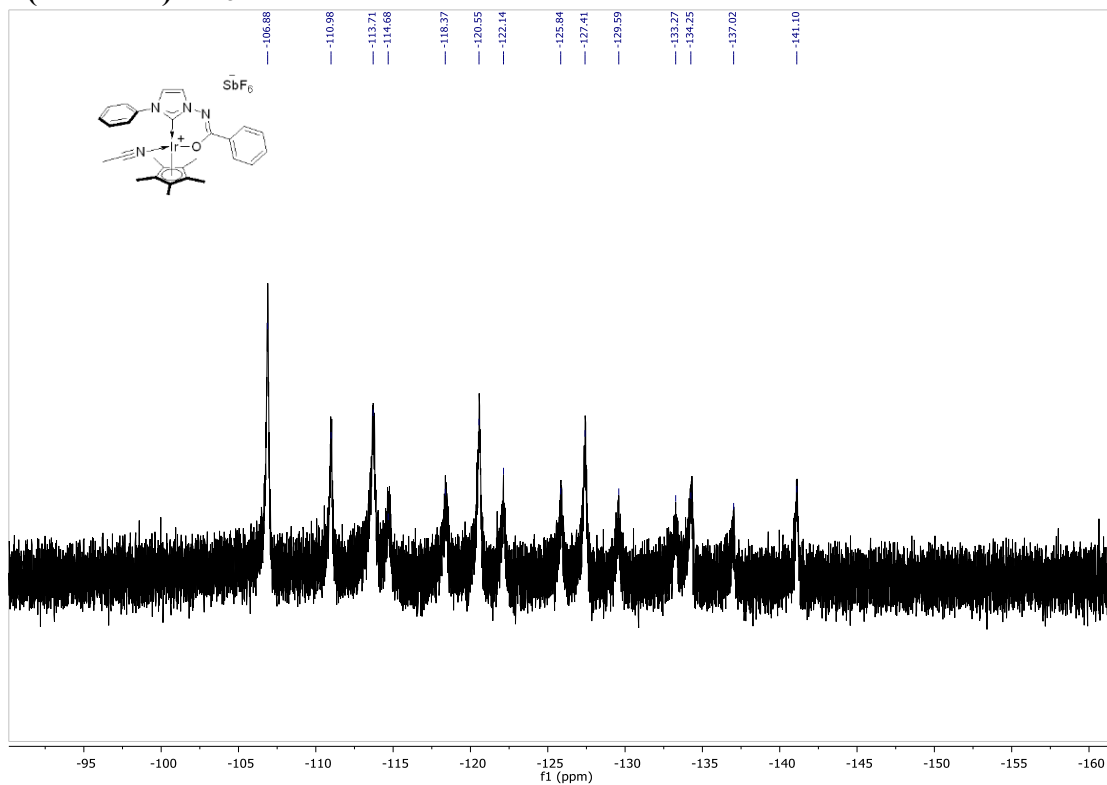


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



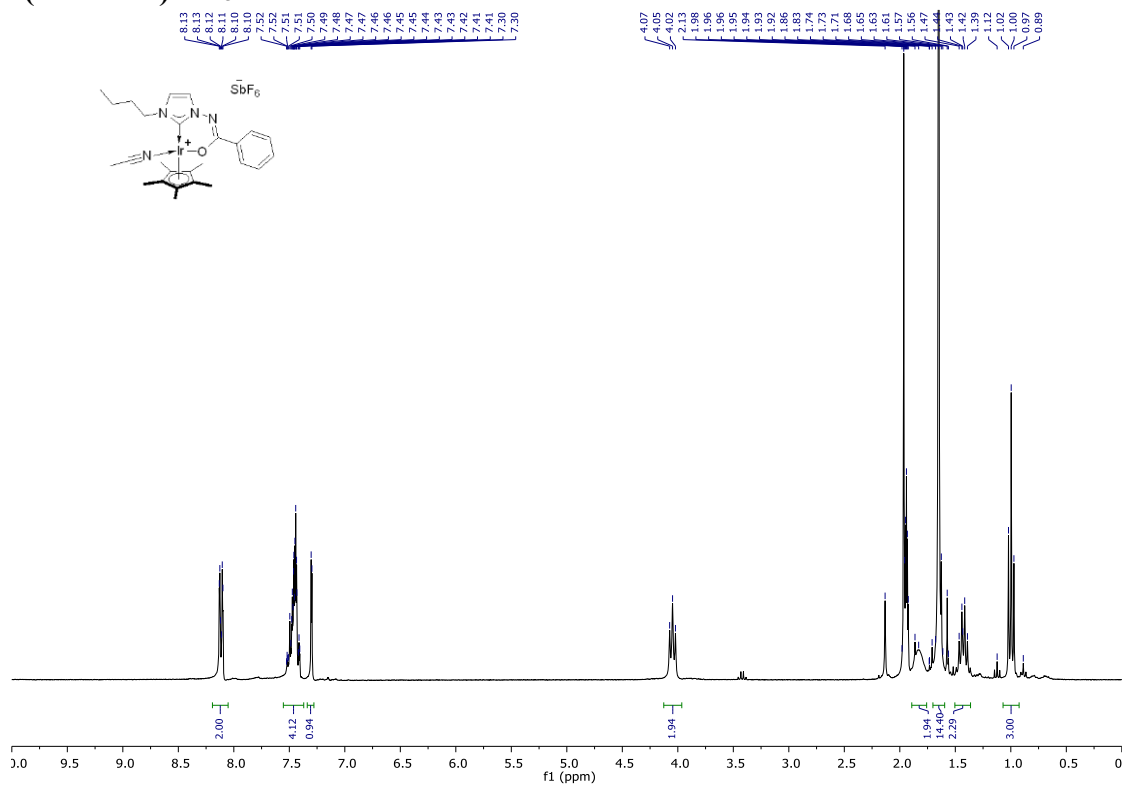
# Cationic iridium complex (184i)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

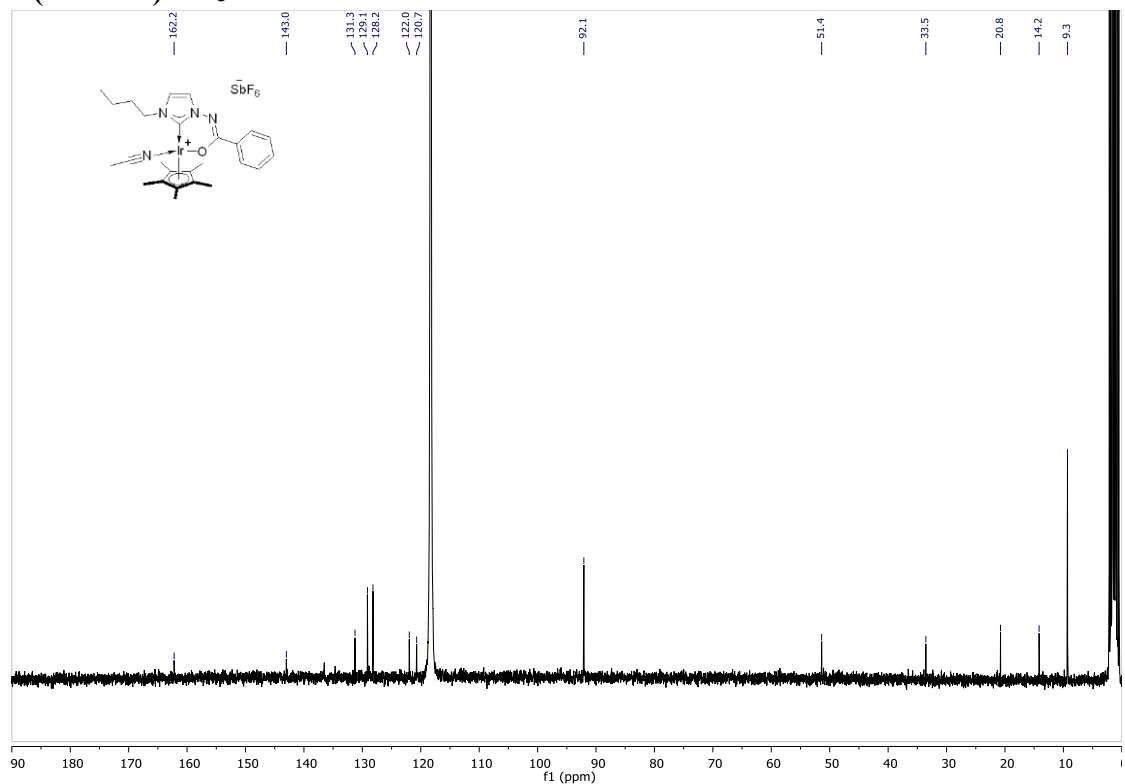


### Cationic iridium complex (184j)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

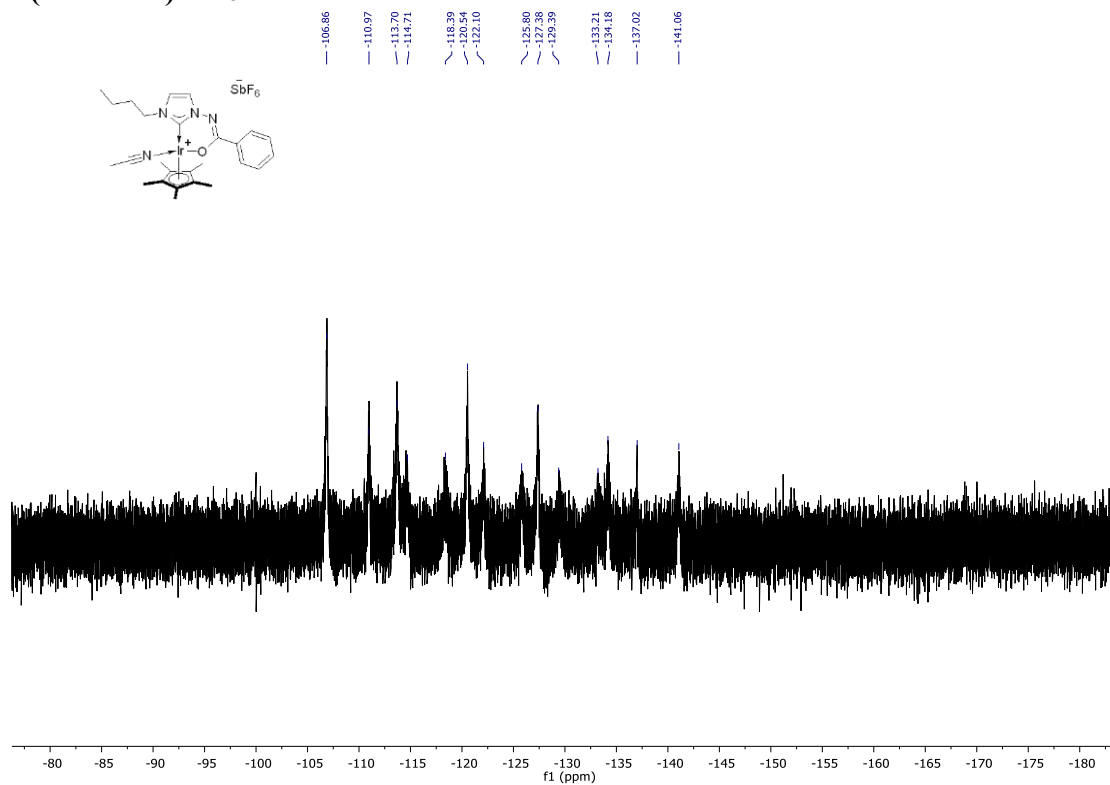


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$



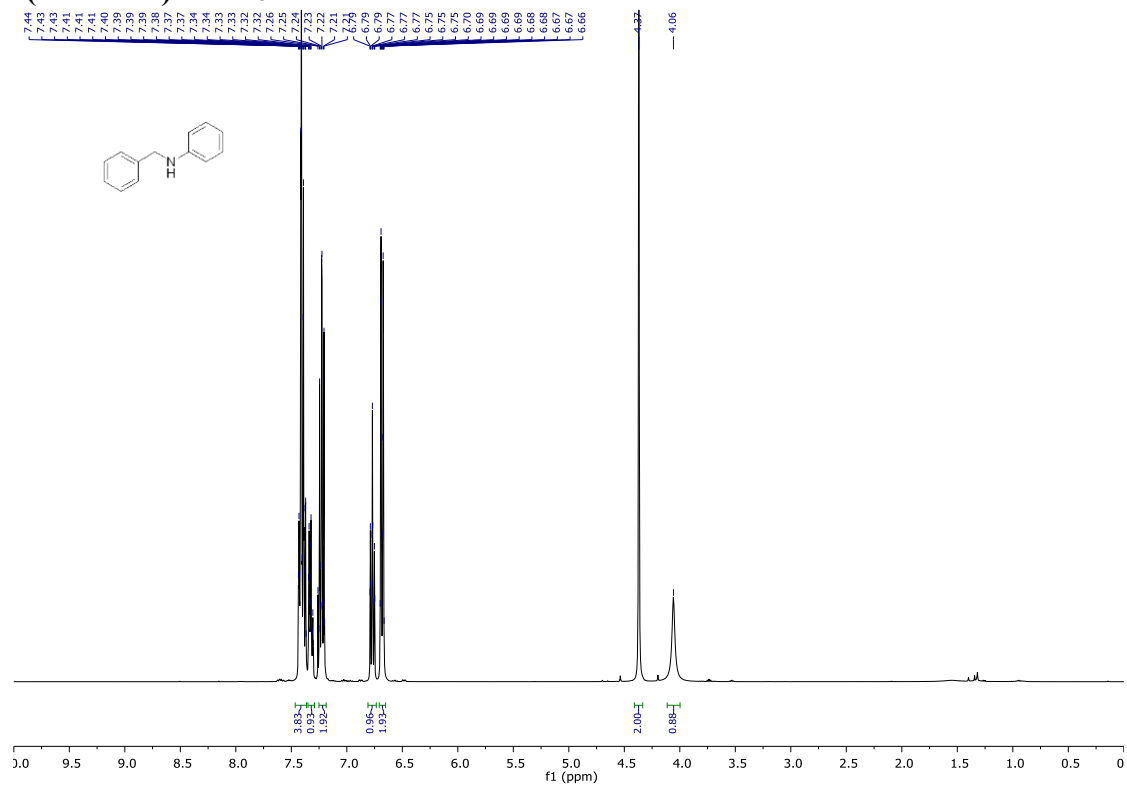
# Cationic iridium complex (184j)

$^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz)  $\text{CD}_3\text{CN}$

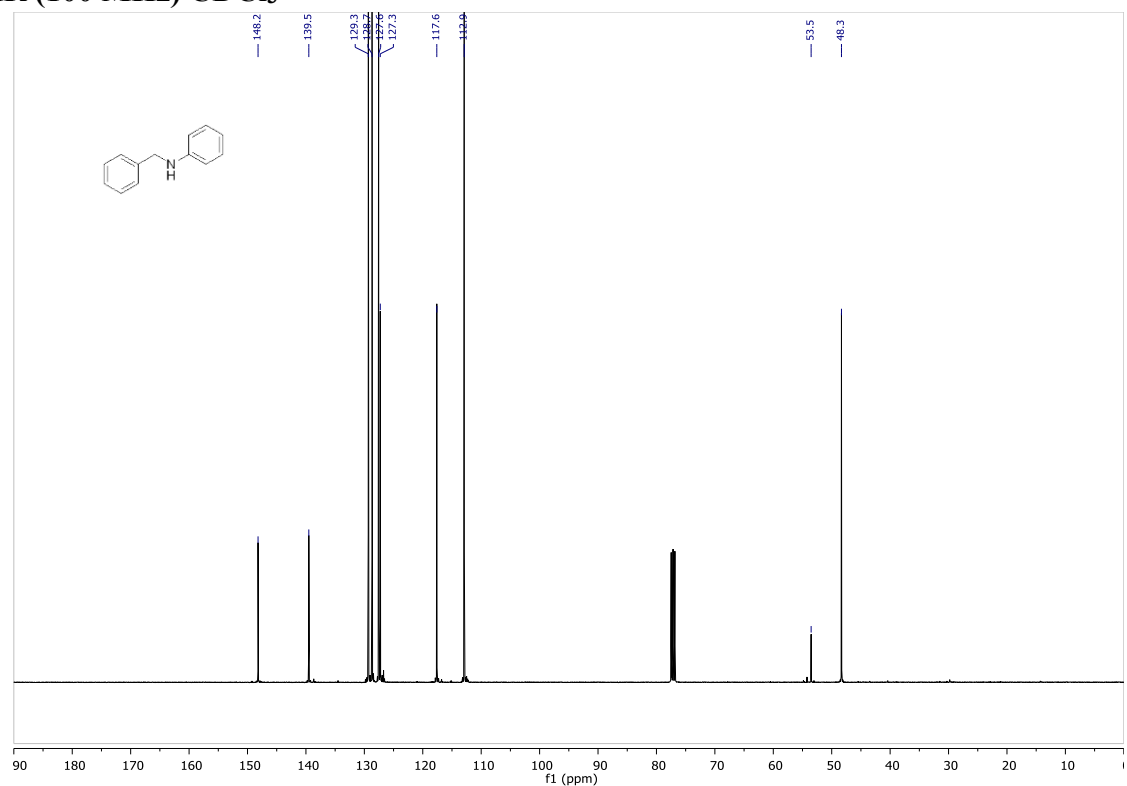


# N-phenyl-benzenemethanamine (189)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>



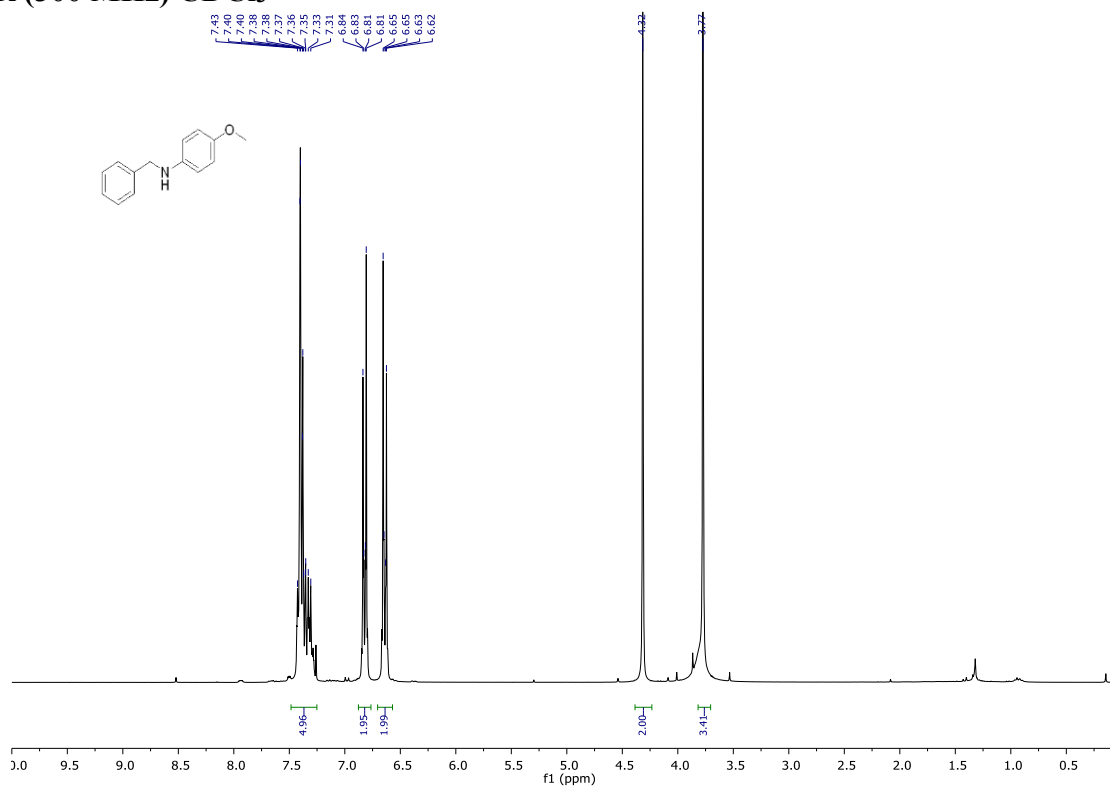
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



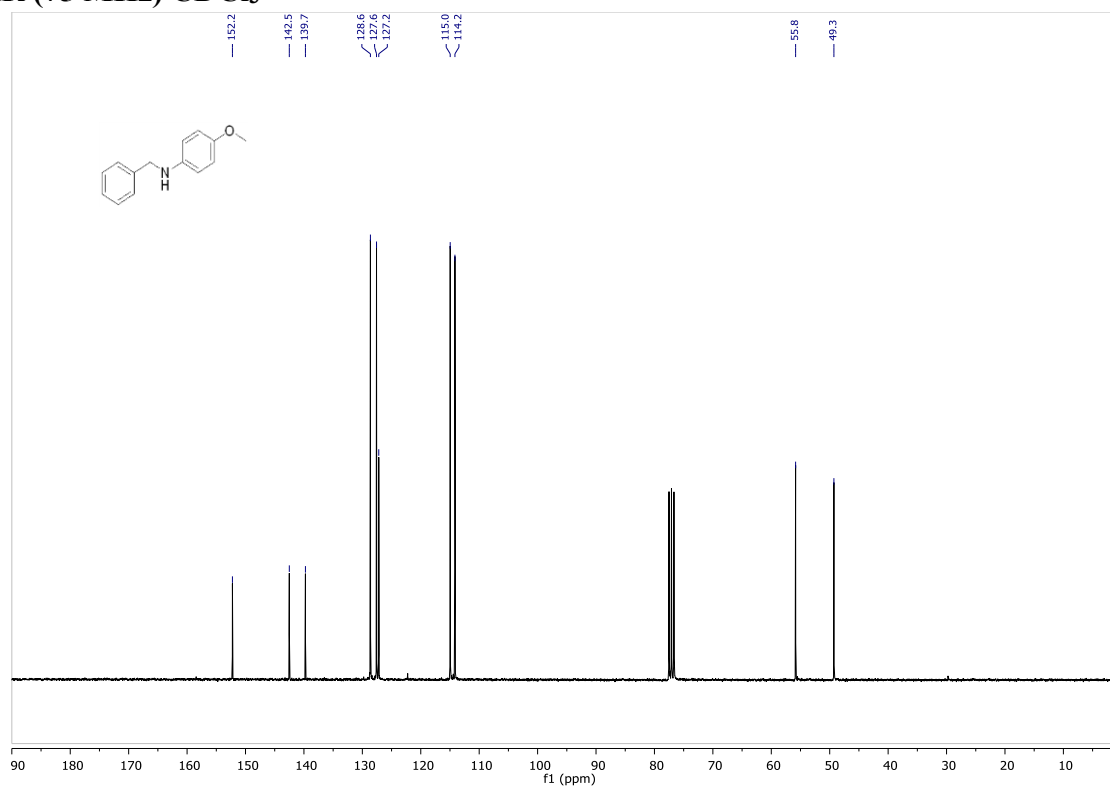


# *N*-(4-methoxyphenyl)-benzenemethanamine (190)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

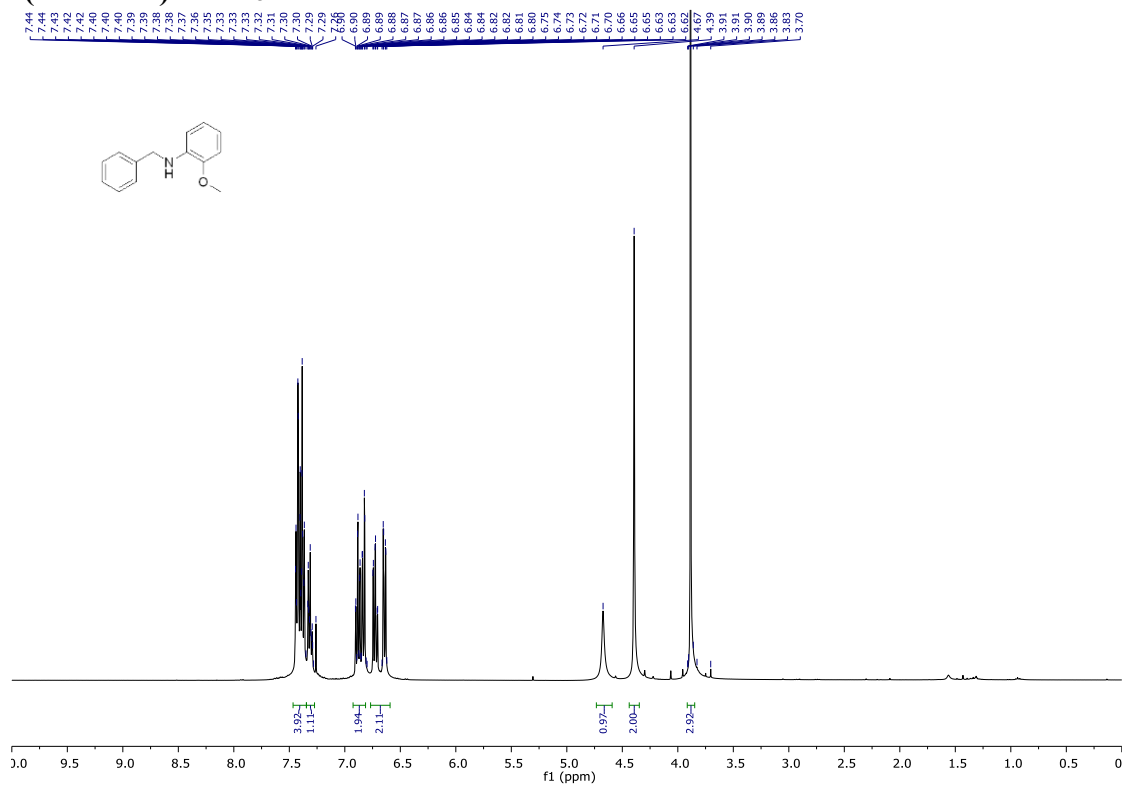


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

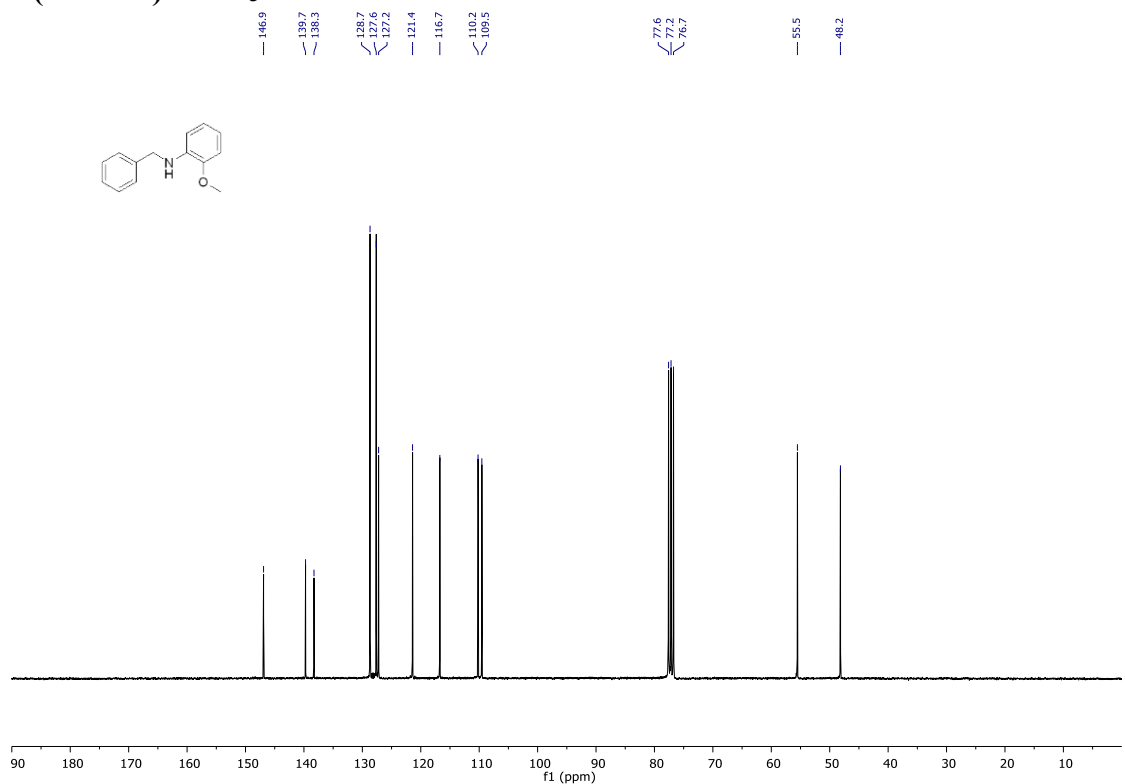


# *N*-(2-methoxyphenyl)-benzenemethanamine (191)

## $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) $\text{CDCl}_3$

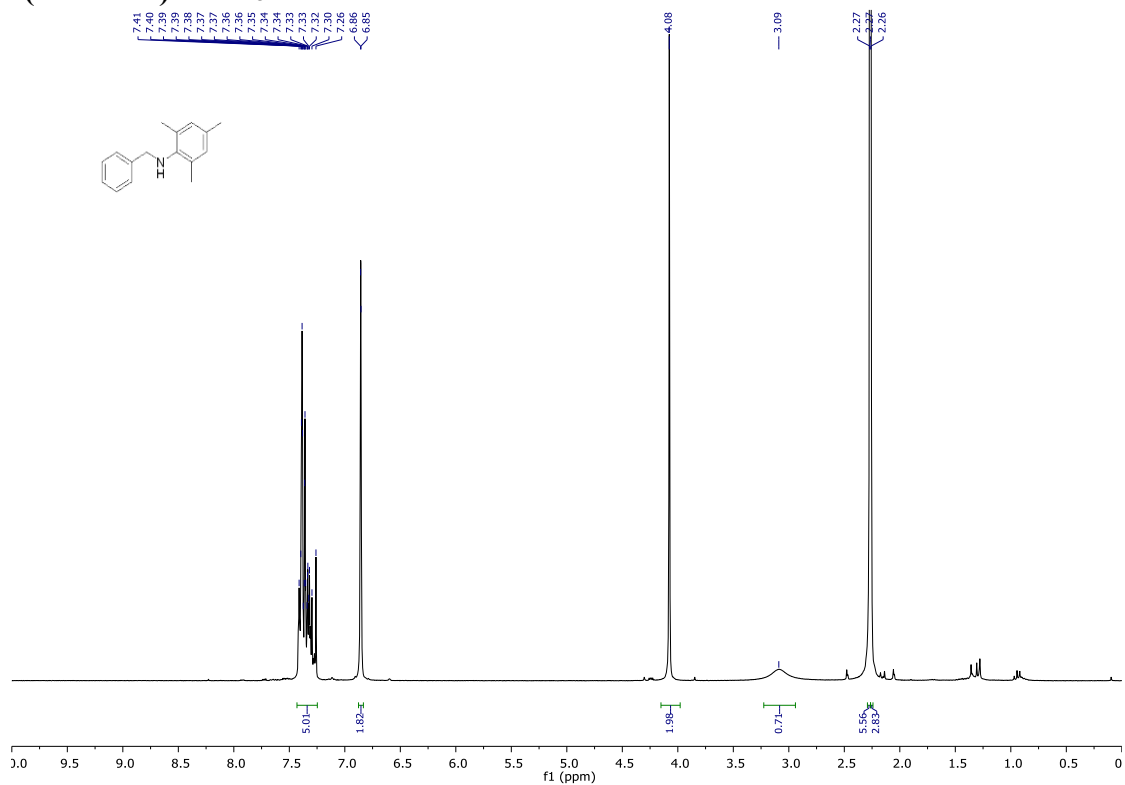


## $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz) $\text{CDCl}_3$

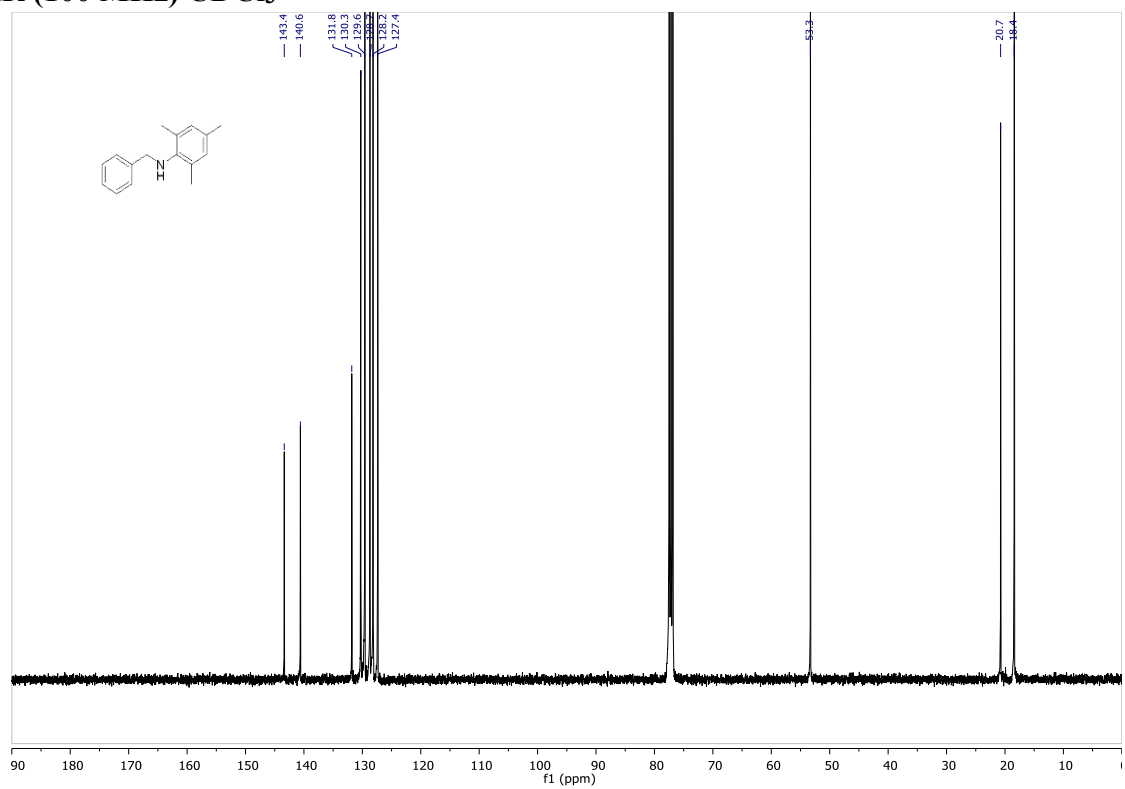


# *N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-benzenemethanamine (192)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

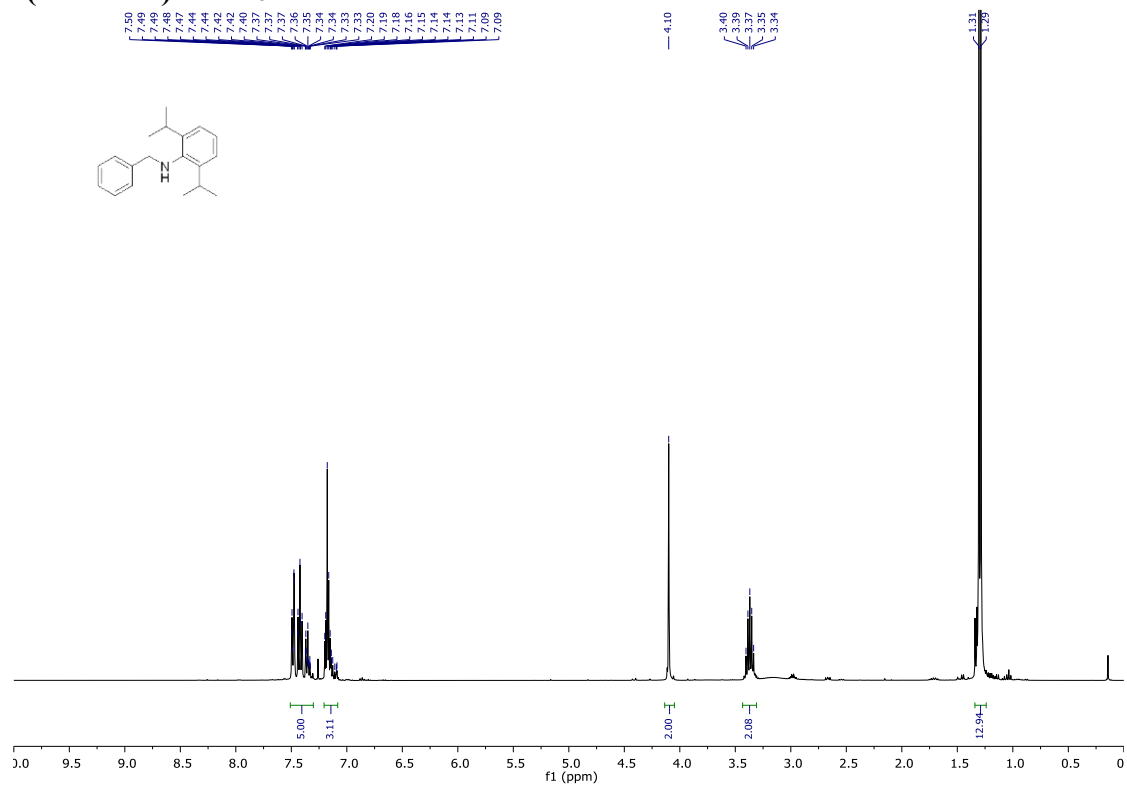


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

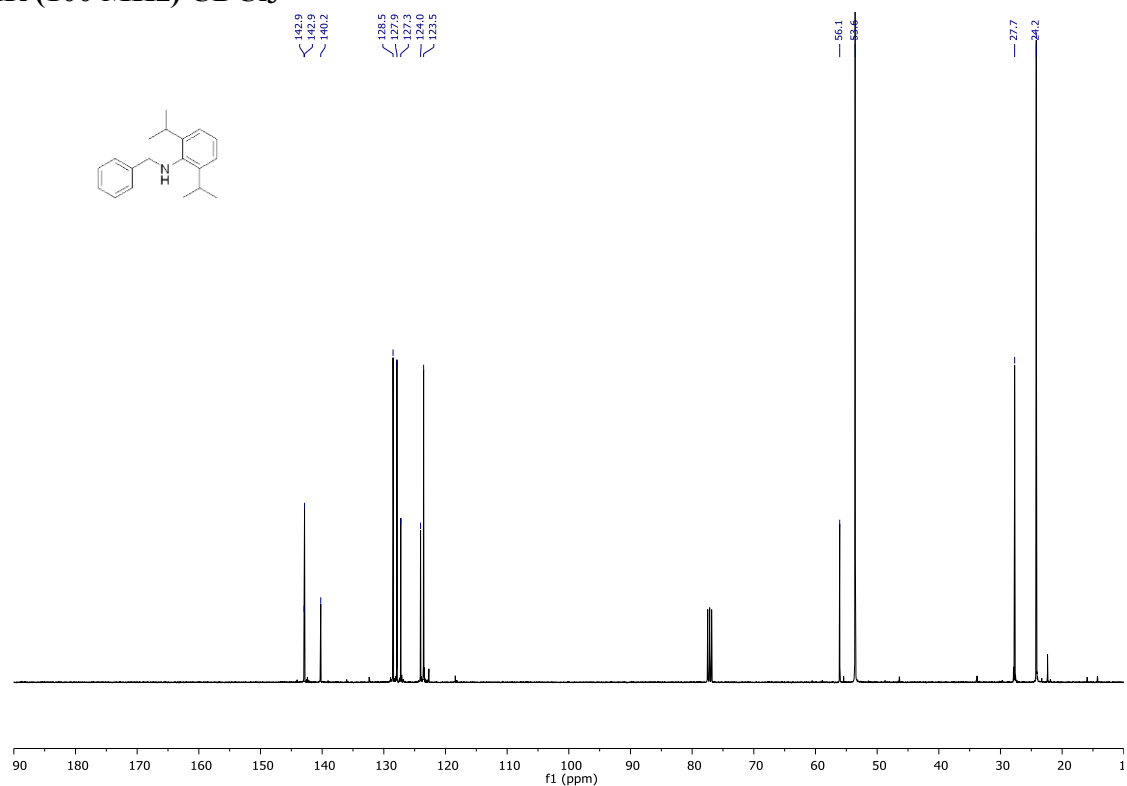


# *N*-[2,6-bis(1-methylethyl)phenyl]-benzenemethanamine (193)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

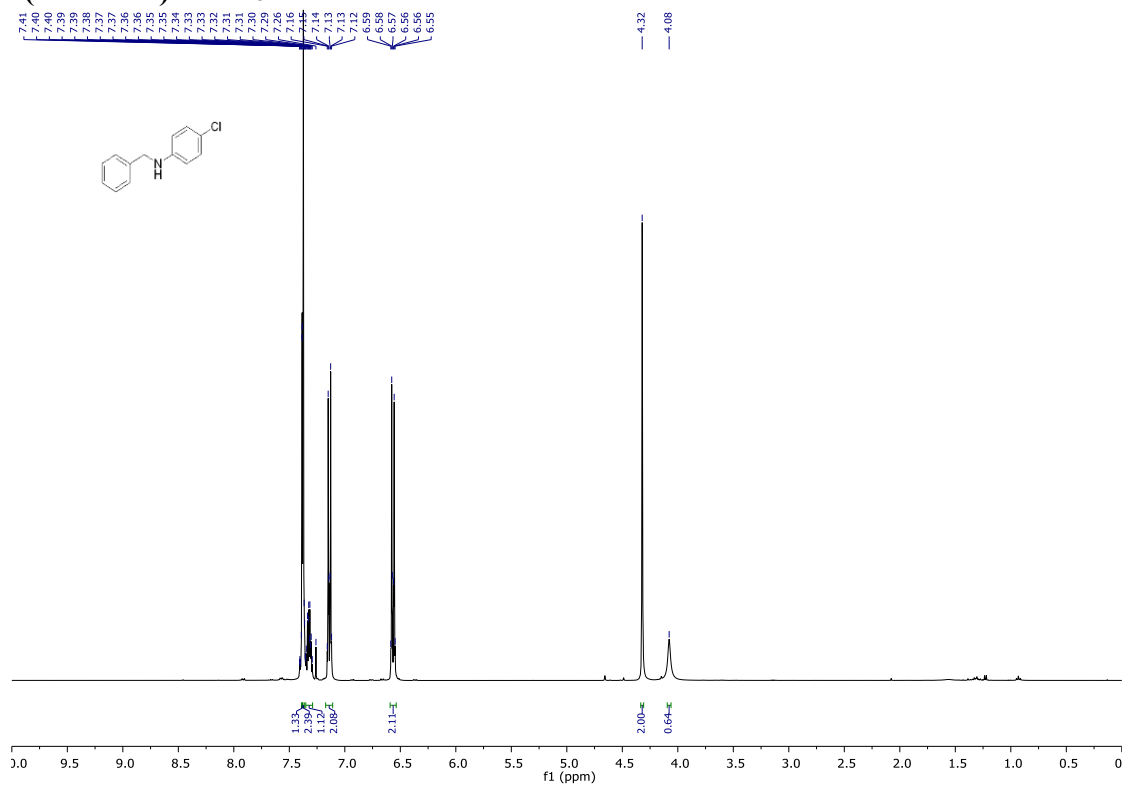


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

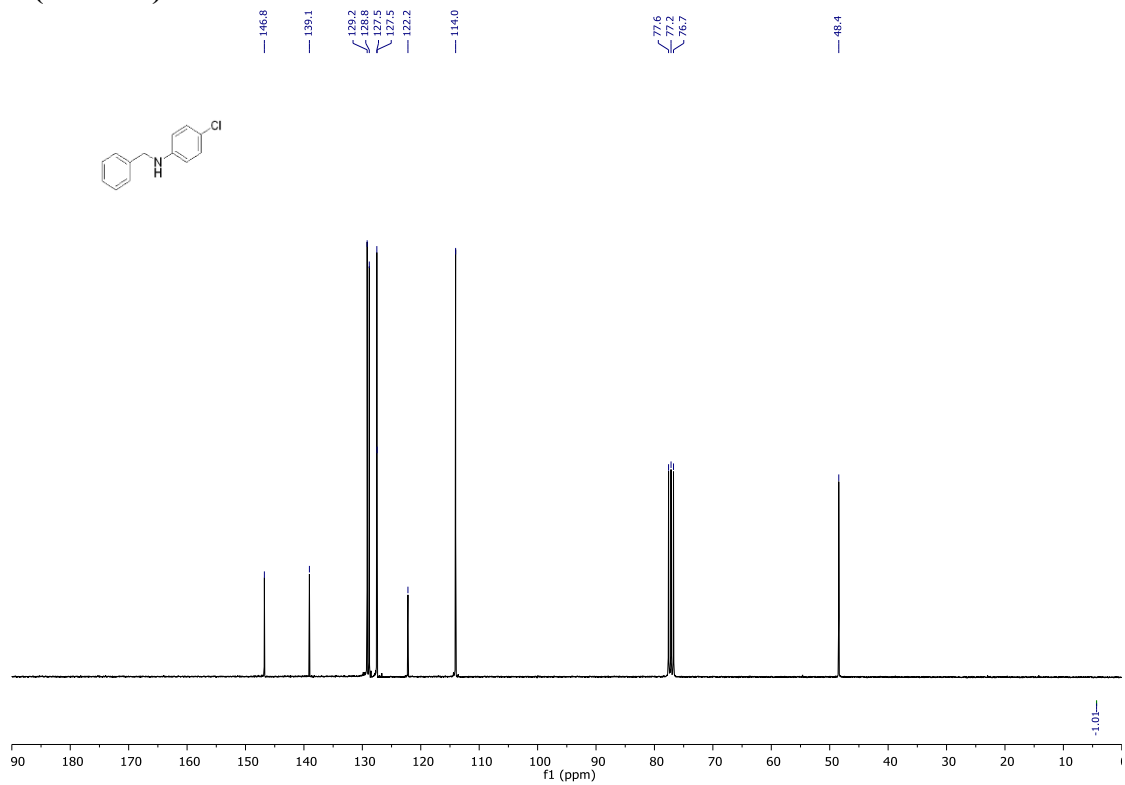


# *N*-(4-chlorophenyl)-benzenemethanamine (194)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

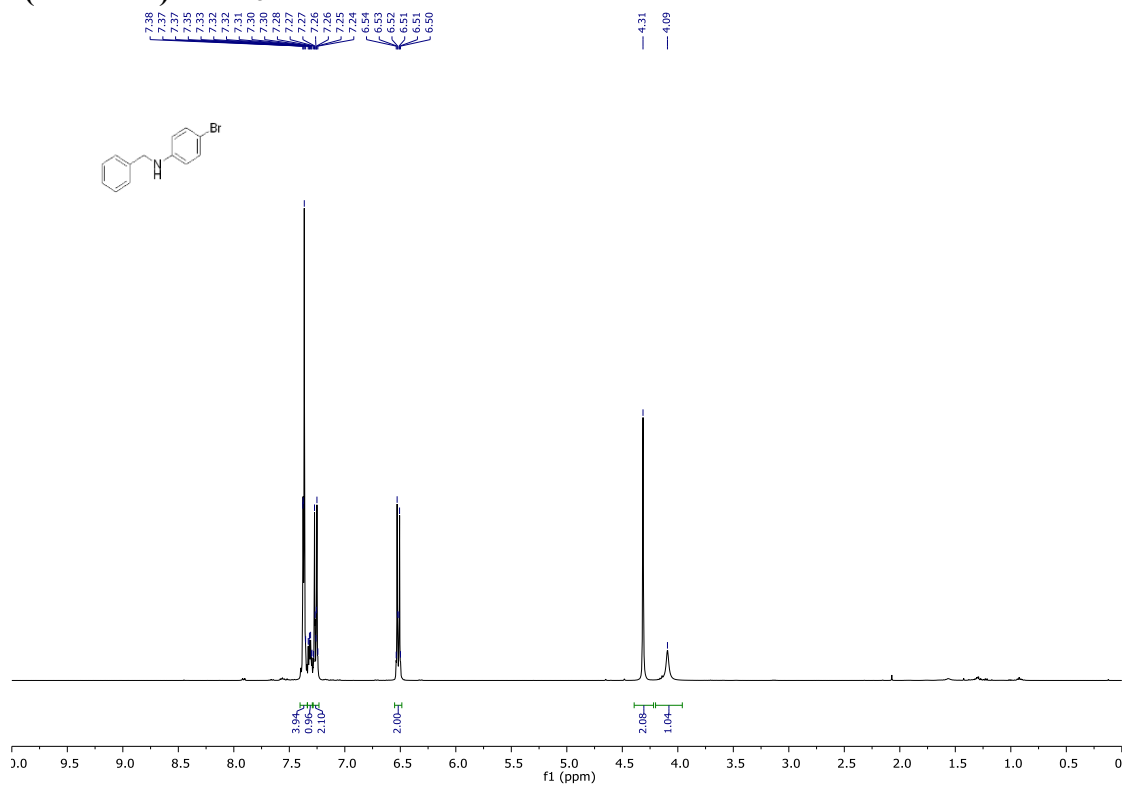


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

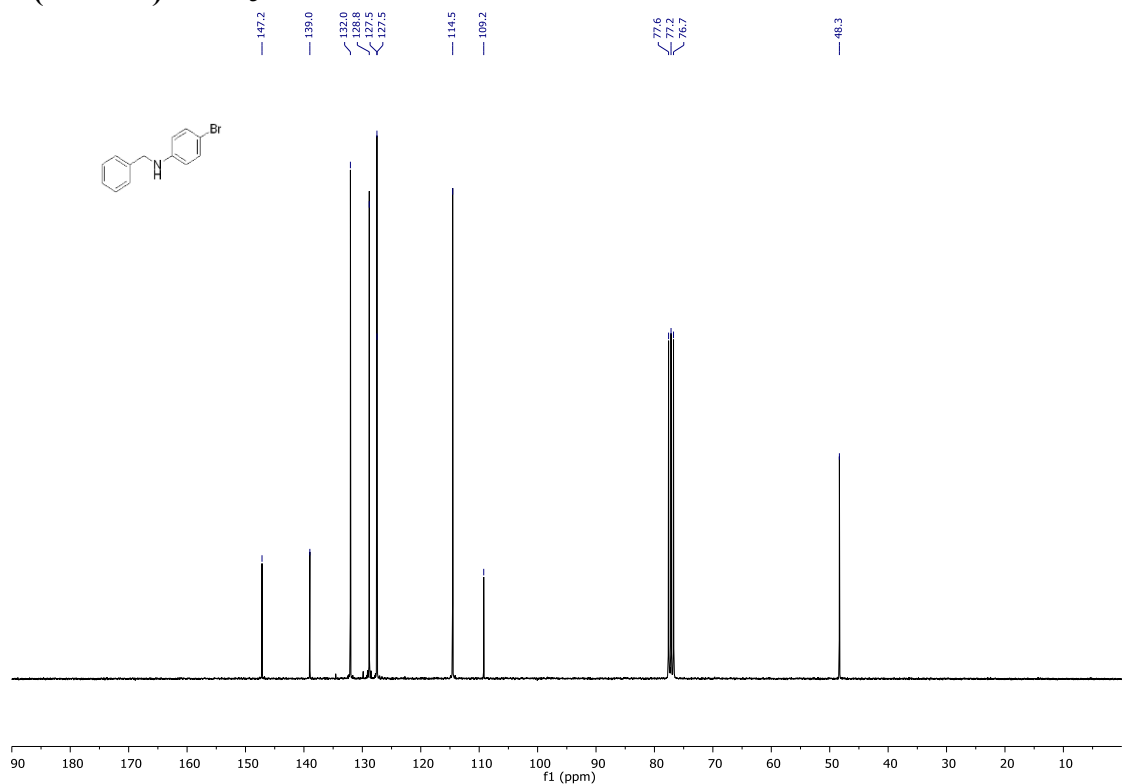


# *N*-(4-bromophenyl)-benzenemethanamine (195)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz)  $\text{CDCl}_3$

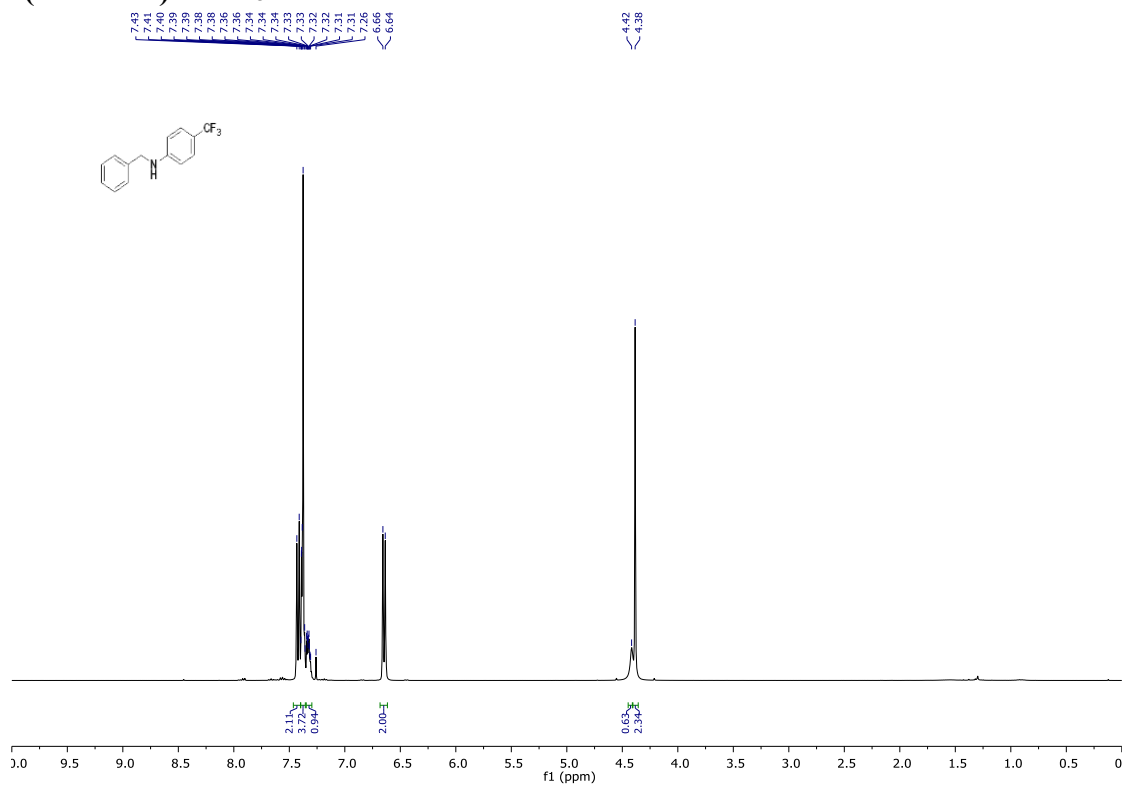


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$

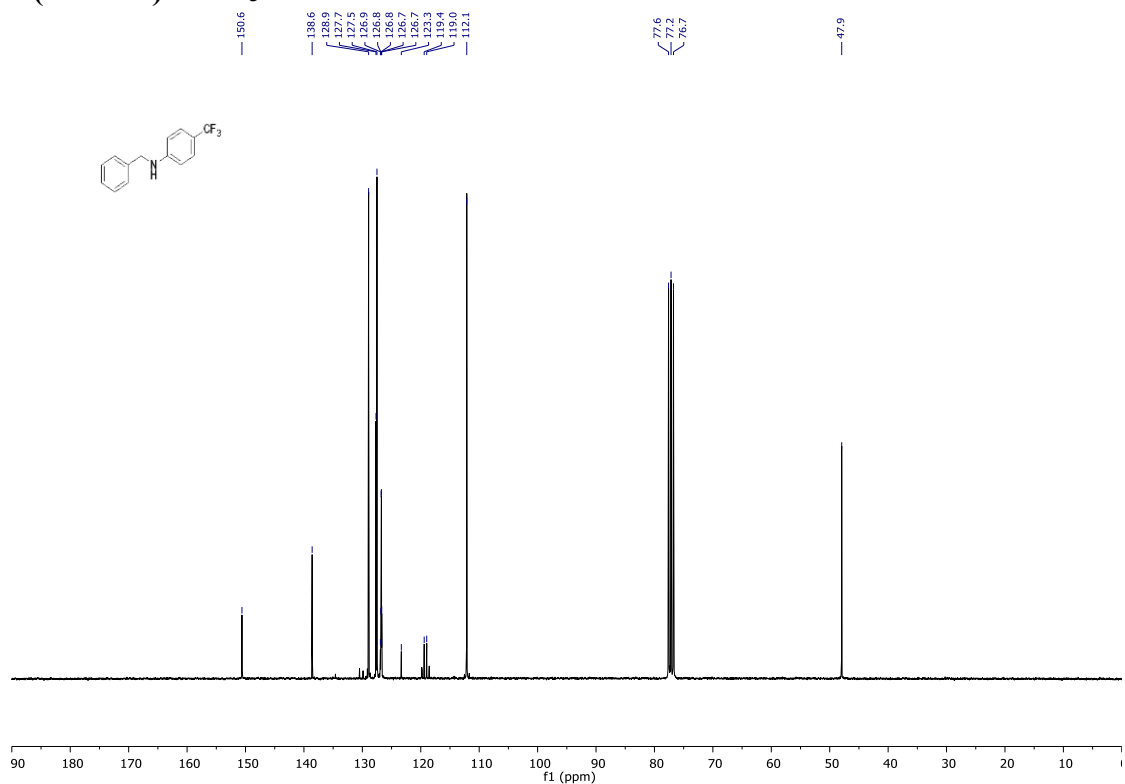


# *N*-(4-trifluoromethylphenyl)-benzenemethanamine (196)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

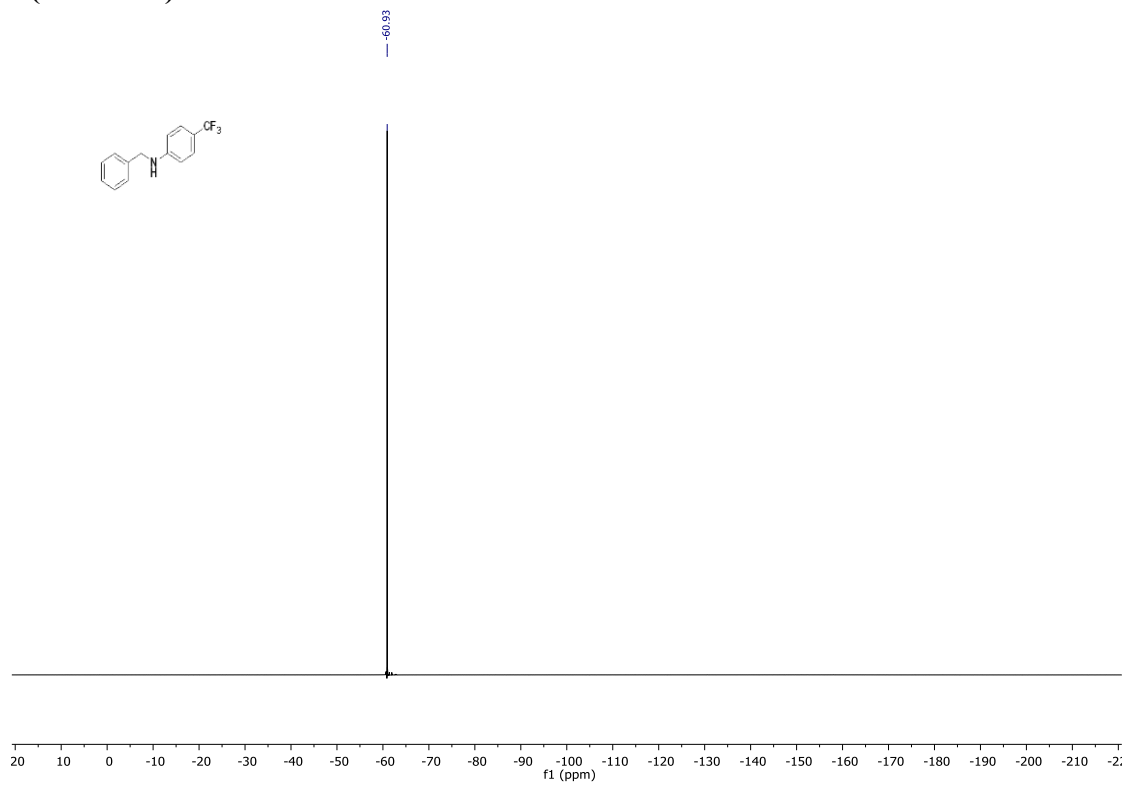


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



***N*-(4-trifluoromethylphenyl)-benzenemethanamine (196)**

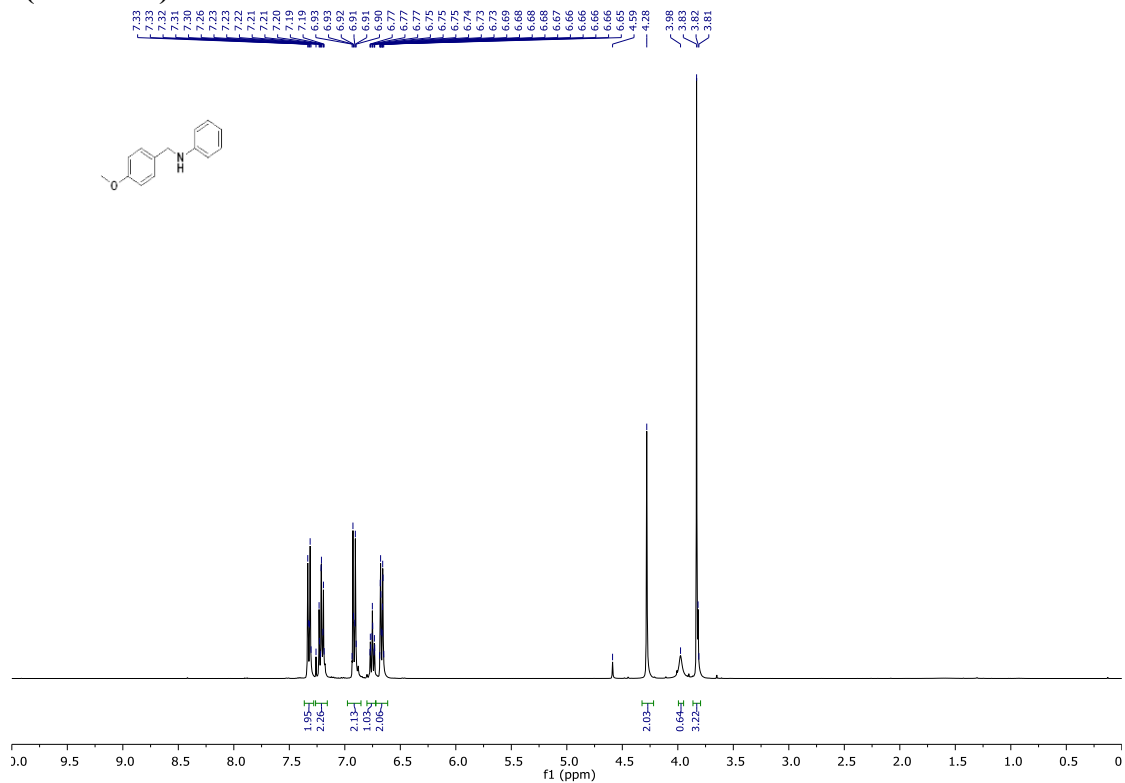
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



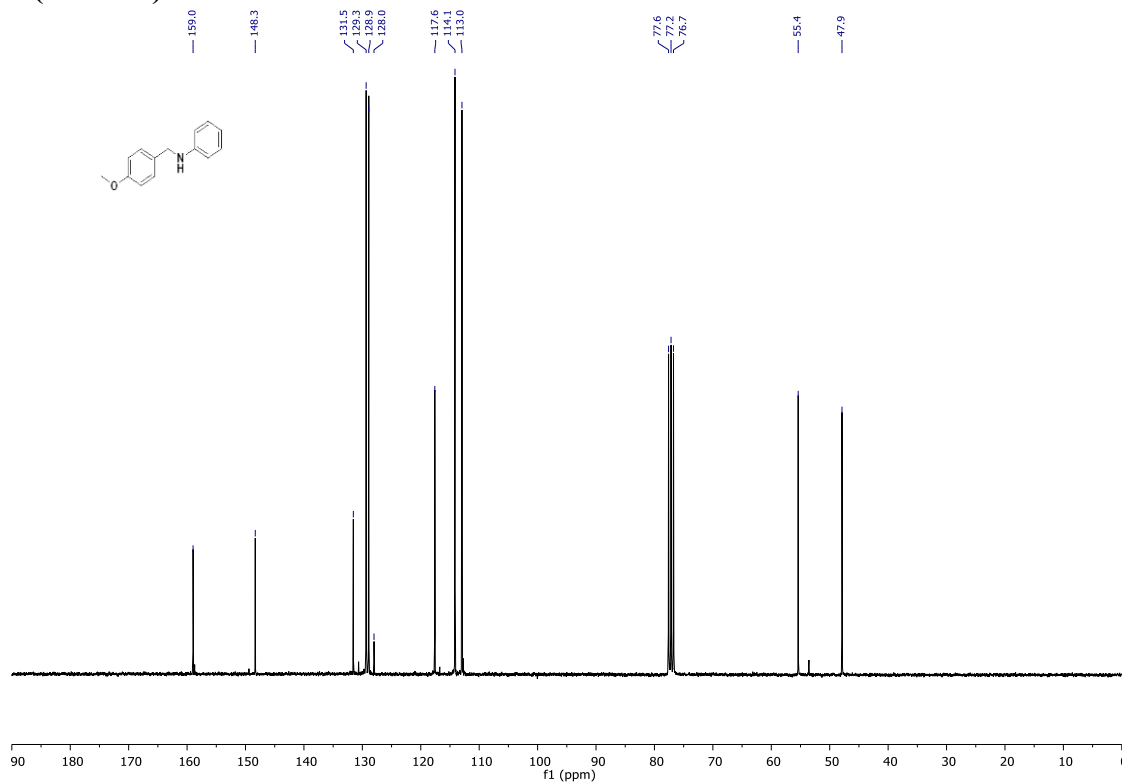


### 4-methoxy-N-phenyl-benzenemethanamine (197)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

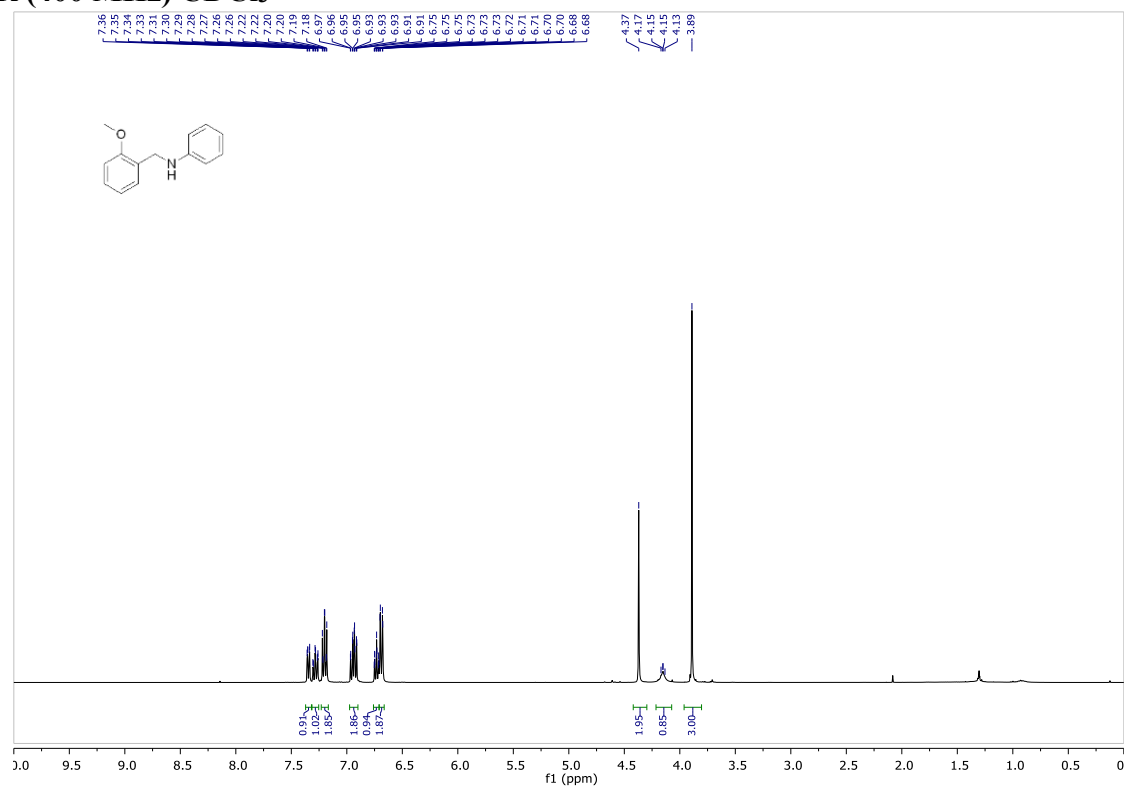


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

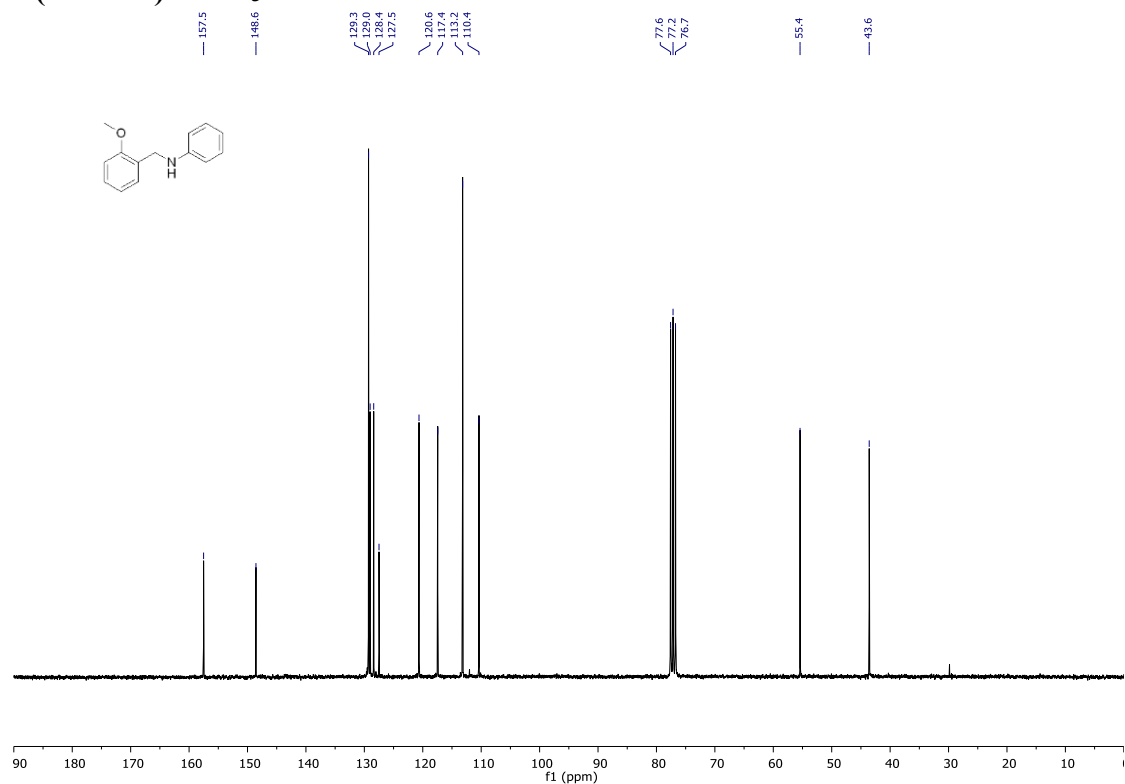


## 2-methoxy-*N*-phenyl-benzenemethanamine (198)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz)  $\text{CDCl}_3$

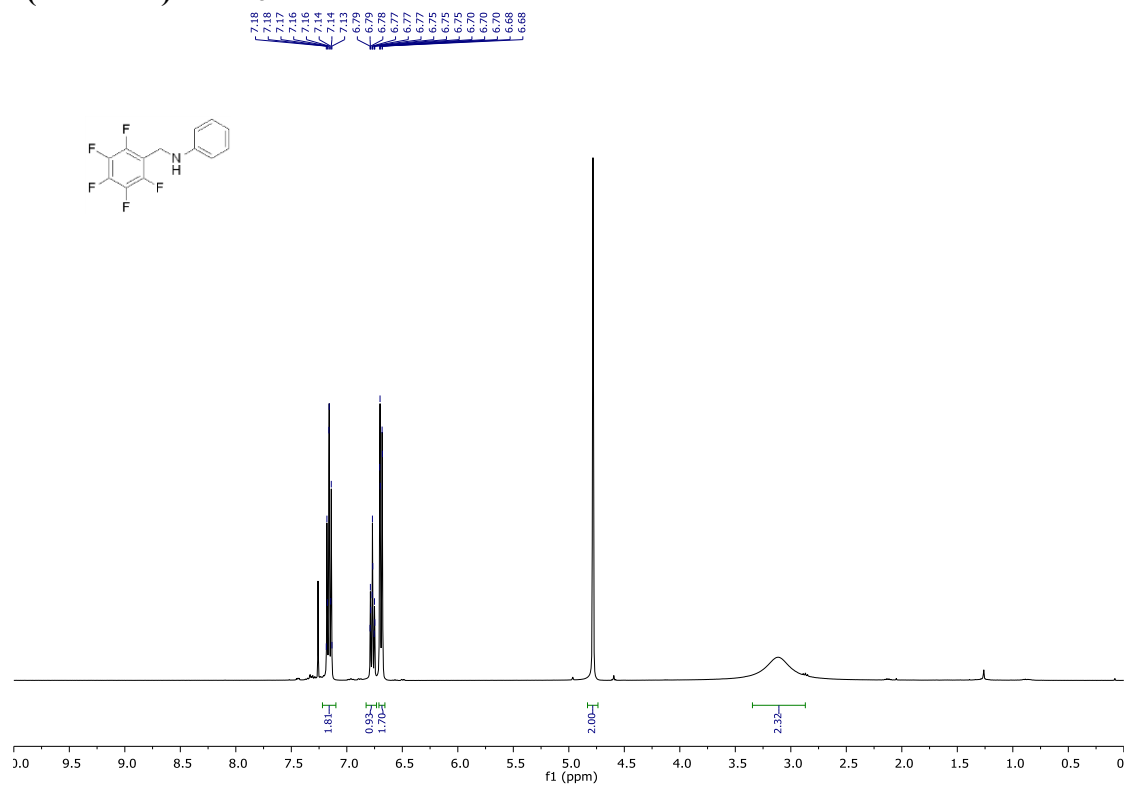


$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz)  $\text{CDCl}_3$

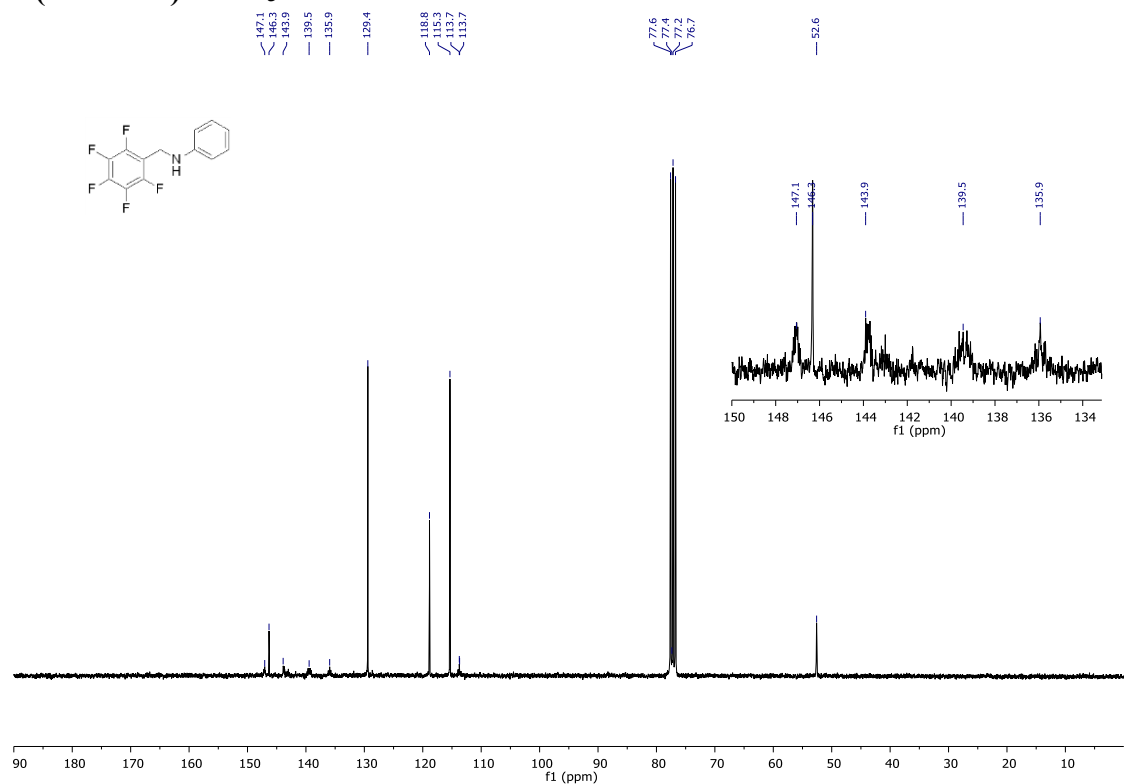


# 2,3,4,5,6-pentafluoro-N-phenyl-benzenemethanamine (199)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

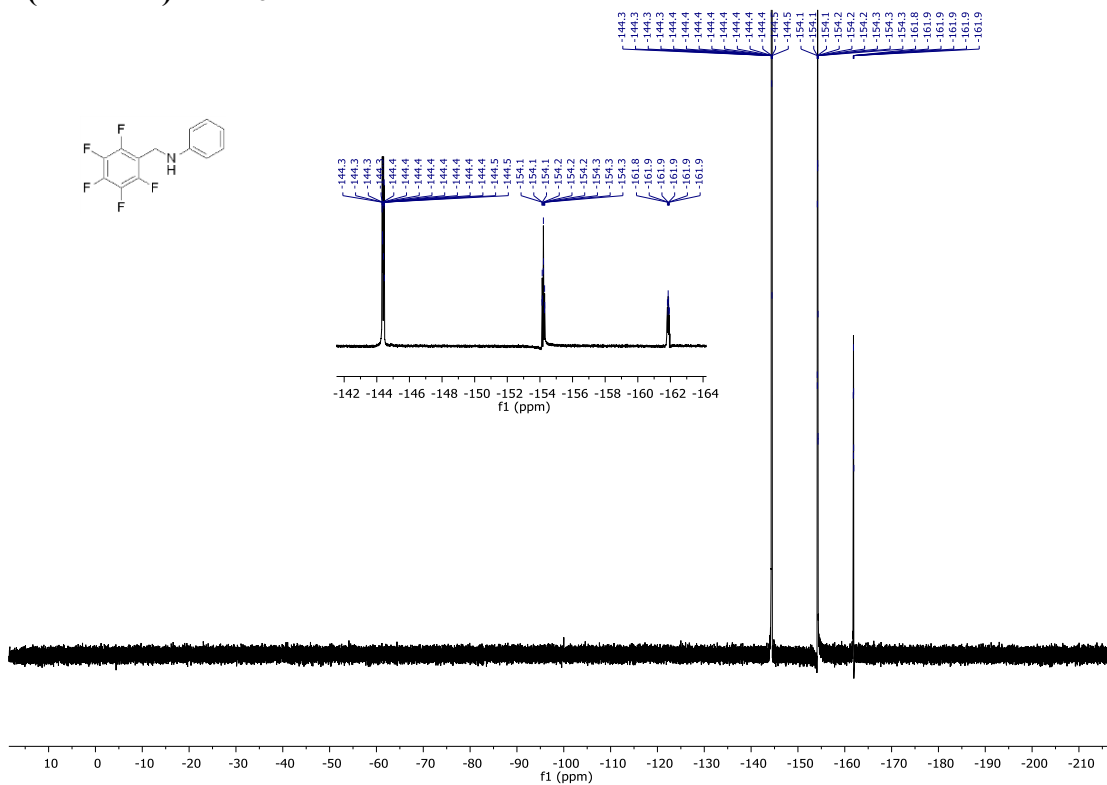


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



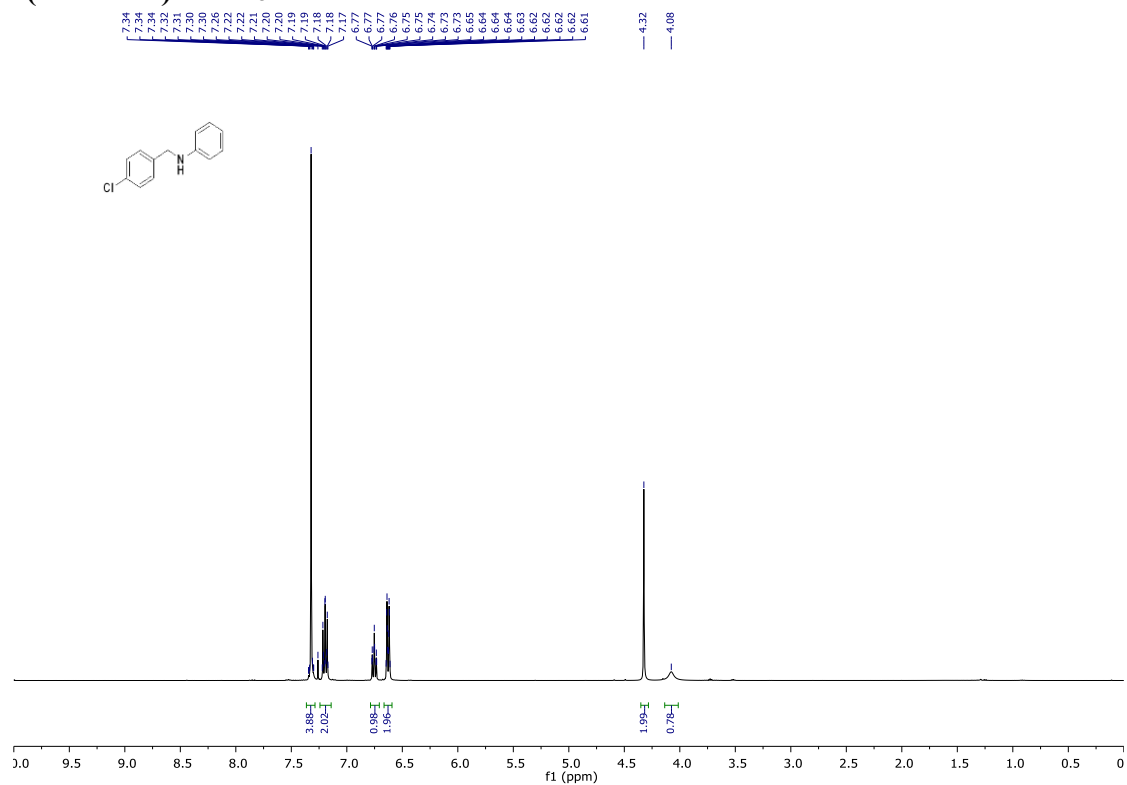
# 2,3,4,5,6-pentafluoro-*N*-phenyl-benzenemethanamine (199)

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>

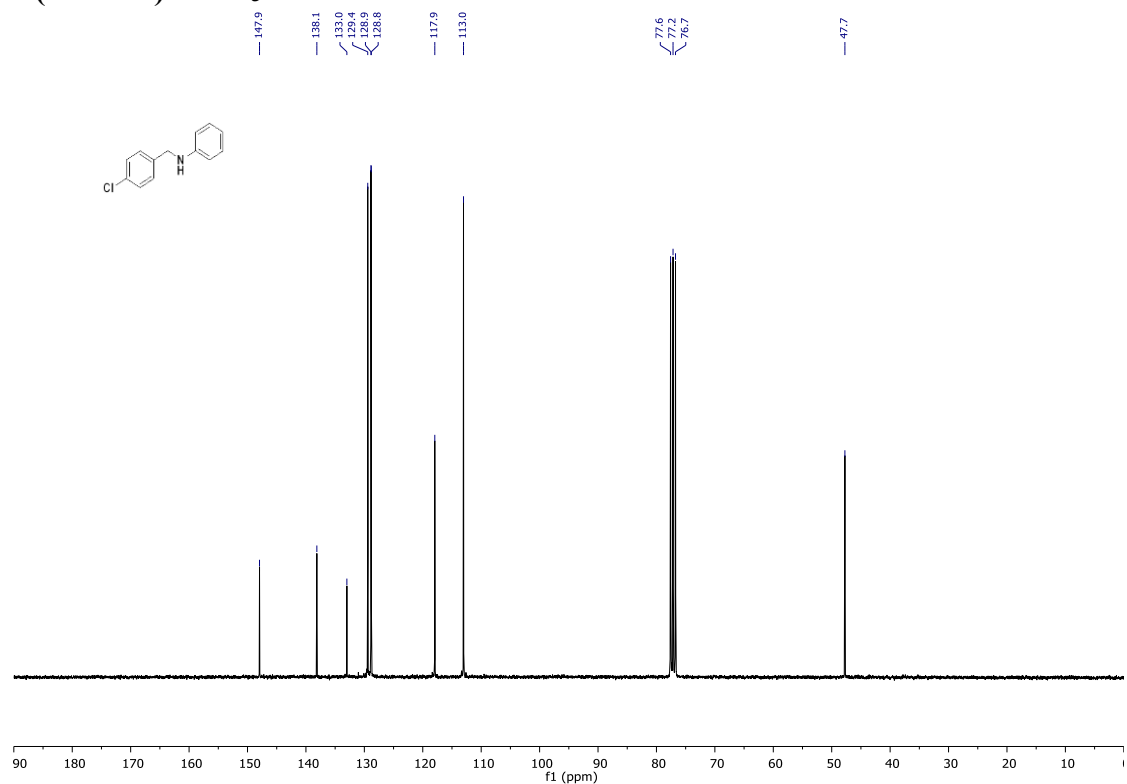


# 4-Chloro-*N*-phenyl-benzenemethanamine (200)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

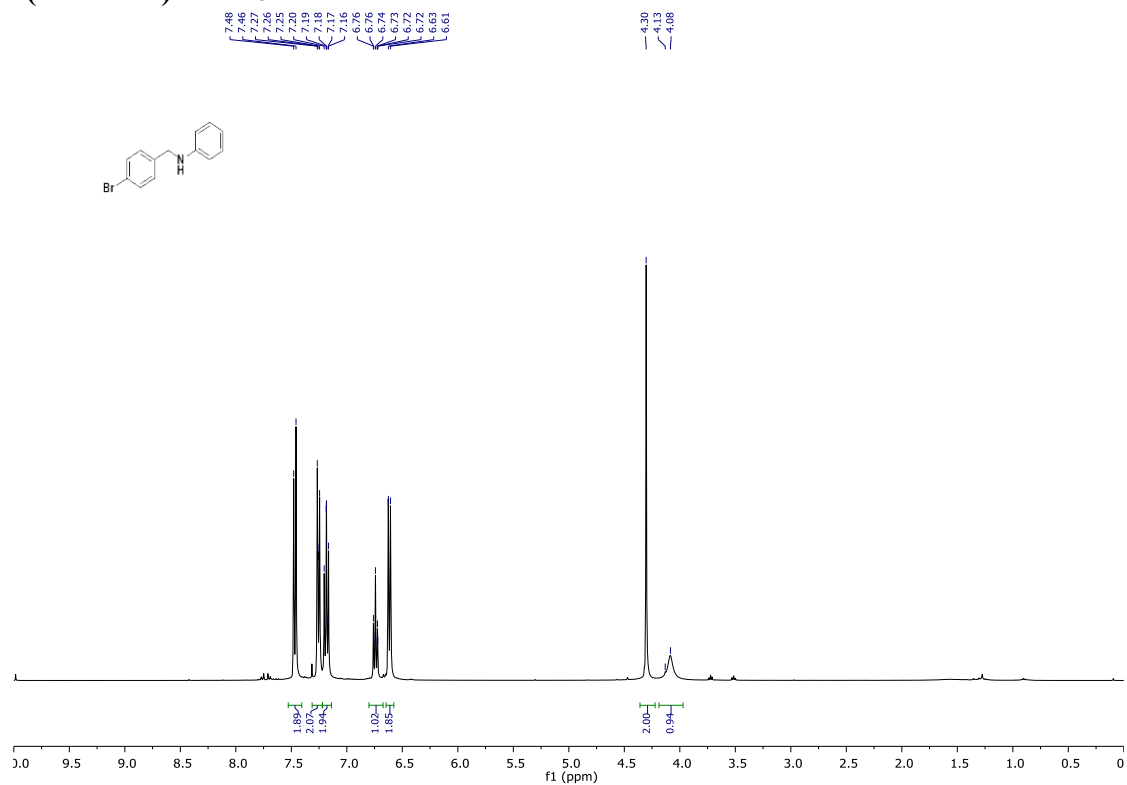


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

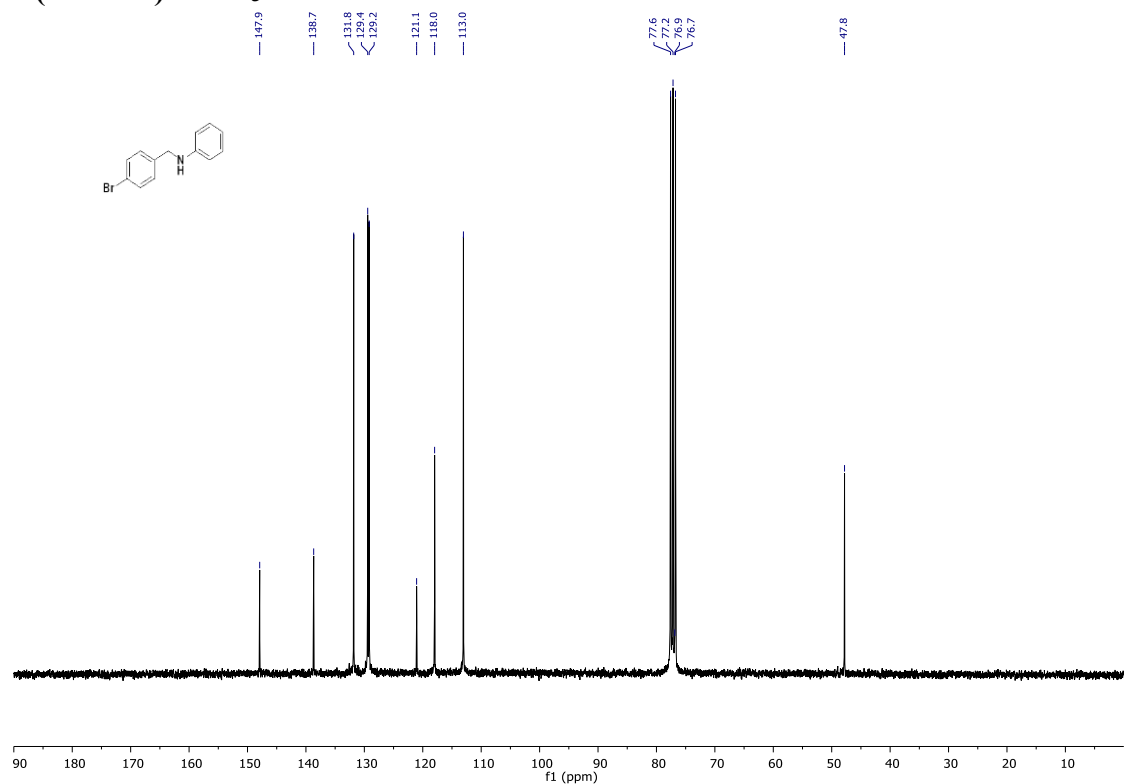


# 4-Bromo-N-phenyl-benzenemethanamine (201)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

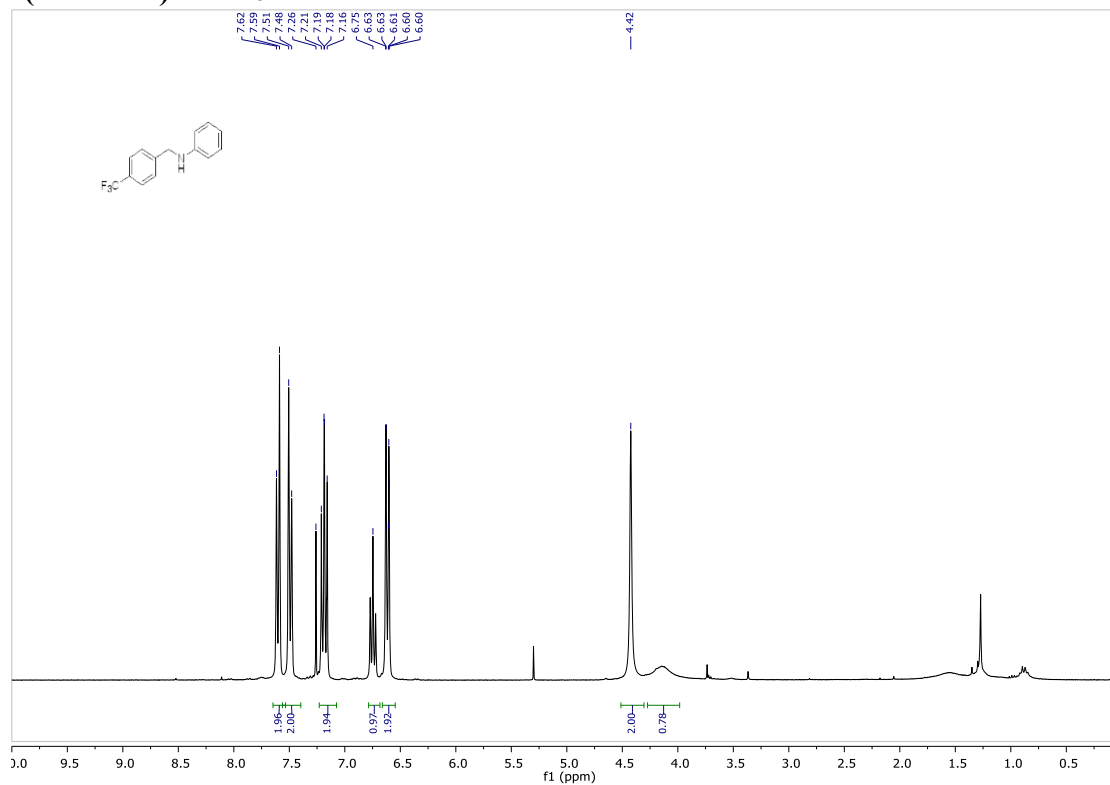


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>

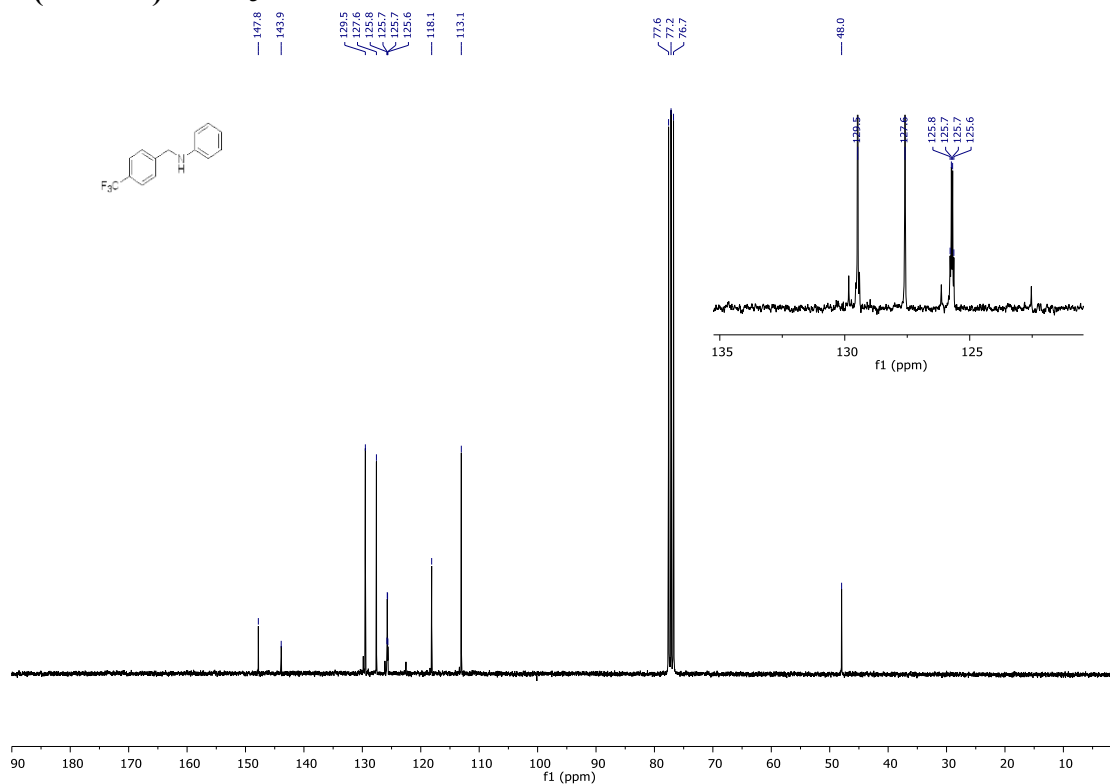


# *N*-phenyl-4-(trifluoromethyl)-benzenemethanamine (202)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>

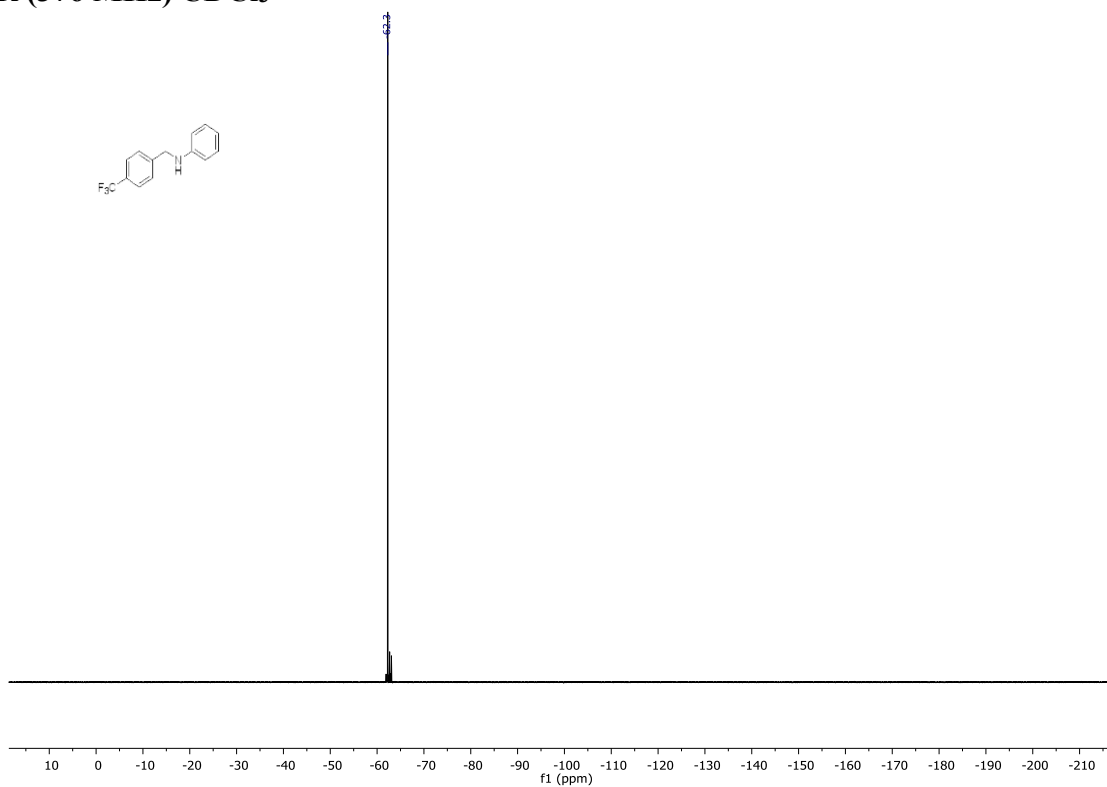


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) CDCl<sub>3</sub>



***N*-phenyl-4-(trifluoromethyl)-benzenemethanamine (202)**

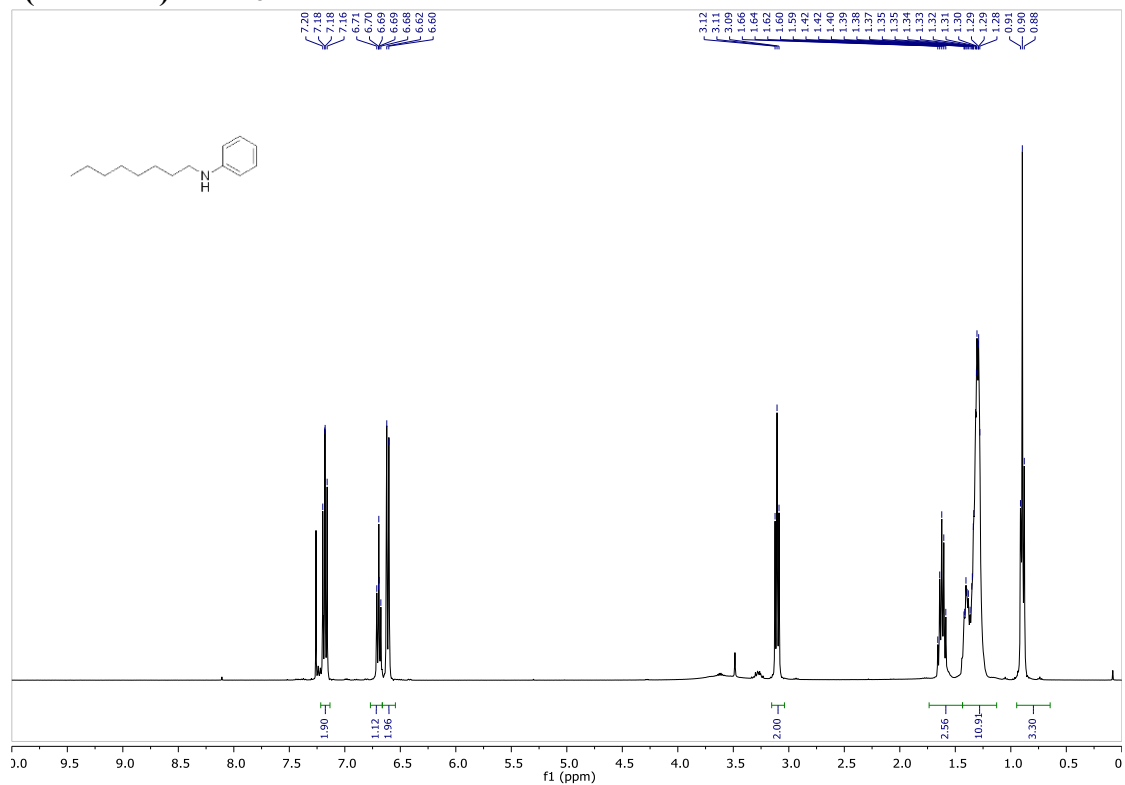
**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz) CDCl<sub>3</sub>**



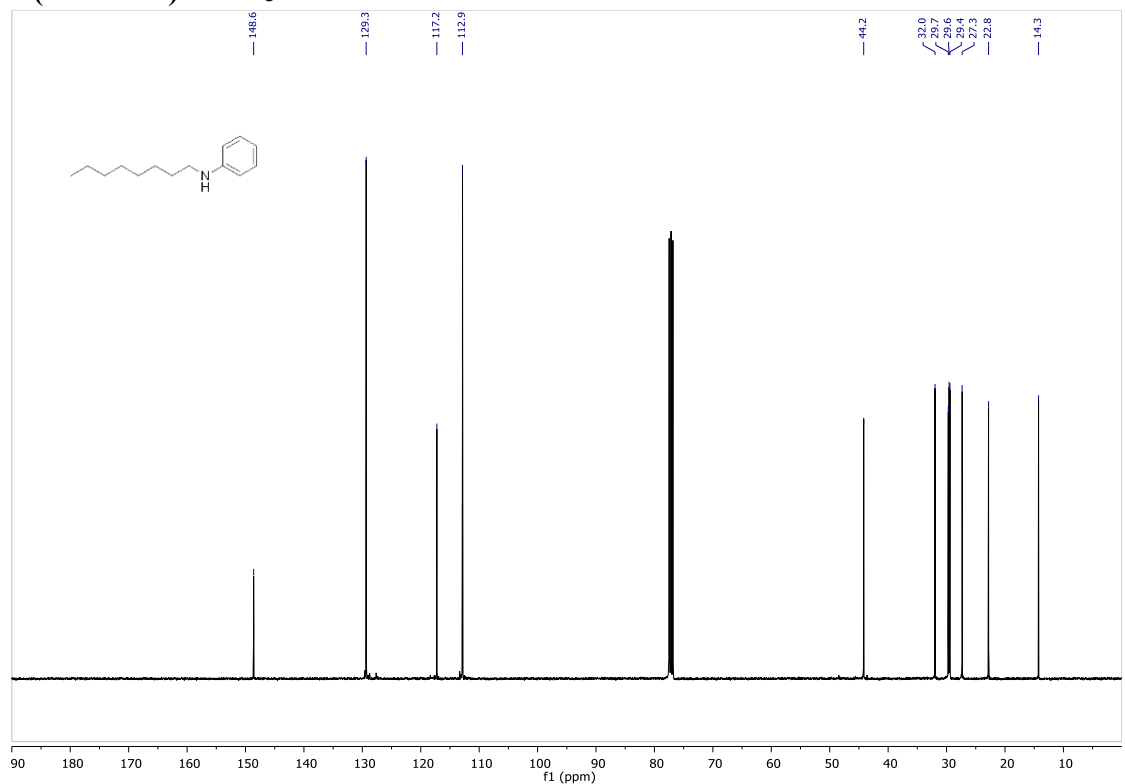


# *N*-octyl-benzenamine (203)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

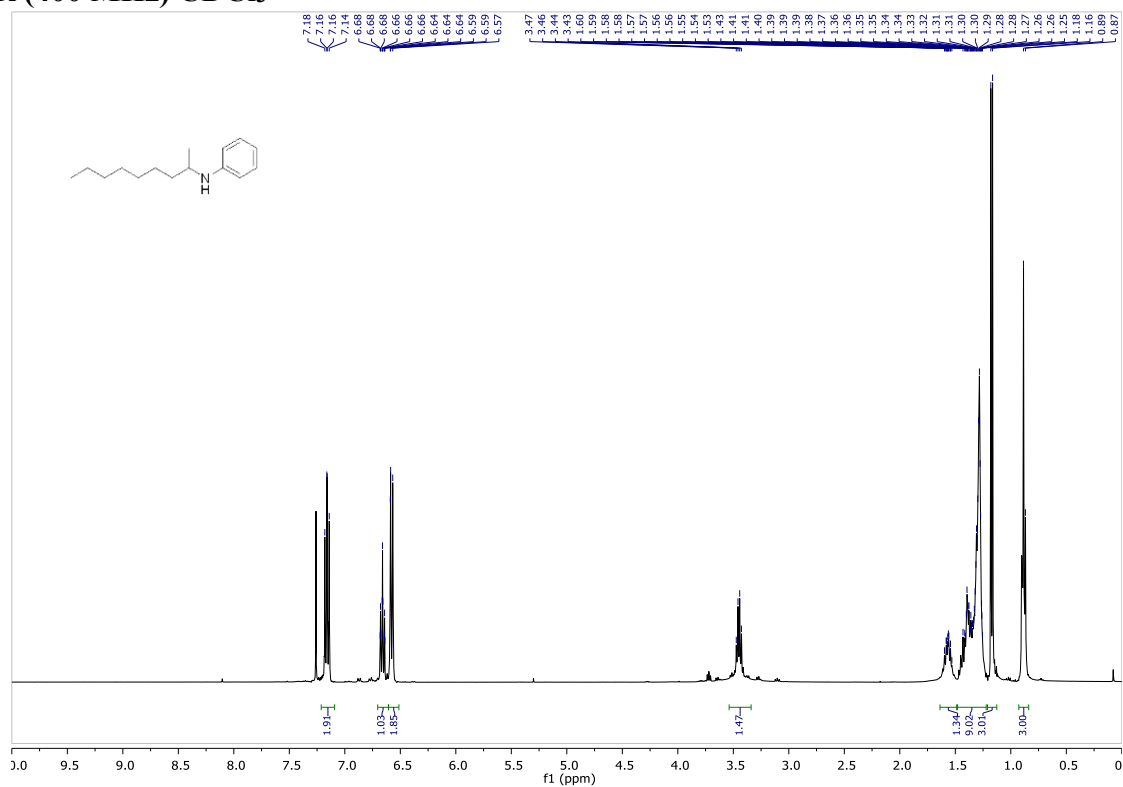


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>

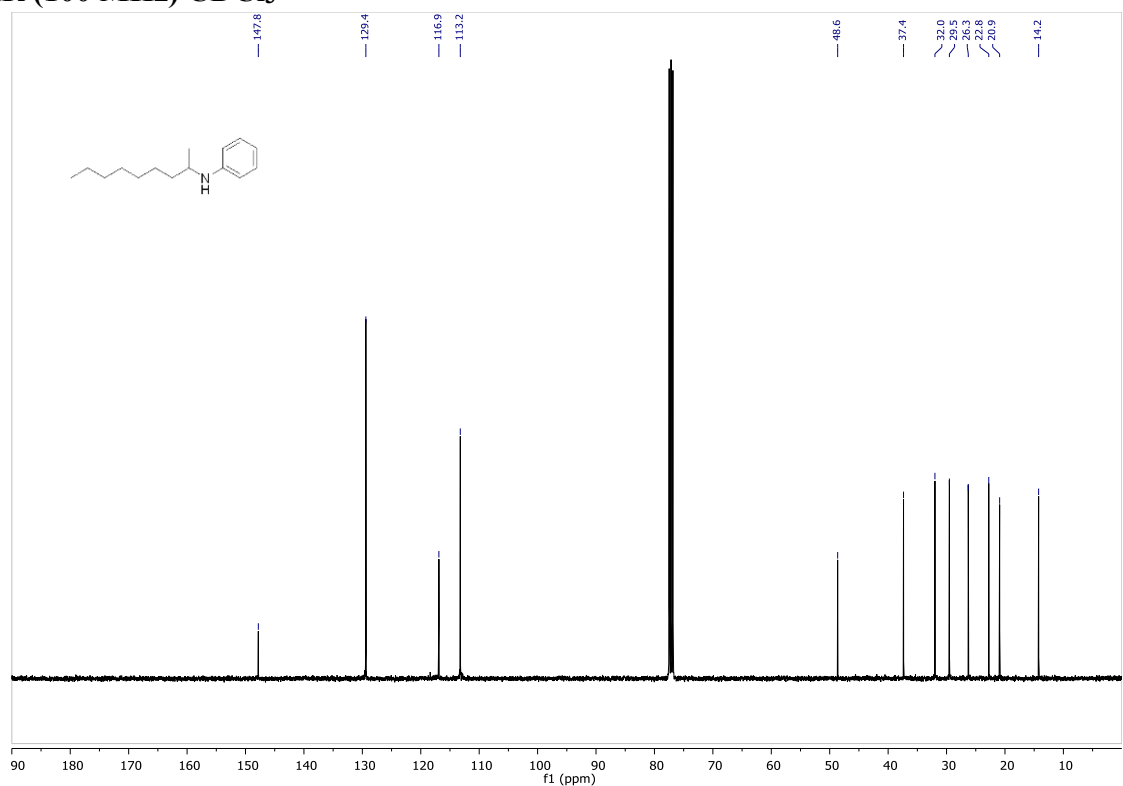


# *N*-(1-methylheptyl)-benzenamine (204)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) CDCl<sub>3</sub>

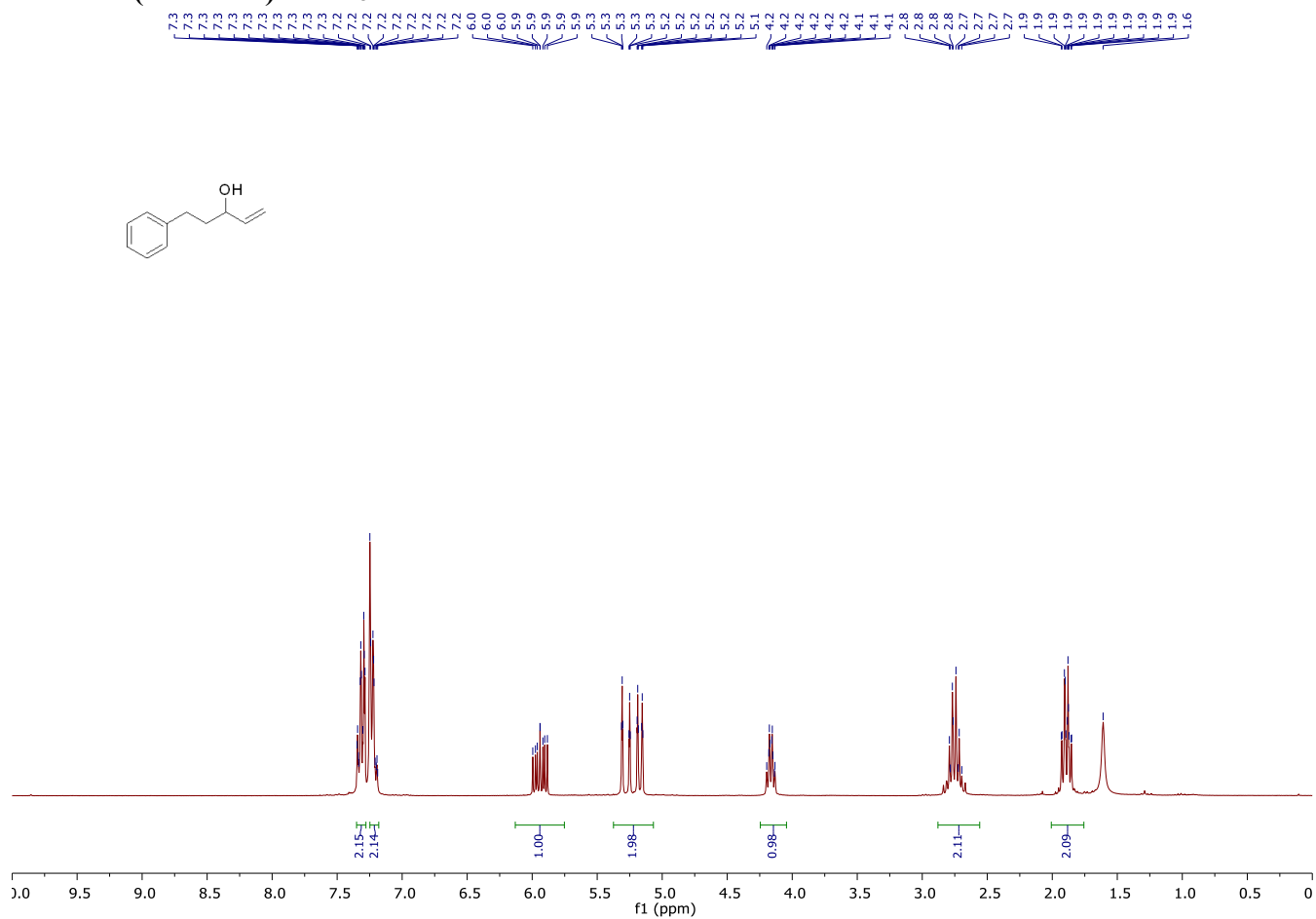


<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) CDCl<sub>3</sub>



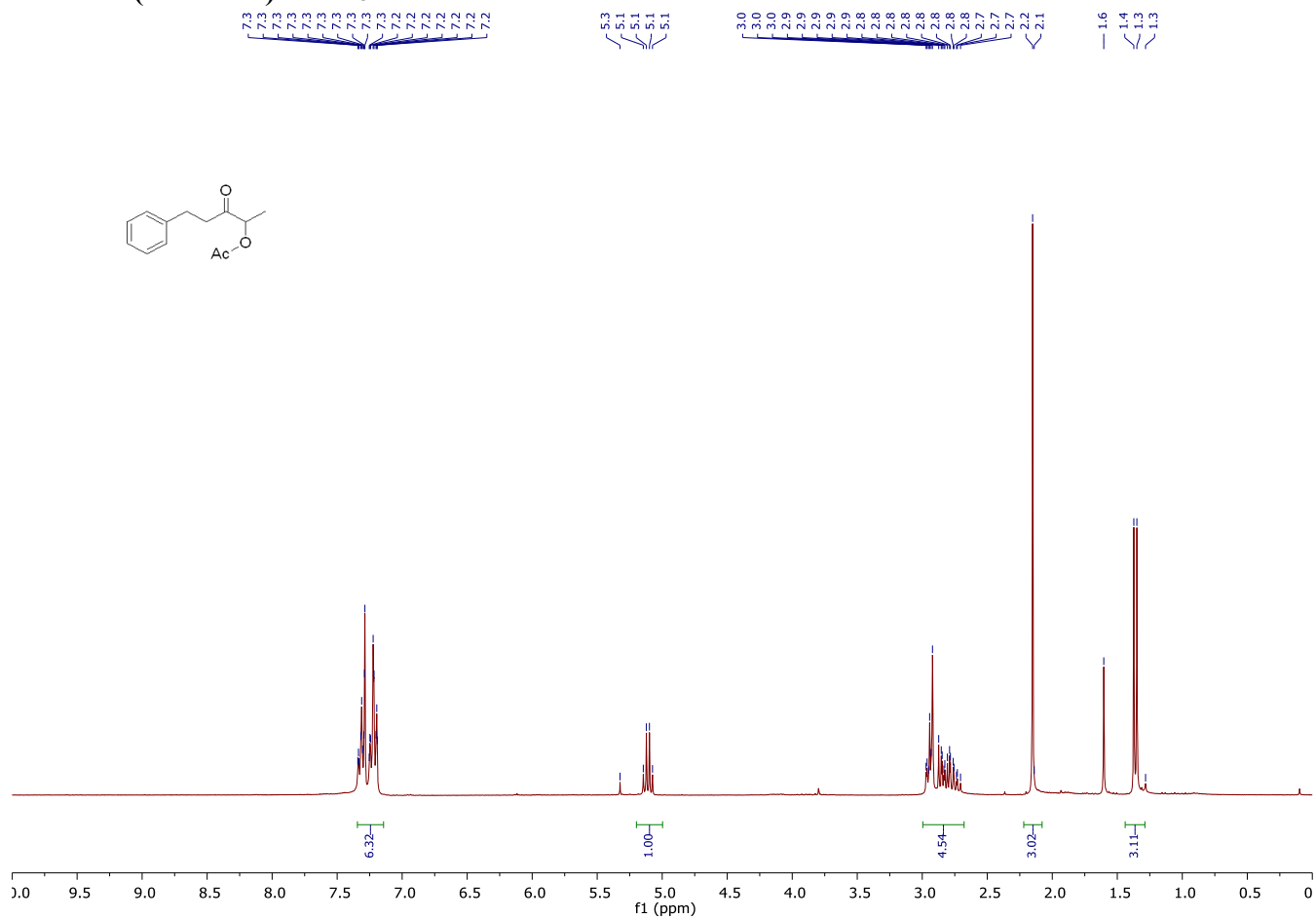
# 5-phenylpent-1-en-3-ol (209)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



# 2-acetoxy-5-phenylpentan-3-one (286)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) CDCl<sub>3</sub>



**1-phenyl-pentan-3-one (210)** (By-product of the Ir enolate trapping with  $\lambda^3$ -iodane)

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$**

